



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

Título:

“Cálculo de propiedades ópticas de nanomateriales fotocatalíticos mediante TDDFT”

TESIS

Presentada al programa de Posgrado en Ciencias (Física) como requisito para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

Presentado por:

M.C. JONATHAN CASILDO LUQUE CEBALLOS

Bajo la dirección de:

Dr. ALVARO POSADA AMARILLAS

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

Publicaciones

1. **“A theoretical study on the geometry and spectroscopic properties of ground-state and local minima isomers of (CuS)_{n=2-6} clusters”** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2018**, *97*, 1–7. DOI: 10.1016/j.physe.2017.10.016.
2. **“TDDFT Study of the Optical Spectra of Free and Supported Binary Coinage Metal Hexamers: Effect of Doping and Support”** *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 23143–23152. DOI 10.1021/acs.jpcc.8b06397.

Congresos

3. Participación en *March Meeting 2016* llevado a cabo en la ciudad de Baltimore, Maryland, Estados Unidos, con el poster titulado **“Insights into reactivity properties of the ground state structures of (CuS)_x (x=1-7) using DFT”** en Marzo del 2018.
4. Participación en *3rd Meeting of the American Initiative on Metal Clusters and Nanoalloys* llevado a cabo en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México, con el poster titulado **“Ground state structures and Reactivity parameters of (CuS)_x (x=1-15) clusters: A DFT study”** en Octubre del 2016.
5. Participación en *International Materials Research Congress (IMRC)*” llevado a cabo en la ciudad de Cancún, Quintana Roo, México, con el poster titulado **“Study of the optical absorption for monometallic noble metal clusters supported on MgO using TD-DFT”** en Agosto del 2018.

Estancias de investigación

6. Estancia de investigación en el *Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)* en la ciudad de Pisa, Italia, bajo la supervisión del profesor Alessandro Fortunelli de Marzo a Diciembre del 2017.
7. Estancia de investigación en el *Instituto de Física de la Universidad Nacional de México (UNAM)* en la ciudad de México, México, bajo la supervisión del Dr. Lauro Oliver Paz Borbón de Octubre a Noviembre del 2018.

AGRADECIMIENTOS

Al comité de tesis quienes con sus diversos comentarios, consejos y observaciones, han hecho que este trabajo presente una mejor estructura y sea concluido a la perfección.

A mi director de tesis el Dr. Alvaro Posada Amarillas quien a lo largo de todo este camino recorrido, brindo su total apoyo despejando todas las dudas que me surgían y me otorgó sabios consejos para poder concluir esta investigación, todo el tiempo con gran cordialidad y paciencia. Sin el nada de esto hubiese sido posible, infinitas gracias.

Al Profesor Alessandro Fortunelli y el Dr. Oliver Paz por brindarme su apoyo durante las estancias realizadas otorgándome grandes conocimientos sobre nuevas metodologías para realizar diversos cálculos, las cuales estoy seguro me serán de utilidad durante toda mi vida.

A mi madre Laura Guadalupe Ceballos Mendivil, ya que ella me ha brindado su apoyo incondicional durante cada etapa de mi vida, así como ser un gran ejemplo a seguir demostrando que siempre se puede salir adelante pese a cualquier adversidad que se presente.

A mi novia Ana Cristina Robles Haro quien, a pesar de no haber sido parte de todo mi doctorado, llegó en el momento indicado con su incondicional apoyo siempre, teniendo paciencia en esos momentos de estrés logrando sacar una sonrisa en mi cara.

A mi hermano Gerardo Luque Ceballos quien, pese a ser menor que yo, en ocasiones demostró tener una mayor madurez, otorgándome su total e incondicional apoyo siempre.

A CONACyT por el apoyo económico otorgado durante todo el doctorado, sin el cual las cosas se hubiesen dificultado para poder alcanzar esta meta.

A la UNISON, principalmente al DIFUS, ACARUS y División de Ciencias Exactas y Naturales, institución y dependencias que me facilitaron la infraestructura para poder llevar a cabo los cálculos necesarios para la investigación, así como distintos apoyos para la asistencia a congresos y estancias, siempre estaré eternamente agradecido por todo.

Y por último, a todos y cada uno de las personas que durante este tiempo brindaron su ayuda en pequeña o gran escala, algunos con apoyo moral, mientras que otros con su gran intelecto para mejorar mi crecimiento en el ámbito científico y como persona.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio teórico de diferentes nanopartículas con potencial aplicación como fotocatalizadores. El estudio se realizó empleando teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) y su similar con dependencia en el tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés) utilizando los programas Gaussian 09 y NWChem. Con DFT se analizaron las propiedades electrónicas de clusters de sulfuro de cobre (CuS) obteniendo diferentes parámetros de reactividad, así como los potenciales electrostáticos para observar los posibles sitios reactivos de los clusters y los cambios que se presenten en base al crecimiento del cluster. También se analizaron clusters de oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu), al igual que combinaciones bimetálicas equimolares de ellos, partiendo de una estructura inicial en forma de triángulo equilátero. Dichas estructuras también fueron estudiadas sobre un soporte (óxido de magnesio y óxido de zinc) para analizar posibles modificaciones en la estructura del clusters al interactuar con un óxido metálico. Por último, utilizando TDDFT se estudiaron las propiedades ópticas de los distintos sistemas (clusters de CuS, Au, Ag, Cu, bimetálicos, y soportados sobre MgO). Se analizaron los orbitales moleculares que están presentes en las excitaciones electrónicas de cada caso, así como las modificaciones de estos orbitales y los cambios existentes en la absorción cuando se tienen los clusters libres o en interacción con un óxido metálico.

ABSTRACT

In the present work, the theoretical study of different nanoparticles with potential application as photocatalysts was carried out. The study was conducted using density functional theory (DFT) and their similar with the time dependency (TDDFT) using the Gaussian 09 and NWChem programs. With DFT, the electronic properties of copper sulfide clusters were analyzed, obtaining in turn different reactivity parameters and electrostatic potentials in order to observe the possible reactive sites of the clusters and how these are modified with their growth. Clusters of gold (Au), silver (Ag) and copper (Cu) were also analyzed, as well as equimolar bimetallic combinations of these, starting from an initial structure in the form of an equilateral triangle. These structures were also studied on a support (magnesium oxide and zinc oxide) to analyze possible modifications in the structure of the clusters when interacting with a metal oxide. Finally, using TDDFT, the optical properties of the different systems (clusters of CuS, Au, Ag, Cu, bimetallic, and supported on MgO) were studied. The molecular orbitals that are present in the electronic excitations of each one were analyzed, as well as the modifications of these orbitals, and the existing changes in the absorption when the clusters are free or in interaction with a metallic oxide.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Nanomateriales fotocatalíticos.....	1
1.2. Fisicoquímica computacional	3
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. <i>Objetivo general</i>	4
1.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	5
1.4. Hipótesis	5
2. ANTECEDENTES.....	6
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y METODOLOGÍA.....	12
3.1. Fundamentos teóricos	12
3.1.1. <i>Primeras aproximaciones</i>	12
3.1.2. <i>Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)</i>	14
3.1.3. <i>Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT)</i> ..	15
3.2. Metodología.....	19
3.2.1. <i>Clusters de Sulfuro de Cobre (CuS)</i>	19
3.2.1.1. <i>Análisis geométrico y electrónico de estructuras de mínima energía</i>	19
3.2.1.2. <i>Cálculo de frecuencias</i>	21
3.2.1.3. <i>Cálculo de excitaciones electrónicas</i>	23
3.2.2. <i>Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) en fase gas</i>	23
3.2.2.1. <i>Estructuras de mínima energía</i>	23
3.2.2.2. <i>Excitaciones electrónicas</i>	24
3.2.3. <i>Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) soportados en MgO y ZnO</i>	24
3.2.3.1. <i>Estructuras de mínima energía</i>	24
3.2.3.2. <i>Excitaciones electrónicas</i>	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
4.1. Cluster de sulfuro de cobre (CuS).....	26
4.1.1. <i>Estructuras de mínima energía y parámetros de reactividad</i>	26
4.1.2. <i>Potenciales electrostáticos</i>	35
4.1.3. <i>Cálculo de frecuencias Raman</i>	40
4.1.4. <i>Cálculo de excitaciones electrónicas</i>	50
4.2. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) en fase gas.....	59
4.2.1. <i>Estructuras de mínima energía</i>	59
4.2.2. <i>Excitaciones electrónicas</i>	60
4.3. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) soportados en MgO.....	68
4.3.1. <i>Estructuras de mínima energía</i>	68
4.3.2. <i>Excitaciones electrónicas</i>	70
4.4. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) soportados en ZnO.....	79
4.4.1. <i>Estructuras de mínima energía</i>	79
4.4.2. <i>Excitaciones electrónicas</i>	81
5. CONCLUSIONES	85
6. PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO	88
7. BIBLIOGRAFÍA.....	89
8. MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4-1. Número de estructuras iniciales tomadas para cada caso y la respectiva cantidad de estas en las que no se logró llegar a la convergencia.....	26
Tabla 4-2 Distancias de enlace promedio para cada uno de los clusters estudiados de CuS.	32
Tabla 4-3 Energía total, momento dipolar y algunos parámetros de reactividad de los diferentes clusters, calculados utilizando el conjunto base TZVP+CRENBS y el funcional indicado.	34
Tabla 4-4 Longitud de onda (λ), fuerza de oscilador (f) y orbitales involucrados, de las transiciones electrónicas con mayor fuerza de oscilador para cada uno de los clusters estudiados, calculadas utilizando el conjunto base TZVP+CRENBS.....	58
Tabla 4-5.- Excitaciones electrónicas menores a 3.5 eV para cada cluster estudiado.....	66
Tabla 4-6.- Excitaciones electrónicas menores a 3.5 eV para cada cluster soportado en estudio.....	78
Tabla 8-1. Energías de interacción de los clusters mono- y bimetalicos soportados sobre MgO.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Esquema simple del proceso de obtención de hidrógeno a partir del agua por un fotocatalizador.	3
Figura 3-1. Modelo del soporte de MgO visto desde la parte superior (izquierda) y lateral (derecha). Las esferas verdes y rojas representan Mg y O, respectivamente, mientras que las negras son las cargas puntuales.	25
Figura 4-1. Estructuras de CuS calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	26
Figura 4-2. Estructuras de (CuS) ₂ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	27
Figura 4-3. Estructuras de (CuS) ₃ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	27
Figura 4-4. Estructuras de (CuS) ₄ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	28
Figura 4-5. Estructuras de (CuS) ₅ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	29
Figura 4-6. Estructuras de (CuS) ₆ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	29
Figura 4-7. Estructuras de (CuS) ₇ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	30
Figura 4-8. Estructuras de (CuS) ₈ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	31
Figura 4-9. Estructuras de (CuS) ₉ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	31
Figura 4-10. Estructuras de (CuS) ₁₀ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	32
Figura 4-11. Potenciales electrostáticos de CuS obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.03 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.....	35
Figura 4-12. Potenciales electrostáticos de (CuS) ₂ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.03 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva. ..	35
Figura 4-13. Potenciales electrostáticos de (CuS) ₃ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva..	36
Figura 4-14. Potenciales electrostáticos de (CuS) ₄ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva..	36
Figura 4-15. Potenciales electrostáticos de (CuS) ₅ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva..	37
Figura 4-16. Potenciales electrostáticos de (CuS) ₆ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva. ..	37

Figura 4-17. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_7$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva. ..	38
Figura 4-18. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_8$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva. ..	38
Figura 4-19. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_9$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva..	39
Figura 4-20. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_{10}$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva..	39
Figura 4-21. Espectros Raman de CuS calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	40
Figura 4-22. Espectros Raman de $(\text{CuS})_2$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	41
Figura 4-23. Espectros Raman de $(\text{CuS})_3$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	42
Figura 4-24. Espectros Raman de $(\text{CuS})_4$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	43
Figura 4-25. Espectros Raman de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	44
Figura 4-26. Espectros Raman de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	45
Figura 4-27. Espectros Raman de $(\text{CuS})_7$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	46
Figura 4-28. Espectros Raman de $(\text{CuS})_8$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	47
Figura 4-29. Espectros Raman de $(\text{CuS})_9$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	48
Figura 4-30. Espectros Raman de $(\text{CuS})_{10}$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	49
Figura 4-31. Espectros de absorción de CuS calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	51
Figura 4-32. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_2$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	52
Figura 4-33. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_3$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	53
Figura 4-34. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_4$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	54
Figura 4-35. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.....	55

Figura 4-36. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.	56
Figura 4-37. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_7$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.	57
Figura 4-38.- Estructuras de mínima energía de los clusters de a) Au_6 , b) Ag_6 y c) Cu_6 en fase gas.	59
Figura 4-39.- Estructuras de mínima energía de los clusters bimetálicos en fase gas de las combinaciones entre Au (amarillo), Ag (plateado) y Cu (naranja). Sobre la flecha se indica la diferencia de energía entre los homotopos.	60
Figura 4-40.- Espectro de absorción de Au_6 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	61
Figura 4-41.- Espectro de absorción de Ag_6 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	61
Figura 4-42.- Espectro de absorción de Cu_6 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	62
Figura 4-43.- Espectro de absorción de Au_3Ag_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	63
Figura 4-44.- Espectro de absorción de Au_3Cu_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	64
Figura 4-45.- Espectro de absorción de Ag_3Cu_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.	64
Figura 4-46.- Distribución de la densidad de carga presente en los orbitales moleculares involucrados en las excitaciones electrónicas de los clusters a) Au_6 b) Ag_6 c) Cu_6	67
Figura 4-47.- Distribución de la densidad de carga presente en los orbitales moleculares involucrados en las excitaciones electrónicas de los clusters a) Au_3Ag_3 b) Au_3Cu_3 c) Ag_3Cu_3	68
Figura 4-48.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au_6 b) Ag_6 c) Cu_6 soportados sobre MgO con sus respectivas distancias interatómicas.	69
Figura 4-49.- Estructuras de mínima energía de los clusters bimetálicos a) Au_3Ag_3 b) Au_3Cu_3 c) Ag_3Cu_3 soportados sobre MgO con sus respectivas distancias interatómicas.	70
Figura 4-50.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au_6 soportado en MgO.	71
Figura 4-51.- Espectro de absorción calculado para el cluster Ag_6 soportado en MgO.	72
Figura 4-52.- Espectro de absorción calculado para el cluster Cu_6 soportado en MgO.	72
Figura 4-53.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au_3Ag_3 soportado en MgO.	73
Figura 4-54.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au_3Cu_3 soportado en MgO.	73
Figura 4-55.- Espectro de absorción calculado para el cluster Ag_3Cu_3 soportado en MgO.	74
Figura 4-56.- Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de los clusters a) Au_6 , b) Ag_6 y c) Cu_6 , soportados sobre MgO.	75

Figura 4-57.- Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de los clusters a) Au_3Ag_3 b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 , soportados sobre MgO.	76
Figura 4-58.- Esquema representativo sobre las posibles orientaciones del momento de transición para el caso de Au_6/MgO	77
Figura 4-59.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au_6 b) Ag_6 c) Cu_6 soportados sobre ZnO con sus respectivas distancias interatómicas.	80
Figura 4-60.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au_3Ag_3 , b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 soportados sobre ZnO con sus respectivas distancias interatómicas...	81
Figura 4-61.- Espectro de absorción calculado para los clusters monometálicos a) Au_6 , b) Ag_6 y c) Cu_6 soportados en ZnO.	82
Figura 4-62.- Espectro de absorción calculado para los clusters bimetálicos a) Au_3Ag_3 , b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 soportados en ZnO.	83
Figura 8-1.- Isómeros de $(CuS)_2$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	95
Figura 8-2.- Isómero de $(CuS)_3$ calculados con PBE, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	95
Figura 8-3.- Isómeros de $(CuS)_4$ calculados con PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	95
Figura 8-4.- Isómeros de $(CuS)_5$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	96
Figura 8-5.- Isómeros de $(CuS)_6$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	96
Figura 8-6.- Isómeros de $(CuS)_7$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	97
Figura 8-7.- Isómeros de $(CuS)_8$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	97
Figura 8-8.- Isómeros de $(CuS)_8$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.	98
Figura 8-9.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Ag_3Au_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.	99
Figura 8-10.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Cu_3Au_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.	99
Figura 8-11.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Cu_3Ag_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.	100
Figura 8-12.- Espectro de absorción obtenido para MgO. Las excitaciones electrónicas relevantes ocurren por arriba de 6 eV.	100
Figura 8-13.- Espectro de absorción calculado para los clusters a) Au_6 , b) Au_3Cu_3 y c) Au_3Ag_3 libres y soportados, mostrando los efectos de incluir la interacción spin-orbital.	101

ABREVIATURAS

B3PW91: Funcional de intercambio-correlación con correlación de PW91 y B3LYP;

B3LYP: Funcional de intercambio-correlación híbrido propuesto por Becke-Lee-Yang-Parr.

BP86: Funcional de intercambio-correlación GGA propuesto por Becke-Perdew

CAM-B3LYP: Funcional de intercambio-correlación híbrido B3LYP con corrección de largo alcance.

CRENBL: Pseudopotencial propuesto por Christianssen-Ermler con valencia grande

CRENBS: Pseudopotencial propuesto por Christianssen-Ermler con valencia pequeña

DIFUS: Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora

DFT: Siglas en inglés de teoría de funcionales de la densidad

Def2-TZVP: Conjunto base de valencia triple zeta con una función de polarización

DNP: Conjunto base doble zeta más una función de polarización.

Def2-QZVP: Conjunto base de valencia cuádruple zeta con una función de polarización

DZVP: Siglas en inglés para el conjunto base doble zeta de valencia polarizada.

Def2-SVP: Conjunto base de valencia dividida con una función de polarización

Def2-SVPD: Conjunto base de valencia dividida con funciones polarización y difusión,

EA: Siglas en inglés de afinidad electrónica

FT-IR: Siglas en inglés de infrarrojo por transformada de Fourier

FCC: Siglas referidas a un sistema cristalino cúbico centrado en las caras

GGA: Siglas en inglés de aproximación del gradiente generalizado

HF: Método de Hartree-Fock

HOMO: Siglas en inglés de orbital molecular más alto ocupado

IP: Siglas en inglés para el potencial de ionización.

LDA: Siglas en inglés de aproximación de la densidad local

LANL2DZ: Conjunto base doble zeta de Los Alamos National Laboratory

LUMO: Siglas en inglés de orbital molecular más bajo ocupado

LC-M06L: Funcional de intercambio-correlación con corrección de largo alcance de la familia Minnesota.

M06: Funcional de intercambio-correlación de la familia Minnesota propuesto por Truhlar

PBE: Funcional GGA de intercambio-correlación propuesto por Perdew-Burke-Ernzerhof

PBE0: Funcional híbrido de intercambio-correlación propuesto por Adamo-Barone

P3P86: Funcional de intercambio-correlación híbrido 3 términos de Becke y correlación de Perdew

PW91: Funcional de intercambio-correlación GGA propuesto por Perdew-Wang

PWC: Funcional de correlación Perdew-Wang

PE: Potencial electrostático

SCF: Siglas en inglés del método de campo de autoconsistencia

SP: Siglas en inglés referidas al cálculo de punto sencillo (Single Point)

TDDFT: Siglas en inglés de teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo

TZVP: Siglas en inglés del conjunto base triple zeta de valencia polarizada

Uv-Vis: Ultravioleta-Visible

XRD: Siglas en inglés de difracción de rayos X

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Nanomateriales fotocatalíticos

En la actualidad las principales problemáticas que se tienen son la contaminación ambiental y las fuentes de energía disponibles, debido a que con el crecimiento de las poblaciones e industrias día con día son requeridos más recursos energéticos para poder abastecer a la demanda, generando más desperdicios y CO₂ debido a que la principal fuente de energía aún siguen siendo los combustibles fósiles, afectando al medio ambiente y contribuyendo al calentamiento global^{1,2}. Una solución a estas problemáticas es el estudio de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas mejores que los ya existentes, o bien propiedades muy similares pero de menor costo, como sería el caso de los nanomateriales³⁻⁵. El estudio de este tipo de materiales es debido a que, a escala nanométrica, estos tienen un comportamiento diferente a cuando se encuentran en bulto, teniendo una gran dependencia en la forma y tamaño de partícula. Esto permite obtener materiales novedosos para aplicaciones en diversas áreas como lo son la medicina, biología, electrónica, incluso algo tan específico como la fotocatalisis⁶⁻⁸.

Dentro de los nanomateriales podrían encontrarse los que son conocidos como cúmulos o clusters (por su definición en inglés), término empleado para moléculas de tamaños que van de unos cuantos a cientos de Angstroms y usualmente presentan una combinación de propiedades moleculares y del bulto⁹, siendo un área en la cual se ha prestado gran interés recientemente con una gran cantidad de estudios realizados en este tipo de materiales.

La vía de síntesis empleada es de vital importancia, ya que con el simple cambio de método, solvente, precursor y temperatura genera una forma y tamaño diferente de la nanopartícula, a pesar de tenerse la misma composición química, con lo cual sus propiedades y potenciales aplicaciones cambian^{10,11}. Todos estos materiales deben ser caracterizados por distintos instrumentos, sin embargo uno de los más importantes es el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido ya que con ellos se puede observar

los distintos tamaños de partículas obtenidos y la geometría que estas presenten, mientras con difracción de rayos X se puede observar la composición química¹²⁻¹⁴.

Dentro de los materiales fotocatalizadores, los que muestran ser los más prometedores son los semiconductores. Estos utilizan la luz para la producción de especies altamente oxidativas las cuales, en el caso de la purificación de agua fotocatalíticamente, destruyen los contaminantes orgánicos¹⁵.

En la actualidad, muchos estudios se enfocan en el mejoramiento y la creación de nuevos nanomateriales con propiedades fotocatalíticas con el fin de aprovechar la luz solar para activar reacciones químicas, ampliando el rango del espectro electromagnético en el cual son activados. En la fotocatalisis la energía de los fotones irradiados por el sol, pueden ser usados para distintas reacciones químicas con potenciales aplicaciones en una variedad de procesos de utilidad económica¹⁶.

Como prueba de lo mencionado, recientemente se ha conseguido avanzar en la mejora e innovación de las aplicaciones para materiales fotocatalíticos, tal es el caso de la obtención de hidrógeno a partir de agua utilizando nanopartículas tipo “core-shell” de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método de co-precipitación, consiguiendo una evolución alta y estable en la obtención de hidrógeno en relación con nanopartículas de TiO_2 estudiadas anteriormente¹⁷. A su vez, a partir de CO_2 disuelto en agua, se logró obtener etanol utilizando un electrodo de carbono dopado con nanopartículas de cobre, observándose que la interacción del electrodo con las nanopartículas es un factor importante en la alta selectividad y eficiencia del catalizador para la reducción del CO_2 disuelto¹⁸. Por último, también se ha reportado la obtención de nanotubos de CuS a partir de nanotubos de ZnS , los cuales fueron utilizados como contraelectrodos en una celda solar sensibilizada por colorante logrando una eficiencia de conversión de 3.34% para uno de los casos debido a la mayor área superficial del nanotubo¹⁹.

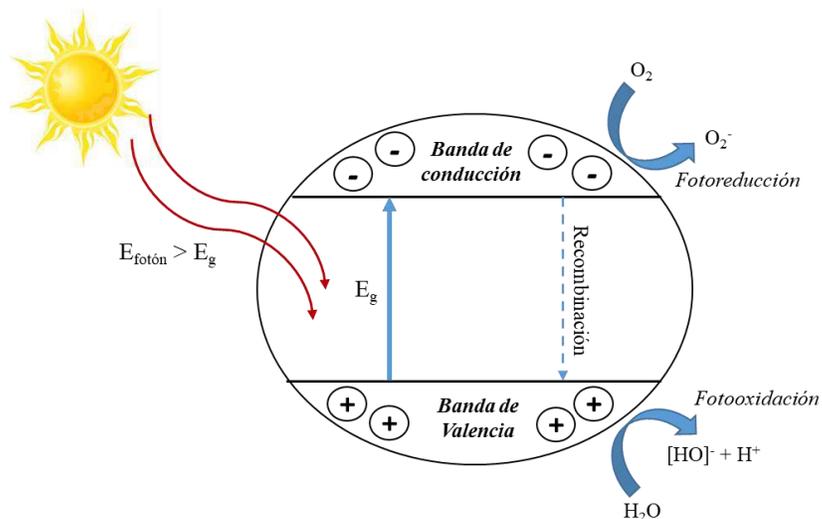


Figura 1-1. Esquema simple del proceso de obtención de hidrógeno a partir del agua por un fotocatalizador.

1.2. Físicoquímica computacional

Mientras que la química estudia la composición, propiedades y transformaciones de la materia, la física establece las leyes que explican los fenómenos naturales. Por ello, la fisicoquímica computacional se basa en el uso de modelos para comprender las propiedades y fenómenos que ocurren a nivel molecular. Esta disciplina ha sido de rápido crecimiento durante los últimos años, realizándose el modelado y la simulación de sistemas como biomoléculas, polímeros, fármacos, moléculas orgánicas e inorgánicas, etc. Recientemente se han tenido grandes avances en el hardware de las computadoras, por lo que actualmente se tienen mayores facilidades para modelar sistemas más complejos y poder entender su comportamiento²⁰.

Con el paso de los años las necesidades por nuevos y mejores materiales van aumentando, sin embargo la realización de los distintos estudios experimentales tiene un gran costo, al igual que la generación de distintos desperdicios dañinos para el medio ambiente en algunos casos. Para ello, el empleo de las herramientas computacionales para el diseño nuevos materiales es de gran interés ya que se pueden dar propuestas para posteriormente ser sintetizadas generando una optimización de recursos, tomando en cuenta que para el

desarrollo de estos estudios solo es necesario el uso de una supercomputadora y el software especializado para la realización de los cálculos²¹.

La teoría de funcionales de la densidad es una de las más utilizadas en la actualidad, con la cual se pueden estudiar los estados bases de distintas moléculas llegando a comprender distintas propiedades electrónicas y estructurales. Sin embargo, existen casos en los que el uso de esta teoría no es práctico, sobre todo en tamaños de partículas grandes. Para estos casos, existen distintas metodologías a utilizar para la obtención de estructuras de mínima energía y con ello poder analizar teóricamente distintas estructuras, entre estas se encuentran los campos de fuerza, métodos semiempíricos, potenciales como el de Gupta, entre otros para la obtención de estructuras de mínima energía. A su vez, existen distintos métodos para la búsqueda de estas estructuras de mínima energía como son el método Monte Carlo, dinámica molecular, algoritmos genéticos y otros tantos que se van desarrollando día con día²².

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Calcular las propiedades ópticas de cúmulos (clusters) subnanométricos donde intervienen metales nobles y de transición, así como diversos índices de reactividad para determinar las condiciones de activación de nanocatalizadores con radiación electromagnética en la región del visible. Específicamente se analizarán las características estructurales y electrónicas de clusters de CuS y metales nobles, cuya actividad fotocatalítica es ampliamente conocida. También se propondrá un nuevo tipo de clusters subnanométricos multimetálicos diseñados ex profeso para ser aplicados en procesos fotocatalíticos, así como observar los cambios que existan al estar en interacción con una superficie. Dada la complejidad del problema, solo se estudiarán nanopartículas en fase gas.

1.3.2. *Objetivos específicos*

- Modelar estructuralmente mediante DFT clusters subnanométricos de CuS y monometálicos, así como predecir sus propiedades ópticas mediante TDDFT.
- Modelar estructuralmente mediante DFT aleaciones subnanométricas $M_xM'_y$ así como predecir sus propiedades ópticas mediante TDDFT.
- Modelar estructuralmente mediante DFT clusters compuestos por átomos de metales nobles y de transición mono- y bimetálicos en interacción con un soporte, y predecir sus espectros de absorción mediante TDDFT.
- Analizar las propiedades de las densidades electrónicas de cada uno de los clusters investigados.
- Calcular potenciales electrostáticos, orbitales frontera, brechas de energía prohibida, resistencia a la transferencia de carga (hardness), para cada uno de los nanomateriales investigados.
- Publicar al menos 2 artículos en revistas de alto factor de impacto.

1.4. **Hipótesis**

Con la aplicación de los esquemas de la teoría de los funcionales de la densidad independiente y dependiente del tiempo (DFT y TDDFT por sus siglas en inglés) se diseñarán *in silico* clusters, perfeccionando las propiedades químicas y logrando que sean apropiadas para aplicaciones en procesos donde intervienen catalizadores activados con la luz solar. Este trabajo estará enfocado a la comprensión de los cambios en la actividad óptica de clusters de metales nobles y de transición (mono- y bimetálicos), observando los cambios estructurales y por consecuencia en sus propiedades ópticas. Asimismo, se analizarán los cambios en las propiedades ópticas cuando los clusters se encuentren sobre interaccionando con la superficie de un óxido metálico. Todo lo anterior desde un punto de vista atomístico.

2. ANTECEDENTES

El estudio sobre metales y óxidos metálicos es de gran interés en la actualidad, debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan como es el caso de la catálisis, existiendo un amplio estudio experimental logrando la síntesis de nuevas nanopartículas, mientras que con estudios teóricos se tienen modelos para distintas moléculas y superficies, con una gran oportunidad para modificar forma y tamaño, observando el cambio en sus propiedades²³.

A principios de los años 30's fueron reportados una gran cantidad de estudios experimentales sobre fotoquímica homogénea y heterogénea utilizando diferentes semiconductores²⁴. En 1972 Fujishima y Honda²⁵ demostraron que se puede obtener H₂ al descomponer el agua por medio de un proceso fotocatalítico en presencia de TiO₂. Con ello se generó un crecimiento exponencial en el estudio de la fotocatalisis en los años 80's, principalmente en la obtención de H₂ a partir de agua, el cual puede ser utilizado como combustible^{26,27}.

Los calcogenuros de cobre son materiales que se han estudiado en los últimos años como candidatos prometedores para ser utilizados para diferentes procesos fotocatalíticos, esto debido a que son de bajo costo, baja toxicidad y la gran absorción de la luz visible que presentan²⁸. En 2014 Grace et al.²⁹ sintetizaron CuS a partir de nitrato de cobre y tiosulfato de sodio utilizando una ruta hidrotermal. A partir de los resultados obtenidos de la difracción de rayos X (XRD) se determinaron el tamaño promedio de las nanopartículas obteniendo valores de entre 20-24 nm. Asimismo, se estudiaron sus propiedades ópticas, observando que los espectros UV-Vis presentan una banda de absorción ancha alrededor de los 620 nm, a partir de esto se determinó el bandgap óptico de las nanopartículas dando valores de 1.64-1.65 eV. Por último, se observó un pico a los 613 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo (FT-IR), el cual es característico del estiramiento Cu-S.

Posada-Amarillas et al.³⁰ lograron obtener sulfuro de cobre utilizando el método Polyol a partir de Cu(NO₃)₂ y Na₂S en HOCH₂CH₃OH. La caracterización confirmó el haber

obtenido CuS en su fase cristalina covelita, teniendo tamaños de grano promedio de 10 nm. A partir del espectro UV-Vis se observó que el material presenta una gran absorción entre los 300-600 nm, manteniéndose constante después de los 600 nm hasta los 1100 nm, mientras que la banda prohibida resultó ser de 2.15 eV.

En 2016 se realizó la síntesis y comparación entre nanopartículas de CuS en fase hexagonal, nanovarillas de TiO₂ en su fase anatasa y nanoestructuras del tipo Core/Shell así como un compósito de TiO₂/CuS. Las bandas prohibidas de las nanoestructuras obtenidas fueron calculados con la fórmula de Kubelka-Munk obteniendo valores de 3.18 eV para las nanovarillas de TiO₂, 2.62 eV para la estructura Core/Shell de TiO₂/CuS, mientras que para el compósito de TiO₂/CuS se presentó una combinación de los gaps que presentan TiO₂ y CuS por separado, siendo en el rango del ultravioleta para el primero (3.13 eV) y el visible para el segundo (1.98 eV). Además se determinó la actividad fotocatalítica de los nanomateriales obtenidos observando la aptitud para degradar azul de metileno en agua; para CuS y TiO₂ se obtuvo una degradación durante 60 min de 45% y 13% respectivamente, mientras que para TiO₂/CuS se observó un aumento en la degradación teniendo 58% para el nanocompósito y 90% para la estructura Core/Shell³¹.

Por otra parte, los clusters de metales nobles son de gran interés, teniendo un mayor enfoque los de Au, Ag y Cu, esto debido a que al modificar la forma y el tamaño de este tipo de nanopartículas, se genera un cambio en la estructura electrónica y en sus propiedades, siendo este tipo de modificaciones utilizadas en el área de la catálisis con lo cual se ha logrado obtener mayores eficiencias de conversión³². Wang et al.³³ utilizaron citrato de sodio como agente protector y borohidruro de sodio como agente reductor para la obtención de nanopartículas de AuCu, las cuales presentaron una absorción máxima a los 406 nm y resultaron ser un buen sensor colorimétrico sensible y selectivo para Hg²⁺, incluso con mejor respuesta que los ya existentes. Sin embargo, también se observó una buena respuesta catalítica logrando reducir nitrofenoles teniendo que a los 210 s se logró la conversión de un 99% para el caso de K₃Fe(CN)₆, siendo esta reacción una de primer orden.

En 2011, Lecoultre et al.³⁴⁻³⁶ determinaron los espectros de absorción de clusters de 1 a 9 átomos para los casos de Au, Ag y Cu, los cuales se encontraban bajo una atmósfera de neón con la finalidad de tener una menor interacción entre los clusters y la atmósfera. Dentro de sus resultados se observó que en la mayoría de los casos la absorción principal es observada por debajo de los 4.00 eV, teniendo desplazamientos hacia menores energías conforme el cluster crece para Au y Cu, mientras que para Ag, se tiene el mismo comportamiento hasta llegar a Ag₆ y para los clusters de mayor tamaño se mantiene un pico intenso alrededor de 3.60 eV acompañado de otros de menor intensidad.

El estudio teórico de los cúmulos atómicos se ha realizado principalmente mediante la teoría de funcionales de la densidad, la cual se ha convertido en la metodología de mayor uso para el estudio de la estructura electrónica de distintos sistemas, por su bajo costo computacional y buena precisión en los resultados debido a la inclusión de la correlación electrónica. Esta es importante sobre todo en el estudio de metales de transición. Sin embargo, la mayoría de los resultados deben ser interpretados con cuidado, ya que se pueden presentar confusiones en ellos. Sin embargo, la aplicación de esta teoría ha adquirido mucho interés por parte de los investigadores para analizar diferentes nanomateriales como son los clusters pequeños de metales de transición y así poder determinar sus posibles aplicaciones en distintas áreas como lo es la fotocatalisis^{37,38}.

Debido a la atención que ha adquirido DFT a través de los años se han desarrollado una gran cantidad de funcionales. Sin embargo, en ocasiones es difícil decidir el funcional a utilizar, por ello Swart et al.³⁹ realizan una encuesta año con año para determinar los de mayor precisión por sus resultados entre la población científica, encontrándose actualmente PBE, PBE0 y M06 en los que ellos llaman *Primera División*.

Para el estudio de los metales de transición utilizando DFT, es muy común el empleo de pseudopotenciales. En un estudio realizado utilizando diferentes pseudopotenciales⁴⁰ para los iones Ca²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺, se observó que para el cálculo de los potenciales de ionización, se tuvieron errores relativos más pequeños en los cálculos realizados con los pseudopotenciales CRENBL y Stuttgart, los cuales no fueron mayores al 2%. Al comparar

las geometrías reportadas para algunos complejos metálicos con sus similares calculadas teóricamente, se observan errores de entre 0.31 Å y 0.37 Å, lo cual nos dice que se tiene una buena descripción de las estructuras obtenidas por rayos X, incluso cuando los cálculos han sido realizados en vacío.

En 2016 Li et al.⁴¹ realizaron un estudio a nivel DFT, utilizando 7 funcionales distintos (B3PW91, BPW91, B3LYP, BLYP, BP86, B3P86 y PW91) y el conjunto base LANL2DZ para el cobre mientras que para el azufre se utilizó la 6-311+G*. Con ello se logró obtener las estructuras y las propiedades electrónicas de Cu_n y Cu_nS ($n=1-8$), teniendo valores de diferentes parámetros de reactividad en concordancia con lo que se tiene reportado experimentalmente⁴²⁻⁴⁵, la geometría que adoptan los clusters con $n=2-6$ es bidimensional formando triángulos sucesivos, mientras que para $n=7$ el cluster adopta una forma de una bipirámide pentagonal. Por su parte, los clusters Cu_nS presentaron diferencias HOMO-LUMO entre 1.42 y 2.96 eV haciéndolos potenciales candidatos a fotocatalizadores. Mientras tanto los orbitales moleculares, las densidades totales de estado y la densidad parcial de estado, claramente indican que ocurre una hibridación *sp* entre los átomos de Cu y S, además de observarse a partir del potencial electrostático que la transferencia de carga se da del cobre hacia el azufre.

Posada-Amarillas et al.⁴⁶ reportaron en 2013 las estructuras y algunas propiedades electrónicas de clusters de $(\text{CuS})_n$ ($n=1-6$) utilizando DFT, específicamente con el funcional B3LYP y el pseudopotencial LANL2DZ, realizando reoptimizaciones sobre los isómeros de menor energía con el conjunto base def2-TZVP, teniendo ambos incluidos los efectos relativistas. Para todas las estructuras reportadas se confirmó que estas estén en un punto de mínima energía después de realizarse el cálculo de frecuencias, en el cual todas fueron positivas, aunque también se obtuvieron algunos estados de transición. Se encontró que los clusters tienen una distancia de enlace promedio de 2.1 Å. Asimismo se determinaron los gap HOMO-LUMO, los cuales fluctuaron entre 1.30 eV y 3.30 eV.

Mediante DFT Chen et al.⁴⁷ investigaron la oxidación catalítica de CO en clusters de Cu_4 tetraédrico incrustados en una monocapa de MoS_2 , utilizando el funcional PWC, el

conjunto base DNP y un pseudopotencial (DSPPs) en el software Dmol³. Se observó que se presentaban hibridaciones *pd* entre el Cu y S, así como *sd* y *dd* entre el Mo y Cu, otorgando estabilidad al sistema y mostrando una fuerte interacción entre el Cu₄ con los átomos vecinos de S y Mo al tener una energía de enlace de 3.26 eV. Además, el sitio activo para la oxidación catalítica es sobre el triángulo Cu₃ sobresaliente de la monocapa, mientras que el número de CO absorbidos produce un efecto significativo en las barreras de energía de la reacción. También se encontró un estado intermedio OCO durante la reacción, el cual lleva a una barrera de 0.370 eV de la oxidación del CO, teniendo todo esto como consecuencia que la monocapa de MoS₂ dopado con Cu₄ es un buen candidato para la oxidación del CO con un bajo costo y una alta actividad.

Rabilloud et al.⁴⁸ realizaron un estudio utilizando TDDFT para obtener los espectros de absorción de clusters de Au_n, Ag_n y Cu_n, teniendo n=2-9, 20. En dicho estudio se compararon los resultados obtenidos con los experimentales disponibles en la literatura. Los cálculos fueron realizados utilizando el programa Gaussian, con el conjunto base def2-QZVP, el cual incluye efectos relativistas para Au y Ag, mientras que los funcionales implementados fueron el LC-M06L y el CAM-B3LYP. Los picos obtenidos con el funcional LC-M06L resultaron tener un ligero desplazamiento hacia menores energías en comparación con los obtenidos con CAM-B3LYP, dicho desplazamiento se relaciona con el valor del parámetro de separación presente en estos funcionales. En los espectros calculados para los clusters de oro se tuvo una buena representación salvo por las transiciones observadas experimentalmente que se encuentran por debajo de 3 eV, por su parte los espectros obtenidos para los clusters de plata presentaron una buena aproximación a lo observado experimentalmente, para el caso del cobre no se tuvo una buena representación.

Con la finalidad de observar los posibles cambios estructurales, Fortunelli et al.^{49, 50} realizaron estudios DFT para clusters de Au y Ag con diferentes tamaños soportados sobre una superficie de MgO, observándose que en algunos casos se presentaban cambios de la estructura del cluster respecto a cuando este se encuentra en fase gas. Asimismo se encontraron algunos isómeros los cuales competían con el que presentó la menor energía. El mismo estudio con resultados similares fue observado en el caso de clusters tipo caja de Au⁵¹.

Por su parte Paz-Borbón et al.⁵² realizaron un estudio DFT de clusters de Au de 1 a 6 átomos soportados sobre una superficie de MgO, con y sin defecto, siendo el defecto definido como una vacancia de un O de la superficie que se encuentre en interacción con el cluster. Las energías de adhesión para cada uno de los casos, las cuales presentaron valores de 0.70-2.30 eV en el caso que sin el defecto, mientras que con el defecto las energías de adhesión fueron de 2.46-4.62 eV. Con esto se confirma que la energía de adhesión aumenta considerablemente al tener un oxígeno menos (defecto) en la superficie de MgO.

En la actualidad son una gran cantidad de sistemas con diferentes tamaños los estudiados utilizando TDDFT, logrando la obtención de resultados muy cercanos a los experimentales, siempre y cuando se tenga especial cuidado en el funcional de intercambio correlación a utilizar⁵³. Sin embargo aún existen ciertas limitaciones en el cálculo de propiedades fotocatalíticas⁵⁴, además de requerirse estudiar más materiales los cuales sean potenciales candidatos a ser buenos catalizadores que aún no son explorados, para con ello poder llegar al descubrimiento, desarrollo y aplicación de nuevos materiales con el apoyo de las herramientas computacionales.

Por todo lo anterior el estudio de clusters de CuS, así como de clusters de Au, Ag, Cu es de gran interés por sus potenciales aplicaciones como catalizadores. Así mismo, nuevos materiales bimetalicos podría ser potenciales candidatos para ser utilizados como catalizadores, esto al esperarse la combinación de las propiedades de los átomos metálicos presentes. También, cuando un clusters se encuentra en interacción con otro material, como es el caso de un óxido metálico, se espera un cambio en las distintas propiedades con posibilidades de tener una mejora en ellas. Por último, la idea de realizar estudios de clusters atómicos utilizando las teorías DFT y TDDFT, tiene una gran factibilidad al poderse comprender distintos fenómenos que se presentan en los sistemas y con ello poder diseñar nuevos y mejores materiales a los ya existentes.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y METODOLOGÍA

3.1. Fundamentos teóricos

3.1.1. Primeras aproximaciones

La búsqueda de una buena descripción y buenas aproximaciones para la ecuación de Schrödinger es una de las grandes preocupaciones de la física cuántica desde sus inicios. Uno de los primeros intentos por lograrlo fue el método Hartree-Fock (HF)^{55, 56}, el cual para átomos con muchos electrones logra ser un procedimiento ideal para obtener una buena función de onda. Partiendo de un determinante de Slater, el cual sería la función de onda antisimétrica más simple para describir el estado base de un sistema de N electrones:

$$|\Psi_0\rangle = \chi_1\chi_2 \dots \chi_N \quad \text{Ec. (1)}$$

Mientras que el principio variacional estipula que la función de onda ideal es aquella que muestra la menor energía posible:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad \text{Ec. (2)}$$

donde H es el Hamiltoniano electrónico. Mediante la minimización de E_0 con respecto a la elección de los spin-orbitales, se logra derivar la ecuación de HF, la cual determina los spin-orbitales óptimos y es una ecuación de valores propios de la forma:

$$f(i)\chi(X_i) = \epsilon\chi(X_i) \quad \text{Ec. (3)}$$

donde $f(i)$ es un operador monoeléctrico llamado el operador de Fock, con la siguiente forma:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M v^{HF}(i) \quad \text{Ec. (4)}$$

donde $v^{HF}(i)$ es el potencial promedio experimentado por el i-ésimo electrón debido a la presencia del resto de los electrones. Con este método se logra reducir el problema a un problema monoeléctrico en el que la interacción de un electrón y los demás no es tratada

explícitamente, sino a través de la interacción con un campo promedio creado por el resto de los electrones del sistema. Siendo este método la base para los cálculos del método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés). No obstante, el método SCF presenta también algunas limitaciones, ya que la relación entre los electrones no es considerada directamente sino a través de un campo medio, por lo que muchos efectos electrónicos no son descritos correctamente. Para obtener la energía exacta del sistema es necesario incluir la correlación entre los electrones que se han eliminado al emplear el método HF. La diferencia entre la energía de un sistema proporcionada por HF y la exacta es llamada energía de correlación⁵⁷.

Por su parte Thomas y Fermi⁵⁸⁻⁵⁹ idearon una metodología en la cual se tienen funciones en términos de la densidad electrónica, tratando de simplificar el problema de la solución a la función de onda. La atracción entre la densidad y los núcleos queda definida como:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{nucleos} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad Ec. (5)$$

y la repulsión electrónica de una distribución de carga clásica es:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad Ec. (6)$$

donde r_1 y r_2 son variables integrables en todo el espacio. Mientras que con el uso de la mecánica estadística, llegaron a la derivación de la energía cinética de un sistema dada por:

$$T_{ueg}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad Ec. (7)$$

por lo tanto los términos T y V son funciones de la densidad, mientras que la densidad por sí misma es una función de 3 coordenadas espaciales. Con esto podemos decir que T y V son funcionales de la densidad y con ello tener un primer esfuerzo para definir una teoría de funcionales de la densidad, siendo esto los primeros inicios de esta teoría.

3.1.2. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Debido a que HF no toma en cuenta la interacción electrónica explícitamente, la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) ha sido una alternativa muy bien aceptada y la cual ha recibido gran atención desde la década de los 90's, siendo en la actualidad el método más utilizado para llevar a cabo estudios electrónicos de distintos sistemas. Este método no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la probabilidad de densidad electrónica molecular (ρ), y a partir de ella, calcula la energía electrónica molecular⁶⁰.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental (ρ_0)⁶². Se dice que la energía electrónica del estado fundamental (E_0) es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. Un funcional es una regla que asocia un número a cada función. Sin embargo, este método no nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. Por ello posterior a esto, Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y a partir de ella obtener E_0 . Ellos consideraron un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan la misma función de energía potencial $v_s(r_i)$ tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental sea exacta del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta de la molécula de interés. Por lo tanto, Kohn y Sham mostraron que la energía del estado basal puede ser escrita como:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}_{el}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad Ec. (8)$$

Donde $T_0[\rho]$ es la energía cinética de los electrones en un sistema que tiene la misma densidad que el sistema real, pero sin la presencia de interacción electrónica. Sin embargo, este término de no interactuante no es del todo correcto, ya que los electrones interactúan con el núcleo de la forma:

$$\hat{U}_{el}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad Ec. (9)$$

mientras que el potencial externo $\hat{V}_{ext}(r)$, que define el potencial afectado por los núcleos:

$$\hat{V}_{ext}(r) = \sum_a \frac{-Z_a}{|R_a - r|} \quad Ec. (10)$$

y el último término $E_{xc}[\rho]$, que es un funcional de la densidad, es conocido como la energía de intercambio-correlación que tiene incluidos toda contribución a la energía que no ha sido tomada en cuenta por el resto de los términos en la Ec. (8), siendo este valor el que puede dificultar el cálculo de la energía ya que no se conoce hasta hoy no se conoce la forma exacta de este funcional siendo utilizadas aproximaciones para este caso.

En la actualidad se tienen una amplia gama de funcionales de intercambio-correlación disponibles, teniendo cada vez una mayor precisión en los cálculos en que son empleados. Los más antiguos son los funcionales basados en las propiedades locales de la densidad electrónica (LDA por sus siglas en inglés), los cuales fueron seguidos por aquellos que dependen de la densidad electrónica y su derivada, conocidos como GGA (del inglés aproximación del gradiente generalizado). Por último los funcionales más recientes son los híbridos los cuales incorporan cierto porcentaje de intercambio exacto de la teoría de Hartree-Fock, e incluso se tienen la existencia de funcionales doble híbridos⁶³⁻⁶⁶.

3.1.3. Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT)

Pese a ser de gran utilidad para la descripción de distintas moléculas, DFT es incapaz de tratar problemas dependientes del tiempo o describir estados excitados. La cantidad clave en un esquema DFT que incluya la dependencia del tiempo es el potencial de intercambio-correlación dependiente del tiempo. La forma más sencilla para lograrlo en un principio fue utilizar el conocimiento ya tenido para DFT, es decir utilizar el potencial que se tiene para el caso estático y aplicarlo en el caso dependiente del tiempo, con ello se emplea solamente la densidad instantánea para aproximar el potencial a cualquier tiempo dado. Esta metodología

es conocida como la aproximación adiabática, teniendo como uno de los primeros casos la aproximación adiabática de la densidad local (ALDA). Con esto se abre la puerta a calcular funciones de respuesta dependientes de la frecuencia, tal es el caso de la polarizabilidad dinámica y las energías de excitación. Sin embargo, en las regiones donde las componentes de la energía dependiente del tiempo difieran cualitativamente de su contraparte del estado base, dicha aproximación tiende a fallar^{67, 68}.

En 1984, se crearon las bases del moderno DFT con dependencia en el tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés) con el teorema de Runge-Gross⁶⁹. Este nuevo teorema establece que las densidades $n(\mathbf{r}t)$ y $n'(\mathbf{r}t)$ que evolucionan a partir de un estado inicial común $\Psi_0 = \Psi(t=0)$ bajo la influencia de dos potenciales externos $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}t)$ y $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}t)$ (expandibles alrededor del tiempo 0) son siempre diferentes salvo que los potenciales difieran por más de una función puramente dependiente del tiempo (independiente de \mathbf{r}):

$$v(r, t) + c(t) \rightarrow e^{-ic(t)} |\Psi(t)\rangle \rightarrow \rho(r, t) \quad \text{Ec. (11)}$$

por lo tanto, se tiene un mapeo uno a uno entre las densidades y los potenciales, y podemos decir que el potencial dependiente del tiempo es un funcional de la densidad dependiente del tiempo (así como del estado inicial).

El teorema fue probado en dos partes distintas. En la primera, se muestra que las densidades de corriente difieren. La densidad de corriente está dada por:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}t) = \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^N (\nabla_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \nabla_j) \quad \text{Ec. (13)}$$

es el operador de la densidad de corriente. La ecuación de movimiento para la diferencia de las dos densidades dadas:

$$\frac{\partial \Delta \mathbf{j}(\mathbf{r}t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}t) \Big|_{t=0} = -\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) \nabla \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, 0) \quad \text{Ec. (14)}$$

si la expansión de Taylor alrededor $t=0$ de la diferencia de dos potenciales no es espacialmente uniforme para cierto orden, entonces dicha expansión de la diferencia en la densidad de corriente será diferente a 0 a un orden finito. Esto establece que el potencial externo es un funcional de la densidad de corriente, $v_{ext}[j, \Psi_0](\mathbf{r}, t)$.

En la segunda parte del teorema, la continuidad es usada:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad \text{Ec. (15)}$$

que lleva a:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta n(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \right|_{t=0} = \nabla \cdot (\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) \nabla \Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)) \quad \text{Ec. (16)}$$

ahora, suponemos que $\Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)$ no es uniforme en cualquier parte, entonces la parte derecha de la ecuación debería desaparecer, sin embargo:

$$\begin{aligned} & \int d^3 r \Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0) \nabla \cdot (\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) \nabla \Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)) \\ &= \int d^3 r [\nabla \cdot (\Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}) \nabla \Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)) \\ & \quad - \mathbf{n}_0 |\nabla \Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)|^2] \quad \text{Ec. (17)} \end{aligned}$$

usando el teorema de Green, el primer término del lado izquierdo desaparece por potenciales físicamente realistas, debido a que para estos potenciales, $\Delta v_{ext}(\mathbf{r})$ cae al menos como $1/r$. Pero el segundo término es definitivamente negativo, así que si $\Delta v_{ext}(\mathbf{r}, 0)$ no es uniforme la integral debe ser finita, causando que las densidades difieran en 2do orden en t . Este argumento aplica a cada orden y a las densidades $n(\mathbf{r}, t)$ y $n'(\mathbf{r}, t)$ que se harán diferentes infinitesimalmente después que t . Por lo tanto, con la imposición de esta condición de contorno se muestra que $\Delta v_{ext}[n, \Psi_0](\mathbf{r}, t)^{70}$.

Inmediatamente después de un tiempo inicial t_0 , bajo la influencia del potencial dependiente del tiempo $v_1(\mathbf{r}, t)$ el sistema comienza a evolucionar durante el tiempo. La densidad dependiente del tiempo está dada por:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad \text{Ec. (18)}$$

donde los orbitales $\varphi_j(\mathbf{r}, t)$ son obtenidos de la ecuación dependiente del tiempo de Kohn-Sham (TDKS por sus siglas en inglés)

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad \text{Ec. (19)}$$

con la condición inicial

$$\varphi_j(\mathbf{r}, t_0) = \varphi_j^0(\mathbf{r}) \quad \text{Ec. (20)}$$

Mientras que el potencial efectivo está dado por:

$$v_s[n](\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) \quad \text{Ec. (21)}$$

quedando definido el potencial de intercambio-correlación dependiente del tiempo $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ y el termino de en medio sería el potencial de Hartree dependiente del tiempo, el cual depende solamente de la densidad al mismo tiempo t .

Por su parte la sección transversal de fotoabsorción satisface la siguiente suma:

$$\int_0^\infty d\omega \frac{\sigma_{zz}(\omega)}{\omega^2} = \frac{2\pi}{c} \alpha_{zz}(0) \quad \text{Ec. (22)}$$

donde $\alpha_{zz}(0)$ es la polarización de dipolo estático. Mientras que la polarizabilidad promedio está dada por:

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{tr} \alpha(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_n}{(\omega + i\eta)^2 - \Omega_n^2} \quad \text{Ec. (23)}$$

La última igualdad define la fuerza de oscilador de absorción f_n que queda definida como:

$$f_n = \frac{2\Omega_n}{3} \sum_{\mu=1}^3 |\langle \Psi_n | \hat{r}_\mu | \Psi_0 \rangle|^2 \quad \text{Ec. (24)}$$

La fuerza de oscilador es una cantidad adimensional que puede ser definida como la medición de la eficiencia con la cual una transición particular se acopla a la luz a cierta frecuencia⁷¹. Esta cantidad satisface la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn, también conocida como la regla de suma f :

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_n = N \quad \text{Ec. (25)}$$

Esta cantidad es de gran importancia en los cálculos TDDFT debido a que con ella se logra modelar las intensidades de las diferentes transiciones, a diferentes frecuencias, presentes en los espectros determinados utilizando esta teoría e incluso se relaciona con la probabilidad de que esta transición suceda.

La utilización de funcionales híbridos con un 20-25% de intercambio de Hartree-Fock, lleva a la obtención de mejores resultados para estados excitados. Pero a pesar de que muchos funcionales se han extendido para sus aplicaciones en TDDFT, aún existen muchos problemas por resolver, por lo cual existe una gran cantidad de avances por realizar⁷².

3.2. Metodología

3.2.1. Clusters de Sulfuro de Cobre (CuS)

3.2.1.1. Análisis geométrico y electrónico de estructuras de mínima energía

Las estructuras iniciales de los distintos clusters estudiados fueron generadas aleatoriamente, para $(\text{CuS})_n$ con $n=1-7$ utilizando el programa Avogadro 1.1.10⁷³. Mientras que para $n=8-10$ se utilizó un algoritmo genético generado por el grupo de trabajo para la búsqueda de estructuras iniciales de clusters con 2 átomos distintos, las cuales fueron utilizadas para las optimizaciones. Este tipo de algoritmos de búsqueda son de gran utilidad en la búsqueda del mínimo global para clusters, utilizando la idea de partir de una configuración con coordenadas cartesianas aleatorias, poniendo como restricción el rango

donde podrán ser colocados los átomos para poder asegurar un tamaño de cluster y que los átomos no estén superpuestos⁷⁴.

Con las estructuras iniciales determinadas, se procedió a realizar las optimizaciones a un nivel DFT. Para ello se utilizaron 2 potenciales de intercambio-correlación distintos, el GGA propuesto en 1996 por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁷⁵, dado por la ecuación:

$$E_{XC}^{PBE}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_x^{unif}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s) \quad Ec. (26)$$

teniendo que:

$$F_{XC} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad Ec. (27)$$

Con $\kappa=0.804$ y $\mu=0.2195$.

Además también se empleó su similar híbrido propuesto por Adamo y Barone en 1999 (PBE0)⁷⁶, definido de la siguiente forma:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad Ec. (28)$$

donde E_X^{HF} es el porcentaje de energía de intercambio de Hartree-Fock que utiliza (25%). Ambos funcionales fueron utilizados en combinación con el conjunto base triple zeta con valencia polarizada propuesto por Godbut y colaboradores⁷⁷ para los átomos de S, mientras que para Cu se utilizó el pseudopotencial propuesto por Christiansen y Ernler (CRENBS)⁷⁸.

Las optimizaciones fueron llevadas a cabo utilizando el programa Gaussian 09⁷⁹ para los clusters pequeños (n=1-7), mientras que para los de mayor tamaño (n=8-14) se utilizó NWChem⁸⁰, seguido de una reoptimización en Gaussian 09. Para los ciclos de autoconsistencia (SCF) se utilizó una convergencia cuadrática, debido a que se presentaron problemas en la convergencia en los casos con n>2 en los cálculos llevados a cabo en Gaussian 09. Por otro lado en las optimizaciones realizadas en NWChem se utilizó la convergencia de Rabuck⁸¹, propuesta para sistemas donde la geometría inicial se encuentra muy alejada del mínimo.

El cálculo del potencial electrostático (PE) se basa en realizar un mallado de puntos en diferentes capas distribuidos de manera regular dentro de un cubo, eligiendo las dimensiones del cubo, mientras que la molécula es colocada en el centro, descartando los puntos que estén dentro del radio de van der Waals. Dentro de este cubo se coloca una carga prueba la cual es atraída o repelida por la molécula que es representada por la expansión del multipolo. Esto puede ser calculado *exactamente* para cualquier posición r como:

$$V_{PE}(\mathbf{r}) = \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} - \int \frac{|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{Ec. (29)}$$

asumiendo que no existe polarización en la molécula en respuesta a la carga prueba. El potencial electrostático es un observable, sin embargo en la realidad es difícil de medir experimentalmente⁸²⁻⁸³.

A partir de las estructuras optimizadas a un nivel DFT, se obtuvieron los potenciales electrostáticos para los clusters con menor energía de cada tamaño. Esto se llevó a cabo realizando un cálculo single point (SP) al mismo nivel de teoría al cual fueron optimizadas las estructuras, se utilizó el comando *cube(potential,80)*, lo cual indica que se generará un archivo de cubo, donde se escribirá la información sobre el potencial electrostático de cada sistema, realizando un mallado de 80 puntos por cada lado.

3.2.1.2. Cálculo de frecuencias

Este cálculo se utiliza para describir las vibraciones moleculares a partir del oscilador armónico. Este puede ser derivado expandiendo la energía como una función de las coordenadas nucleares en una serie de Taylor alrededor de la geometría de equilibrio.

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \frac{dE}{d\mathbf{R}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{d\mathbf{R}^2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3E}{d\mathbf{R}^3}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^3 + \dots \quad \text{Ec. (30)}$$

de la cual podemos igualar a 0 el primer término ya que se trata del punto cero para la energía y el segundo (el gradiente) debido a que la expansión es alrededor de la geometría de

equilibrio. Quedando así el termino más pequeño diferente de cero en la aproximación armónica que sería el Hessiano. Quedando para el caso poliatómico en coordenadas internas:

$$\left[-\sum_i^{3N} \frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq})^\dagger \mathbf{H} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq}) \right] \Xi(\mathbf{x}) = \mathbf{E} \Xi(\mathbf{x}) \quad \text{Ec. (31)}$$

donde \mathbf{x} es el vector de las coordenadas atómicas, Ξ es la función de onda nuclear y \mathbf{H} es la matriz Hessiana que contiene las segundas derivadas parciales.

Por otro lado, para el caso de las intensidades para el espectro infrarrojo están relacionadas con el cambio en el momento dipolar con respecto al desplazamiento de la geometría a lo largo de una coordenada. Quedando descrita por la ecuación:

$$\text{Intensidad IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R \partial F} \right)^2 \quad \text{Ec. (32)}$$

Por su parte, la intensidad Raman, en la aproximación armónica está dada por la derivada de la polarizabilidad con respecto a una coordenada. Quedando definida por:

$$\text{Intensidad Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \propto \left(\frac{\partial^3 E}{\partial R \partial F^2} \right)^2 \quad \text{Ec. (33)}$$

Los niveles de energía obtenidos a partir de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico son dados por:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{Ec. (34)}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ec. (35)}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Ec. (36)}$$

n es el número cuántico que va de cero hasta infinito, ν es la frecuencia vibracional dada en términos de la constante de fuerza k ($\partial^2 E / \partial R^2$) y la masa reducida μ ⁸²⁻⁸³.

Las frecuencias Raman fueron calculadas para cada uno de los clusters optimizados con DFT, lo cual se realizó empleando el mismo nivel de teoría que en las optimizaciones. Este cálculo servirá para corroborar que las estructuras obtenidas se encuentran en un punto de mínima energía, además de realizar la comparación de la calidad del modelo utilizado. Todos los cálculos de frecuencias fueron llevados a cabo en el programa Gaussian 09.

3.2.1.3. *Cálculo de excitaciones electrónicas*

Este cálculo se realizó solamente para la estructura de menor energía en cada tamaño de cluster estudiado. En este caso, para el cálculo de excitaciones se utilizó la TDDFT, empleando el mismo funcional y base con los cuales fueron optimizados. Se solicitaron las primeras 100 raíces ($nstates=100$) para cada cluster, ya que se observó que con este número de raíces se tiene la mayor cantidad de excitaciones importantes, mientras que al disminuir o aumentar el número de excitaciones la representación es peor para el primer caso y para el segundo el tiempo de cálculo aumenta teniendo una representación similar. Todos los cálculos de excitaciones fueron llevados a cabo utilizando el software Gaussian 09.

3.2.2. *Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) en fase gas*

3.2.2.1. *Estructuras de mínima energía*

Los clusters de seis átomos mono- y bimetalicos compuestos de Au, Ag, Cu y combinaciones entre ellos equimolares (3 átomos de cada metal), fueron optimizadas en fase gas utilizando el funcional PBE y el conjunto base def2-TZVP⁸⁴. Asimismo, la corrección semiempírica a la dispersión de Grimme-D3⁸⁵ fue incluida en los cálculos. En estudios anteriores, la estructura de estos clusters en fase gas ha sido determinada como un triángulo equilátero⁸⁶. Por lo tanto, esta geometría fue elegida como inicio para realizar las optimizaciones. Los cálculos de estos clusters fueron realizados utilizando el software NWChem 6.6. y la visualización de resultados fue en Gabedit 2.5.0 y Avogadro 1.1.1.

3.2.2.2. *Excitaciones electrónicas*

El cálculo de los espectros de absorción para cada uno de los clusters propuestos fue realizado utilizando TDDFT, específicamente utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP. Se analizaron los orbitales involucrados en las distintas transiciones existentes, al igual que las distintas fuerzas de oscilador (f) obtenidas enfocándonos principalmente en excitaciones con energías menores que 3.50 eV. Lo anterior debido a que se pretende analizar su potencial como fotocatalizadores activados por luz solar, y el rango donde se presenta la mayor intensidad de emisión es entre 1.50-3.50 eV. Estos cálculos fueron realizados utilizando una versión desarrollada de NWChem 6.6 y se consideraron las primeras 100 raíces para cada caso, omitiendo los tripletes. Los resultados fueron visualizados utilizando el software Gabedit 2.5.0.

3.2.3. *Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) soportados en MgO y ZnO*

3.2.3.1. *Estructuras de mínima energía*

Para el estudio de los clusters soportados se eligió MgO, el cual fue modelado por un arreglo finito de átomos reales y artificiales (cargas puntuales) para poder tener una buena representación a un bajo costo computacional, realizado anteriormente por el grupo de Fortunelli⁴⁹. Sin embargo, el empleo de este modelo puede causar una mala representación del potencial electrostático en el borde de los átomos reales debido a una polarización por las cargas positivas a su alrededor, dicho problema se puede reducir considerablemente con la incorporación un pseudopotencial⁸⁷ que represente los electrones del core para Mg en los primeros vecinos de los átomos reales, teniendo una buena representación de la repulsión debido a la nube electrónica del Mg⁸⁸. En el resto del modelo se utilizaron cargas puntuales +2 y -2 en las posiciones del Mg y O respectivamente. Al final se tiene una representación de la superficie de MgO con 22 átomos en el centro de un arreglo cuadrado de átomos artificiales, teniendo 18 átomos por lado y 8 en forma perpendicular a la superficie y por lo menos 6 átomos artificiales entre los átomos reales respecto al borde del modelo (Figura 3-1).

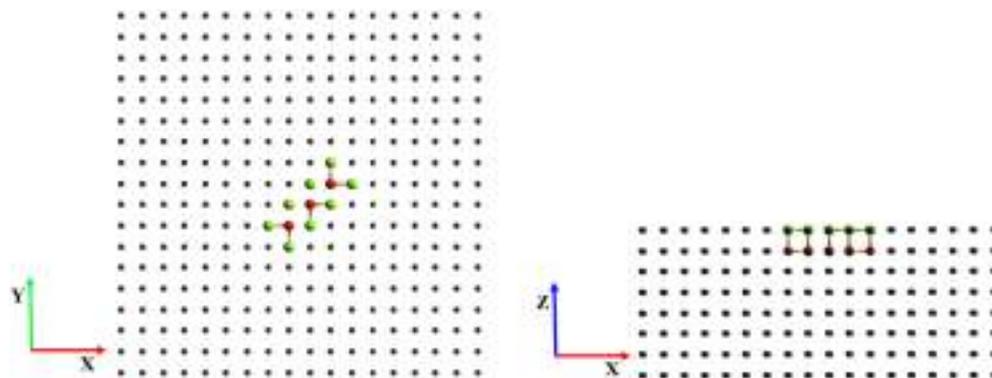


Figura 3-1. Modelo del soporte de MgO visto desde la parte superior (izquierda) y lateral (derecha). Las esferas verdes y rojas representan Mg y O, respectivamente, mientras que las negras son las cargas puntuales.

Teniendo el modelo preparado se realizaron las optimizaciones de dicha superficie interactuando con cada uno de los clusters optimizados. En el caso de los clusters bimetalicos se omitieron los de mayor energía. Se utilizó el funcional PBE y la corrección semiempírica a la dispersión de Grimme-D3. Por su parte se utilizó el conjunto base DZVP⁸⁹ para los átomos de Mg y O, mientras que para los metales el def2-TZVP con su respectivo pseudopotencial.

3.2.3.2. *Excitaciones electrónicas*

Con las estructuras ya optimizadas de los distintos clusters en interacción con el soporte, se realizaron los cálculos TDDFT para obtener los espectros de absorción y analizar los orbitales involucrados en las excitaciones electrónicas. Para ello se empleó el funcional PBE0 y los conjuntos base def2-TZVP para los metales, def2-SVP para Mg y def2-SVPD para los átomos de O. Se utilizó una versión desarrollada de NWChem 6.6 y se consideraron las primeras 100 raíces para cada caso, omitiendo los tripletes. Los resultados fueron visualizados utilizando el software Gabedit 2.5.0.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Cluster de sulfuro de cobre (CuS)

A continuación se mostrarán los diferentes resultados obtenidos para los clusters en estudio. En la Tabla 4-1 se presenta el número de estructuras iniciales propuestas para los diferentes tamaños de cluster propuestos y la cantidad de estas que no se lograron optimizar, esto debido a diferentes motivos (error en coordenadas internas, entre otros).

Tabla 4-1. Número de estructuras iniciales tomadas para cada caso y la respectiva cantidad de estas en las que no se logró llegar a la convergencia.

Estructura	(CuS)	(CuS) ₂	(CuS) ₃	(CuS) ₄	(CuS) ₅	(CuS) ₆	(CuS) ₇	(CuS) ₈	(CuS) ₉	(CuS) ₁₀	(CuS) ₁₁	
No. Estructuras iniciales	1	2	6	6	8	11	8	15	10	15	15	
No convergieron	PBE	0	0	2	0	1	0	0	9	5	14	6
	PBE0	0	0	2	0	0	0	0	3	7	12	9

4.1.1. Estructuras de mínima energía y parámetros de reactividad

En esta sección se muestran las geometrías obtenidas para los diferentes clusters posterior a ser optimizados. Solamente se presentan para los casos de los que presentaron la menor energía y que no presentaron frecuencias negativas, confirmando el ser puntos de mínima energía en la superficie de energías potenciales. En el material suplementario se tienen las geometrías de los isómeros obtenidos en cada caso.

Para el caso del monómero CuS (Figura 4-1), el cual pertenece al grupo puntual $C_{\infty v}$, se obtuvo una distancia Cu-S de 2.18 Å con PBE y 2.17 Å con PBE0. Por otro lado la multiplicidad que con la cual se tuvo la menor energía para este cluster fue $M=2$, por lo cual este sistema es de capa abierta ($S=\frac{1}{2}$), presentándose orbitales α y β con 1 electrón cada uno de ellos.

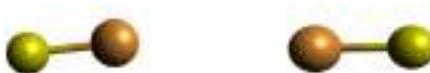


Figura 4-1. Estructuras de CuS calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

En la Figura 4-2 se muestran las estructuras de $(\text{CuS})_2$ se obtuvieron geometrías en forma de rombo con ambos funcionales, pertenecientes al grupo puntual C_1 . Con el funcional PBE se obtuvo una distancia de enlace promedio de 2.30 Å y 2.27 Å con PBE0, esto tomando en cuenta solo enlaces Cu-S. Asimismo, a diferencia del monómero, en este caso se presentó la menor energía con una multiplicidad $M=1$, indicando que este sistema es de capa cerrada y solo se presentan orbitales del tipo α , presentando 2 electrones con diferente spin en cada orbital.



Figura 4-2. Estructuras de $(\text{CuS})_2$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

En la Figura 4-3 se tienen las geometrías obtenidas para $(\text{CuS})_3$ con ambos funcionales, ambas presentan la misma base en forma pentagonal con 2 Cu y 3 S, mientras que la posición del otro Cu varía dependiendo el funcional utilizado. Para el caso del calculado con PBE el Cu se encuentra sobre 2 azufres que se encuentran en la base del pentágono, mientras que con PBE0 el Cu está sobre el átomo de azufre que se encuentra en la punta del pentágono. La estructura obtenida con PBE pertenece al grupo puntual C_1 , mientras que la obtenida con PBE0 tiene una mayor simetría perteneciendo al grupo puntual C_s . Tomando en cuenta los enlaces que el visualizador coloca, las distancias de enlace promedio obtenidas son de 2.32 Å y 2.26 Å, para PBE y PBE0 respectivamente. En este caso la multiplicidad con la cual se obtuvo la menor energía es de $M=2$, al igual que en CuS, por lo cual el sistema es de capa abierta.



Figura 4-3. Estructuras de $(\text{CuS})_3$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

En la Figura 4-4 se muestran los clusters de menor energía para el caso de $(\text{CuS})_4$. Para este caso, con PBE se obtuvo una estructura que cuenta con dos prismas de base triangular perpendicularmente uno sobre el otro, mientras que con PBE0 se presentó una pirámide de base triangular, que se encuentra sobre a un cuadrado deformado. Sin embargo, utilizando PBE0 se encontraron 2 isómeros con una diferencia en energía de 0.0117 y 0.0120 eV. Estos isómeros presentaron la misma geometría que en el caso con el funcional PBE, pese a que las estructuras iniciales utilizadas son diferentes y se empleó otro funcional. Esto es importante ya que esta geometría tiene una mayor simetría, perteneciendo al grupo puntual C_{2h} , mientras que la que tiene menor energía con PBE0 pertenece al grupo puntual C_1 . La distancia promedio de enlace (tomando en cuenta los otorgados por el visualizador) es de 2.39 Å con PBE y 2.32 Å con PBE0. Al igual que para el caso de $(\text{CuS})_2$ la multiplicidad que otorgó las estructuras de menor energía es $M=1$ teniendo así un sistema de capa cerrada.

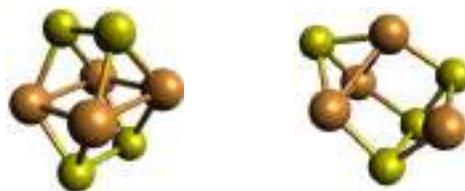


Figura 4-4. Estructuras de $(\text{CuS})_4$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

En la Figura 4-5 se presenta las estructuras obtenidas con ambos funcionales para $(\text{CuS})_5$, las cuales presentaron una estructura muy similar entre ellas, la principal diferencia se encuentra únicamente en que la obtenida con PBE0 tiene los átomos de Cu más cercanos entre ellos, haciendo un poco más compacto el cluster. Ambas estructuras pertenecen al grupo puntual C_{2h} . En el caso de PBE, se obtuvieron dos estructuras con prácticamente la misma energía (0.0001 eV de diferencia), pero estas llegaron a la misma geometría aunque partieron de estructuras iniciales distintas. Las distancias de enlace promedio presentes en estos clusters son de 2.48 Å y 2.49 Å, para PBE y PBE0 respectivamente. Por su parte la multiplicidad para este tamaño de cluster con la cual se llegó a la menor energía fue $M=2$, presentándose un sistema de capa abierta.

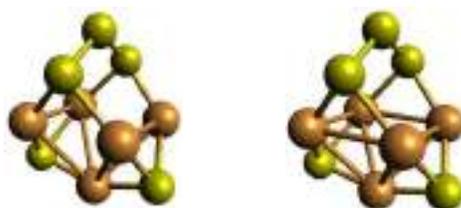


Figura 4-5. Estructuras de $(\text{CuS})_5$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

En la Figura 4-6 se presentan las estructuras obtenidas para el caso de 12 átomos ($n=6$), en ella podemos observar que con PBE se obtuvo un cluster amorfo (grupo puntual C_1), mientras que con PBE0 se obtiene un sistema más simétrico, el cual está formado por dos planos casi triangulares uno sobre el otro lo cual lo coloca en el grupo puntual D_{3h} . Además, la geometría obtenida con PBE0 presento un isómero con prácticamente la misma energía (0.00001 eV de diferencia) y la misma geometría, presentando la diferencia de tener geometrías iniciales distintas. Asimismo, se encontró un isómero con una diferencia de 0.1003 eV el cual presenta un plano triangular y el otro deforme, quedando un poco similar a la obtenida con PBE. Las distancias promedio de enlace que se presentaron en este caso fueron de 2.42 Å para PBE, mientras que para PBE0 fue de 2.44 Å. Para este caso se presenta que la multiplicidad que otorga la menor energía es $M=1$, al igual que en los clusters de $(\text{CuS})_n$ cuando se tiene que n es un número par, generando sistemas de capa cerrada. Por ello, para los clusters de mayores tamaños en los que n sea par, se otorgará una multiplicidad de 1 al sistema.

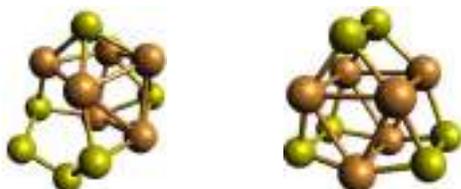


Figura 4-6. Estructuras de $(\text{CuS})_6$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

En la Figura 4-7 se muestran las estructuras de menor energía obtenidas para $(\text{CuS})_7$, en las cuales podemos observar que con ambos funcionales se obtienen estructuras que no presentan simetría, por lo cual ambas pertenecen al grupo puntual C_1 . También lo que se

puede observar en ambos casos, es la tendencia a formar una estructura de tipo “caja”. Por otro lado, la distancia de enlace promedio que se presenta aquí fue de 2.41 Å y 2.45 Å para PBE y PBE0 respectivamente. La multiplicidad que otorga la menor energía en estos casos, al igual que en los casos de $(\text{CuS})_n$ con $n=1,3,5$ fue $M=2$. Por ello, para las estructuras de mayor tamaño se empleó una multiplicidad de 2 para los clusters de $(\text{CuS})_n$ que n fuera impar al observar esta tendencia.



Figura 4-7. Estructuras de $(\text{CuS})_7$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

Las siguientes estructuras mostradas fueron obtenidas a partir de una búsqueda utilizando un código desarrollado por el grupo de trabajo, este realiza una búsqueda de estructuras iniciales modificando de manera aleatoria las coordenadas de las estructuras indicando solamente los átomos que están involucrados en el cluster. Además, a partir de $(\text{CuS})_8$ se empezó a tener dificultades con las convergencias de los diferentes cluster, logrando converger en algunos casos muy pocas de las estructuras iniciales propuestas debido a diferentes problemas.

En la Figura 4-8 se presentan las estructuras de mínima energía obtenidas para $(\text{CuS})_8$, observándose que en ninguno de los dos casos se obtuvo un cluster simétrico, lo cual indica que ambos presentan una simetría C_1 . En el caso del cluster obtenido con PBE, se tiene una estructura tipo caja con una distancia de enlace promedio de 2.48 Å. Por otro lado, con PBE0 se obtuvo una estructura un poco más compacta con una forma similar, la cual presenta una distancia de enlace promedio de 2.40 Å. Estos sistemas son de capa cerrada ya que se utilizó una multiplicidad $M=1$, continuando con la tendencia observada en los sistemas más pequeños.

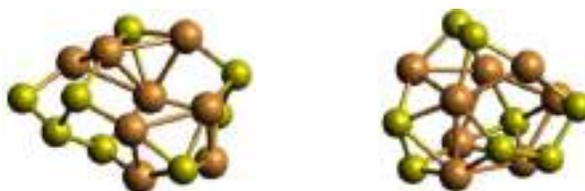


Figura 4-8. Estructuras de $(\text{CuS})_8$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

Ahora en la Figura 4-9 se presenta lo obtenido para $(\text{CuS})_9$ con ambos funcionales, obteniéndose en ambos casos estructuras pertenecientes al grupo puntual C1 al no tener ninguna operación de simetría posible en ellas. Con PBE se obtuvo una estructura alargada, al igual que en el caso anterior, donde los átomos se encuentran muy separados entre sí lo que nos otorga una distancia de enlace promedio de 2.44 \AA , sin embargo una parte del cluster resulta encontrarse muy compacta y presenta regiones prácticamente idénticas a lo obtenido con $(\text{CuS})_3$. Por su parte, con PBE0 se obtiene una estructura muy irregular con los átomos un poco separados entre sí, con una distancia de enlace promedio de 2.38 \AA y una región en la cual se forma algo similar a un “corazón” un poco distorsionado.



Figura 4-9. Estructuras de $(\text{CuS})_9$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENS para Cu.

En la Figura 4-10 se tienen las estructuras de mínima energía encontradas para $(\text{CuS})_{10}$ calculadas con ambos funcionales, perteneciendo ambas al grupo puntual C1. En el caso de PBE se tuvo el problema de que solo una de las estructuras iniciales logró converger, sin embargo esta resultó encontrarse en un punto mínimo en la superficie de energías potenciales al no presentar frecuencias negativas. La estructura obtenida presento una forma de “caja” alargada contando con dos átomos de cobre (uno por encima y otro por debajo) fuera de esta caja, teniendo una distancia de enlace promedio de 2.42 \AA . Por su parte con PBE0 se obtuvo una estructura irregular alargada, contando con 4 átomos (3 Cu y 1 S) fuera

de lo que pudiera asemejarse a un plano de la estructura irregular, en este caso la distancia de enlace promedio fue de 2.43 Å.

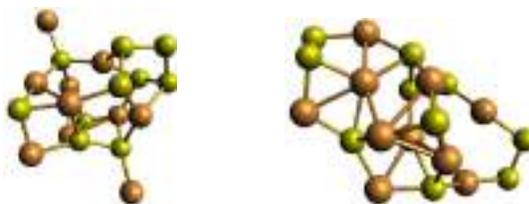


Figura 4-10. Estructuras de $(\text{CuS})_{10}$ calculadas con PBE (izquierda) y PBE0 (derecha), utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

En la siguiente tabla Tabla 4-2 se puede observar como las distancias de enlace promedio de los clusters presentan valores similares, pese a tenerse distintas geometrías conforme crece el tamaño del cluster. A su vez, posterior a $(\text{CuS})_5$ parece estabilizarse este valor en el rango de los 2.40 Å.

Tabla 4-2 Distancias de enlace promedio para cada uno de los clusters estudiados de CuS.

Cluster	Distancias promedio de enlace (Å)	
	PBE	PBE0
CuS	2.18	2.17
$(\text{CuS})_2$	2.30	2.28
$(\text{CuS})_3$	2.32	2.24
$(\text{CuS})_4$	2.37	2.36
$(\text{CuS})_5$	2.49	2.45
$(\text{CuS})_6$	2.41	2.43
$(\text{CuS})_7$	2.41	2.45
$(\text{CuS})_8$	2.48	2.40
$(\text{CuS})_9$	2.44	2.38

Se puede observar que a partir de $(\text{CuS})_4$ en adelante se empiezan a obtener estructuras en forma de caja, siendo simétrica en algunos casos de los clusters pequeños y observándose estructuras irregulares a partir de $(\text{CuS})_7$. Además en los clusters más grandes ($n=8-10$) se obtuvieron estructuras alargadas teniendo las distancias de enlace promedio más grandes en estos casos, esto debido a estar un poco más alejados entre sí los átomos. Cabe mencionar que la distancia de enlace promedio mencionada en este caso el criterio para decir

que se presentan un enlace es la distancia entre los átomos, lo cual es de manera cualitativa solamente. Para tener una mejor precisión al momento de determinar si se presenta o no enlace entre ciertos átomos habría que hacer cálculos posteriores.

4.1.1.1. *Parámetros de reactividad*

En la Tabla 4-3 se presentan los diferentes parámetros de reactividad determinados de las estructuras de mínima energía obtenidas utilizando DFT. Para la obtención de los diferentes parámetros de reactividad, se partió del hecho de que las energías de los orbitales HOMO y LUMO, son aproximadamente iguales a los negativos del potencial de ionización vertical (IP_v) y la afinidad electrónica vertical (EA_v) respectivamente. El potencial de ionización se define como la energía necesaria para remover un electrón y la afinidad electrónica como la energía liberada cuando se añade un electrón, mientras que el término vertical se refiere al caso en el cual se mantiene la misma geometría de la molécula.

$$E_{HOMO} = IP_v \quad E_{LUMO} = -EA_v \quad Ec.(37)$$

A partir de esto podemos continuar con lo reportado por Parr y Pearson⁹³, donde el potencial químico (μ) que describe el cambio en la energía electrónica debido a la variación en el número total de electrones, puede ser calculado como:

$$\mu = -\frac{IP_v + EA_v}{2} \quad Ec. (38)$$

Mientras que la dureza (η), la cual define el cambio en el potencial químico debido al cambio del número de electrones en un ambiente nuclear fijo, se obtiene de:

$$\eta = \frac{IP_v - EA_v}{2} \quad Ec. (39)$$

por su parte la electronegatividad (χ) es la capacidad del sistema para atraer electrones y es definida por:

$$\chi = -\mu = \frac{IP_v + EA_v}{2} \quad Ec. (40)$$

La suavidad, definida como el recíproco de la dureza es:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad Ec. (41)$$

Y por último, la capacidad que tiene un sistema para actuar como un electrófilo queda definida por el índice de electrofiliidad (ω), el cual se calcula de la siguiente manera:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{Ec. (42)}$$

Como se observa en la siguiente tabla (Tabla 4-3), se obtuvieron diferentes parámetros de reactividad para los clusters obtenidos con menor energía. Se puede observar que estos fluctúan entre diferentes valores sin tener una tendencia aparente que dependa del tamaño del cluster. Además a partir de la diferencia HOMO-LUMO se obtiene el gap electrónico del sistema el cual va desde los 0.5 eV obtenido en (CuS)₁₀ con el funcional PBE0 el cual resulto ser una estructura sin simetría, hasta los 4.24 eV encontrado en (CuS)₆ utilizando el funcional PBE0 la cual resulto ser una estructura simétrica (grupo puntual D_{3h}). Dichos valores demuestran que los clusters de CuS en estudio están dentro del rango definido para los semiconductores.

Tabla 4-3 Energía total, momento dipolar y algunos parámetros de reactividad de los diferentes clusters, calculados utilizando el conjunto base TZVP+CRENBS y el funcional indicado.

Cluster		Energía (eV)	Momento Dipolar (debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	Potencial de Ionización (eV)	Afinidad Electrónica (eV)	Dureza Química (eV)	Potencial Químico (eV)	Electronegatividad (eV)	Suavidad (eV ⁻¹)	Electrofiliidad (eV)
(CuS)	PBE	-12254.917	4.002	-5.473	-2.961	2.512	5.473	2.961	1.256	-4.217	4.217	0.398	7.078
	PBE0	-12243.990	4.516	-6.170	-3.476	2.694	6.170	3.476	1.347	-4.823	4.823	0.371	8.636
(CuS) ₂	PBE	-24512.877	3.958	-4.530	-2.838	1.692	4.530	2.838	0.846	-3.684	3.684	0.591	8.019
	PBE0	-24490.957	4.261	-5.379	-2.055	3.324	5.379	2.055	1.662	-3.717	3.717	0.301	4.156
(CuS) ₃	PBE	-36770.585	4.254	-5.135	-3.117	2.019	5.135	3.117	1.009	-4.126	4.126	0.495	8.432
	PBE0	-36738.641	5.116	-6.134	-3.305	2.829	6.134	3.305	1.414	-4.720	4.720	0.354	7.875
(CuS) ₄	PBE	-49029.934	0.006	-5.293	-2.628	2.665	5.293	2.628	1.333	-3.961	3.961	0.375	5.887
	PBE0	-49029.933	0.002	-6.346	-2.166	4.180	6.346	2.166	2.090	-4.256	4.256	0.239	4.334
(CuS) ₅	PBE	-61288.179	2.554	-5.734	-3.304	2.430	5.734	3.304	1.215	-4.519	4.519	0.412	8.403
	PBE0	-61233.391	4.330	-6.545	-5.177	1.368	6.545	5.177	0.684	-5.861	5.861	0.731	25.114
(CuS) ₆	PBE	-73546.521	1.301	-5.613	-3.013	2.601	5.613	3.013	1.300	-4.313	4.313	0.384	7.152
	PBE0	-73481.310	0.003	-6.535	-2.300	4.235	6.535	2.300	2.117	-4.417	4.417	0.236	4.608
(CuS) ₇	PBE	-85804.136	0.977	-5.443	-2.931	2.511	5.443	2.931	1.256	-4.187	4.187	0.398	6.982
	PBE0	-85727.723	1.943	-6.691	-4.215	2.476	6.691	4.215	1.238	-5.453	5.453	0.404	12.012
(CuS) ₈	PBE	-3603.7357	1.999	-5.308	-3.777	1.531	5.308	3.777	0.765	-4.543	4.543	0.653	13.483
	PBE0	-3600.5407	3.382	-6.082	-4.958	1.124	6.082	4.958	0.562	-5.520	5.520	0.890	27.117
(CuS) ₉	PBE	-4054.168	2.9947	-5.235	-3.067	2.169	5.235	3.067	1.084	-4.151	4.151	0.461	7.945
	PBE0	-4050.554	3.960	-5.857	-4.376	1.481	5.857	4.376	0.741	-5.117	5.117	0.675	17.676
(CuS) ₁₀	PBE	-4504.594	2.3814	-4.843	-3.706	1.136	4.843	3.706	0.568	-4.274	4.274	0.880	16.078
	PBE0	-4500.578	4.006	-5.841	-5.343	0.498	5.841	5.343	0.249	-5.592	5.592	2.009	62.826

4.1.2. Potenciales electrostáticos

En esta sección se muestran los potenciales electrostáticos calculados para las estructuras de mínima energía de los diferentes tamaños de cluster investigados. Para su representación visual se utilizaron diferentes isovalores utilizando valores de 0.020, 0.025 y 0.03, dependiendo las necesidades para poder lograr tener una visualización más clara de las regiones positivas y negativas que contribuyen al potencial. Se realizaron *SP* sobre las estructuras optimizadas, utilizando el mismo nivel de cálculo para poder obtener los resultados.

En la Figura 4-11 se muestran el potencial electrostático (PE) para el caso del monómero (CuS), se puede observar que con ambos funcionales se presenta lo mismo, teniendo la carga positiva sobre el átomo de cobre, mientras que por su parte en el azufre se presenta la carga negativa, la cual se ve una región mayor en el caso de PBE0.



Figura 4-11. Potenciales electrostáticos de CuS obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.03 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-12 se tienen los PE obtenidos con ambos funcionales para el caso de (CuS)₂, teniendo una representación prácticamente idéntica en ambos casos debido a la obtención de estructuras similares con los dos funcionales. La carga negativa se encuentra distribuida sobre los átomos de S, principalmente sobre el enlace S-S. Por su parte la carga negativa está distribuida sobre todo el cluster, teniendo la mayor contribución sobre los átomos de Cu, lo cual concuerda con el caso del monómero.



Figura 4-12. Potenciales electrostáticos de (CuS)₂ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.03 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-13 se muestran los PE de $(\text{CuS})_3$ determinados con ambos funcionales. A pesar de que existe una pequeña diferencia en la estructura obtenida con ambos funcionales (sección anterior), la distribución de los PE son iguales, colocándose sobre los átomos de S la carga negativa y teniendo la carga positiva mayormente distribuida sobre el Cu que esta fuera del plano de la estructura.



Figura 4-13. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_3$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-14 se presentan los PE de los clusters de $(\text{CuS})_4$ obtenidos con PBE y PBE0. En el caso de PBE se obtuvo una estructura simétrica después de la optimización, lo cual en el potencial electrostático se representa en una distribución simétrica de la carga positiva, mientras que la carga negativa se encuentra distribuida sobre los extremos en los cuales se encuentran los azufres. En el caso de PBE0, mientras la carga positiva se encuentra distribuida sobre todo el sistema, la carga negativa esta solamente sobre uno de los azufres. Lo anterior contrasta con la tendencia que se venía teniendo donde la carga negativa se encontraba sobre todos los átomos de azufre, ya que en este caso es solamente sobre uno de ellos.



Figura 4-14. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_4$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-15 se tienen los PE de $(\text{CuS})_5$, en este caso se tienen representaciones similares con ambos funcionales debido a la similitud en las estructuras obtenidas. La carga

positiva se localiza sobre la mayor parte del cluster, mientras que la negativa se encuentra sobre los átomos de azufre de los extremos del cluster. Al igual que en lo obtenido con en el caso anterior con PBE0 (n=5), la carga negativa no se encuentra sobre todos los azufres, sino que se presenta sobre 2 de ellos los cuales no están interaccionando con otro azufre.



Figura 4-15. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_5$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-16 se tienen los PE calculados para $(\text{CuS})_6$, teniendo casos diferentes en ambos potenciales. En el caso de PBE se obtuvo una estructura sin simetría, teniendo la carga negativa colocada sobre 2 de los 6 átomos de azufre presentes en el cluster, siendo aquellos que se encuentran rodeados de Cu sobre los que se encuentra la región negativa. Por otro lado, con PBE se obtuvo una estructura más simétrica, teniendo un PE más uniforme también. En este caso se tiene la región negativa sobre cada uno de los átomos de azufre, los cuales se encuentran en los vértices de los triángulos que se forman y pareciéndose un poco a lo obtenido con utilizando PBE en $(\text{CuS})_4$.

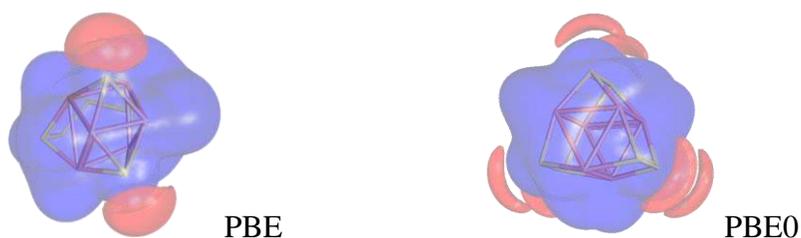


Figura 4-16. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_6$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-17 se presentan los PE obtenidos para $(\text{CuS})_7$ con PBE y PBE0. En las imágenes se puede observar que para el caso de PBE, se tiene la mayor parte de la carga negativa sobre 3 azufres, dos de ellos interaccionando uno con el otro. Mientras que en el

caso de PBE0 se tiene la carga negativa sobre uno de los azufres, mientras que sobre otros dos azufres se presenta una pequeña contribución al potencial negativo.

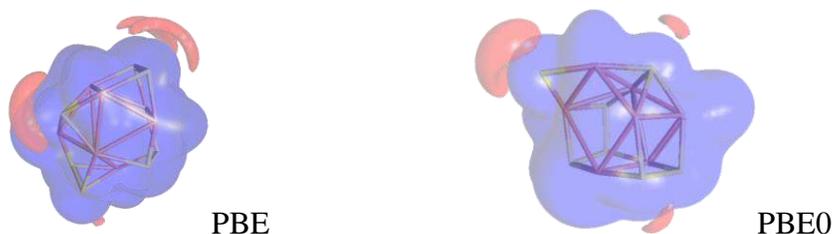


Figura 4-17. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_7$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-18 se tienen los PE calculados para el caso de $(\text{CuS})_8$ con ambos funcionales. En ellos se puede observar que nuevamente la carga negativa se encuentra distribuida sobre átomos de azufre. Sin embargo, con PBE esta carga se tiene una gran región negativa sobre un enlace S-S y la otra contribución negativa se encuentra sobre un S rodeado de Cu, mientras que en PBE0 se distribuye en un solo átomo perteneciente a un enlace S-S.



Figura 4-18. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_8$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.02 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

En la Figura 4-19 se presentan los PE para el caso de $(\text{CuS})_9$ calculados con PBE y PBE0. Al igual que en casos anteriores la carga negativa se ubica sobre los átomos de azufre, distribuida sobre 3 átomos de azufre en el caso de la estructura obtenida con PBE, mientras que con PBE0 la carga negativa esta sobre 5 de los átomos de azufre.



Figura 4-19. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_9$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

Ahora en la Figura 4-20 se presentan los PE calculados para las estructuras de menor energía de $(\text{CuS})_{10}$. La carga negativa se encuentra distribuida sobre los átomos de azufre, teniendo una gran contribución en 4 átomos diferentes en el caso de PBE, mientras que con PBE0 se tiene una contribución grande y una pequeña en dos átomos diferentes.



Figura 4-20. Potenciales electrostáticos de $(\text{CuS})_{10}$ obtenidos con cada funcional utilizando un valor de contorno de 0.025 a.u., en rojo la contribución negativa y en azul la positiva.

Como se pudo observar en los PE de todos los clusters la carga negativa se encuentra concentrada sobre los átomos de azufre, aunque se vieron casos en los que todos los S presentan contribución al potencial negativo y otros en los que solo algunos, e incluso otros en los que solo uno de los azufres presenta carga negativa. Por su parte la región positiva del PE se encuentra distribuida sobre todo el cluster teniendo la mayor contribución sobre los átomos de cobre. Esto puede deberse al hecho de que el azufre presenta una mayor electronegatividad que el cobre, atrayendo a los electrones hacia las regiones donde están distribuidos los azufres. Sin embargo, hubo casos en los cuales se presentaron dos o más átomos de azufre en una misma región y no se presentó contribución negativa al potencial, lo cual puede ser debido a que al estar cercanos entre si los azufres la carga se distribuye más uniforme y no genera contribución negativa al potencial.

4.1.3. Cálculo de frecuencias Raman

Se realizó el cálculo de frecuencias para los diferentes clusters con el fin de poder determinar si las estructuras obtenidas se encontraban en un punto mínimo y no en un estado de transición. Sin embargo, también se determinaron las frecuencias Raman ya que se tiene reportado que el pico característico de CuS es entre $470\text{-}474\text{ cm}^{-1}$, atribuida a un estiramiento del enlace covalente S-S y en algunos casos también se tiene un pico débil alrededor de los 270 cm^{-1} atribuido a la vibración del enlace Cu-S⁸⁵⁻⁹⁴.

En la Figura 4-21 se presentan los espectros Raman calculados para CuS con PBE y PBE0. Por ser el caso del monómero solamente existe una vibración posible, un estiramiento Cu-S. En el caso de PBE esta vibración se encuentra a los 332.75 cm^{-1} , mientras que con PBE0 el pico se ubica a los 343.45 cm^{-1} .

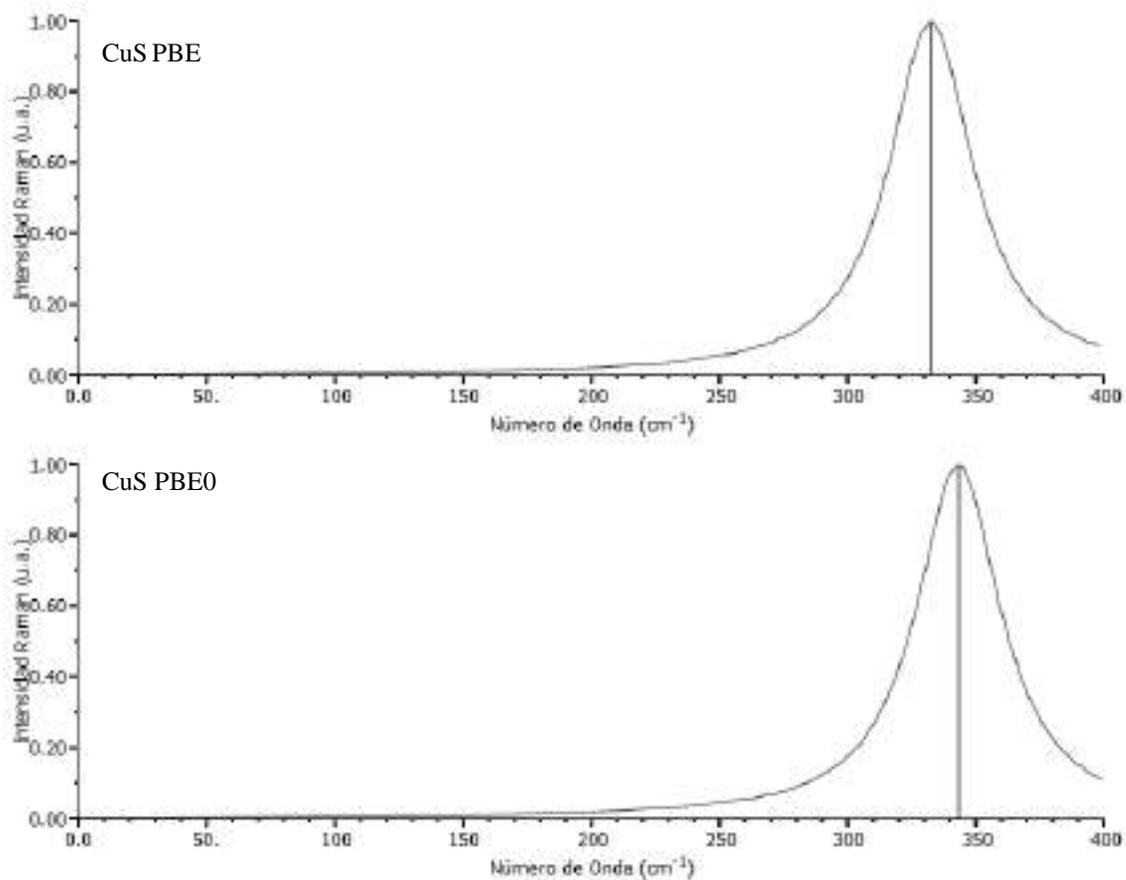


Figura 4-21. Espectros Raman de CuS calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-22 se presentan los espectros Raman calculados para $(\text{CuS})_2$ con ambos funcionales. En ambos casos el pico que presenta la mayor intensidad es debida a un estiramiento S-S, teniendo los picos posicionados en 397.00 cm^{-1} y 427.80 cm^{-1} , para PBE y PBE0 respectivamente. La segunda frecuencia con mayor intensidad se ubica casi en la misma posición en ambos casos, en PBE se encuentra a 203.40 cm^{-1} y a 202.23 cm^{-1} en PBE0. Sin embargo, es atribuida a diferentes vibraciones, en el caso de PBE se atribuye a una vibración de tijereteo de los dos azufres respecto a los cobres, mientras que en PBE0 corresponde a un estiramiento asimétrico de los azufres con cada uno de los cobres. Por último, la vibración con menor intensidad en ambos casos corresponde a un estiramiento Cu-Cu, ubicada a los 69.94 cm^{-1} con PBE y 70.91 cm^{-1} con PBE0.

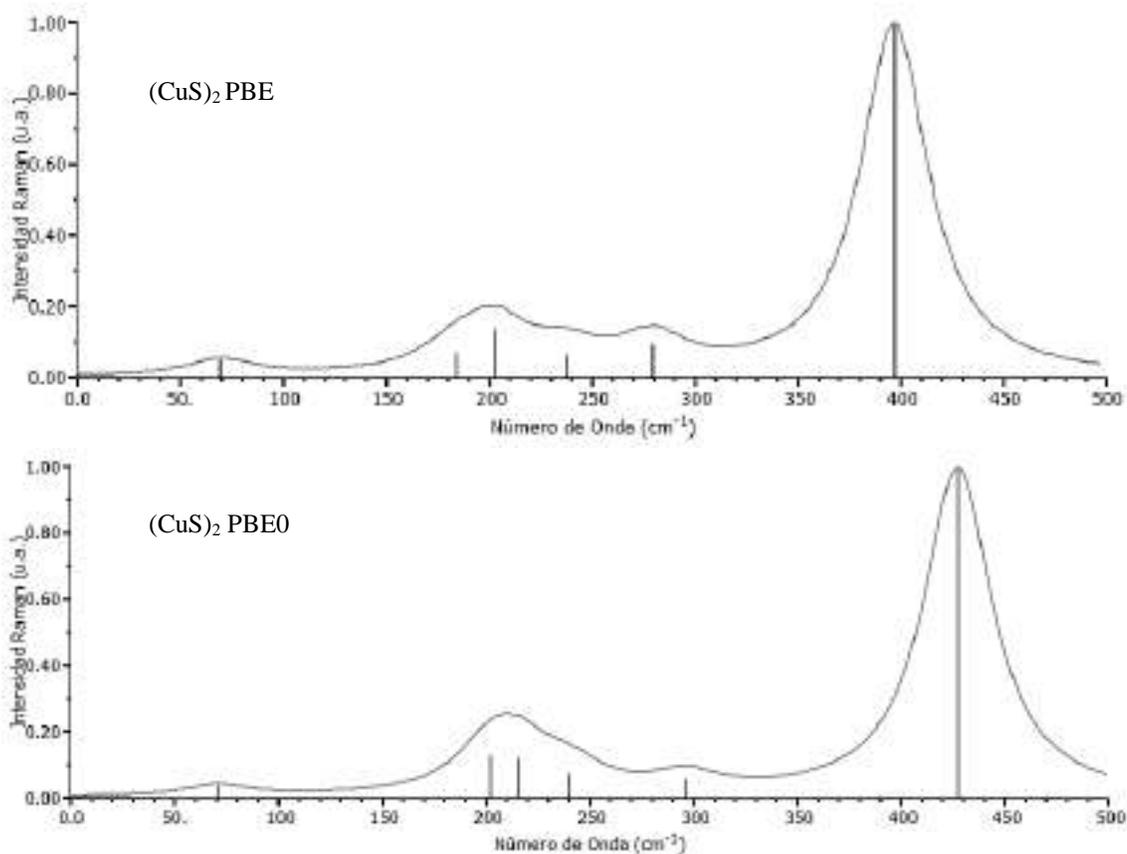


Figura 4-22. Espectros Raman de $(\text{CuS})_2$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-23 se tienen los espectros Raman teóricos para $(\text{CuS})_3$ obtenidos con ambos funcionales. La frecuencia que presenta la mayor intensidad con PBE es a los 217.08 cm^{-1} y se trata de un aleteo S-Cu-S, la cual también se encuentra en PBE0 pero con menor intensidad a los 229.43 cm^{-1} . Para el caso de PBE0, la frecuencia con mayor intensidad es a los 596.23 cm^{-1} , tratándose de un estiramiento S-S, la cual en el caso de PBE también aparece pero a los 407.45 cm^{-1} con menor intensidad, quedando una por debajo (PBE) y otra por encima (PBE0) del pico característico reportado alrededor de los 470 cm^{-1} . Sin embargo, en ambos casos se presenta una vibración a los 265.45 cm^{-1} y 264.61 cm^{-1} , para PBE y PBE0 respectivamente, tratándose de un estiramiento Cu-S comparable con lo que se ha reportado alrededor de 270 cm^{-1} , atribuida a esta misma vibración.

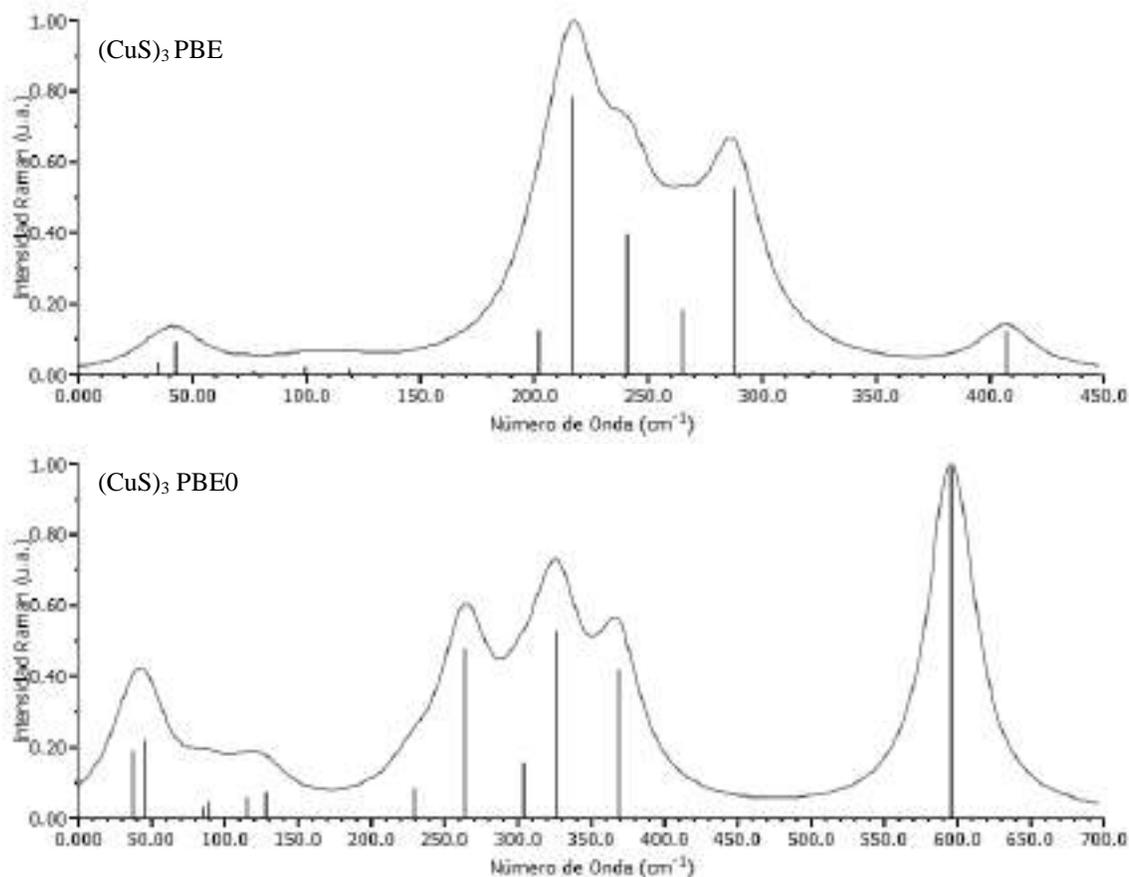


Figura 4-23. Espectros Raman de $(\text{CuS})_3$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-24 se tienen los espectros Raman calculados para $(\text{CuS})_4$ con los funcionales PBE y PBE0. En ellos podemos observar que los picos de mayor intensidad son a los 288.93 cm^{-1} en PBE y 238.76 cm^{-1} en PBE0, que son atribuidas a estiramientos Cu-S en ambos casos. Por otro lado, en ambos casos se presentan estiramientos S-S pero con intensidades bajas ubicadas a 417.58 cm^{-1} y 498.62 cm^{-1} , para PBE y PBE0 respectivamente. En el caso de PBE, la vibración S-S es la que presenta la menor intensidad de un total de 18 vibraciones, mientras que en PBE0 es la 7^{ma} de mayor intensidad teniendo el mismo número de vibraciones que con PBE.

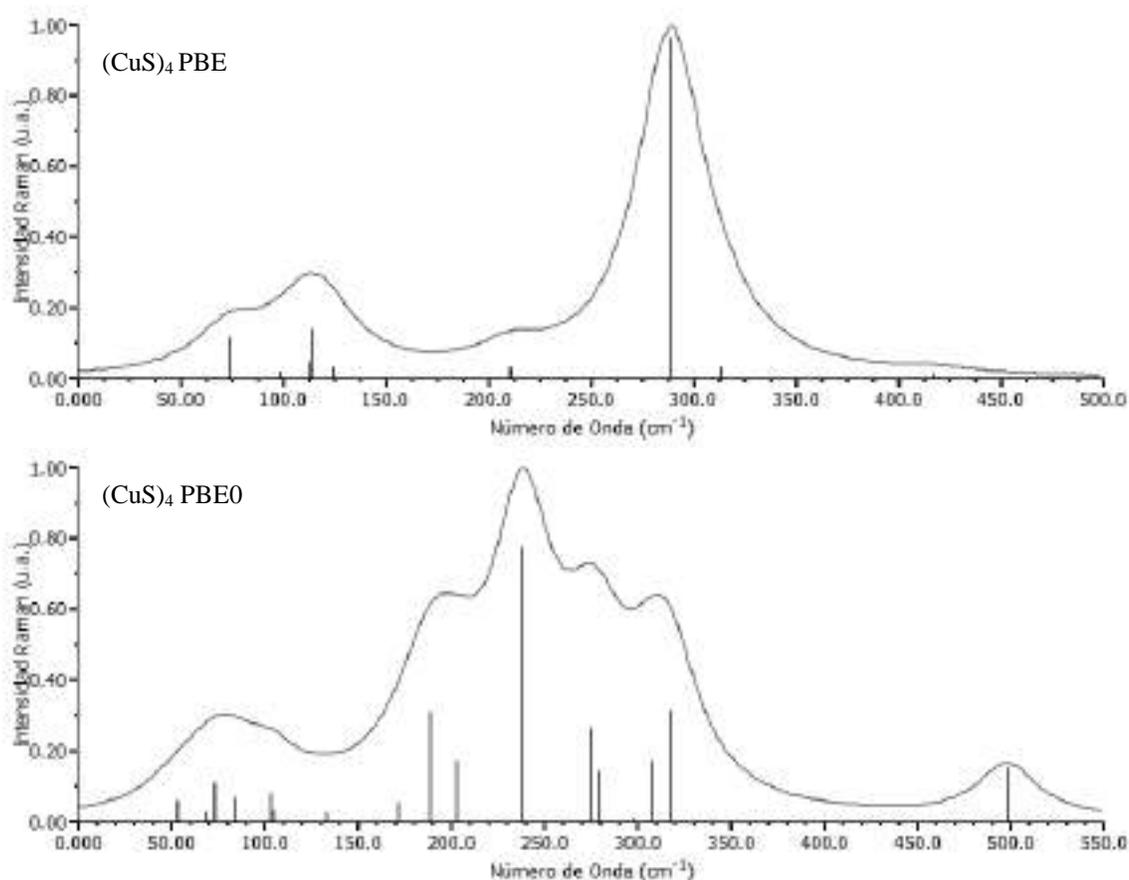


Figura 4-24. Espectros Raman de $(\text{CuS})_4$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-25 se presentan los espectros Raman de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE y PBE0. En este caso, con ambos funcionales se tiene que la vibración con mayor intensidad es un estiramiento simétrico S-S-S, con números de onda de 449.10 cm^{-1} para PBE y 489.26 cm^{-1}

cm^{-1} con PBE0, asemejándose más a lo observado en estudios experimentales previos. Por otro lado, la siguiente vibración en intensidad ubicada a 346.78 cm^{-1} y 234.08 cm^{-1} , con PBE y PBE0 respectivamente, se debe a vibraciones S-Cu-S en ambos casos, sin embargo, con PBE se debe a un tijereteo, mientras que por su parte en PBE0 es debido a un estiramiento simétrico.

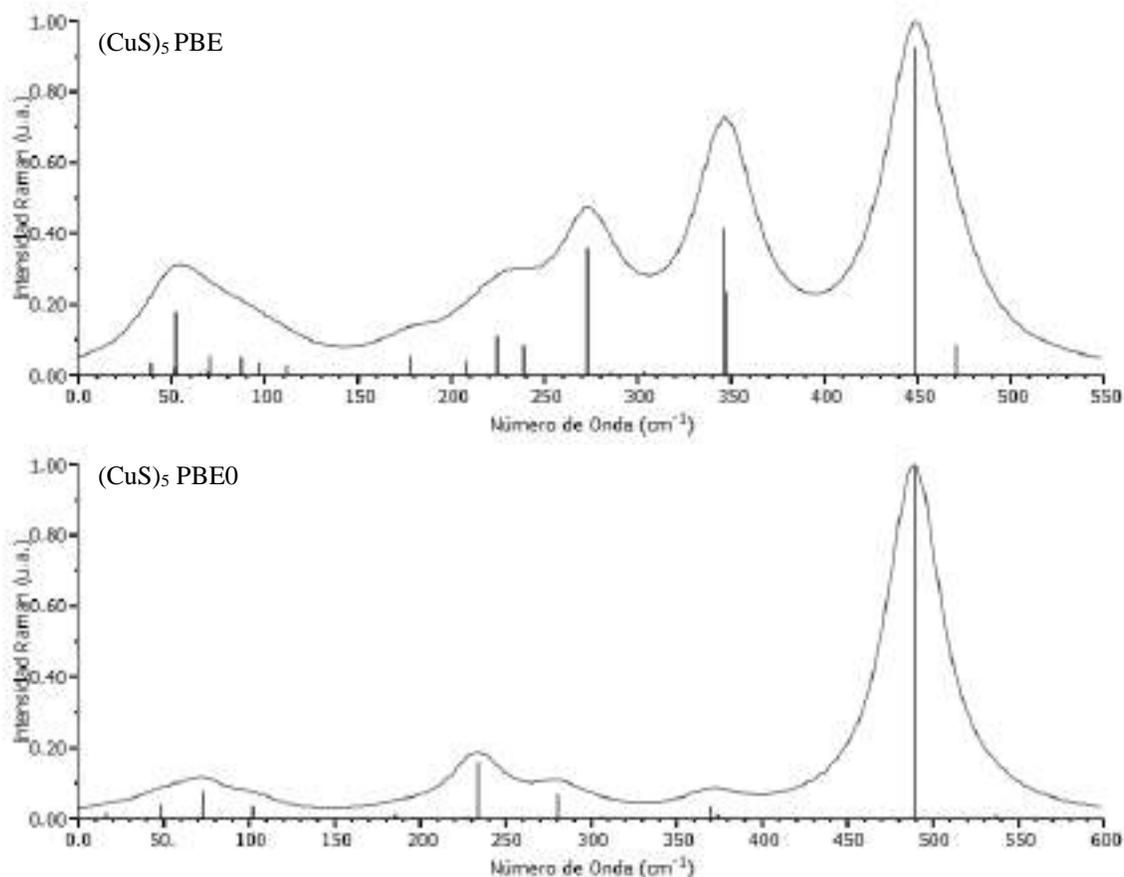


Figura 4-25. Espectros Raman de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-26 se muestran los espectros Raman de $(\text{CuS})_6$ obtenidos los funcionales en estudio. En ambos casos se tiene la vibración con mayor intensidad en la misma región, a los 287.03 cm^{-1} con PBE y a los 282.07 cm^{-1} con PBE0 y son relacionadas con estiramientos del tipo aleteo S-Cu-S, estando cercanos al valor de 270 cm^{-1} reportado en estudios previos. Por otro lado el estiramiento S-S se encuentra a los 427.30 cm^{-1} en PBE y 466.43 cm^{-1} con PBE0, siendo en PBE0 una vibración S-S entre los dos planos triangulares

presentes en el cluster, mientras que en PBE es una vibración fuerte entre dos azufres y otra más débil entre los dos azufres siguientes en la zona donde se encuentra la cadena de 4 azufres.

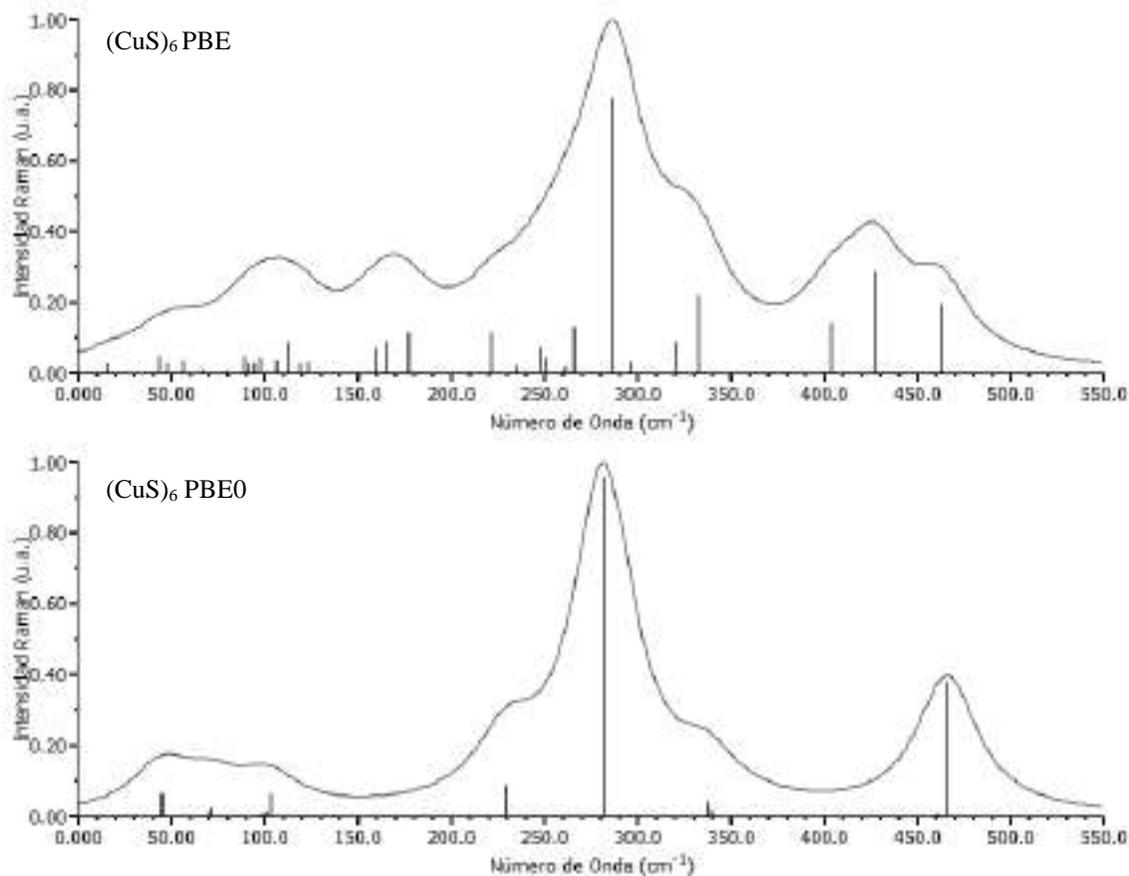


Figura 4-26. Espectros Raman de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-27 se muestran los espectros Raman teóricos obtenidos para $(\text{CuS})_7$ con los funcionales PBE y PBE0. En ellos se tiene que para el caso de PBE la vibración de mayor intensidad es a los 492.16 cm^{-1} y es un estiramiento S-S, mientras que en PBE0 se encuentra a los 280.31 cm^{-1} y se trata de estiramientos Cu-S en todo el sistema. Por otro lado, en PBE la vibración atribuida al estiramiento Cu-S se ubica a los 232.17 cm^{-1} y por su parte en PBE0 la que se atribuye al estiramiento S-S es la 3^{ra} en intensidad ubicada a los 478.97 cm^{-1} .

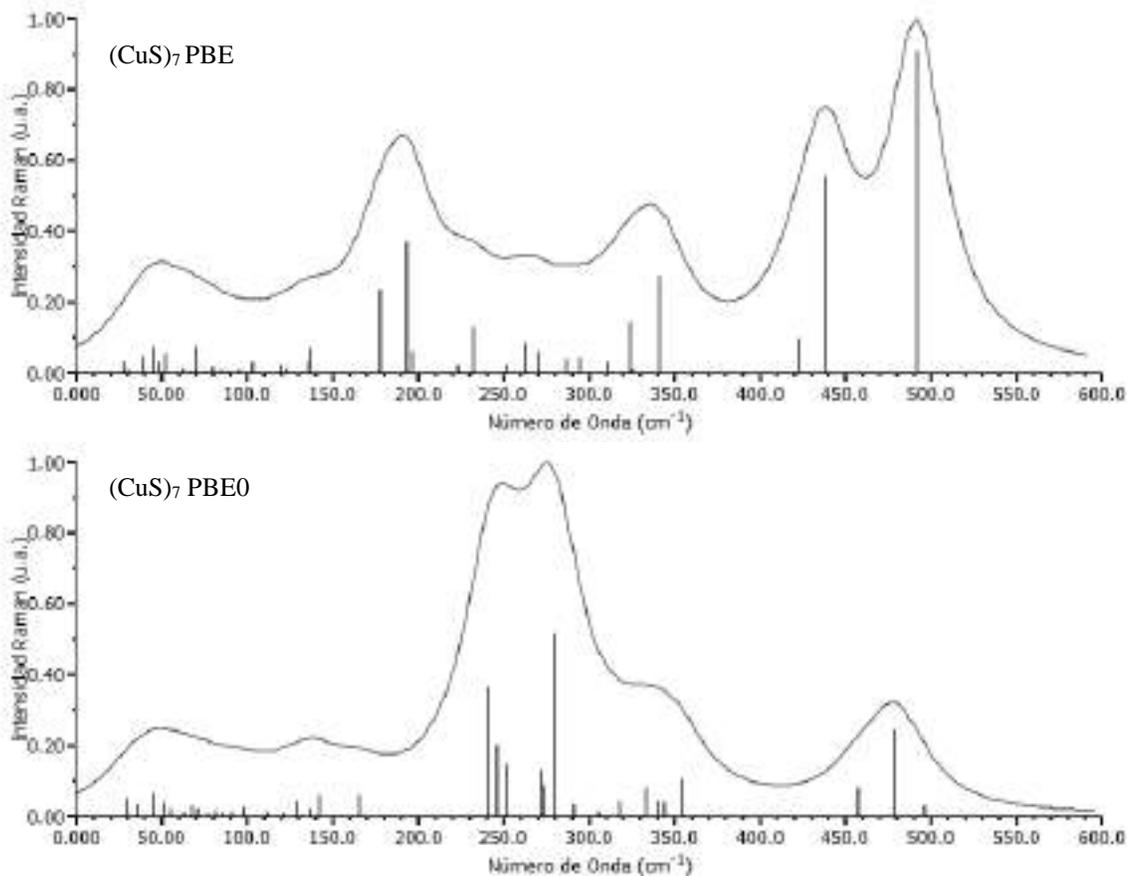


Figura 4-27. Espectros Raman de $(\text{CuS})_7$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-28 se tienen los espectros Raman calculados para $(\text{CuS})_8$. En ellos se aprecia que las vibraciones de mayor intensidad son a los 289.04 cm^{-1} y 432.01 cm^{-1} , para PBE y PBE0 respectivamente, atribuidas ambas a un estiramiento S-S. Por otro lado, las vibraciones atribuidas al estiramiento Cu-S son a los 337.74 cm^{-1} para PBE, mientras que en PBE0 se presenta a los 375.69 cm^{-1} y 342.37 cm^{-1} .

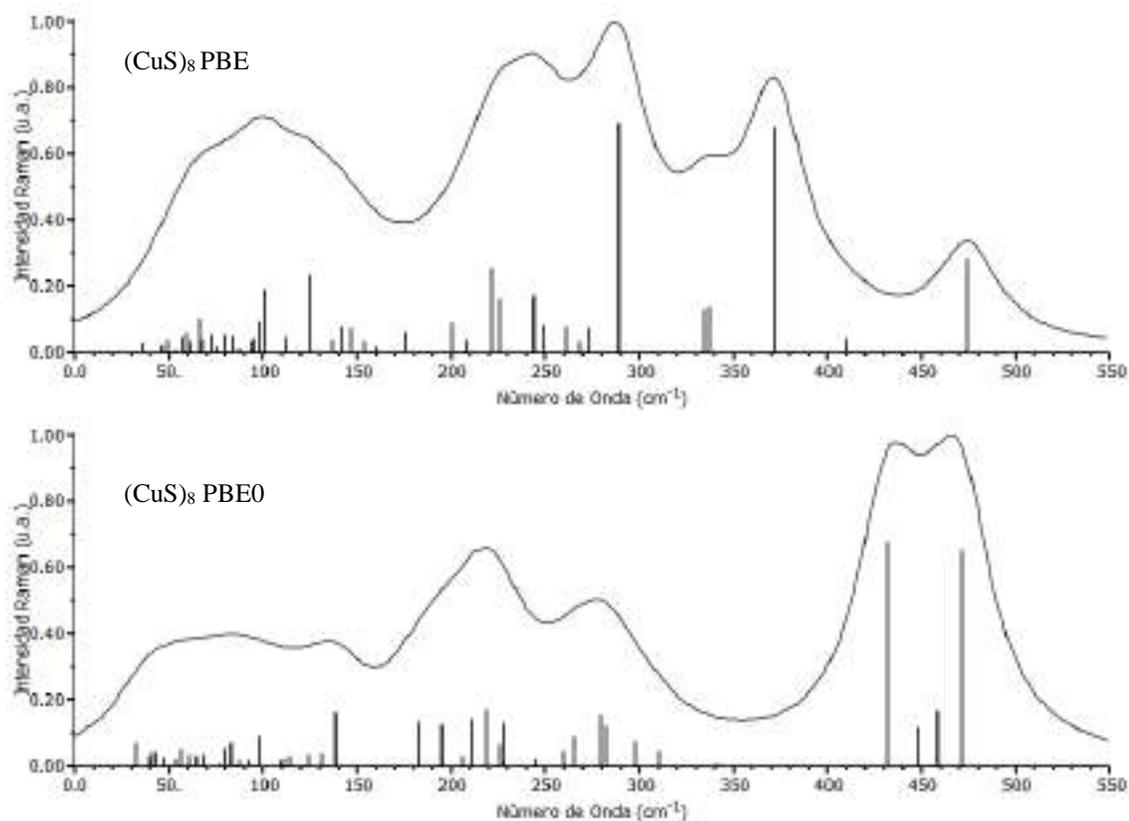


Figura 4-28. Espectros Raman de $(\text{CuS})_8$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-29 se muestran los espectros obtenidos con los funcionales PBE y PBE0 para $(\text{CuS})_9$. La vibración Raman de mayor intensidad fue obtenida a los 408.61 cm^{-1} con el funcional PBE, tratándose de un estiramiento S-S, mientras que con PBE0 se obtuvo que fue la frecuencia más intensa es a los 449.62 cm^{-1} , tratándose también de un estiramiento S-S. La vibración Cu-S apareció a los 281.77 , 264.87 y 292.32 cm^{-1} en el caso del funcional PBE, por su parte con PBE0 aparece a los 307.32 , 274.04 y 271.15 cm^{-1} .

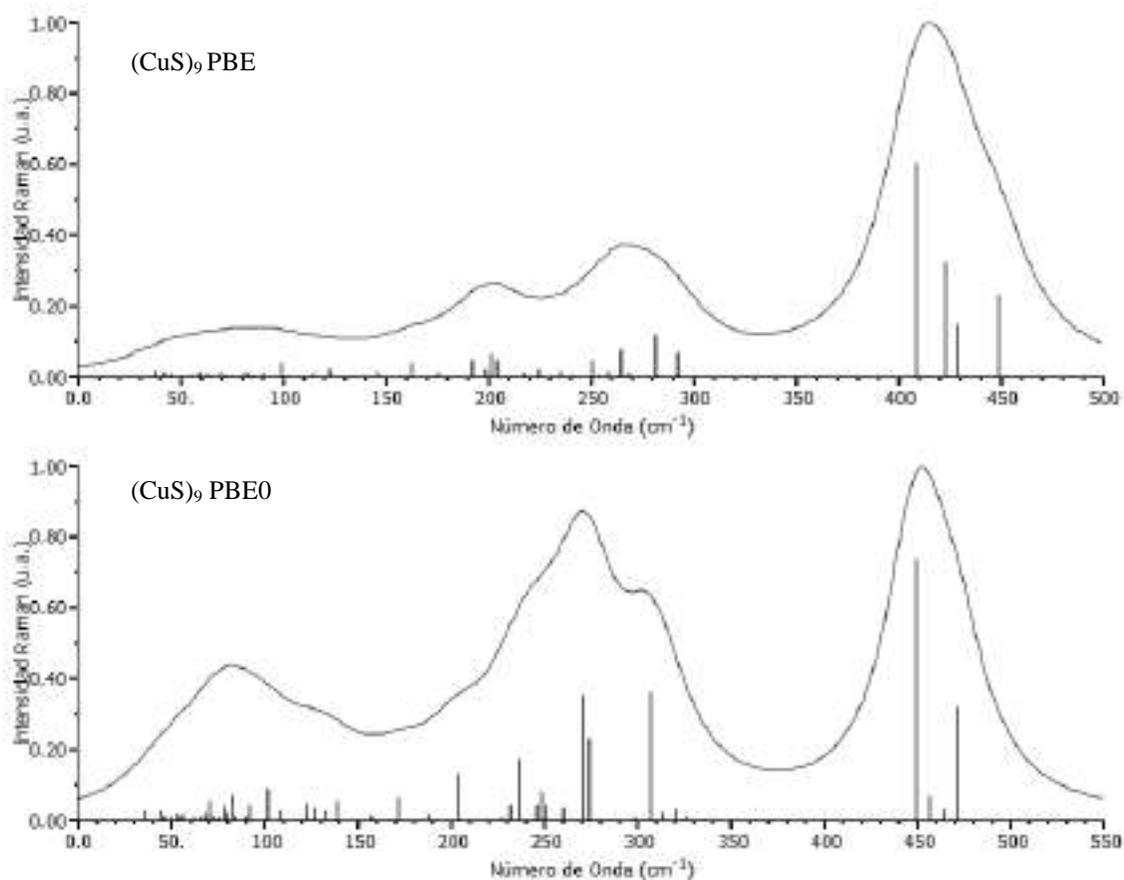


Figura 4-29. Espectros Raman de $(\text{CuS})_9$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-30 se muestran los espectros Raman calculados para $(\text{CuS})_{10}$ utilizando los funcionales PBE y PBE0. En el caso de la estructura obtenida con PBE se obtuvo la frecuencia de mayor intensidad a los 330.81 cm^{-1} , tratándose de un estiramiento Cu-S, mientras que el estiramiento S-S fue encontrado a los 313.99 cm^{-1} , siendo la segunda en intensidad. Con PBE0 la frecuencia con mayor intensidad Raman apareció a los 604.03 cm^{-1} siendo atribuida a un estiramiento S-S, mientras que el estiramiento Cu-S fue el siguiente en intensidad y se encuentra a los 261.97 cm^{-1} .

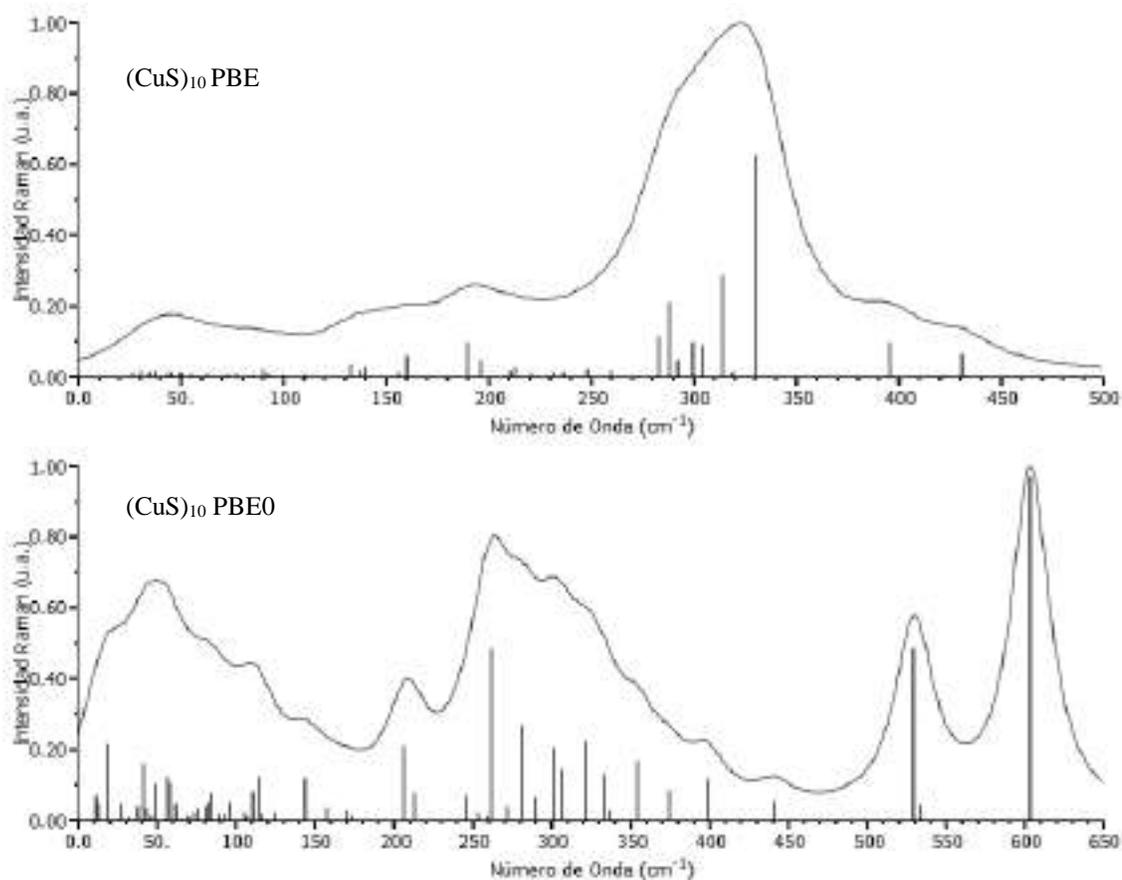


Figura 4-30. Espectros Raman de $(\text{CuS})_{10}$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En esta sección se observaron los espectros Raman obtenidos para los diferentes tamaños de cluster de $(\text{CuS})_n$, observando que en todos los casos se tienen las vibraciones que se reportan experimentalmente para este sistema, estiramientos S-S y Cu-S, aunque también se presentan aleteos y tijeos Cu-S. A su vez, los número de onda obtenidos para las vibraciones características del sulfuro de cobre (estiramiento S-S y Cu-S) son comparables con los experimentales, acercándose un poco más al valor experimental conforme se aumenta el número de átomos en el cluster, exceptuando el caso de la vibración con mayor intensidad obtenida para $(\text{CuS})_{10}$ ubicada a los 604.03 cm^{-1} la cual se sale del rango observado en los experimentos.

4.1.4. Cálculo de excitaciones electrónicas

A continuación se mostraran los espectros de absorción teóricos obtenidos utilizando TDDFT para algunos de los clusters en estudio, analizando a detalle en cada uno de ellos las longitudes de onda a las que se presentan cada una de las diferentes transiciones electrónicas en el sistema, y a su vez los orbitales moleculares involucrados en la transición con mayor fuerza de oscilador. También se pretende observar cómo cambian las posiciones de las excitaciones en el sistema en relación al aumento del tamaño del cluster. Para estos cálculos se solicitaron las primeras 100 raíces de cada sistema, utilizando los funcionales PBE y PBE0, en combinación con el conjunto base TZVP para los azufres y el pseudopotencial CRENBS para el cobre, el cual incluye efectos relativistas.

En la Figura 4-31 se muestran el espectro de absorción calculado con ambos funcionales para el monómero CuS, junto a los orbitales involucrados en la transición electrónica con mayor fuerza de oscilador a 127.28 nm para el caso de PBE y 123.1 nm con PBE0. Como se puede observar se presenta una diferencia menor a 5 nm entre ambas y los orbitales involucrados en ambas transiciones son prácticamente iguales. En ambos casos la transición se da del HOMO-2 hacia el LUMO+7, teniendo orbitales del tipo no enlazante (n) presentándose los orbitales atómicos, en el caso del azufre del tipo p y en el cobre del tipo d . En el caso de la segunda transición con mayor fuerza de oscilador obtenida ubicada a los 262.82 nm y 258.51 nm, con PBE y PBE0 respectivamente, siendo ambas del HOMO-1 al LUMO la de mayor contribución, teniendo orbitales del tipo σ y σ^* respectivamente.

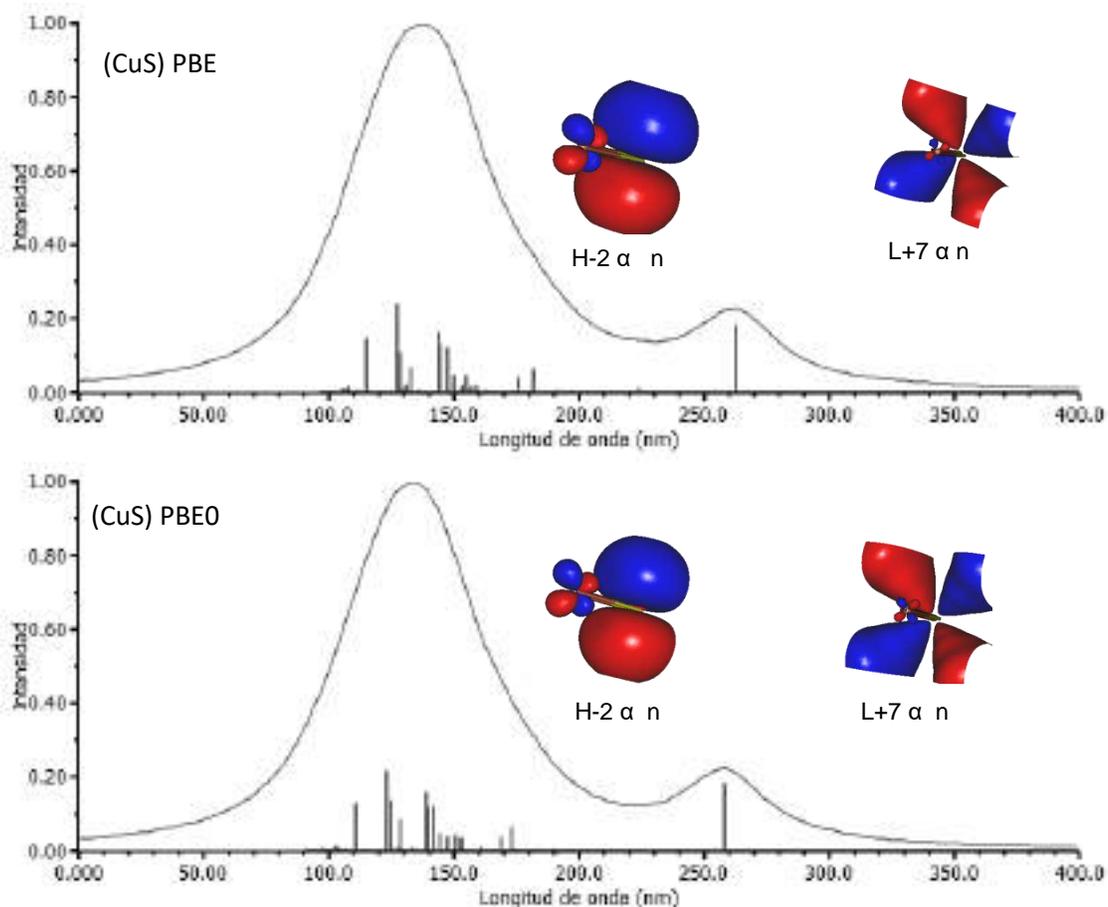


Figura 4-31. Espectros de absorción de CuS calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-32 se presentan los espectros de absorción para el caso de $(\text{CuS})_2$ calculados con ambos funcionales, junto a la representación de los orbitales involucrados en la transición con mayor fuerza de oscilador. En el caso con PBE dicha transición fue a 212.28 nm ($f=0.2266$), mientras que con PBE0 fue a los 200.37 nm ($f=0.2362$), siendo en ambos casos del HOMO-1 al LUMO+4. Los HOMO-1 son del tipo π sobre el enlace Cu-S, por otro lado en el caso de los LUMO+4 estos son orbitales del tipo σ^* sobre el enlace S-S.

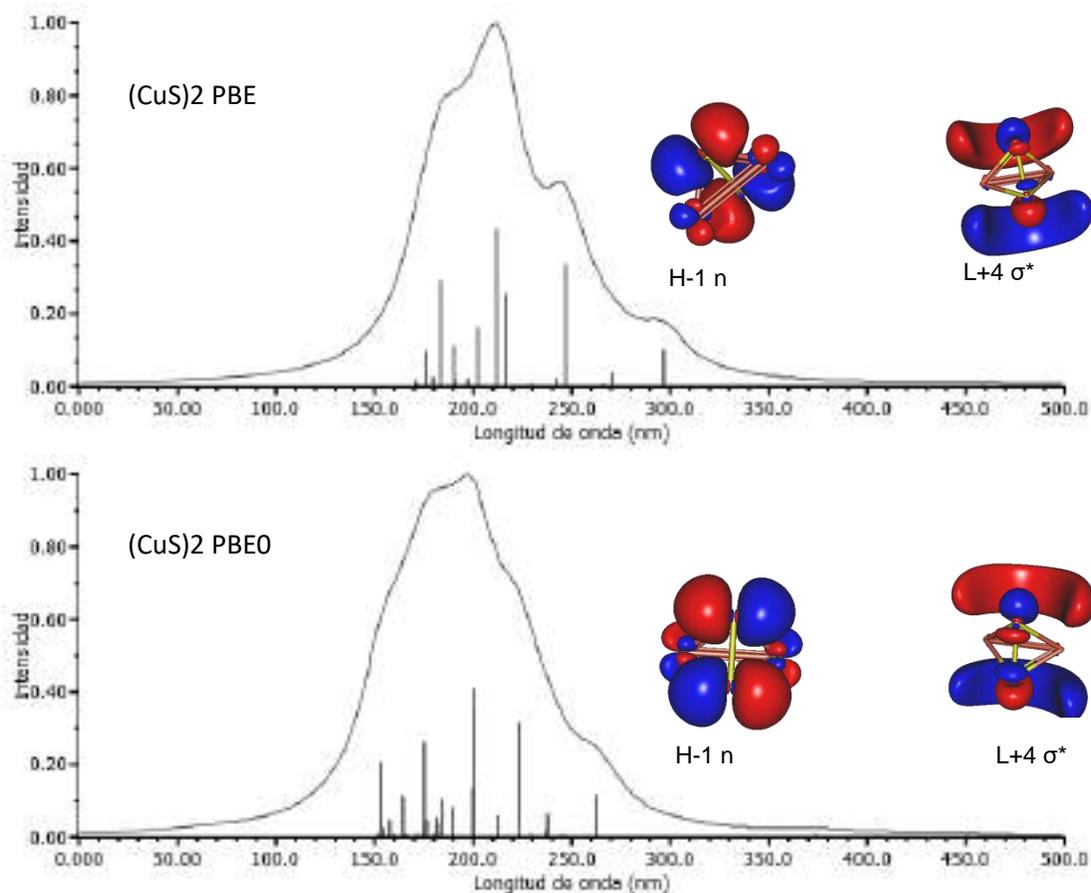


Figura 4-32. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_2$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-33 se puede observar al comparar los resultados de ambos funcionales presentan muchas diferencias, lo cual se puede deber al simple cambio en la posición de un cobre que se presentó en la estructura de mínima energía entre un funcional y otro. Analizando lo obtenido con PBE, donde la transición de mayor fuerza de oscilador es a los 194.78 nm ($f=0.3690$), atribuida a una transición del HOMO-4 al LUMO+4, siendo el HOMO-4 un orbital tipo n ya que los orbitales atómicos no presentan interacción entre ellos, mientras que por su parte el LUMO+4 es del tipo π^* sobre los enlaces Cu-S. Por otro lado con PBE0 se presentó a los 287.37 nm ($f=0.2641$), teniendo la transición del HOMO-4 hacia el LUMO la mayor contribución. En este caso el HOMO-4 es del tipo σ ubicado sobre los Cu-S, mientras que sobre los S-S se presenta del tipo π , en el caso del LUMO es del tipo σ^* sobre uno de los enlaces Cu-S.

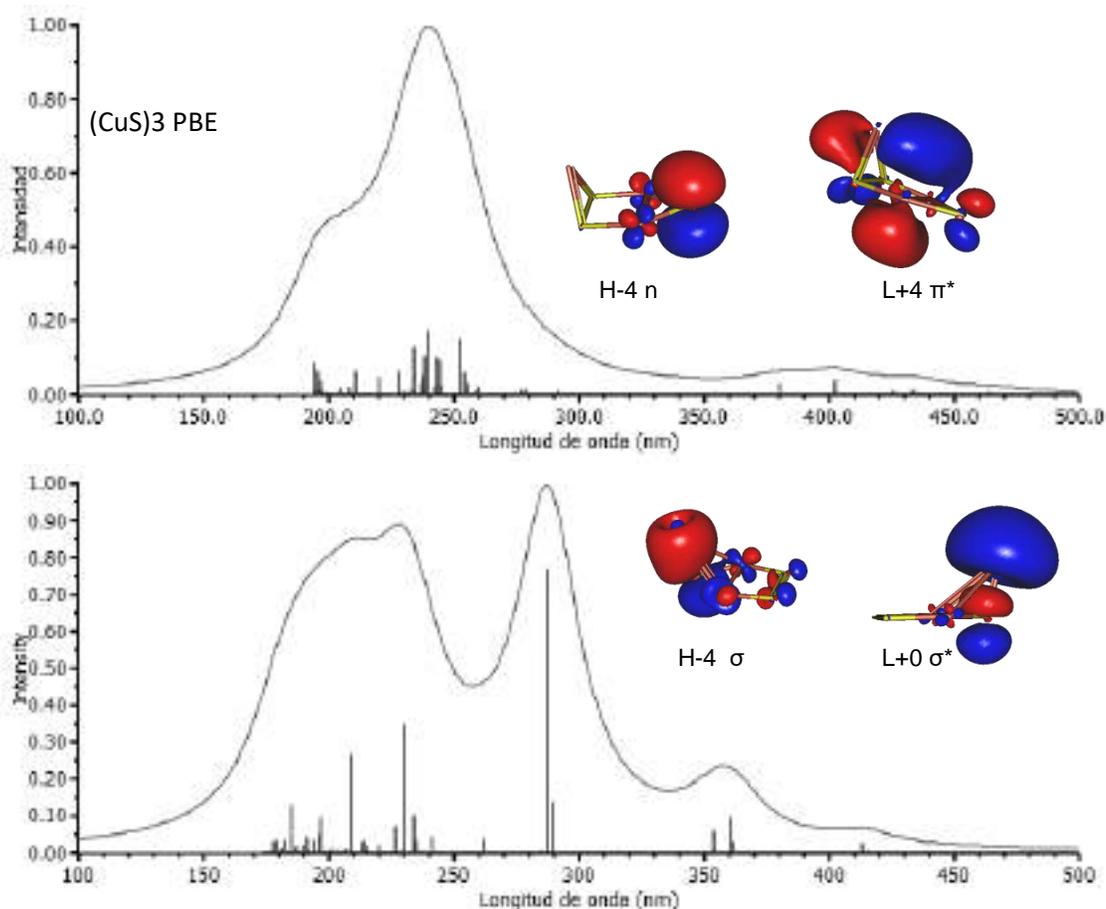


Figura 4-33. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_3$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-34 se puede observar que para el caso con PBE a los 235.58 nm se presenta la de transición con mayor fuerza de oscilador ($f=0.1181$), siendo los orbitales HOMO y LUMO+6 los involucrados en esta transición. El HOMO es un orbital tipo σ distribuido sobre todos los S-Cu, mientras que el LUMO+6 es del tipo σ^* sobre los S-Cu y también hay una pequeña contribución del tipo π^* sobre los enlaces S-S. Por otro lado con PBE0 ocurre a los 209.81 nm ($f=0.1053$), teniéndose una transición del tipo HOMO-1 a LUMO+5. El HOMO-1 es del tipo σ , mientras que el LUMO+5 es del tipo σ^* , ambos sobre el enlace Cu-S.

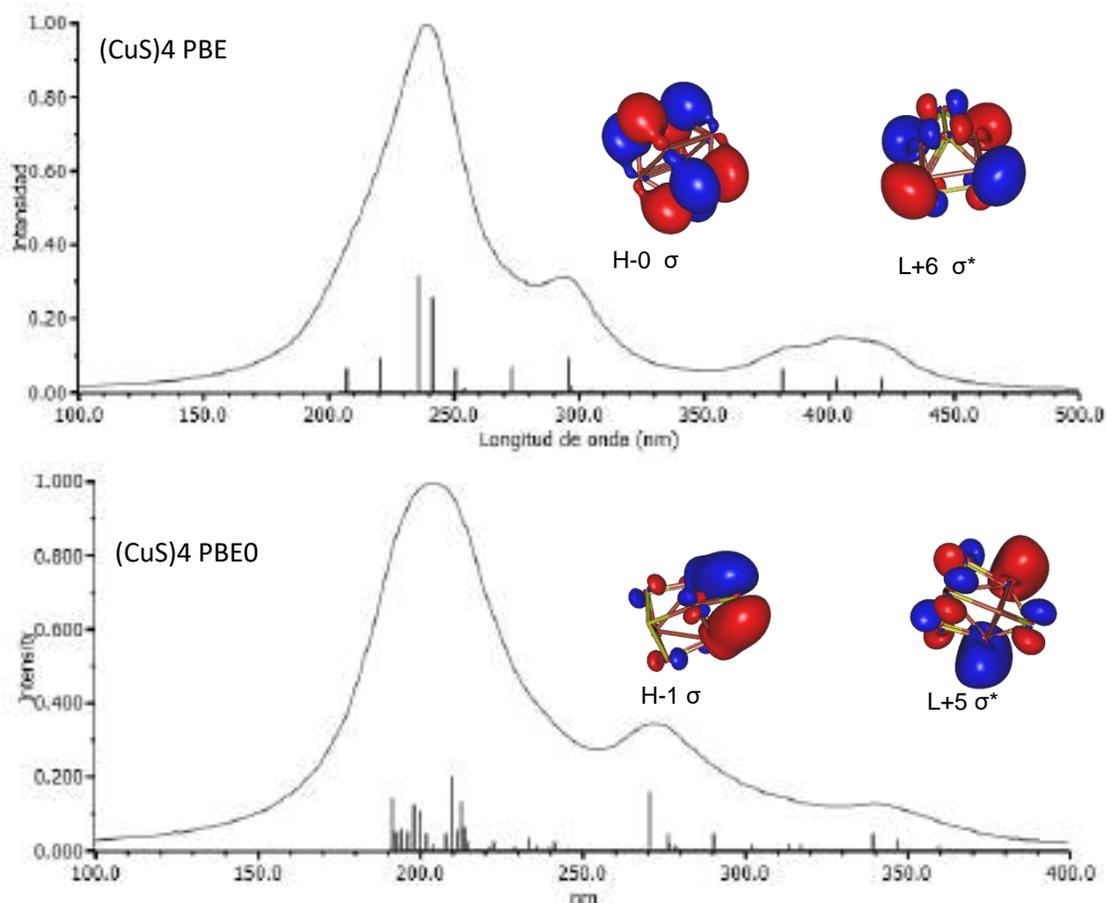


Figura 4-34. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_4$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-35 se muestran los espectros de absorción del cluster $(\text{CuS})_5$ teniendo que con PBE se tuvo a los 289.98 nm ($f=0.0603$) la transición más intensa, estando involucrados los orbitales β HOMO-4 y LUMO+3. El HOMO-4 resultó ser del tipo σ con una pequeña contribución de un orbital n en S-S-S, por su parte LUMO+3 es del tipo σ^* en los enlaces Cu-S y una pequeña contribución π^* en el S-S-S. Por otro lado, con PBE0 la transición a los 249.76 nm ($f=0.1409$) es la que tiene la mayor intensidad, resultando ser entre los orbitales β HOMO-5 y LUMO+3. En el caso del HOMO-5 este es del tipo σ , mientras que LUMO+3 es del tipo σ^* . En este caso, a pesar de ser dos transiciones a diferentes longitudes de onda, así como diferentes orbitales de los que saldría el electrón, en ambos casos se tiene la misma representación de los orbitales involucrados en la transición con mayor fuerza de oscilador.

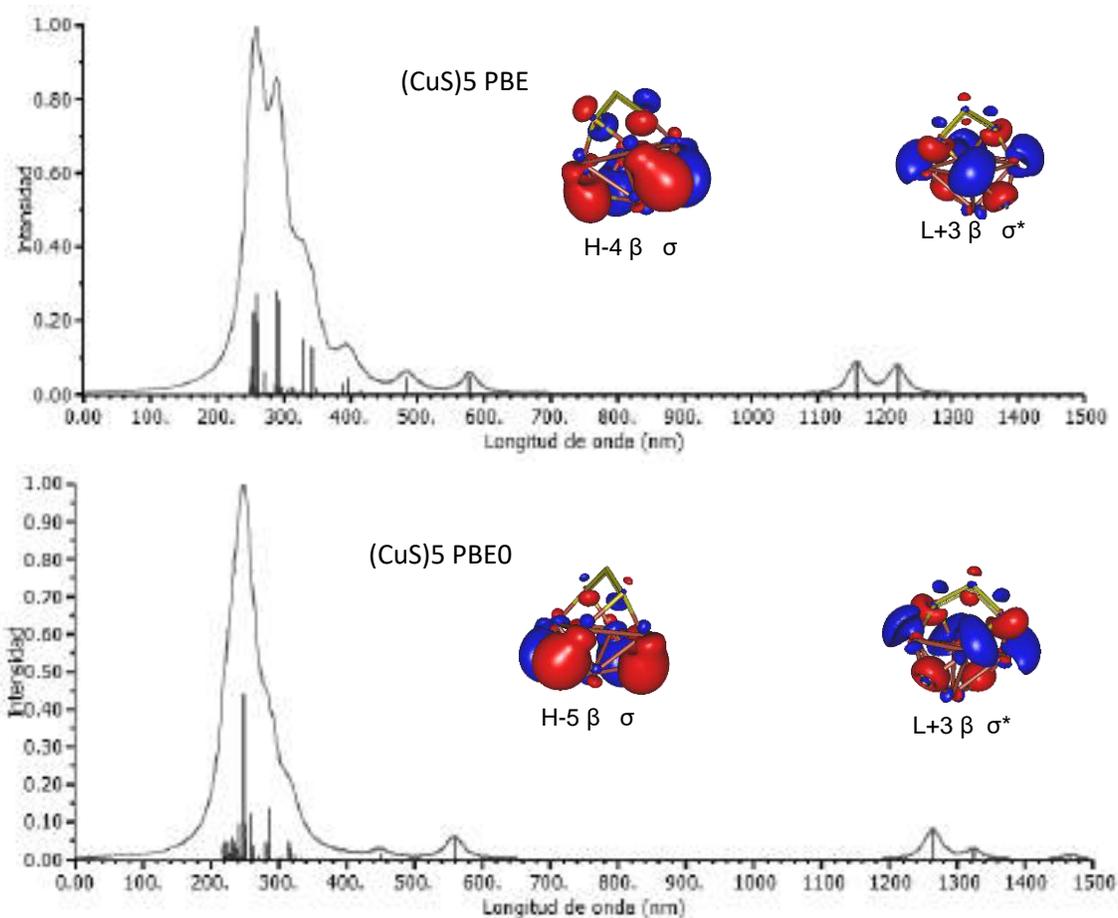


Figura 4-35. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-36 se presentan los espectros de absorción de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE y PBE0 junto a los orbitales involucrados en la transición electrónica con mayor fuerza de oscilador, siendo a los 304.75 nm ($f=0.0327$) con PBE y a los 247.75 nm ($f=0.0423$) con PBE0. En el caso de lo obtenido con PBE, los orbitales en la excitación mencionada son el HOMO-7 y LUMO. En este caso el HOMO-7 es del tipo σ , distribuido sobre los enlaces Cu-S, mientras que el LUMO es del tipo σ^* distribuido sobre los enlaces S-S. Por otro lado con PBE0 se presenta una transición del HOMO-4 al LUMO+4, siendo el primero del tipo σ distribuido sobre los enlaces Cu-S, mientras que el LUMO+4 es del tipo σ^* distribuido sobre enlaces Cu-S también, sin embargo no los mismos que contribuyen al HOMO-4.

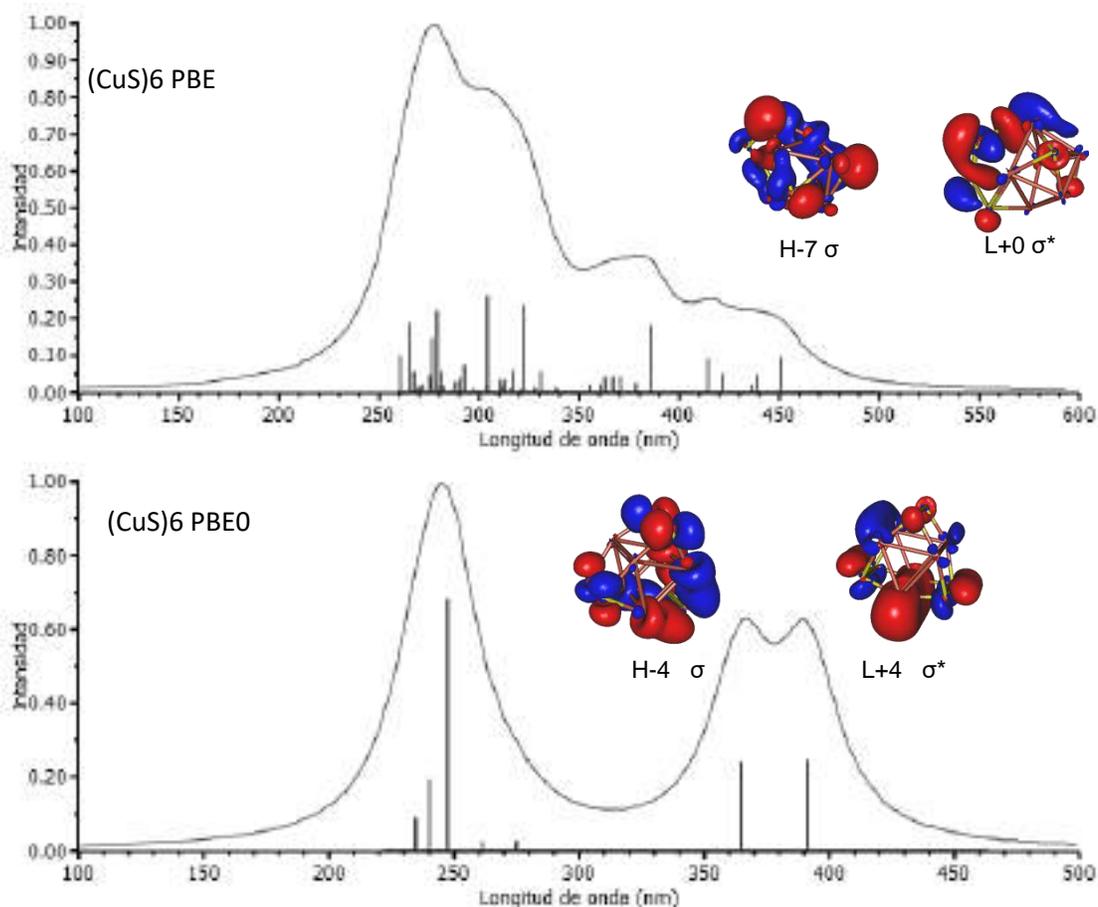


Figura 4-36. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En la Figura 4-37 se muestran los espectros de absorción calculados con PBE y PBE0 para $(\text{CuS})_7$, así como los orbitales involucrados en las transiciones con mayor fuerza de oscilador presentes. En el caso de PBE, se encontró a los 969.85 nm ($f=0.0251$) la excitación de mayor intensidad, encontrándose involucrados los orbitales β HOMO-4 y LUMO. El primero de estos es del tipo σ distribuido sobre los enlaces Cu-S, mientras que por su parte el LUMO es del tipo π^* ubicado sobre los S-S. En los resultados con PBE0 fue a los 249.44 nm ($f=0.0394$) la transición electrónica con mayor fuerza de oscilador, la cual se da entre los orbitales α HOMO-7 y LUMO. El HOMO-7 es del tipo σ y se ubica sobre los enlaces Cu-S que forma uno de los azufres, mientras que el LUMO se encuentra distribuido sobre enlaces Cu-S y S-S, siendo del tipo σ^* .

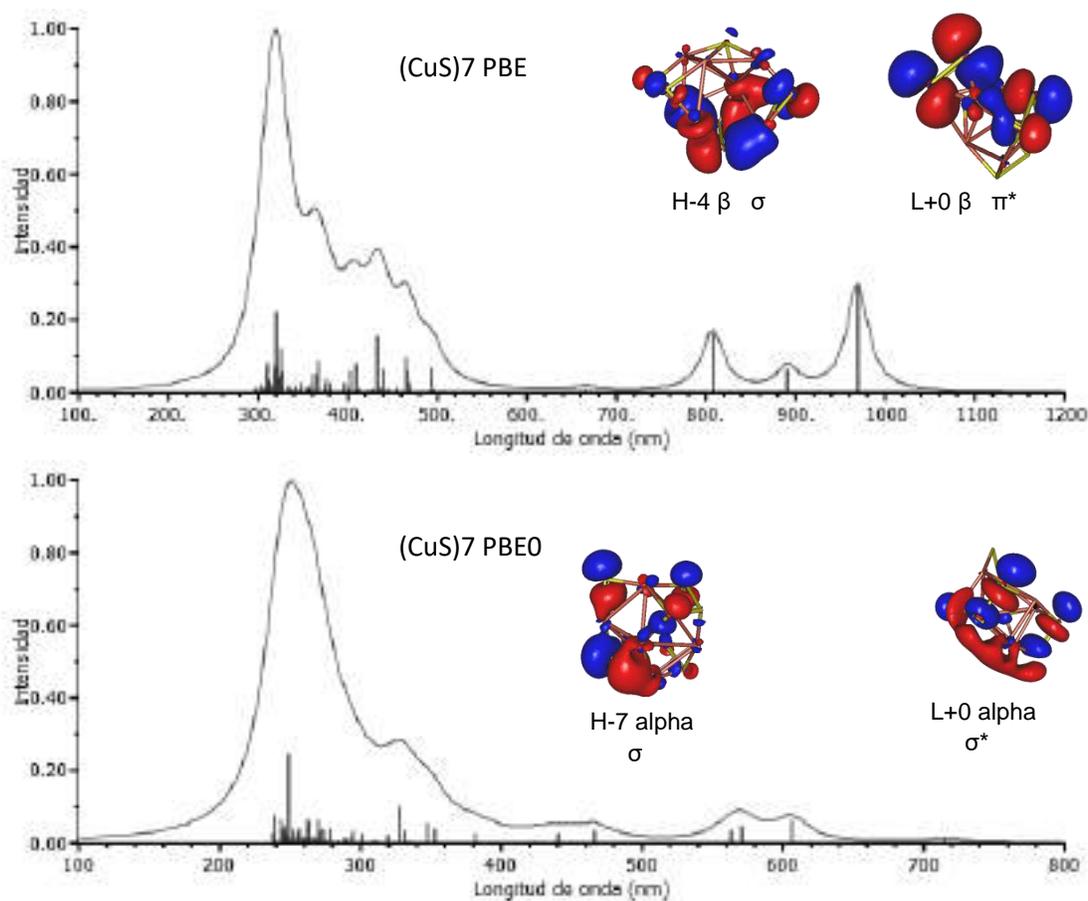


Figura 4-37. Espectros de absorción de $(\text{CuS})_7$ calculados con PBE (arriba) y PBE0 (abajo) en combinación con la base TZVP+CRENBS.

En los resultados obtenidos con PBE se obtuvieron muchas variaciones con respecto a la transición de mayor fuerza de oscilador, mientras que con PBE0 está siempre se encontró entre los 200 nm y los 300 nm exceptuando el caso del monómero en el cual se encontró a los 123.10 nm, aunque en este caso la segunda con mayor fuerza de oscilador se presentó a los 258.51 nm. Sin embargo, todas se encontraron dentro del rango del ultravioleta cercano, a excepción del caso con $(\text{CuS})_7$ calculado con el funcional PBE.

En la Tabla 4-4 se muestran las transiciones electrónicas, sus respectivos valores de longitud de onda, fuerza de oscilador y el tipo de transición. Los orbitales involucrados en las transiciones que presentaron mayor fuerza de oscilador no son únicamente del tipo HOMO-LUMO, sino que varían desde el HOMO-7 hasta el LUMO+7. Además la fuerza de

oscilador va disminuyendo conforme el tamaño del cluster va aumentando, esto debido a que entre más crece el cluster se detecta un mayor número de transiciones electrónicas. Como se observó con anterioridad, los orbitales ocupados están distribuidos en su mayoría sobre los enlaces Cu-S, mientras que los desocupados se encuentran sobre enlaces Cu-S y S-S. También se observó la presencia de diferentes tipos de orbitales dependiendo el tamaño del cluster, teniendo transiciones del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\sigma \rightarrow \pi^*$, predominando más el primer caso.

Tabla 4-4 Longitud de onda (λ), fuerza de oscilador (f) y orbitales involucrados, de las transiciones electrónicas con mayor fuerza de oscilador para cada uno de los clusters estudiados, calculadas utilizando el conjunto base TZVP+CRENBS.

PBE						PBE0							
(CuS) _n	λ	f	de		a		(CuS) _n	λ	f	de		a	
			α	β	α	β				α	β		
1	127.28	0.4399	H-2		L+7		1	123.1	0.4087	H-2		L+7	
2	212.28	0.2266	H-1		L+4		2	200.37	0.2362	H-1		L+4	
3	194.78	0.3690	H-4		L+4		3	287.37	0.2641	H-4		L+0	
4	235.89	0.1181	H-0		L+6		4	209.81	0.1053	H-1		L+5	
5	289.98	0.0603		H-4		L+3	5	249.76	0.1409		H-5		L+3
6	304.75	0.0327	H-7		L+0		6	247.75	0.0423	H-4		L+4	
7	969.85	0.0251		H-4		L+0	7	249.44	0.0394	H-7		L+0	

Los resultados obtenidos son comparables con lo reportado previamente por grupos experimentales²⁹⁻³⁰, donde distintas nanopartículas de CuS presentaron absorción en el rango de 300-800 nm. En estos experimentos, debido a la precisión de los equipos utilizados en, no se determinó la absorción para valores debajo de 300 nm, sin embargo se puede observar un aumento en la intensidad en esta región, siendo consistente con lo presentado en este trabajo. A su vez, se presentan algunas diferencias en algunos casos, las cuales pueden ser atribuidas a situaciones como lo son distinta estructura y tamaño de partícula, haciendo énfasis en esta última ya que en los casos experimentales se tienen nanopartículas entre 10 nm y 24 nm, mientras que las estudiadas con TDDFT son menores a 1 nm.

4.2. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = \text{Au, Ag, Cu}$) en fase gas

4.2.1. Estructuras de mínima energía

Partiendo de una arreglo donde los 6 átomos del cluster a estudiar formaran un triángulo equilátero, se realizaron las optimizaciones a un nivel DFT a un nivel PBE/def2-TZVP. En la Figura 4-38 se muestran las geometrías de los clusters monometálicos de Au, Ag y Cu, observándose a simple vista que la forma se mantuvo (triángulo equilátero) teniendo pequeñas variaciones en las distancias interatómicas respecto a la estructura inicial.

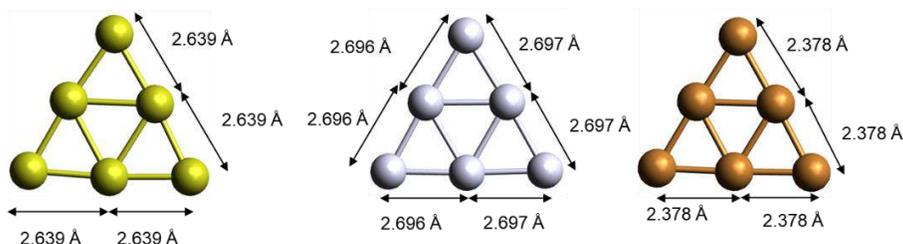


Figura 4-38.- Estructuras de mínima energía de los clusters de a) Au₆, b) Ag₆ y c) Cu₆ en fase gas.

Para el caso de los clusters bimetalicos, se propusieron dos clusters para cada caso, cambiando los átomos de los vértices entre un caso y el otro. En la Figura 4-39 se presentan los clusters en fase gas bimetalicos optimizados utilizando el funcional PBE y el conjunto base def2-TZVP, en ellos se puede observar que el triángulo equilátero no se ve distorsionado, manteniéndose también al tener dos átomos diferentes en este tipo de clusters, solo se pueden observar mínimas distorsiones en el triángulo para algunos casos. Sin embargo, pese a ser el mismo compuesto, existe una diferencia en energía entre ambos clusters, siendo esta mayor a 0.60 eV y coincidiendo en los tres casos que el de menor energía es aquel que tiene el átomo de mayor número atómico en los vértices.

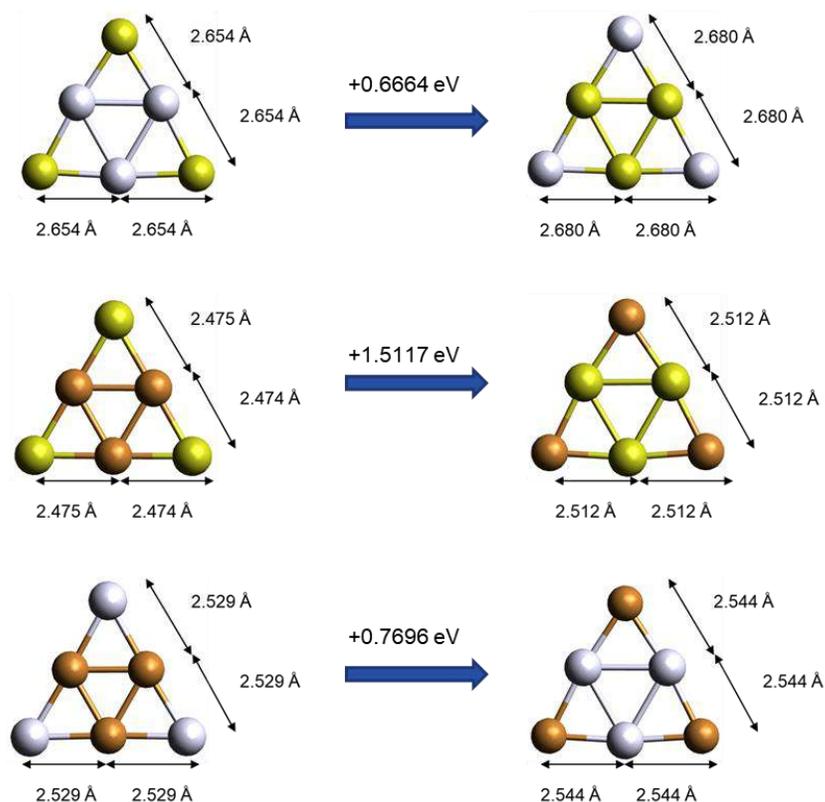


Figura 4-39.- Estructuras de mínima energía de los clusters bimetalicos en fase gas de las combinaciones entre Au (amarillo), Ag (plateado) y Cu (naranja). Sobre la flecha se indica la diferencia de energía entre los homotopos.

4.2.2. Excitaciones electrónicas

Posterior a las optimizaciones empleando DFT se realizaron los cálculos de excitaciones electrónicas para cada uno de los cluster monometálicos utilizando TDDFT, mientras que para los bimetalicos solamente se consideró el homótopo de menor energía. Para este estudio, se hizo un enfoque en energías menores a 3.50 eV, debido a la intención de que estos materiales sean activados con la luz solar y este emita principalmente dentro del ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (1.30-3.50 eV). En la Figura 4-40 se muestra el espectro de absorción de Au₆, observando que solamente se tiene un pico a 3.13 eV siendo este el único dentro del rango de interés y el cual tiene una fuerza de oscilador baja ($f=0.30$) en comparación con el pico de mayo intensidad que es a muy altas energías (5.80 eV) que presenta una fuerza de oscilador cercana a 1.20.

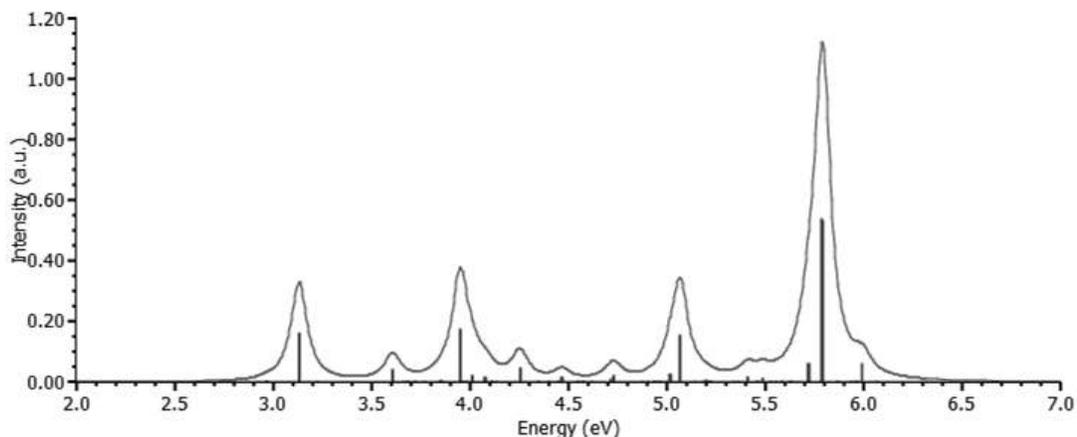


Figura 4-40.- Espectro de absorción de Au₆ en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

En la Figura 4-41 tenemos el espectro para el caso de Ag₆ donde en comparación con Au₆, se presentan 2 picos en el rango de nuestro interés (< 3.5 eV) y pese a que uno tiene una fuerza de oscilador muy baja ($f=0.10$ en 2.69 eV) el otro es el que tiene la mayor en todo el rango calculado, estando ubicado a 3.40 eV y con una $f=1.90$, valor incluso mayor a lo calculado en Au₆. Por lo anterior, podemos decir que Ag₆ tendrá un mejor comportamiento como fotocatalizador debido a que el pico con mayor intensidad se encuentra en el ultravioleta cercano, rango en el cual existe buena emisión solar

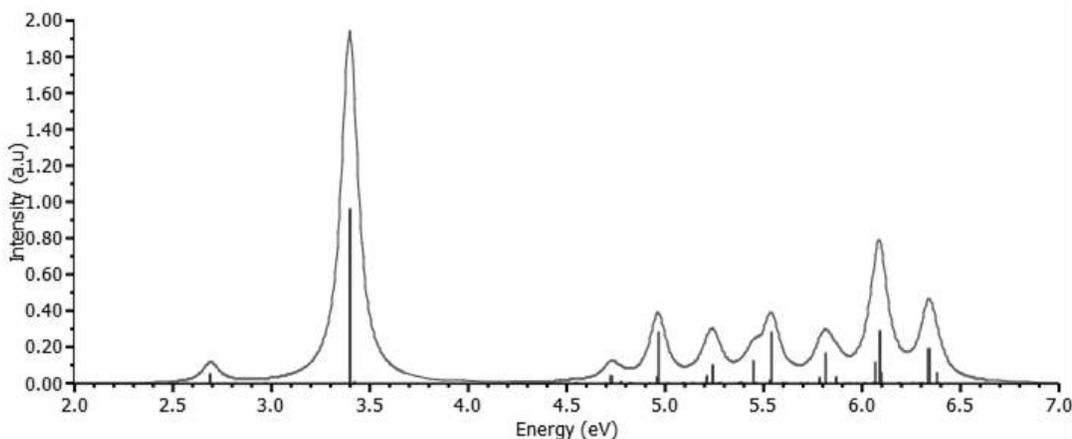


Figura 4-41.- Espectro de absorción de Ag₆ en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

En la siguiente figura se tiene el espectro teórico calculado para el cluster Cu_6 (Figura 4-42), en el podemos observar que la fuerza de oscilador de las distintas excitaciones obtenidas es menor en comparativa con los casos anteriores. En este caso existen dos picos de fuerza de oscilador similar ($f=0.60$), siendo esta la máxima en el rango calculado, uno a altas energías (4.37 eV) mientras que otro esta 3.21 eV cayendo dentro del rango de interés. A su vez, se presenta otra transición electrónica a los 2.69 eV de menor intensidad, pero aun así es representativa en el espectro ($f=0.10$). Para este cluster se obtuvieron transiciones a menores energías, sin embargo, la fuerza de oscilador disminuyo a la mitad en comparación con Au_6 para el caso de los picos de mayor intensidad.

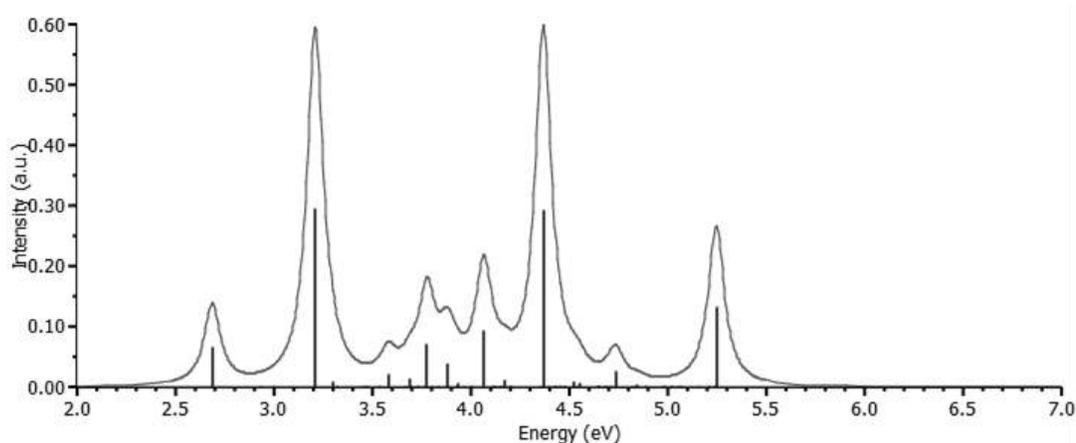


Figura 4-42.- Espectro de absorción de Cu_6 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

Por lo anterior, se propusieron clusters bimetalicos con combinaciones de estos metales (Au, Ag, Cu) equimolares, con la intención de lograr una mayor fuerza de oscilador y/o una disminución en la energía de las transiciones. A continuación se muestran solo los espectros de absorción obtenidos para el homótopo de menor energía de cada combinación de metales (AuAg, AuCu, AgCu)

En la Figura 4-43 tenemos el espectro de absorción para el primer caso de los clusters bimetalicos, Au_3 , Ag_3 . Al analizar el espectro podemos ver que se presenta solo un pico en la región de interés, ubicado a 3.34 eV y con una fuerza de oscilador de 0.30, dicho pico está conformado por dos excitaciones con $f=0.15$ confirmando la presencia de degeneración. Por

otro lado, la excitación de mayor fuerza de oscilador se presenta a 5.70 eV con $f=1.10$, quedando en una posición similar a el cluster Au_6 , por lo tanto este espectro tiene gran similitud con el monometálico de oro. En el caso del homótopo de mayor energía (Ag_3Au_3) la transición electrónica de mayor fuerza de oscilador se encontró a los 3.15 eV con $f=1.20$, presentando degeneración y teniendo un comportamiento similar al obtenido en Ag_6 .

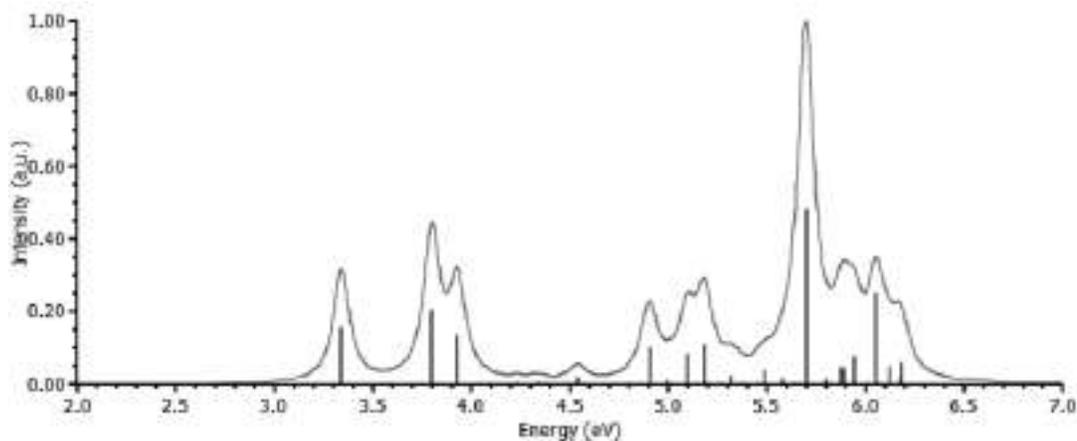


Figura 4-43.- Espectro de absorción de Au_3Ag_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

Ahora, en la Figura 4-44 se muestra el espectro teórico de Au_3Cu_3 , en el podemos observar que a 2.98 eV se presenta un pico con una $f=0.12$ y alrededor de 3.5 eV existen 3 excitaciones con $f<0.07$ que forman un pico centrado en este valor de energía. Todos los picos mencionados presentaron degeneración, interviniendo en cada uno de ellos 2 transiciones electrónicas. Para este caso el pico de mayor intensidad se encuentra a los 4.89 eV con una $f=0.55$. En el caso del homótopo de mayor energía (material suplementario) la excitación más intensa aparece a los 5.09 eV con una $f=0.85$, mientras que a los 3.02 eV se tiene otra con una $f=0.55$. Tomando en cuenta esto, podríamos intuir que será mejor tener el caso del cluster Cu_3Au_3 , pero este presenta una menor estabilidad que Au_3Cu_3 siendo mayor energéticamente 1.51 eV. A su vez, al comparar con los casos monometálicos, podemos ver que los picos de Au_6 han sido desplazados a menores energías pero con una intensidad similar a Cu_6 .

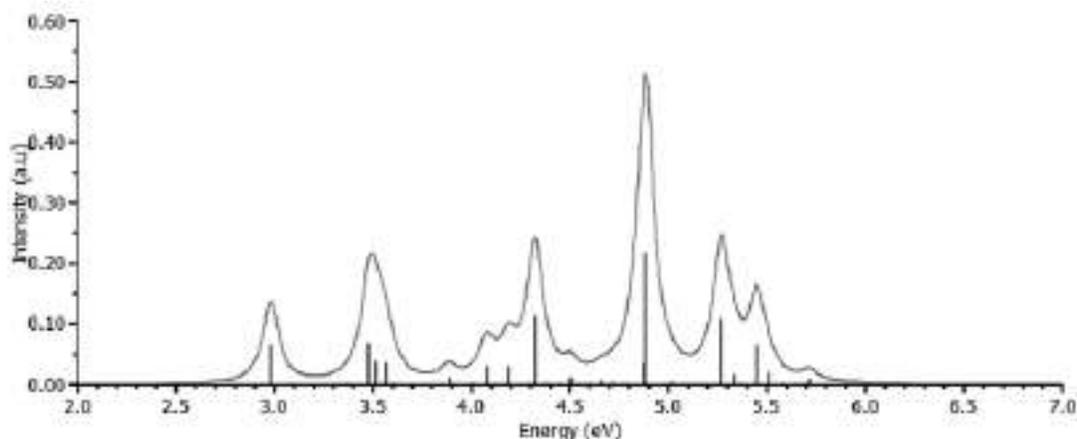


Figura 4-44.- Espectro de absorción de Au_3Cu_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

En la Figura se presenta el espectro calculado para Ag_3Cu_3 , donde en este caso se tiene una excitación electrónica con alta intensidad a 3.35 eV ($f=1.10$) y una de menor intensidad a 3.29 eV ($f=0.20$), ambas degeneradas. Por ello, podemos observar un comportamiento muy similar a lo obtenido en Ag_6 , combinado con un corrimiento a menores energías (≤ 0.10 eV) para las excitaciones mencionadas. Para el caso del homótopo de mayor energía Cu_3Ag_3 (material suplementario), la transición más intensa ocurre a 3.29 eV con una $f=1.20$, quedando ligeramente a menor energía y con una mayor fuerza de oscilador que en el caso de Ag_3Cu_3 .

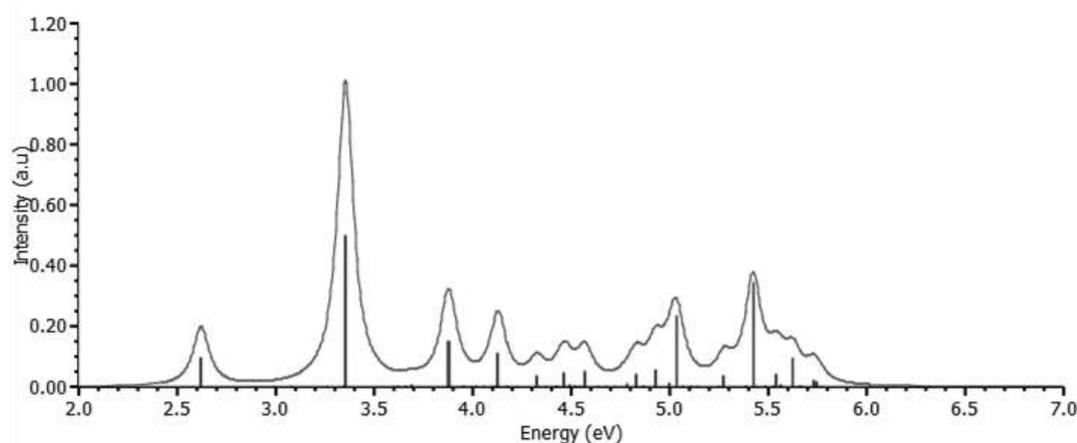


Figura 4-45.- Espectro de absorción de Ag_3Cu_3 en fase gas calculado utilizando el funcional PBE0 y el conjunto base def2-TZVP.

En la Tabla 4-5 se muestran los valores calculados para las excitaciones electrónicas con valores por debajo de 3.50 eV con su respectiva fuerza de oscilador y los orbitales involucrados en la excitación con el respectivo porcentaje de contribución a ella para los casos con la mayor contribución. Se puede observar que para los casos bimetálicos, la fuerza de oscilador es menor respecto a los monometálicos. A su vez, podemos ver que la mayoría de las transiciones son degeneradas, presentando diferencias de energía menores a 0.01 eV y valores muy similares de fuerza de oscilador. Los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas son diferentes, teniendo que para todos los casos los orbitales involucrados son; como donador el HOMO-1 u HOMO, y como aceptor se tienen LUMO, LUMO+1 y LUMO+2. En la mayoría de los clusters un número significativo de transiciones están involucradas produciendo porcentajes de contribución bajos, excepto para los casos Au_3Ag_3 y Au_3Cu_3 . También es notorio que son pocos los casos con transiciones por debajo de 3 eV y aquellas que se presentan tienen muy bajas intensidades ($f < 0.10$).

Tabla 4-5.- Excitaciones electrónicas menores a 3.5 eV para cada cluster estudiado.

Cluster	Energía (eV)	f	De	Hacia	% de contribución
Au	2.9668	0.0020	HOMO	LUMO	41.28%
			HOMO	LUMO+1	39.06%
	3.1342	0.1639	HOMO-1	LUMO	23.07%
			HOMO-1	LUMO+2	24.82%
			HOMO	LUMO+1	23.36%
	3.1343	0.1641	HOMO-1	LUMO+1	24.16%
HOMO			LUMO	22.45%	
HOMO			LUMO+2	24.37%	
Ag	2.6943	0.0560	HOMO	LUMO	74.13%
	2.6956	0.0557	HOMO-1	LUMO	74.14%
	3.4008	0.9603	HOMO-1	LUMO+2	31.61%
			HOMO	LUMO+1	31.18%
	3.4013	0.9698	HOMO-1	LUMO+1	31.78%
HOMO			LUMO+1	31.84%	
Cu	2.6902	0.0664	HOMO	LUMO	78.92%
	2.6903	0.0664	HOMO-1	LUMO	78.92%
	3.2125	0.2938	HOMO-1	LUMO+1	22.83%
			HOMO	LUMO+2	22.82%
	3.2126	0.2938	HOMO-1	LUMO+2	22.83%
HOMO			LUMO+1	22.81%	
AuAg	3.3441	0.1538	HOMO	LUMO	88.66%
	3.3451	0.1540	HOMO-1	LUMO	88.65%
AuCu	2.9843	0.0670	HOMO	LUMO	82.74%
	2.9847	0.0669	HOMO-1	LUMO	82.73%
AgCu	2.6242	0.0977	HOMO-1	LUMO	58.89%
			HOMO	LUMO	23.89%
	2.6243	0.0977	HOMO	LUMO	58.87%
			HOMO-1	LUMO	23.89%
	3.3568	0.5007	HOMO-1	LUMO+1	18.10%
			HOMO-1	LUMO+2	15.31%
			HOMO	LUMO	10.25%
			HOMO	LUMO+1	15.25%
			HOMO	LUMO+2	18.14%
	3.3569	0.5012	HOMO-1	LUMO	10.24%
			HOMO-1	LUMO+1	15.25%
			HOMO-1	LUMO+2	18.20%
HOMO			LUMO+1	18.13%	
HOMO			LUMO+2	15.27%	

En la Figura 4-46 se muestran representaciones de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas, así como las respectivas energías de ellos en el vacío de los clusters monometálicos. En los tres casos el HOMO-1 y HOMO presentaron quasi-degeneración. Asimismo, entre LUMO+1 y LUMO+2 es observada la quasi-degeneración, siendo estos de tipo antienlazante, mientras que el LUMO presenta una alta simetría con la densidad electrónica localizada en las esquinas y en el centro del triángulo.

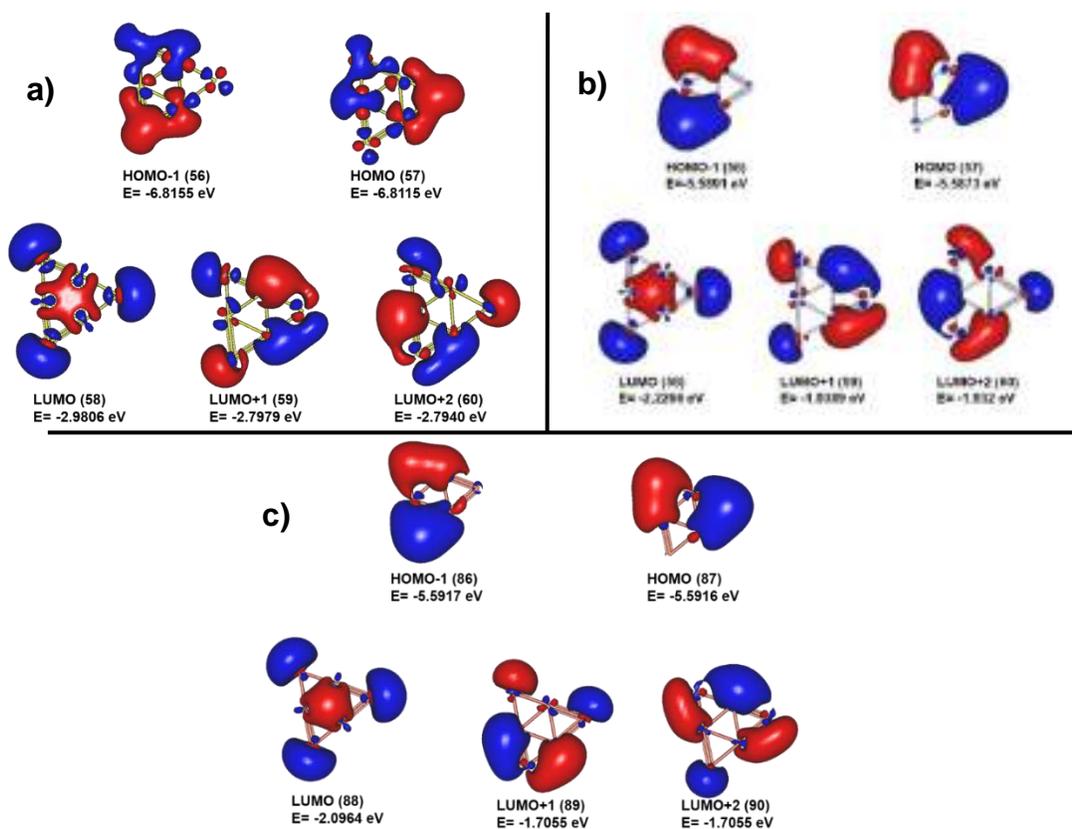


Figura 4-46.- Distribución de la densidad de carga presente en los orbitales moleculares involucrados en las excitaciones electrónicas de los clusters a) Au₆ b) Ag₆ c) Cu₆.

Ahora en la Figura 4-47 tenemos las representaciones de los orbitales moleculares para los casos de los clusters bimetalicos. En este caso, se observa un comportamiento combinado, donde Au₃Ag₃ y Ag₃Cu₃ son similares a Ag₆ y Cu₆, mientras que Au₃Cu₃ es similar a Au₆. Por su parte, la degeneración sigue presente al igual que en los clusters monometálicos, con los orbitales HOMO-1 y HOMO, al igual que LUMO+1 y LUMO+2, similares en energía y con distribución de la densidad similar.

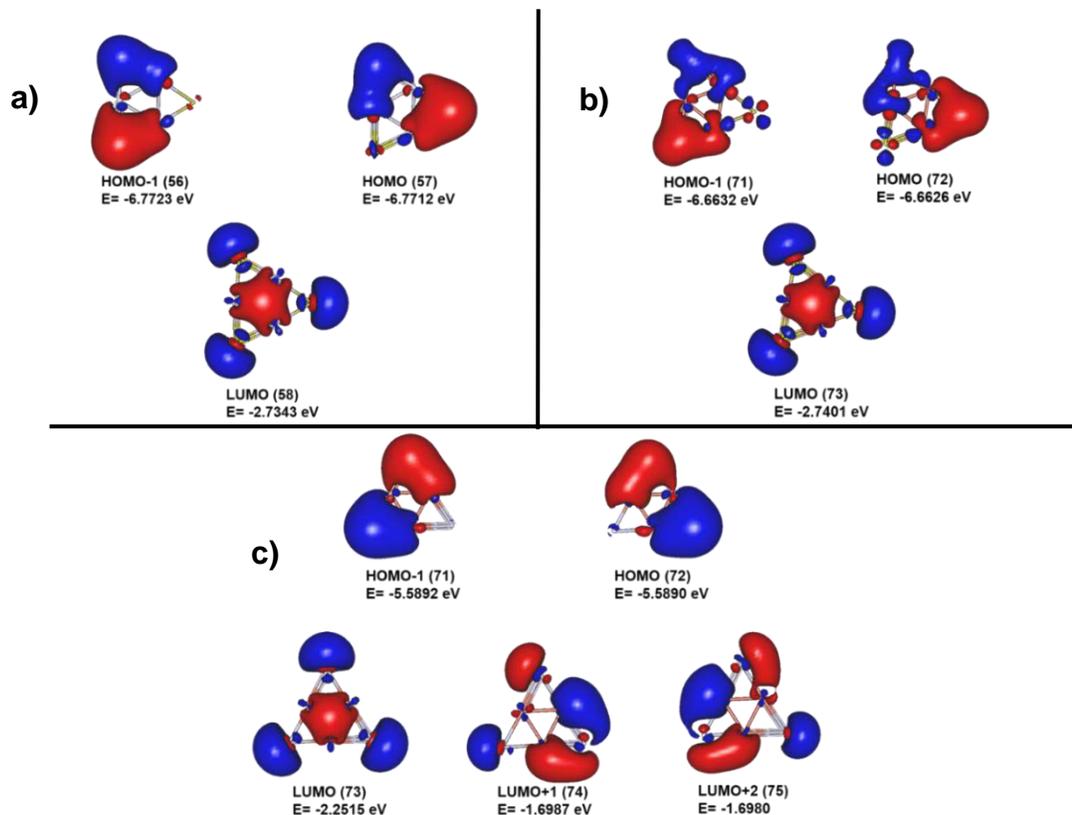


Figura 4-47.- Distribución de la densidad de carga presente en los orbitales moleculares involucrados en las excitaciones electrónicas de los clusters a) Au_3Ag_3 b) Au_3Cu_3 c) Ag_3Cu_3 .

4.3. Clusters M_6 y M_3N_3 ($\text{M} \neq \text{N} = \text{Au, Ag, Cu}$) soportados en MgO

Posterior al análisis de los cálculos de los clusters libres en fase gas, y con la finalidad de observar tanto sus cambios estructurales como las modificaciones en sus propiedades ópticas, se realizaron los mismos cálculos (DFT y TDDFT) de los clusters depositados sobre una superficie de MgO . En la sección 3.2.3 se describe cómo fue modelado el soporte.

4.3.1. Estructuras de mínima energía

Las reoptimizaciones de los clusters soportados fueron realizadas colocando el cluster optimizado en fase gas de manera perpendicular y sobre los tres átomos de oxígeno de la superficie, manteniendo los átomos de la superficie congelados para que solo exista

relajación de los átomos del cluster. Los clusters permanecieron anclados sobre los átomos de oxígeno en todos los casos. En la Figura 4-48 se observan las estructuras de mínima energía obtenidas en el caso de los clusters monometálicos sobre el soporte. Al comparar la estructura del cluster respecto a su similar en fase gas no se observan cambios drásticos, excepto por una pequeña elongación de la base del cluster. Por esto, la geometría del cluster se ve modificada pasando de ser un triángulo equilátero a un isósceles, con variaciones de las distancias de 0.096 Å en Au₆, 0.042 Å para Ag₆ y 0.160 Å en el caso de Cu₆. En cuanto a la distancia cluster-soporte, esta es similar entre Au₆ y Ag₆, pero en Cu₆ esta es un poco menor debido a que tiene un menor radio atómico. También fueron calculadas las energías de adhesión entre el cluster y el soporte (material suplementario) siguiendo el siguiente orden Au₆ (~3.80 eV) > Cu₆ (~2.80 eV) > Ag₆ (2.67 eV). Este comportamiento puede ser debido a las electronegatividades, ya que para Au se tiene el mayor valor en relación a los otros, con ello se tiene una mayor interacción entre el par libre de electrones en los oxígenos y el cluster. Por su parte, entre Cu y Ag no existe gran diferencia al tener electronegatividades similares, por lo cual la diferencia se podría deber a la distancia existente entre el cluster y la superficie.

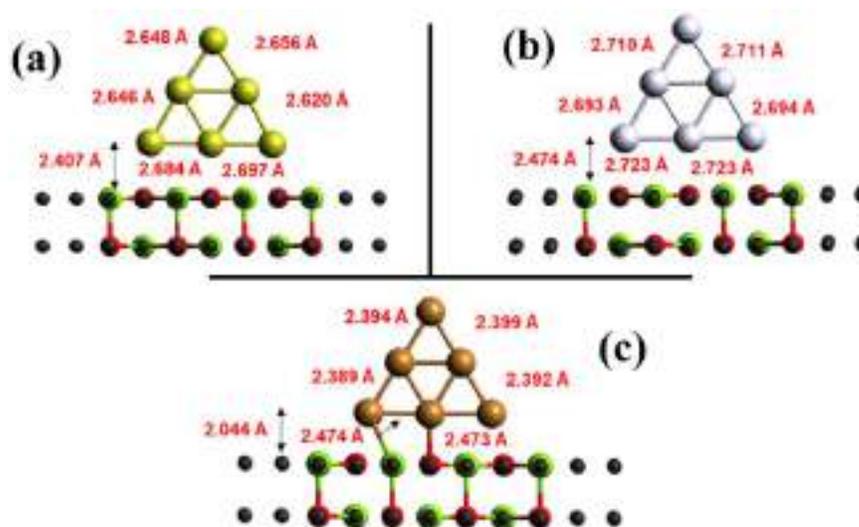


Figura 4-48.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au₆ b) Ag₆ c) Cu₆ soportados sobre MgO con sus respectivas distancias interatómicas.

Para los tres casos de los clusters bimetálicos se optimizaron tanto el homótopo de menor energía como el de mayor, obteniendo que en todos los casos el cluster más estable

seguía siendo el que presentó la menor energía en fase gas. Las estructuras de los homótopos de mayor energía soportados en MgO se encuentran en el material suplementario. En la Figura 4-49 tenemos las estructuras de mínima energía de los cluster bimetalícos soportados en MgO. Se puede observar que en comparativa con el cluster libre, se presenta una pequeña distorsión de los lados como efecto de la interacción con el soporte, la cual no se obtuvo en el caso de los monometalícos. La distancia cluster-soporte obtenida en Au₃Ag₃ es similar a lo observado en Au₆ y Ag₆, mientras que para Au₃Cu₃ y Ag₃Cu₃ se tiene un valor intermedio de lo obtenido en los clusters monometalícos. Por su parte, las energías de adhesión entre el cluster y el soporte obtenidas tienen valores de entre 2.63 eV y 2.88 eV (material suplementario). En este caso, a diferencia de los monometalícos, las energías de adhesión caen dentro del mismo rango, atribuido a la presencia de 2 especies atómicas en el cluster, con lo cual las propiedades electrónicas también se ven modificadas causando un comportamiento similar para los tres casos.

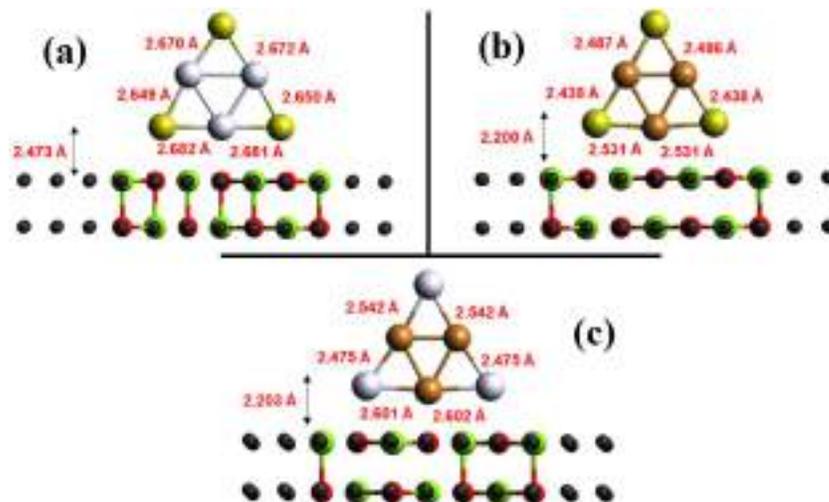


Figura 4-49.- Estructuras de mínima energía de los clusters bimetalícos a) Au₃Ag₃ b) Au₃Cu₃ c) Ag₃Cu₃ soportados sobre MgO con sus respectivas distancias interatómicas.

4.3.2. Excitaciones electrónicas

Al igual que en el caso de los clusters libres, posterior a la obtención de las estructuras de mínima energía se determinaron las excitaciones electrónicas presentes en el sistema. En la Figura 4-50 podemos observar el espectro obtenido para Au₆/MgO, el cual al hacer la

comparativa con el espectro de Au₆ en fase gas (Figura 4-40), se puede apreciar que las fuerzas de oscilador han disminuido de 1.20 en fase gas a 0.55 en el caso soportado, esto para el caso de la excitación de mayor fuerza de oscilador. Sin embargo, para las excitaciones por debajo de 3.5 eV esta disminución en la intensidad no es tan marcada. Asimismo se observan la combinación de dos efectos; por un lado, se tiene un corrimiento hacia menores energía, y a su vez, se presenta un mayor número de picos a bajas energías (<3.5 eV) pasando de un solo pico en el cluster libre a 5 picos en el caso sobre el soporte. Esto último, se atribuye a que la degeneración existente en Au₆ desaparece al estar dicho cluster soportado en MgO.

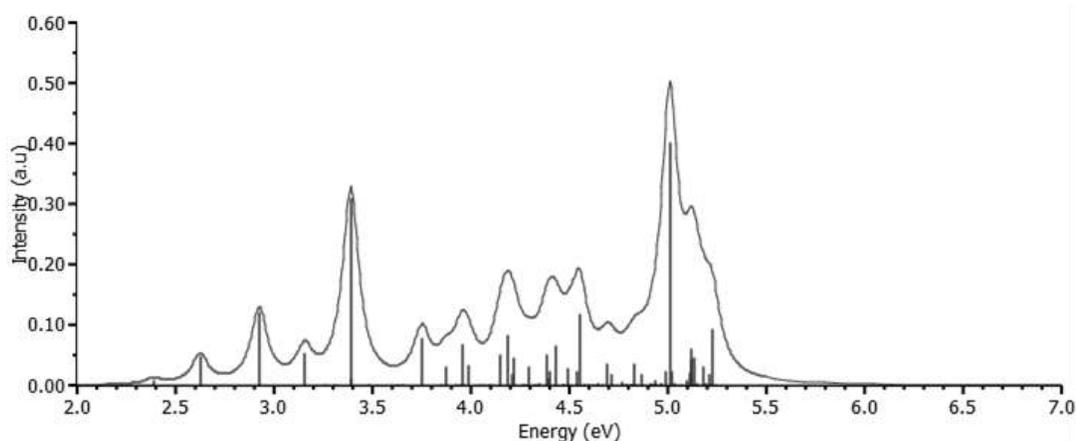


Figura 4-50.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au₆ soportado en MgO.

Para el caso del cluster Ag₆ soportado sobre MgO, se obtuvo el espectro que se muestra en la Figura 4-51. Al compararlo con el caso del clusters solo, este presenta el pico de mayor intensidad ($f=1.20$) a 3.42 eV, lo cual coincide con el caso de fase gas, aunque con una pequeña disminución en la fuerza de oscilador. A su vez, se pueden observar un mayor número de transiciones electrónicas, en combinación con un desplazamiento hacia menores energías y una ligera baja en las fuerzas de oscilador de las excitaciones en algunos casos. A pesar de la disminución en las fuerzas de oscilador, los valores siguen siendo significativos y, en este caso, ha desaparecido la degeneración que se tenía presente en el cluster solo.

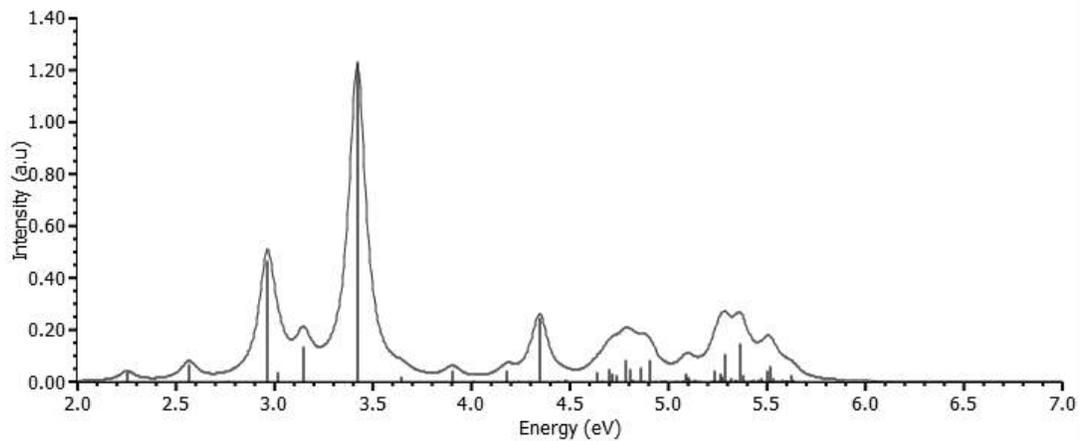


Figura 4-51.- Espectro de absorción calculado para el cluster Ag_6 soportado en MgO .

Para el caso de Cu_6 soportado sobre MgO (Figura 4-52), las intensidades de los picos son comparables con las del clusters en fase gas teniendo fuerzas de oscilador menores a 0.60 en Cu_6 , mientras que están por debajo de 0.55 en el caso de Cu_6/MgO . Asimismo, al igual que en los casos anteriores, la degeneración que se observaba en el cluster solo desaparece al incorporar el soporte, generando una mayor cantidad de picos en el espectro.

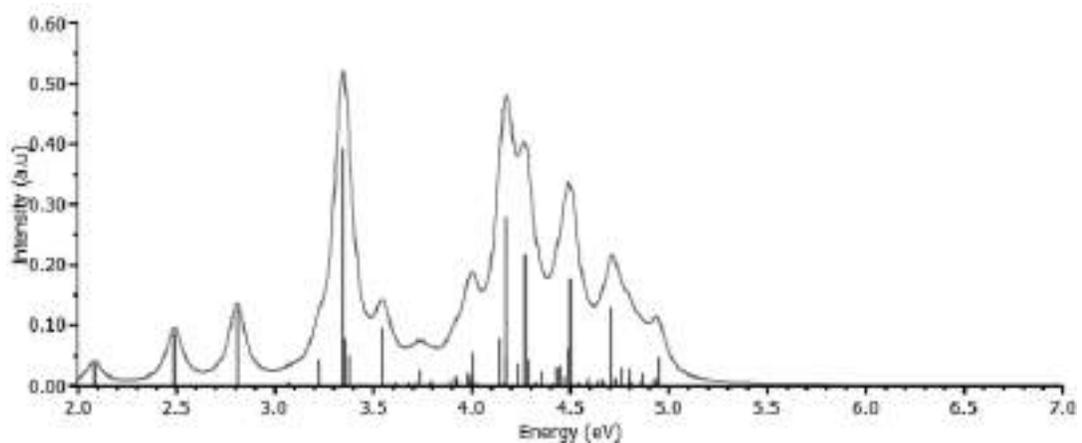


Figura 4-52.- Espectro de absorción calculado para el cluster Cu_6 soportado en MgO .

Ahora, pasando a los clusters bimetálicos, se sigue manteniendo la tendencia observada en los monometálicos. En la Figura 4-53 se observa el espectro calculado para Au_3Ag_3 , en él se puede observar solo un pico por debajo de 3.50 eV (a 2.90 eV) el cual no presenta degeneración y tiene una fuerza de oscilador de 0.25. Como se ha venido observando

al comparar con el espectro del cluster solo, la inclusión del soporte genera un desplazamiento hacia el rojo, manteniéndose con una intensidad similar. Por otro lado, el pico de mayor fuerza de oscilador presenta un desplazamiento de alrededor de 1 eV, en relación con el cluster libre, mientras que su fuerza de oscilador disminuye un 30%.

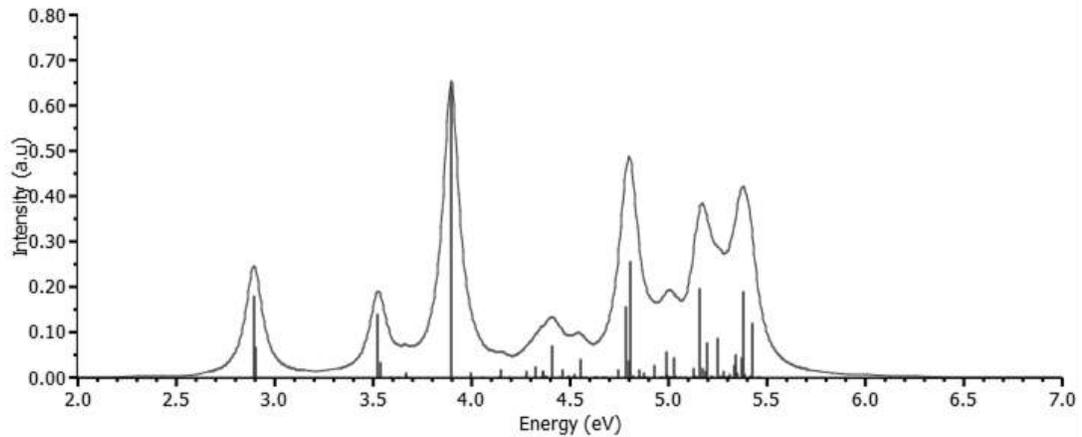


Figura 4-53.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au₃Ag₃ soportado en MgO.

Para el caso de Au₃Cu₃/MgO (Figura 4-54) un número considerable de picos se encuentra por debajo de los 3.50 eV, los cuales se encuentran a menores energía en comparación con el cluster libre (desplazamiento > 0.35 eV) y a su vez dejaron de presentar degeneración. Por su parte, la fuerza de oscilador es similar en el caso del cluster libre y soportado.

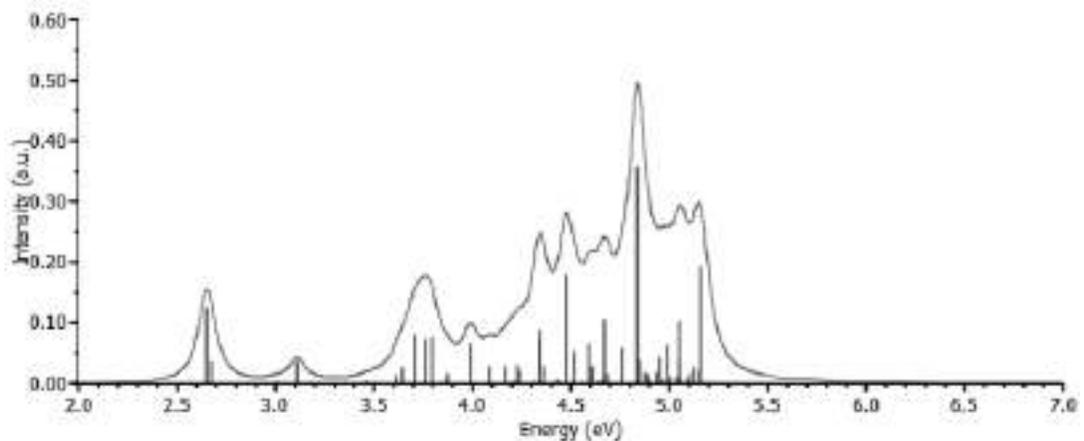


Figura 4-54.- Espectro de absorción calculado para el cluster Au₃Cu₃ soportado en MgO.

Por último tenemos el caso de Ag_3Cu_3 soportado en MgO , donde al comparar su espectro de absorción (Figura 4-55) con el obtenido para el cluster libre podemos ver una disminución en la intensidad, siendo esta mayor en los picos de mayor intensidad (alrededor de 50%). También se puede apreciar una mayor cantidad de excitaciones por debajo de los 3.5 eV, donde los que están por debajo de 3 eV presentan fuerzas de oscilador similares a lo obtenido en Ag_3Cu_3 . Al igual que en los casos anteriores, la degeneración desapareció al incorporar el MgO , donde los picos observados en el cluster libre fueron divididos en 2 o más excitaciones, sumado a desplazamientos hacia menores energías en la mayoría de los casos.

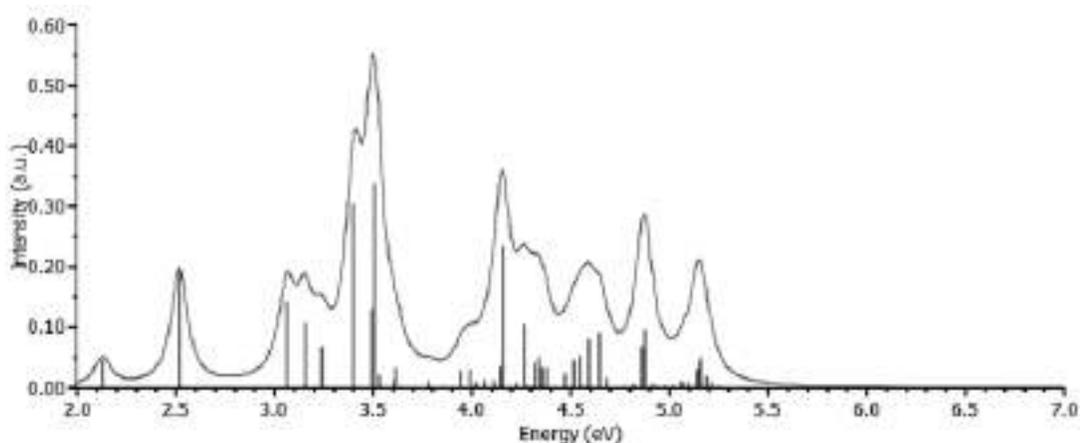


Figura 4-55.- Espectro de absorción calculado para el cluster Ag_3Cu_3 soportado en MgO .

Adicionalmente, realizando un análisis sobre los orbitales moleculares involucrados en las distintas transiciones electrónicas (Figura 4-56), podemos observar que de manera general solamente los oxígenos de la capa superior del soporte contribuyen a los orbitales calculados, mientras que la diferencia HOMO-LUMO disminuye con respecto a los obtenidos para los clusters libres. Por otro lado, los orbitales Au_6/MgO (Figura 4-56 a) los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 tienen forma similar a los obtenidos en fase gas. Para el caso de Ag_6/MgO (Figura 4-56 b) el orbitales LUMO+2 se encuentra localizado sobre el cluster, sin embargo, este orbital no se ve involucrado en las transiciones electrónicas. El mismo comportamiento es observado en Cu_6/MgO para el LUMO+1 (Figura 4-56 c)

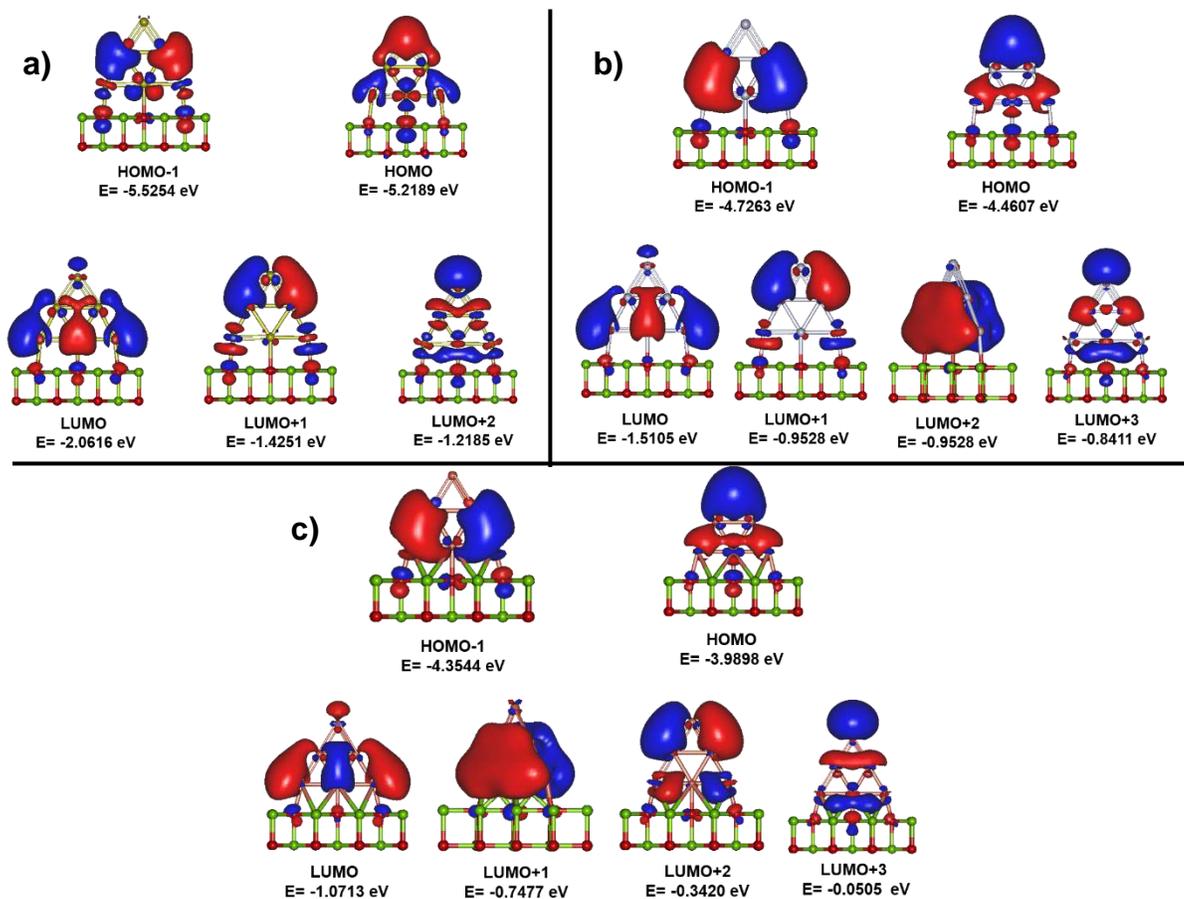


Figura 4-56.- Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de los clusters a) Au₆, b) Ag₆ y c) Cu₆, soportados sobre MgO.

Para los clusters bimetálicos soportados en MgO (Figura 4-57) la distribución de los orbitales moleculares es similar a lo visto en los monometálicos, con solamente los oxígenos de la capa superior contribuyendo a los orbitales de Kohn-Sham y diferencias HOMO-LUMO menores a las obtenidas en el cluster libre. La distribución de la densidad electrónica cambia respecto a la del cluster en fase gas para Au₃Cu₃ y Ag₃Cu₃, asimismo en el último caso, se tiene un orbital el cual la mayor contribución al orbital molecular son orbitales tipo *d*, sin embargo, en las excitaciones electrónicas que estos orbitales están involucrados presentan una fuerza de oscilador baja.

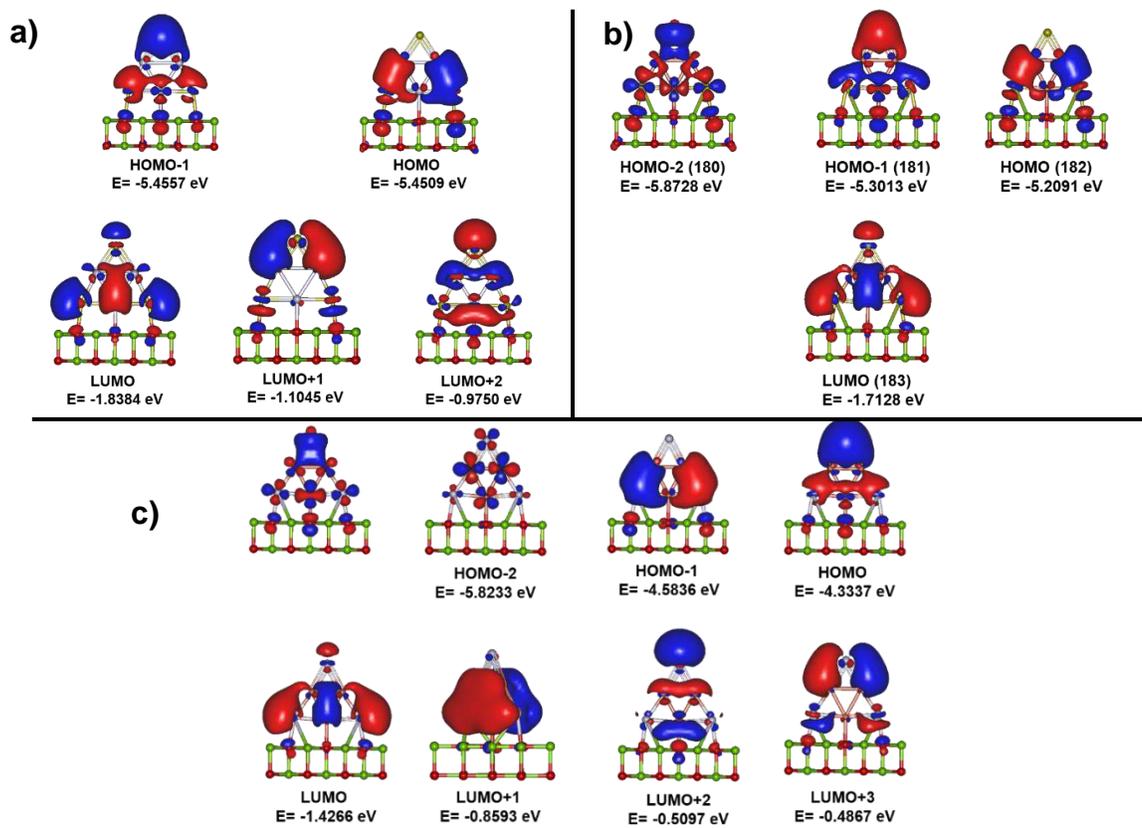


Figura 4-57.- Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de los clusters a) Au_3Ag_3 b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 , soportados sobre MgO .

En la Tabla 4-6 se muestran los distintos valores calculados en las excitaciones electrónicas que se encuentran por debajo de 3.5 eV, al igual que lo mostrado para los cluster libres. Como se ha venido mencionando, el principal cambio al incorporar el soporte observado es que la degeneración se ha roto, por lo cual en la tabla se observa (a diferencia de los cluster libres) que el número de transiciones electrónicas relacionadas con cierto pico es menor, teniendo en la mayoría de los casos solo una transición involucrada con un gran porcentaje de contribución (>80% en la mayoría de los casos). Asimismo, las fuerzas de oscilador obtenidas se vieron incrementadas ligeramente debido a la pérdida de degeneración. Este efecto de fragmentación y aparición de nuevos picos, los cuales en fase gas quizás presentaban intensidades despreciables, puede ser atribuido a los cambios en la simetría del sistema y por tanto de los estados excitados permitidos.

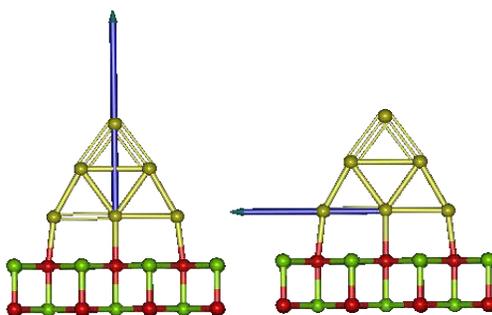


Figura 4-58.- Esquema representativo sobre las posibles orientaciones del momento de transición para el caso de Au_6/MgO .

En relación al momento de transición la cual está en función de sus componentes XYZ, donde el plano (110) de la superficie de MgO modelada se encuentra sobre el plano XY, mientras que Z sería la dirección perpendicular a la superficie. Dicho esto, en los cálculos realizados se obtuvieron solamente dos orientaciones del momento de transición, una paralela y otra perpendicular a la superficie, teniendo en la Figura 4-58 una representación de ellos. Para las excitaciones por debajo de 3.20 eV, la fuerza de oscilador se ve beneficiada cuando el momento de transición es paralelo a la superficie, mientras que al ser perpendicular se obtienen valores muy pequeños en la fuerza de oscilador. Sin embargo, en las excitaciones por arriba de 3.20 eV este comportamiento se invierte, siendo mayores las fuerzas de oscilador cuando el momento de transición es perpendicular a la superficie, lo cual implica una mayor probabilidad de las transiciones electrónicas. Dicho comportamiento es atribuido a que en el caso paralelo, las cargas separadas en el estado excitado se encuentran espacialmente más cercanas a la superficie que en el caso perpendicular, en el que sobresalen en el vacío, por lo que en el primer caso estas cargas pueden tener una mejor interacción con el campo eléctrico ocasionado por el sustrato y por ello ser estabilizadas a menores energías.

Para fines comparativos en el material suplementario se tiene disponible el espectro de absorción del modelo de MgO empleado en este estudio, teniendo que las excitaciones electrónicas relevantes se encuentran por arriba de 6 eV. Por último, en este estudio por cuestiones técnicas no se incorporaron los efectos spin-orbital, siendo estos de importancia cuando se tiene Au. Cuando dichos efectos son incluidos se esperan cambios en el espectro de absorción. Por ello, con el software disponible se realizó una estimación de los efectos

spin-orbital de manera aproximada para observar que los resultados fueran consistentes, teniendo la comparativa entre espectros en el material suplementario.

Tabla 4-6.- Excitaciones electrónicas menores a 3.5 eV para cada cluster soportado en estudio.

Cluster	Energía (eV)	f	Momento de transición			De	Hacia	% de contribución
			x	y	z			
MgOAu	2.39	0.0093	0.0009	0.0012	0.3990	HOMO	LUMO	96.24%
	2.93	0.1217	0.9211	0.9207	0.0011	HOMO	LUMO+1	83.15%
	3.39	0.3102	0.0058	0.0112	1.9316	HOMO-1	LUMO+1	17.29%
						HOMO	LUMO+2	57.50%
MgOAg	2.26	0.0366	0.0007	0.0015	0.8144	HOMO	LUMO	96.57%
	2.97	0.4688	1.7953	1.7954	0.0002	HOMO-1	LUMO	33.07%
						HOMO-1	LUMO+3	17.75%
						HOMO	LUMO+1	46.22%
	3.42	1.2203	0.0062	0.0055	3.8142	HOMO-1	LUMO+1	42.39%
						HOMO	LUMO+3	46.44%
MgOCu	2.09	0.0373	0.0134	0.0073	0.8542	HOMO	LUMO	97.13%
	2.49	0.0884	0.8508	0.8503	0.0108	HOMO-1	LUMO	72.91%
	2.81	0.1278	0.9637	0.9627	0.0036	HOMO	LUMO+2	70.92%
	3.35	0.3913	0.1001	0.1446	2.1777	HOMO	LUMO+3	52.85%
MgOAuAg	2.90	0.1799	1.1215	1.1235	0.1292	HOMO	LUMO	92.00%
	2.90	0.0665	0.1647	0.1525	0.9404	HOMO-1	LUMO	95.18%
	3.57	0.1403	0.9006	0.9008	0.0309	HOMO-1	LUMO+1	80.99%
	3.90	0.6430	0.0157	0.0176	2.5944	HOMO-1	LUMO+2	58.64%
MgOAuCu	2.65	0.1251	0.9821	0.9806	0.0114	HOMO	LUMO	91.77%
	2.68	0.0352	0.0160	0.0158	0.7320	HOMO-1	LUMO	89.10%
	3.11	0.0360	0.0008	0.0006	0.6869	HOMO-2	LUMO	88.57%
MgOAgCu	2.13	0.0465	0.0030	0.0029	0.9430	HOMO	LUMO	96.87%
	2.52	0.1936	1.2531	1.2509	0.0005	HOMO-1	LUMO	86.11%
	3.07	0.1440	0.9800	0.9781	0.0007	HOMO	LUMO+3	74.68%
	3.16	0.1074	0.0021	0.0107	1.1785	HOMO-1	LUMO+3	36.41%
						HOMO	LUMO+2	57.64%
	3.24	0.0688	0.6592	0.6577	0.0017	HOMO-2	LUMO	23.49%
						HOMO-1	LUMO+2	59.03%
	3.41	0.3049	0.0056	0.0052	1.9114	HOMO-3	LUMO	48.65%
HOMO-1						LUMO+3	29.50%	

Para el caso de los clusters de 6 átomos en fase gas, se observaron resultados comparables con estudios previos para el caso de los monometálicos, los cuales a su vez fueron comparados con datos experimentales³⁴³⁶. Mientras que para los casos bimetalicos no se encontraron estudios previos, siendo una nueva propuesta realizada como parte de este trabajo.

4.4. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = Au, Ag, Cu$) soportados en ZnO

Con la finalidad de analizar otro tipo de soportes, también se realizaron los cálculos (DFT y TDDFT) sobre una superficie de ZnO ya que esta superficie presenta una banda prohibida menor a MgO. El óxido de Zinc presenta distintas fases cristalinas, teniendo la de mayor estabilidad a temperatura ambiente y comúnmente más encontrada es la fase hexagonal (Wurzita)⁹⁵. Sin embargo, por fines prácticos en nuestro estudio se modeló la fase cúbica (tipo sal) del ZnO. El modelado fue realizado de manera similar a MgO, solamente intercambiando los átomos de Mg y el pseudopotencial utilizado en los primeros vecinos por lo correspondiente para representar a Zn.

4.4.1. Estructuras de mínima energía

Al observar las estructuras de mínima energía obtenidas para cada uno de los clusters monometálicos soportados sobre ZnO (Figura 4-59) se puede apreciar que no existe un gran cambio en la estructura del cluster, al igual que lo visto al colocarse sobre MgO. La diferencia de las distancias interatómicas respecto a las obtenidas cuando se tiene el soporte de MgO, así como las distancias cluster-soporte, fue menor a 0.10 Å en todos los casos.

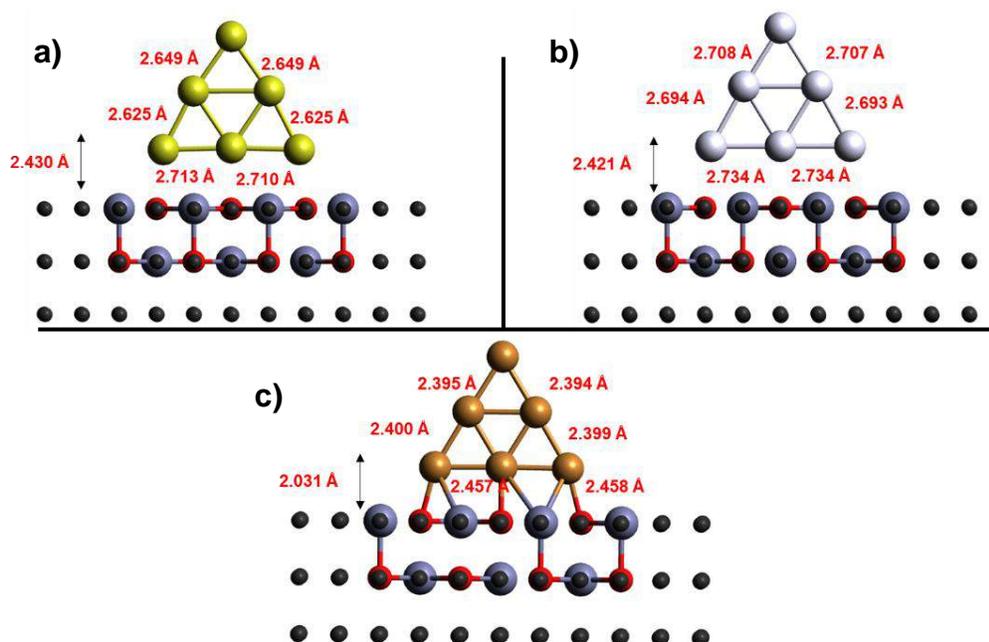


Figura 4-59.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au₆ b) Ag₆ c) Cu₆ soportados sobre ZnO con sus respectivas distancias interatómicas.

En la Figura 4-60 se muestran las estructuras de mínima energía de los clusters bimetálicos soportados sobre ZnO. Se optimizaron los dos homótopos de cada combinación de átomos obteniendo que, al igual que sobre MgO, el homótopo de menor energía continúa siendo aquel que tiene en los vértices el átomo con mayor número atómico. Asimismo, no se observan cambios estructurales respecto a los clusters libres, teniendo que en relación a lo observado cuando se tiene la superficie de MgO se presentan variaciones en las distancias interatómicas y cluster-soporte menores a 0.10 Å para todos los casos.

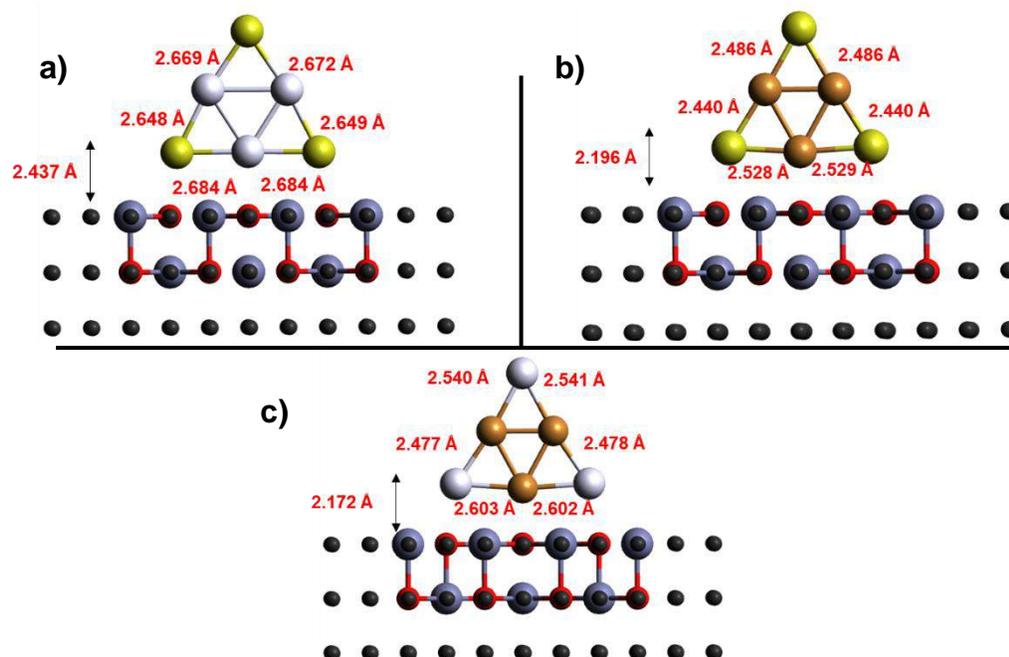


Figura 4-60.- Estructuras de mínima energía de los clusters monometálicos a) Au_3Ag_3 , b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 soportados sobre ZnO con sus respectivas distancias interatómicas.

Por otro lado, las energías de adhesión aumentaron en la mayoría de los casos en relación con las observadas en MgO, teniendo valores de entre 3.17-3.64 eV en los 6 clusters, siendo el mayor para Au_6/ZnO el cual fue el único caso en el que no se presentó este comportamiento quedando 0.16 eV por debajo de lo obtenido en Au_6/MgO .

4.4.2. Excitaciones electrónicas

A su vez, se realizaron los cálculos TDDFT para poder observar el comportamiento de las excitaciones electrónicas, sin embargo, solamente se analizó el análisis sobre los corrimientos de las excitaciones electrónicas de cada caso, esto porque no se obtuvo una representación física de los orbitales moleculares probablemente debido al hecho de que se utilizó ZnO en su forma tipo sal.

En la Figura 4-61 se muestran los espectros de absorción obtenidos de los tres clusters monometálicos soportados en ZnO. En primera instancia, tenemos que en todos los casos se

tiene un comportamiento similar a lo visto en MgO, teniendo una ruptura de la degeneración combinado con un corrimiento a menores energías y una ligera disminución en la fuerza de oscilador. Por otro lado, en relación con los resultados obtenidos cuando se tiene MgO, se observa un ligero desplazamiento a menores energías menor a 0.30 eV, combinado con una pequeña disminución en las fuerzas de oscilador para algunas transiciones electrónicas, aunque en algunos casos a bajas energías se aprecia un ligero aumento.

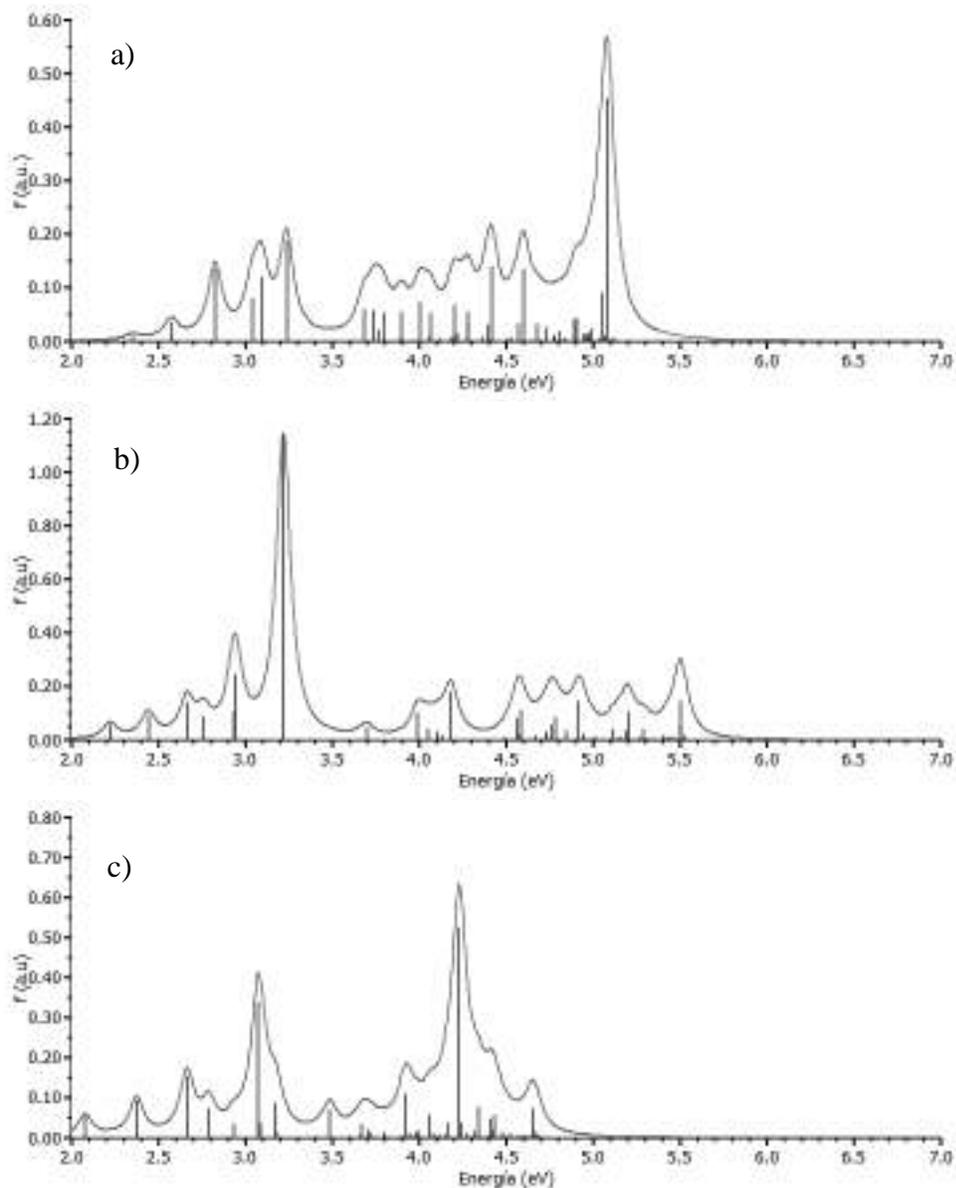


Figura 4-61.- Espectro de absorción calculado para los clusters monometálicos a) Au₆, b) Ag₆ y c) Cu₆ soportados en ZnO.

Al igual que en lo observado en los clusters monometálicos, un comportamiento similar es observado en los clusters bimetálicos (Figura 4-62), los cuales en relación a los clusters libres, se pierde la degeneración y junto a un desplazamiento de las excitaciones electrónicas. Por su parte, al comparar con lo obtenido con MgO, se presentan desplazamientos a menores energías de hasta 0.30 eV mientras combinado con aumentos en las fuerzas de oscilador de hasta 0.10.

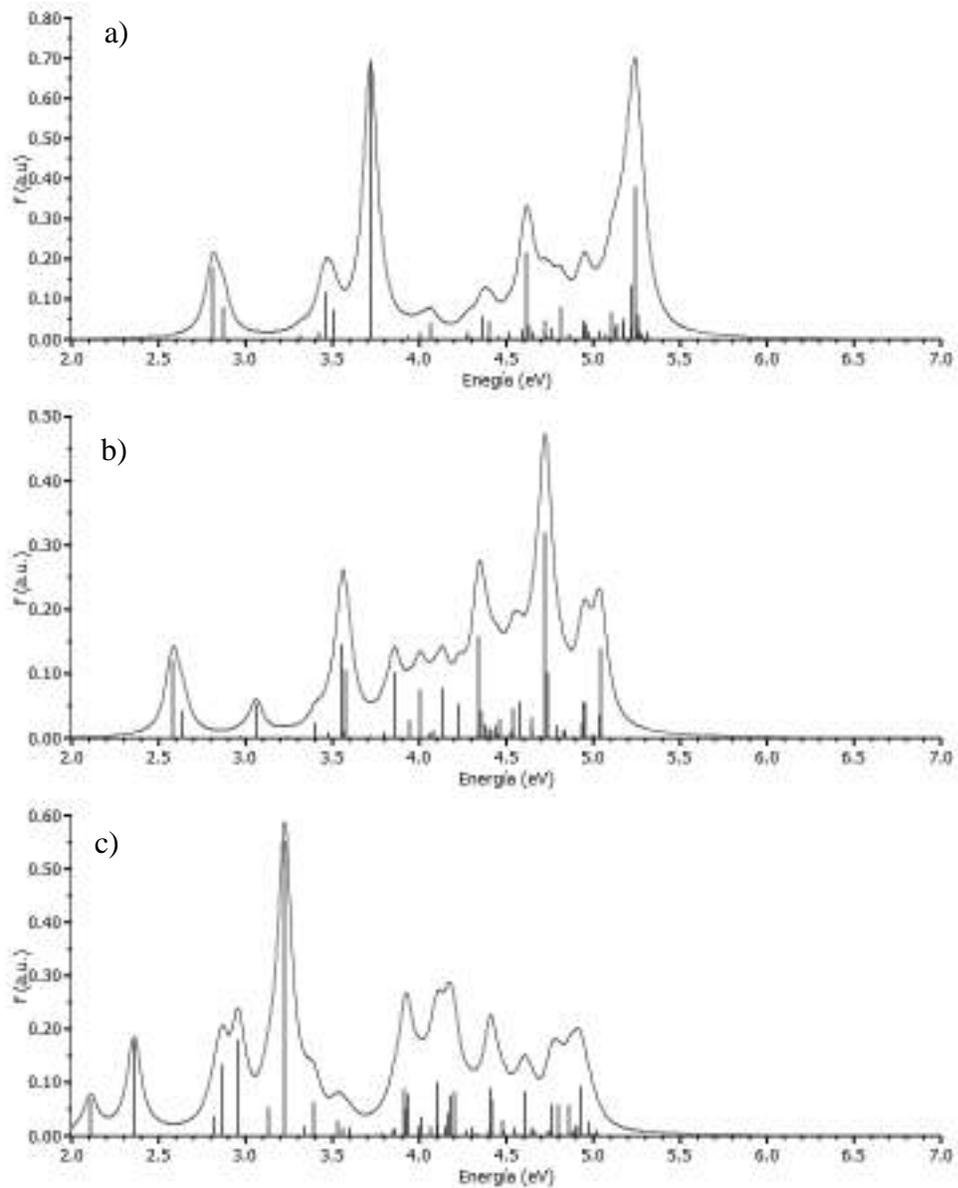


Figura 4-62.- Espectro de absorción calculado para los clusters bimetálicos a) Au_3Ag_3 , b) Au_3Cu_3 y c) Ag_3Cu_3 soportados en ZnO.

Los efectos observados en los clusters soportados en ZnO es comparable con lo visto al estar soportados en MgO, sin embargo se tienen mejoras al tener un desplazamiento hacia menores energías de las excitaciones electrónicas y en algunos casos un aumento de la fuerza de oscilador, siendo esto benéfico para el potencial uso como fotocatalizadores. No obstante, en este estudio se modelo la fase cúbica de ZnO, siendo inestable a temperatura ambiente, por lo cual estos cambios pueden ser mayores al tenerse los clusters en interacción con la fase hexagonal del ZnO. Asimismo, al no tenerse datos experimentales para estos casos, no se pueden hacer las comparaciones pertinentes para validar la metodología, pero aun así este estudio indica los beneficios de tenerse clusters soportados sobre la superficie de un óxido metálico.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se muestra el estudio de los clusters de $(\text{CuS})_n$ con $n=1-10$ utilizando DFT y TDDFT. Se encontraron las estructuras de mínima energía para los diferentes tamaños de cluster a partir de una búsqueda aleatoria realizada para cada caso, confirmando posteriormente con el cálculo de frecuencias que estos se encuentran en un punto mínimo en la superficie de energías potenciales. También se determinaron los espectros Raman para cada caso de $(\text{CuS})_n$, encontrando las vibraciones representativas del sistema (estiramientos Cu-S y S-S) los cuales tuvieron valores comparables con lo reportado experimentalmente para la covelita, validando así la metodología utilizada.

A partir del HOMO y LUMO obtenidos a nivel DFT se pudieron determinar diferentes parámetros de reactividad como son: potencial de ionización, afinidad electrónica, dureza, potencial químico, electronegatividad, suavidad y electrofilicidad. Asimismo se determinó la brecha de energía existente entre el HOMO-LUMO, obteniendo los gaps electrónicos que presentaron un rango de entre 0.50-4.23 eV, cayendo estos valores dentro del rango de los semiconductores lo cual es consistente con las propiedades del material en estudio. Con las estructuras más estables detectadas para cada caso, se determinaron las regiones donde se distribuyen las cargas al realizar el cálculo del potencial electrostático, observándose que la carga negativa tiende a ubicarse sobre los átomos de azufre, mientras que sobre los átomos de cobre siempre se encuentra una contribución positiva al potencial electrostático.

Se realizó el cálculo de las excitaciones electrónicas presentes en los clusters de mínima energía, observando que, al igual que se reporta experimentalmente, el CuS absorbe principalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético, aunque en algunos casos también se observaron transiciones en el cercano infrarrojo. Además, se observaron los distintos orbitales involucrados para las excitaciones con mayor fuerza de oscilador, indicándonos que se tiene una gran variedad de transiciones de los orbitales ocupados hacia los desocupados, estando involucrados orbitales desde el HOMO-7 hasta el LUMO+7.

Por otro lado, también se estudiaron utilizando DFT y TDDFT clusters de 6 átomos monometálicos de Au, Ag y Cu, al igual que clusters bimetálicos equimolares con combinaciones de ellos tomando en cuenta dos configuraciones posibles (homótopos). En todos los casos se obtuvo como estructura de mínima energía un triángulo equilátero, donde para los casos de los clusters bimetálicos, se observa que el homótopo de menor energía se obtiene al tener en los vértices el átomo con mayor número atómico con diferencias en energía mayores a 0.60 eV. Por su parte, a partir del cálculo de excitaciones electrónicas se pudo ver la presencia de degeneración, teniendo que el HOMO-1 y el HOMO, al igual que el LUMO+1 y LUMO+2 eran similares en energía con diferencias menores a 0.01 eV. A su vez en los casos monometálicos, se pudo observar que los resultados obtenidos en el cálculo de las excitaciones electrónicas son comparables con estudios teóricos reportados previamente⁴⁸ y con espectros experimentales en los casos que se tenía disponible³⁴⁻³⁶.

Finalmente, se estudió el comportamiento que presentaban los clusters de 6 átomos al interactuar con una superficie, utilizando MgO y ZnO como superficie. Dichas superficies fueron modeladas utilizando un modelo finito, el cual cuenta de 22 átomos reales, pseudopotenciales para los primeros vecinos con carga positiva y para el resto del modelo se utilizaron cargas puntuales +2 y -2 en las respectivas posiciones de Mg, Zn y O. Las estructuras de mínima energía fueron obtenidas, observando cambios mínimos en la geometría del cluster, la cual paso de ser un triángulo equilátero a uno isósceles. Las energías de adhesión cluster-soporte fueron determinadas, observando valores en MgO de entre 2.60 eV y 2.90 eV, excepto para Au₆ donde la energía de adhesión es de 3.80 eV. Mientras que en el caso de ZnO se observan valores de entre 3.17 eV y 3.64 eV, teniendo un aumento en la energía de adhesión para todos los casos menos para Au₆, el cual pese a que presenta la mayor fuerza de adhesión en este soporte, tiene un valor 0.15 eV menor que lo obtenido con MgO. Con lo anterior se confirma que la adhesión del cluster es energéticamente favorable.

En términos de las propiedades ópticas, dos efectos fueron observados al comparar los clusters libres con los soportados tanto en MgO como en ZnO:

- a) Una fragmentación de los picos observados en los clusters libres en una multitud de transiciones
- b) Un desplazamiento de las posiciones de los picos a menores energías

Dichos efectos fueron corroborados con el análisis de los orbitales moleculares ya que estos se encuentran distribuidos tanto en el cluster como en los oxígenos de la capa superior del soporte. Interesantemente, en las excitaciones de baja energía el momento de transición es preferiblemente orientado paralelo a la superficie, mientras que un comportamiento opuesto se observa en las excitaciones por arriba de 3.20 eV. Asimismo, la degeneración existente en los clusters libres desaparece cuando estos interactúan con el soporte, lo cual se encuentra relacionado con la fragmentación de los picos. La diferencia HOMO-LUMO disminuye en los clusters soportados, esto debido a la repulsión de cargas de los aniones oxígeno que se encuentran desestabilizando los orbitales ocupados del cluster metálico, lo cual conlleva un desplazamiento en la absorción a menores energías y una mejora en la respuesta óptica en la región del visible y ultravioleta cercano, siendo de gran beneficio para posibles aplicaciones en celdas solares.

Para el caso de los clusters soportados sobre ZnO la respuesta óptica fue ligeramente mejor a lo observado con MgO, teniendo un desplazamiento hacia menores energías aunado a un ligero aumento en las fuerzas de oscilador. Sin embargo, debe considerarse que en este caso se estudió ZnO en su fase cristalina FCC, mientras que la más estable en condiciones normales es la hexagonal.

6. PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

Los resultados obtenidos en este trabajo son muy prometedores en términos de futuros trabajos y aplicaciones ya que la metodología empleada aquí puede ayudar a realizar un estudio con distintas superficies, clusters o incluso clusters más grandes, lo cual sería de vital importancia al acercarse más a tamaños realísticos o de los cuales ya se tenga resultados experimentales y así poder determinar el comportamiento presente. A su vez, también se pretende continuar con este trabajo para estudiar el comportamiento catalítico de estos sistemas ante distintas especies como por ejemplo CO_3 , lo cual en la actualidad es ampliamente estudiado.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. N. Barlas, N. Akbulut, M. Aydogan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2005**, *74* (2), 286-293.
2. F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, **2011**, *92*, 407-418.
3. E. Barea, *Nanotecnología para Energías en Latinoamérica*; SEFIN: Castelló, **2012**; p 10-2.
4. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.*, **1999**, *1*, 439-458.
5. R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 845-910.
6. E. Petryayeva, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, *706*, 8-24.
7. A. H. Alshehri, M. Jakubowska, A. Młóżniak, M. Horaczek, D. Rudka, C. Free, J. D. Carey, *Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 7007-7010.
8. S. Eustis, M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 209-217.
9. Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 525-532.
10. J. Singh, G. Kaur, M. Rawat, *J. Bioelectron. Nanotechnol.*, **2016**, *1*(1), 9.
11. Roya Herizchi, Elham Abbasi, Morteza Milani & Abolfazl Akbarzadeh, *Artificial Cells, Nanomedicine, & Biotechnology*, **2016**, *44*(2), 596-602.
12. B. Balasubramanian, R. Skomski, X. Li, S. R. Valloppilly, J. E. Shield, G. C Hadjipanayis, D. J. Sellmyer, *Nano Letter*, **2011**, *11*, 1747-1752.
13. H. Wei, Z. Wang, L. Yang, S. Tian, C. Hou, Y. Lu, *Analyst*, **2010**, *135*, 1406-1410.
14. J. Piella, N. G. Bastús, V. Puentes, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 1066-1075.
15. J.A. Byrne, P.A. Fernandez-Ibañez, P.S.M Dunlop, D.M.A. Alrousan, J.W.J. Hamilton, *Int. J. Photoenergy*, **2011**, *2011*, 1-12.
16. W. Hou, S.B. Cronin, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1612-1619.
17. A. Madhumitha, V. Preethi, S. Kanmani, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, *43*, 3946-3956.
18. Yang Son, Rui Peng, Dale K. Hensley, Peter V. Bonnesen, Liangbo Liang, Zili Wu, Harry M. Meyer III, Mifang Chi, Cheng Ma, Bobby G. Sumpter, Adam J. Rondinone, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 1-8.

19. Xuemin Shuai, Wenzhong Shen, Xiaoting Li, Zhaoyang Hou, Sanmin Ke, Gang Shi, Chunlong Xu, Donghua Fan, *Mater. Sci. Eng. B*, **2018**, *227*, 74-79.
20. K.I Ramachandran G. Deepa K. Nambori, *Computational chemistry and molecular modeling principles and application*; springer: Berlín, **2008**; p 1.
21. Stefano Curtarolo, Gus L. W. Hart, Marco Buongiorno Nardelli, Natalio Mingo, Stefano Sanvito, Ohad Levy, *Nature Materials*, **2013**, *12*, 191-201.
22. J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press: Nueva York, **1999**; p 1-9.
23. Amendra Fernando, K. L. Dimuthu M. Weerawardene, Natalia V. Karimova, Christine M. Aikens, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6112-61216.
24. N. Serpone, A.V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Rayabchuk, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, *11*, 1121-1150.
25. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37– 38.
26. J. S. Lee, J. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20*, 363-371.
27. N. Serpone, A.V. Emeliene, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 673-677.
28. Y. Zhao, C. Burda, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 5564-5576.
29. M. Saranaya, C. Santhosh, R. Ramachandran, A. N. Grace, *J. Nanotechnol.*, **2014**, 1-8.
30. F.F. Castellón-Barraza, M.H. Frías, J.H. Coronado-López, M.A. Encinas-Romero, M. Pérez-Tello, R. Herrera-Urbina, A. Posada-Amarillas, *Adv. Sci. Lett.* **2011**, *4*, 1-6.
31. S. Khanchandani, S. Kumar, A. K. Ganguli, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 1487-1499.
32. I. Chakraborty, T. Pradeep, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8208-8271.
33. Shuang Li, Te Wei, Mingyu Tang, Fang Chai, Fengyu Qu, Chungang Wang, *Sensors and Actuators B*, **2018**, *255*, 1471–1481.
34. S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 074302.
35. S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 074303.
36. S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 184504.
37. C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 10757-10816.

38. Joseph J. BelBruno, *Frontiers of Nanoscience*, **2019**, *12*, 171-188
39. Annual DFT Popularity Poll, c/ Maria Aurèlia Capmany i Farnés, 69, 17003 Girona, España <http://www.marcelswart.eu/> (visitada Septiembre 28, 2016)
40. J. Z. Ramírez, R. Vargas, J. Garza, B. P. Hay, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*(6), 1510-1519.
41. C. Li, Y. Yuan, Y. Hu, J. Zhang, Y. Tang, B. Ren, *Comp. Theo. Chem.*, **2016**, *1080*, 47-55.
42. K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules 4*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
43. D. Hohl, R.O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 6823–6835.
44. D.G. Leopold, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 1715–1726.
45. E.A. Rohlfing, J.J. Valentini, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 6560–6566.
46. O.J. Juárez-Sánchez, N. Perez-Peralta, R. Herrera-Urbina, M. Sanchez, A. Posada-Amarillas, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *570*, 132-135.
47. Z.W. Chen, J.M. Yan, W.T. Zheng, Q. Jiang, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 11230.
48. Berkahem Anak, Mustapha Bencharifa, Franck Rabilloud, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 13001.
49. G. Barcaro, E. Aprá, A. Fortunelli, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6408 – 6418.
50. R. Ferrando, G. Barcaro, A. Fortunelli, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, 045418.
51. R. Ferrando, G. Barcaro, A. Fortunelli, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, 216102.
52. Lauro Oliver Paz-Borbón, Giovanni Barcaro, Alessandro Fortunelli, Sergey V. Levchenko, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 155409.
53. N.T. Maitra, *J. Chem. Phys.*, **2016**, *144*, 220901.
54. P. Liao, E.A. Carter, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2401-2422.
55. D. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1928**, *24*, 89-132.
56. V. Fock, *Z. Physik*, **1930**, *61*, 126-148.
57. A. Szabo, N. Ostlund. *Modern quantum chemistry*; Dover publications: Nueva York. **1989**.
58. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **1927**, *6*, 602-607.
59. L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542-548.

- 60.** Ira N Levine, *Fisicoquímica. Quinta Edición. Volumen 2*; McGraw Hill: Madrid, **2004**.
- 61.**
- 62.** P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864-B871.
- 63.** R.W. Godby, M. Schülter, L.J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*(22), 2415-2418.
- 64.** J.P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*(12), 8800-8802.
- 65.** Georgi L. Stoychev, Alexander A. Auer, Frank Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, *14* (9), 4756–4771
- 66.** D.I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.M. Rignanese, J. Íñiguez, Ph. Ghosez, *Phys. Rev. B.*, **2008**, *77*(16), 165107.
- 67.** Rüdiger Bauernschmitt, Reinhart Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454-464.
- 68.** Paul Hessler, Jang Park, Kieron Burke, *Phys. Rev. Lett*, **1999**, *82* (2), 378-381
- 69.** E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997-1000.
- 70.** K.B. Lipkowitz, T.R. Cundari, *Review in Computational Chemistry, Volume 26*, Jhon Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2009**.
- 71.** C.A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and applications*, Oxford University Press Inc.: New York, **2012**.
- 72.** M.E. Casida, M. Huix-Rotllant, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, *63*, 287-323.
- 73.** M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, *J. Cheminform.*, **2012**, *4*, 17-34.
- 74.** Chris Roberts, Roy L. Johnston, Nicholas T. Wilson, *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, *104*, 123-130.
- 75.** J. Perdew, K. Burke, M. Ernserhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*(18), 3865-3868.
- 76.** C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*(13), 6158-6169.
- 77.** N. Godbout, R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 560-571.
- 78.** M.M. Hurley, L.F. Palacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 6840-6853.

- 79.** Gaussian 09, *Revision B.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- 80.** M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.*, **2010**, *181*, 1477-1489.
- 81.** A. D. Rabuck and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*(2),695-700
- 82.** C.J. Cramer, *Essentials of computational Chemistry-Theories and models*; John Wiley & Sons: Chichester, **2004**.
- 83.** F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*; Jhon Wiley & Sons: Chichester: **2007**.
- 84.** Florian Weigend, Reinhart Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297-305.
- 85.** S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.
- 86.** Fernández E. M., Soler J. M., Garzón I. L, *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 165403.
- 87.** Stevens W. J. Basch H., Krauss M., *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026-6033.
- 88.** Ilya V. Yudanov, Vladimir A. Nasluzov, Konstantine M. Neyman, Notker Rösch, *Int. J. Quant. Chem.*, **1997**, *65*, 975-986.
- 89.** Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560-571.
- 90.** D.M. Gil, M.E. Tuttolomondo, A.B. Altabef, *Spectrochim. Acta A*, **2015**, *149*, 408-418.
- 91.** T. Hurma, S. Kose, *Optik*, **2016**, *127*, 6000-6006.
- 92.** A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E Rodyakina, V.A. Gridchin, E.S. Sheremet, D.R.T Zahn, *J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 749-754.
- 93.** Y.S. Lee, J. Cha, B.K. Min, D. Jung, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **2014**, *125*, 138-144.

94. S.K. Maji, N. Mukherjee, A.K. Dutta, D.N. Srivastava, P. Paul, B. Karmakar, A. Mondal, B. Adhikary, *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, *130*, 392-397.

95. P. J. Perez Espitia, N. F. Ferreira Soares, J. S. R. Coimbra, N. J. de Andrade, R. S. Cruz, E. A. Alves Medeiros, *Food Bioprocess. Technol.* **2012**, *5*, 1447-1464.

8. MATERIAL SUPLEMENTARIO

8.1. Clusters Sulfuro de cobre (CuS)

A continuación se muestran los distintos isómeros obtenidos para los clusters de sulfuro de cobre (CuS) a diferentes tamaños, así como la diferencia con respecto al de menor energía (mínimo global en nuestra búsqueda). Solamente se muestran los clusters con una diferencias en energía menores a 0.55 eV, teniendo algunos casos en los cuales no se observaron isómeros con diferencias energéticas dentro de dicho rango.



Figura 8-1.- Isómeros de $(\text{CuS})_2$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.



Figura 8-2.- Isómero de $(\text{CuS})_3$ calculados con PBE, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.



Figura 8-3.- Isómeros de $(\text{CuS})_4$ calculados con PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

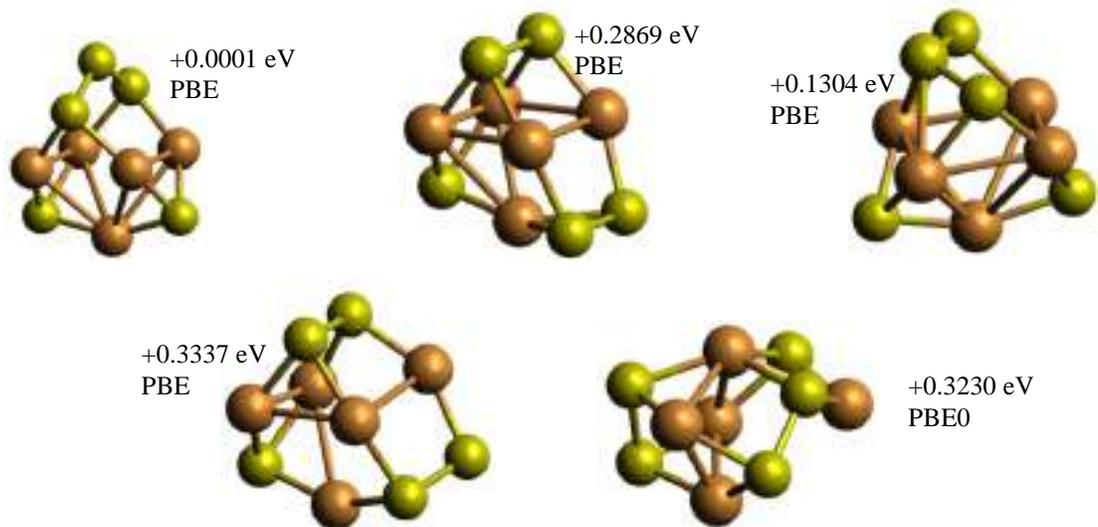


Figura 8-4.- Isómeros de $(\text{CuS})_5$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

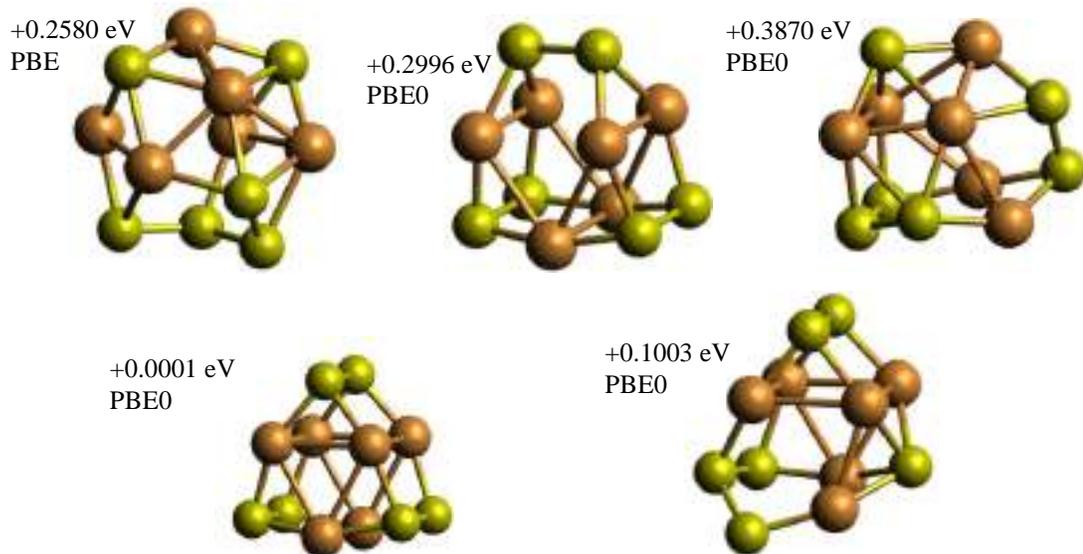


Figura 8-5.- Isómeros de $(\text{CuS})_6$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBs para Cu.

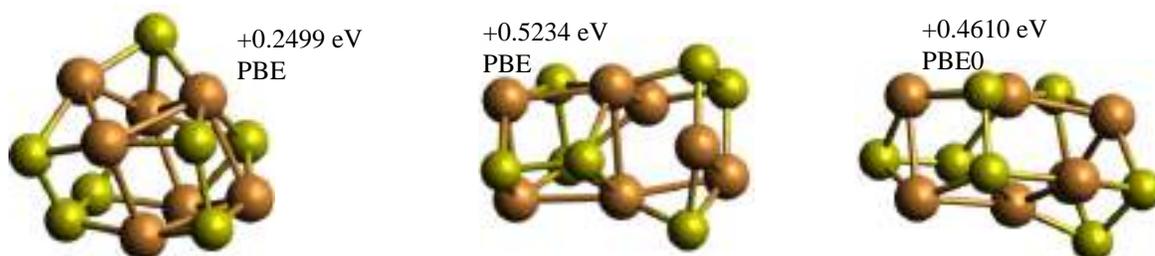


Figura 8-6.- Isómeros de $(\text{CuS})_7$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.

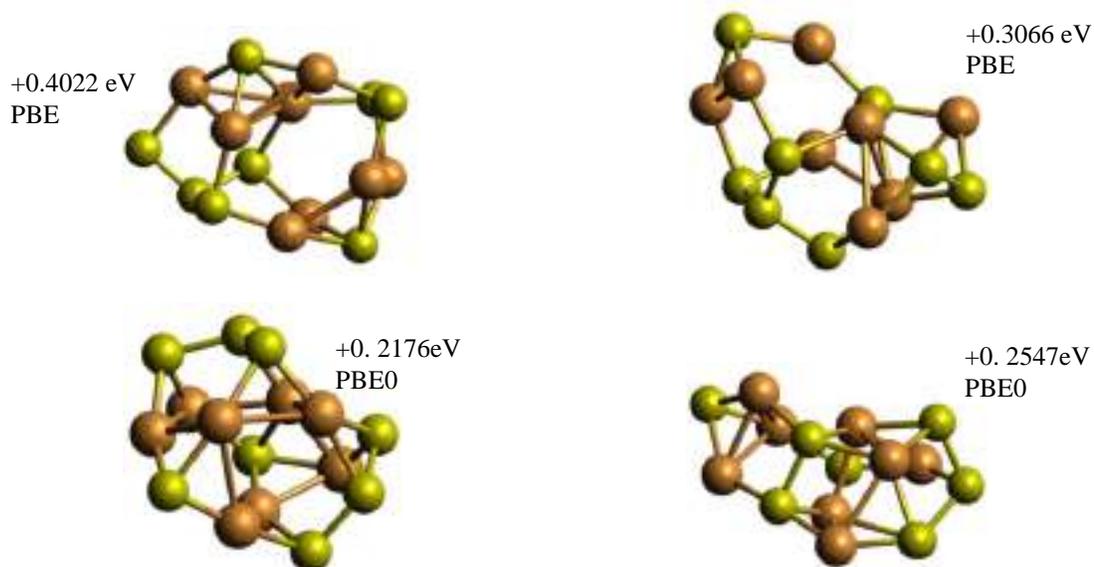


Figura 8-7.- Isómeros de $(\text{CuS})_8$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.

8.2. Clusters M_6 y M_3N_3 ($M \neq N = \text{Au, Ag, Cu}$) soportados en MgO

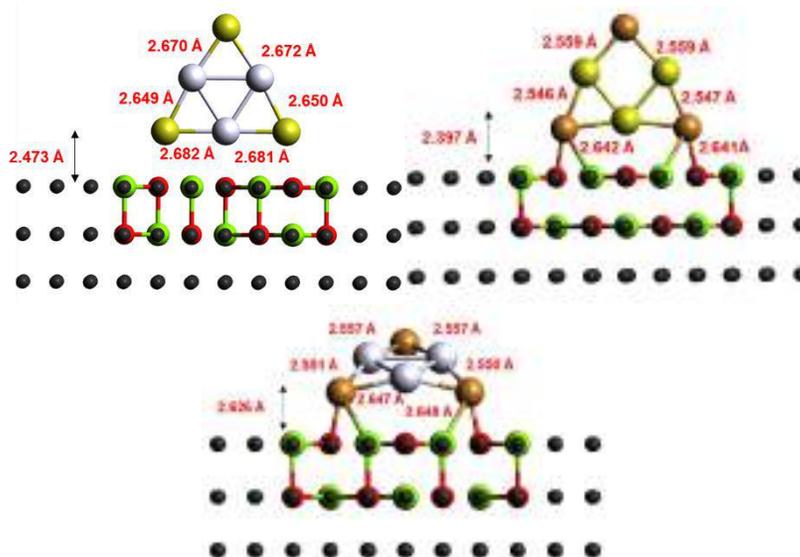


Figura 8-8.- Isómeros de $(\text{CuS})_8$ calculados con PBE y PBE0, utilizando la base TZVP para S y el pseudopotencial CRENBS para Cu.

Tabla 8-1. Energías de interacción de los clusters mono- y bimetalicos soportados sobre MgO.

Cluster	Energía (eV)	Cluster	Energía (eV)	Cluster	Energía (eV)
MgOAu ₆	-3.79935	MgOAg ₆	-2.67328	MgOCu ₆	-2.79743
MgOAgAu	-2.87893	MgOAgCu	-2.63454	MgOAuCu	-2.84930
MgOAuAg	-2.87953	MgOCuAg	-2.75944	MgOCuAu	-2.84368

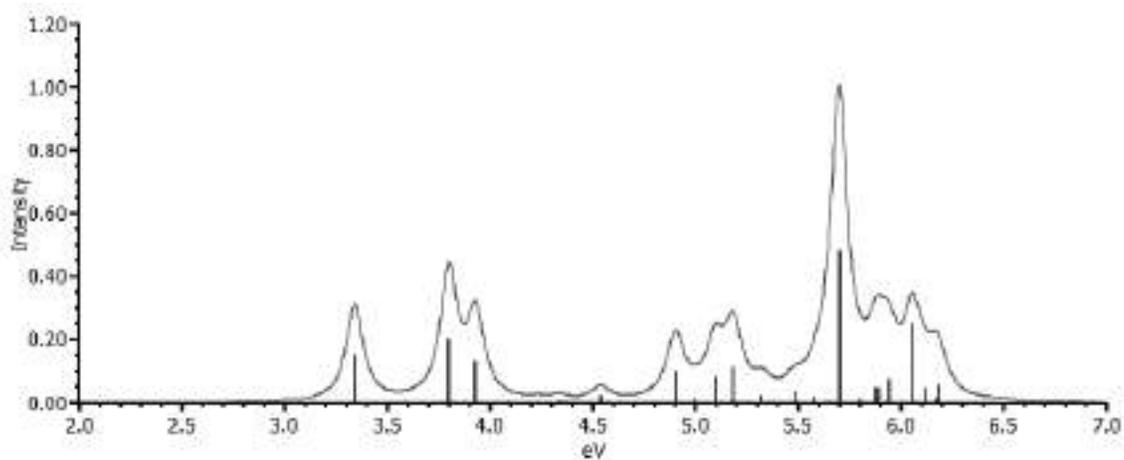


Figura 8-9.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Ag_3Au_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.

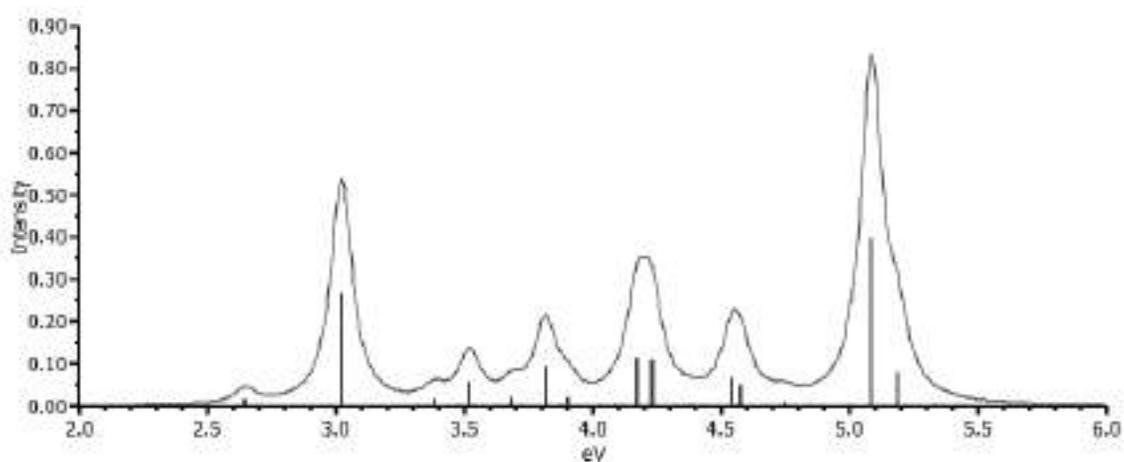


Figura 8-10.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Cu_3Au_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.

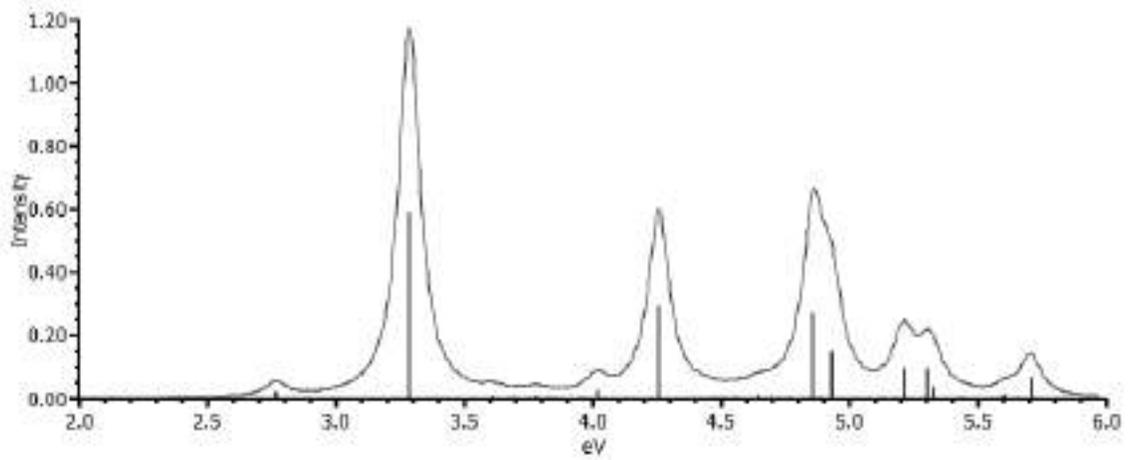


Figura 8-11.- Espectro de absorción del isómero de mayor energía Cu_3Ag_3 , calculado utilizando PBE0/def2-TZVP.

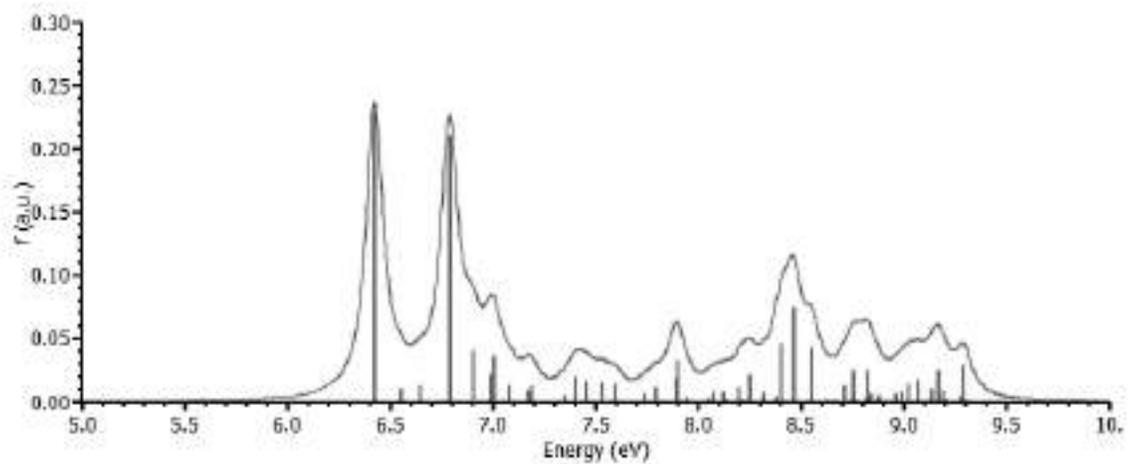


Figura 8-12.- Espectro de absorción obtenido para MgO . Las excitaciones electrónicas relevantes ocurren por arriba de 6 eV.

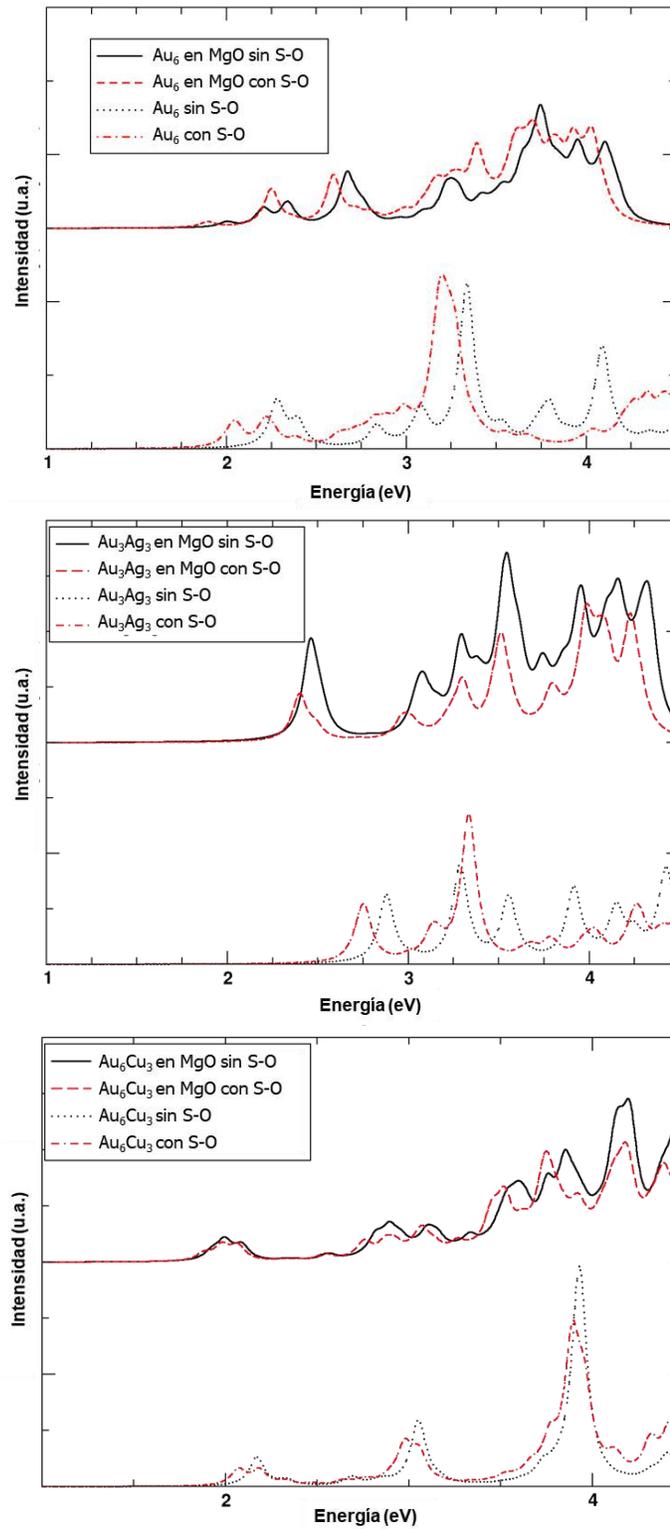


Figura 8-13.- Espectro de absorción calculado para los clusters a) Au_6 , b) Au_3Cu_3 y c) Au_3Ag_3 libres y soportados, mostrando los efectos de incluir la interacción spin-orbital.