



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA

COLEGIO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

PROTOCOLO DE TESIS

**“APLICACIÓN DE CÚMULOS DE COBRE PARA LA ADSORCIÓN DE
CIERTAS ESPECIES QUÍMICAS: UN ESTUDIO DFT”**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

ALUMNA:

ELIZABETH LEYVA RIVERA

ASESOR:

Dr. MARTÍN SALAZAR VILLANUEVA

DEDICATORIA

Dando gracias primero al creador del universo por ser mi roca en tiempos de incertidumbre y refugio en momentos de debilidad, sabiendo que sin su gracia nada de esto sería posible.

Con todo mi amor y respeto a mis padres Obdulio y Dominga, por su sacrificio y esfuerzo por darme una carrera para el futuro, su apoyo constante en cada paso de mi camino y su presencia en mi vida es un regalo invaluable, y este logro es nuestro, en equipo.

A mi amado hijo Abraham, por ser el detonante de mi felicidad, esfuerzo de mis ganas de luchar para que la vida nos depare un futuro mejor; a tu corta edad me has enseñado muchas cosas, ver el lado dulce y no amargo de la vida, fuiste mi motivación más grande para concluir con éxito este proyecto.

A mi querida amiga Cinthia, su hermana Meli, mi tía Cristina y abuelita Coco que nos abrieron no solo las puertas de su casa sino también de su corazón, cobijándonos como familia; les agradezco de todo corazón por su inquebrantable apoyo y compartir conmigo la travesía de ser madre y cuidar de chiquitín.

Mi gratitud a la facultad de ingeniería, mi agradecimiento sincero al asesor de tesis, Dr. Martin Salazar que sin su ayuda y conocimiento no hubiese sido posible realizar este proyecto, gracias a cada docente quienes con su apoyo y enseñanza constituyen la base de mi vida profesional.

A mis compañeros, amigos presentes y futuros, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas; a todas aquellas personas que siempre estuvieron apoyándome. Gracias infinitas a todos. -Eli

Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo
y no en el resultado. Un esfuerzo total es una
victoria completa. -Mahatma Gandhi

INDICE

INTRODUCCIÓN	4
Caracterización de cúmulos de cobre mediante el uso de descriptores cuánticos de reactividad de la teoría del funcional de la densidad	4
JUSTIFICACIÓN	7
Estudio teórico sobre la agregación de cúmulos de cobre en una superficie líquida.	7
Efecto del tamaño de los cúmulos de cobre en la síntesis de metanol a partir de CO ₂	9
Los dopantes de cobre de precisión atómica en grupos de metales aumentan la estabilidad, la fluorescencia y la actividad fotocatalítica	9
Clústeres de cobre atómicamente precisos con sitios duales para una hidrobtoración altamente quimioselectiva y eficiente.	11
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS PARTICULARES	12
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	13
HIPÓTESIS	13
ANTECEDENTES	14
MARCO TEÓRICO.....	15
METODOLOGÍA.....	15
Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)	17
Aproximación de Born-Oppenheimer	17
Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad.	19
Aproximación local de la densidad (LDA)*	25
Aproximación local de la densidad de espín (LSDA).....	26
Corrección por gradiente generalizado.....	26
Cálculos con funcionales de la densidad	28
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29
Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los cúmulos metálicos Cu13 , Cu43 , Cu43 y del complejo SF6	29
Propiedades estructurales, vibracionales y térmicas de los sistemas Cu _n -mSF ₆ (n = 13, 43 y 55) (m = 1, 2).....	32
CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	41

INTRODUCCIÓN

Caracterización de cúmulos de cobre mediante el uso de descriptores cuánticos de reactividad de la teoría del funcional de la densidad

El interés por el estudio de los pequeños cúmulos metálicos ha crecido considerablemente en los últimos años porque se han desarrollado nuevas técnicas experimentales y teóricas que permiten caracterizar en detalle este tipo de sistemas. Se debe tener en consideración que la comprensión de cualquier sistema molecular y su reactividad requiere el conocimiento de la superficie de energía potencial entre muchos conceptos más. Uno de los principales aspectos que llaman la atención y discusión en la aplicación de la DFT, por sus siglas de la lengua inglesa: Teoría Funcional de la Densidad a la reactividad química, es el principio de máxima dureza (PMH) el cual afirma que los sistemas moleculares en equilibrio presentan el mayor valor de dureza (química), es decir que tanto un sistema interactúa químicamente con otro, sin dejar de lado también el principio de polarizabilidad mínima (MPP) que nos ayuda a medir la capacidad de un átomo o molécula para ser distorsionada por un campo eléctrico externo, en otras palabras describe como la distribución de carga en un átomo o molécula se deforma en respuesta a un campo eléctrico.

Así, el contexto de la caracterización de reacciones químicas y descriptores de reactividad, el PMH y el MPP son principios de estructuras electrónicas ampliamente aceptados, que completan el criterio de energía mínima para la estabilidad molecular, es decir, el estado fundamental o base. El anterior tiene como principal objetivo evaluar el uso de los conceptos y principios DFT mencionados en la caracterización de los sólidos o moléculas.

La polarizabilidad estática representa uno de los observables más importantes para la comprensión de las propiedades electrónicas de los cúmulos, éste es proporcional al número

de electrones de los sistemas, y es muy sensible a la deslocalización de los electrones de valencia, así como a la estructura y forma del sistema. Los componentes del tensor de polarizabilidad se determinaron analíticamente como la segunda derivada de la energía con respecto a los componentes cartesianos del campo eléctrico. Para el cálculo de la polarizabilidad del dipolo, el uso de los pseudopotenciales está bien justificado porque esto es principalmente una propiedad de los electrones de las capas exteriores de los átomos y se supone que las contribuciones de los electrones del núcleo son insignificantes. Una buena estimación de los potenciales de ionización y de las afinidades electrónicas es crucial para una estimación fiable del potencial químico y de la dureza.

Es bien sabido que las afinidades de los electrones (AE) son considerablemente más difíciles de calcular con precisión que las energías de ionización, básicamente debido al hecho de que la ionización es un proceso endotérmico mientras que la unión de los electrones puede ser endotérmica o exotérmica. Las afinidades de los electrones son mucho menores en magnitud que las energías de ionización (PI), y el electrón adicional tiende a hacer que la distribución de la carga en el anión sea más difusa que en los sistemas neutros y catiónicos. Por otra parte, hay que señalar que la energía de enlace por átomo (BE/n) aumenta con el tamaño del cúmulo, además, estudios revelan que la magnitud de BE/n da información sobre la fuerza de los enlaces químicos en los cúmulos, por lo que podría ayudar a determinar la estabilidad y reactividad del sistema. En los cúmulos metálicos el aumento de esta propiedad se debe a una alta deslocalización electrónica que se origina por la alta coordinación de los átomos; por otra parte, se tiene que la estabilidad que muestran los cúmulos pares se debe a sus configuraciones de capa cerrada que siempre vienen acompañadas de una estabilidad extra. Si observamos el comportamiento oscilante del PI que se debe al cambio de multiplicidad de espín del estado base de esta serie, y los cúmulos con n par son sistemas de capa cerrada,

mientras que los impares son sistemas de cáscara abierta. Por lo tanto, los cúmulos pares presentan los valores más altos del IP con respecto a sus sistemas impares vecinos, porque es más difícil eliminar un electrón del HOMO doblemente ocupado de un sistema de capa cerrada que de un HOMO único ocupado de un sistema de capa abierta. Dicho resultado es consistente con la variación de la energía del HOMO a lo largo de la serie.

La polarizabilidad puede utilizarse para entender el comportamiento del sistema cuando se cambia el potencial externo a N constante. Esta propiedad se considera uno de los observables más importantes para entender las propiedades electrónicas de los cúmulos. La polarizabilidad es muy sensible a la calidad del conjunto de bases y a veces se recomienda utilizar funciones difusas para describir las distorsiones de la densidad de electrones debido al campo eléctrico externo. Sin embargo, a veces los errores inherentes al método teórico están en una dirección opuesta con respecto a los errores producidos por el conjunto de bases. Por lo tanto, una calibración cuidadosa del conjunto de bases puede lograr una compensación de los errores produciendo un resultado final que puede llegar a ser mejor de lo esperado. La tendencia general que hemos encontrado es que los cúmulos con un número par de átomos de cobre son más estables (o menos reactivos) que los cúmulos con un número impar de átomos. Los descriptores de reactividad son herramientas útiles en la racionalización de los datos teóricos y experimentales, y esto nos permite obtener nuevos conocimientos sobre sistemas más complejos implicados en la catálisis heterogénea y en las reacciones de fragmentación de los cúmulos.

Cuanto más estable es el cúmulo menos polarizable y más duro es, de acuerdo con el MPP y el PMH, respectivamente. Esto demuestra que los principios de mínima polarizabilidad y máxima dureza son operativos en la caracterización de este tipo de sistemas.

JUSTIFICACIÓN

Estudio teórico sobre la agregación de cúmulos de cobre en una superficie líquida.

Con base a la optimización de la geometría, se han revelado que algunos cúmulos de Cu con estructuras más estables de las que no se había informado anteriormente prefieren adoptar estructuras icosaédricas que se originan desde el icosaedro de 13 átomos. También se ha demostrado que la interacción entre dos cúmulos de Cu es anisotrópica, lo que se atribuye a su distribución de carga, especialmente al orbital molecular más ocupado (HOMO) y al orbital molecular más desocupado (LUMO) de los cúmulos de Cu. Se están realizando grandes esfuerzos de investigación sobre los cúmulos metálicos, que se consideran candidatos prometedores para aplicaciones biomédicas, ensayos químicos y biológicos, sensibilización plasmónica y aplicaciones optoelectrónicas. Sus propiedades físicas y químicas únicas tienen su origen principalmente en sus geometrías y microestructuras específicas, que dan lugar a una gran relación superficie-volumen. De entre todos los tipos de cúmulos metálicos, los de cobre han sido estudiados intensamente en la última década, incluyendo la geometría de agregación, las estructuras electrónicas y las propiedades físicas y químicas. Se ha logrado demostrar que las actividades de los cúmulos de Cu en fase gaseosa aumentan a medida que el tamaño del cúmulo disminuye. Además, se han empleado diferentes métodos teóricos, incluyendo la teoría autoconsistente de densidad local de un electrón, los cálculos del funcional de la densidad, el método de átomos incrustados (EAM) y el método de Monte Carlo (MC), para así poder investigar el efecto del tamaño de los cúmulos metálicos en sus propiedades estructurales y electrónicas. El coeficiente de difusión es mucho mayor en los sustratos líquidos que en los sólidos y debido a la característica de no retícula de los sustratos líquidos, éstos pueden considerarse como un sustrato isotrópico. A

pesar de las extensas investigaciones sobre la morfología de las nanoestructuras metálicas sobre sustratos líquidos, la agregación de las nanoestructuras metálicas sólo se ha discutido y analizado mediante el método cinético clásico y el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras de Cu sobre sustratos líquidos sigue aun siendo desconocido. En un sistema de densidad que varía lentamente, el gradiente de densidad de segundo orden se expandió primero para el agujero de correlación de intercambio que rodea al electrón, logrando así que sus contribuciones de largo alcance fueran cortadas para satisfacer la suma. Tenemos entendido que el cobre es un material no magnético y con excepción de algunas estructuras dopadas especiales, los cúmulos de cobre puro no presentan momentos magnéticos no triviales, es decir no presentan magnetismo. Para simular la agregación de los cúmulos de Cu en una superficie líquida, un cúmulo de Cu puede considerarse como una partícula browniana y las fuerzas que ejercen sobre él los sustratos líquidos se suman como una fuerza aleatoria. La mayoría de las estructuras iniciales son convergentes tras la optimización de la geometría. En muchos casos, se obtiene la misma estructura convergente tras la optimización de la geometría de diferentes configuraciones iniciales. Además, las estructuras optimizadas con mayores energías de enlace se optimizan aún más con mayor precisión de cálculo. Durante la optimización, algunos isómeros con estructuras diferentes tienen casi la misma energía de enlace. Si dos estructuras de Cu_{55} se acercan en diferentes direcciones, se encuentra que la interacción entre ellas es anisotrópica, lo que significa que su interacción es bastante débil en algunas direcciones, mientras que es bastante fuerte en otras. Los orbitales moleculares de mayor ocupación (HOMO) y los orbitales moleculares de menor ocupación (LUMO) del clúster de Cu_{55} , ambos son orbitales degenerados. Se observa que la distribución de la densidad electrónica del HOMO se concentra principalmente en los sitios huecos, mientras que la distribución de la densidad de carga en los sitios superiores es muy baja. Esta

característica es más pronunciada para el LUMO del cúmulo de Cu₅₅. Esta es la razón principal por la que los cúmulos de Cu se adsorben fácilmente en los sitios huecos.

Efecto del tamaño de los cúmulos de cobre en la síntesis de metanol a partir de CO₂

Los cúmulos subnanométricos de tamaño seleccionado han recibido una atención considerable en catálisis debido a sus propiedades electrónicas y catalíticas únicas. Estudios anteriores sobre un catalizador a nivel subnanométrico de Cu₄ ha revelado que los cúmulos de cobre ultrapequeños pueden mostrar una extraordinaria actividad catalítica para síntesis de metanol a una presión casi atmosférica en comparación con otros catalizadores de mayor tamaño.

Los dopantes de cobre de precisión atómica en grupos de metales aumentan la estabilidad, la fluorescencia y la actividad fotocatalítica

El dopaje de átomos metálicos es una estrategia importante para ajustar la estructura y las propiedades de los nanoclústeres metálicos. Recientemente, las especies de cobre dopadas en nanoclústeres de oro para generar compuestos de aleación de Au-Cu pueden adaptar sus estructuras electrónicas y, a su vez, aumentar las propiedades intrínsecamente físicas y químicas, especialmente en luminiscencia y catálisis. Por ejemplo, Jin et al. han preparado un nanoclúster de aleación Au-Cu con un rendimiento cuantitativo (QY) del 71,4% de fluorescencia. Descubriendo así que los átomos de cobre dopados en M₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈, principalmente mejoraron la selectividad del benzaldehído en la oxidación del estireno. Desafortunadamente, los nanoclústeres de aleación de Au-Cu tienden a mostrarse menos estables en entornos externos (por ejemplo, irradiación de luz, oxidante y condiciones térmicas) debido a la naturaleza del Cu^{Y_o} y Cu⁰, corroborado por la base del Modelo Jellium. Por lo tanto, los grupos de cobre y los grupos de aleaciones de Au-Cu a menudo se adquirirían

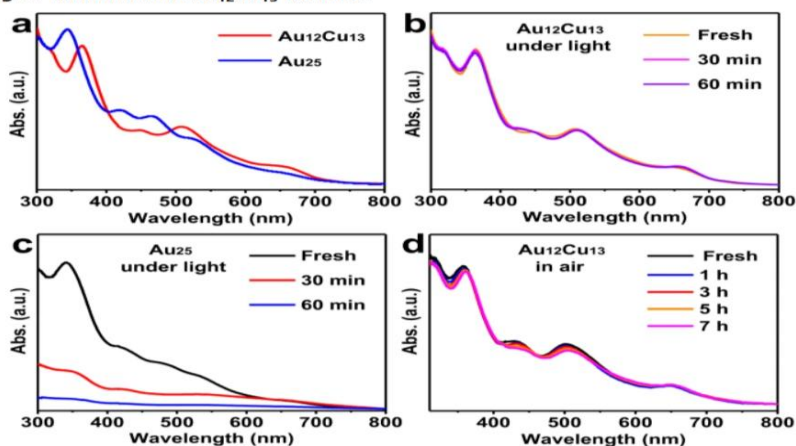
en condiciones extremas y se almacenaban en un lugar fresco y oscuro lleno de atmósfera inerte.

El dopante de los átomos de Cu en este grupo de aleaciones ha aumentado significativamente su estabilidad y fotoluminiscencia. Los efectos sinérgicos de los átomos de Au y Cu y los fuertes enlaces de Cu-I pueden ser la razón de la fuerte y alta fluorescencia del Au₁₂Cu₁₃. Por último, el fotocatalizador basado en clústeres preparado sobre la base de la alta estabilidad y las propiedades fotográficas únicas, mostraron una excelente actividad catalítica en la fotooxidación selectiva del metanol.

La estabilidad óptima de los nanoclústeres de metales es esencial para su uso en diversas aplicaciones, y se ha informado previamente de que los dopantes de Cu en los nanoclústeres de oro a menudo causaban la inestabilidad de los grupos de aleaciones.

Por lo tanto, se examinó la estabilidad de Au₁₂Cu₁₃ frente a la de Au₂₅ clústeres en solución, como se muestra en la Fig. 4a, Au₁₂Cu₁₃ en un CH₂Cl₂ dan tres características obvias de absorción a 448, 508 y 655 nm en el rango de 400 a 800 nm, que es notablemente muy distinto de las de Au₂₅ (419, 470, 526 y ~660 nm), lo que indica una perturbación razonable de la estructura electrónica tras el dopaje con Cu.

Fig. 4: Estabilidad de Au₁₂Cu₁₃ Racimos.



Los grupos con rasgos de absorción característicos y excelente fluorescencia pueden servir como un fotocatalizador prometedor hacia la oxidación del metanol a formiato de metilo, ya que tanto las especies de oro como las de cobre se consideran excelentes candidatas para esta transformación, se hicieron pruebas $Au_{12}Cu_{13}$ como catalizador para la fotooxidación del metanol. En resumen, $\sim 0.5\%$ en peso de $Au_{12}Cu_{13}$ nanoclúster se cargó por primera vez en la superficie de TiO_2 , seguido de un tratamiento de $Au_{12}Cu_{13}/TiO_2$ muestras con Al amorfo O_3 utilizando la técnica de deposición de capas atómicas (ALD) para hacer crecer la cáscara/jaula de Al_2O_3 (100 ciclos ALD) alrededor de la $Au_{12}Cu_{13}$ cúmulo a $150\text{ }^\circ\text{C}$, donde $Au_{12}Cu_{13}$ los racimos se mantienen inertes.

Clústeres de cobre atómicamente precisos con sitios duales para una hidroboración altamente quimioselectiva y eficiente.

La hidroboración de alquinos en ésteres de vinilboronato es una transformación vital, pero lograr una alta quimio selectividad de los grupos funcionales específicos y un número de rotación apreciable es un desafío considerable.

Los estudios mecanicistas y los cálculos de la teoría funcional de la densidad revelan que, en comparación con el Cu_8 Catalizador NC, el Cu_4 Catalizador NC tiene una menor energía de activación para la hidroboración, lo que explica su alta actividad catalítica.

Los compuestos de vinilboro son potenciales objetivos químicos multifuncionales que se pueden utilizar para construir directamente varias moléculas orgánicas complejas de una manera optimizada y eficiente y, por lo tanto, son compuestos muy importantes en diversas áreas de la química, particularmente en la ciencia de los materiales, la farmacéutica y la síntesis orgánica, donde estos compuestos se han utilizado en el acoplamiento cruzado

Suzuki-Miyaura, ácido borónico Mannich (BAM), Acoplamiento Chan-Lam y Reacciones Hayashi-Miyaura.

Los nanoclusters metálicos (NCs) que contienen múltiples átomos metálicos, que se han desarrollado rápidamente en el campo de la catálisis química, son materiales importantes para el diseño y desarrollo de catalizadores eficientes de doble catalítico. Debido a la buena pureza química, las estructuras cristalinas bien definidas, las altas relaciones superficie-volumen y la distribución homogénea de los sitios catalíticos de dichos NC, su modificación específica es conveniente y beneficiosa para establecer una correlación sólida entre su estructura y rendimiento.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar y presentar los conceptos fundamentales de la teoría del funcional de la densidad (DTF) y como está calcula las propiedades electrónicas a partir de la densidad electrónica en la aplicación de cúmulos de cobre para la adsorción de ciertas especies químicas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Leer artículos de índole internacional
- b) Calcular estructuras de mínima energía, tanto del adsorbente y de la molécula de interés.
- c) Realizar tablas y figuras de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas analizados.
- d) Calcular las propiedades estructurales y electrónicas
- e) Escribir la correspondiente tesis
- f) Defender la tesis

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La intención de esta investigación es el análisis de la aplicación de cúmulos de cobre, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad para determinar la estructura electrónica, su desarrollo en cúmulos de aleaciones y ampliar su uso experimental para investigaciones futuras ya que se presenta muy prometedor.

HIPÓTESIS

Se plantea hacer el estudio de cúmulos de cobre a través de la caracterización teórica de sus estructuras moleculares, energía de enlace, propiedades electrónicas y descriptores de reactividad, utilizando cálculos de la teoría del funcional de densidad se encuentra una aplicación cada vez más amplia en la química y la ciencia de los materiales para la interpretación y predicción del comportamiento de sistemas complejos a escala atómica. Específicamente, los métodos computacionales DFT se aplican para sistemas relacionados con la síntesis y parámetros de procesamiento. En tales sistemas, los estudios experimentales a menudo se ven obstaculizados por resultados inconsistentes y condiciones de no equilibrio. Los ejemplos de aplicaciones DFT contemporáneas incluyen el estudio de los efectos de los dopantes en el comportamiento de transformación de fase en óxidos, el comportamiento magnético en materiales semiconductores magnéticos diluidos y el estudio del comportamiento magnético y electrónico en ferroeléctricos y semiconductores magnéticos diluidos. También se ha demostrado que DFT da buenos resultados en la predicción de la sensibilidad de algunas nanoestructuras a contaminantes ambientales como el dióxido de azufre o la acroleína, así como en la predicción de propiedades mecánicas.

ANTECEDENTES

- En la famosa conferencia de 1959 con el título "*Hay mucho espacio en el fondo*", R. Feynman predijo el comienzo de la investigación a nivel atómico. Su predicción se ha hecho realidad en un sentido real con la aparición de la investigación en el área de los nanoclústeres mágicos, donde podemos hacer cosas a nanoescala a nivel atómico de una manera altamente controlada. Estos materiales funcionalizados a nivel atómico adquirieron una importancia significativa en el progreso de la tecnología debido a sus propiedades físicas y químicas ajustables. Sirviendo como una parte importante de tales nanomateriales, los nanoclusters metálicos " M_nL_m ", donde n y m representan el número de átomos metálicos y ligandos protectores superficiales (L), respectivamente, han sido muy prometedores tanto en la investigación fundamental como en las aplicaciones prácticas, como la detección, fotoluminiscencia, catálisis y bioimagen, debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas y moduladoras.
- DFT ha sido muy popular para los cálculos en la física del estado sólido desde la década de 1970. Sin embargo, DFT no se consideró lo suficientemente precisa para los cálculos en química cuántica hasta la década de 1990, cuando las aproximaciones utilizadas en la teoría se refinaron mucho para modelar mejor las interacciones de intercambio y correlación.
- El predecesor a la teoría funcional de la densidad fue el **Thomas-Fermi model**, desarrollado independientemente por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi en 1927. Usaron un modelo estadístico para aproximar la distribución de electrones en un átomo. La base matemática postulada que los electrones se distribuyen uniformemente en espacio de fase con dos electrones en cada de volumen.

MARCO TEÓRICO

- Teoría del funcional de la densidad (DFT)
- Aproximación local de la densidad (LDA)
- Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)
- Corrección por gradiente
- Cálculos con funcionales de la densidad

METODOLOGÍA.

Todas las simulaciones se realizarán por medio de cálculos basados en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Por lo tanto, el programa DMol3 [45] se utilizó para calcular la optimización completa de la geometría de todos los sistemas que se tomaron en consideración para este trabajo, utilizando cálculos DFT [46] con la siguiente parametrización. Utilizando la ecuación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), la interacción de correlación de intercambio se ha descrito mediante la aproximación de gradiente generalizado [47], mientras que el esquema Grimme (DFT-D2) se utilizó para la optimización completa del sistema para tener en cuenta las fuerzas de van der Waals, ya que puede representar interacciones a largas distancias [48]. El rendimiento para sistemas de enlace no covalentemente, incluyendo muchos complejos de van der Waals puros, es excepcionalmente bueno, alcanzando en promedio la precisión CCSD(T), para esta corrección. El ajuste minimiza la probabilidad de sobreestimar o subestimar los valores de energía de adsorción encontrados para las especies SF₆ en los cúmulos de cobre. Se ha tenido en cuenta un cálculo que considera todos los electrones y similar a una Gaussiana 6-31g (d,p) basada en el rango de volumen y masa, se eligió la base numérica doble (4s y 3d) con función de polarización (4p) DNP en el cálculo de la relatividad electrónica completa. Se emplea un

“smearing” de Fermi de 0,005Ha. Para acelerar la convergencia de SCF, se utiliza DIIS (inversión directa en un subespacio iterativo) y se establece en 6. Tanto para el gradiente de energía como para los desplazamientos atómicos, la optimización del umbral de convergencia se estableció en 1×10^{-5} eV Å⁻¹ y 5×10^{-4} Å, respectivamente. Es posible una convergencia de densidad de carga de hasta 1×10^{-6} , lo que permite una convergencia de energía total de 1×10^{-5} eV. Se empleó un orbital global de corte de 4.4 Å en la creación de los conjuntos de base numérica. Este valor se seleccionó después de un breve cálculo de convergencia dentro de un rango de 4.4 a 4.9 Å en el nivel de teoría anterior ya mencionado. Dado que no se impusieron restricciones de espín durante ninguno de los cálculos, se pudieron determinar las geometrías de menor energía y todo el conjunto de sistemas exhibe multiplicidad M=1 y no se obtiene el momento magnético (μB). Durante los cálculos autoconsistentes de espín no polarizado, las tolerancias de densidad y energía se establecieron en 10^{-6} e/bohr³ y 10^{-6} hartree, respectivamente. El requisito de estabilidad para los sistemas en estudio se determinó como la presencia de frecuencias no complejas. Para las estructuras de menor energía, los gaps electrónicos (Eg) se calcularon utilizando las diferencias de energía correspondientes entre el HOMO y el LUMO. La energía de adsorción es obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Cu}_n\text{-SF}_6) - [E(\text{Cu}_n) + E(\text{SF}_6)]$$

Donde, $E(\text{Cu}_n\text{-SF}_6)$, $E(\text{Cu}_n)$ y $E(\text{SF}_6)$ son las energías totales de los sistemas de los cúmulos de cobre enlazados al SF₆, cúmulos de cobre y la molécula de SF₆ aisladas, respectivamente. A continuación, se explica brevemente en que consiste este método para obtener propiedades estructurales y electrónicas de nanopartículas en general.

Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

Aproximación de Born-Oppenheimer

La resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada; pero la clave para efectuarla está en las posibles simplificaciones que se le pueden hacer. La primera simplificación se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer y se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones $m_\alpha \gg m_e$ (Goodsiman, 1993). Por tanto, los electrones se mueven más rápido que los núcleos y se puede considerar que estos últimos se encuentran fijos en el espacio, mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento. De esta manera se puede omitir el término de energía cinética de núcleos y así el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación de valores propios siguiente:

$$(H_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde el Hamilton puramente electrónico H_{el} tiene la fórmula:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{Ecuación 21})$$

En la que V_{NN} es la repulsión entre los núcleos y $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β .

En esta aproximación las distancias $r_{\alpha\beta}$ no son variables si no constantes. La energía U es la suma de la energía electrónica y la repulsión Inter nuclear.

Como existe un número infinito de posibles configuraciones nucleares, para cada una de estas se puede resolver la ecuación de Schrödinger y así obtener un conjunto de funciones de onda y sus energías correspondientes. Cada miembro de ese conjunto está relacionado con los

diferentes estados electrónicos de la molécula para una determinada configuración nuclear, de esta manera la función de onda electrónica y la energía dependen de la configuración nuclear.

Como las variables en la ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y la cantidad V_{NN} es independiente de esas coordenadas, V_{NN} se puede considerar una constante para una configuración nuclear dada, así V_{NN} se puede omitir, de la ecuación 21, quedando la expresión siguiente:

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

Donde H_{el} es la energía puramente electrónica y se relaciona con la energía electrónica U cuando se le adiciona el término V_{NN} , que se puede calcular fácilmente a partir de la posición de los núcleos:

$$U = E_{el} + V_{NN}$$

Asumiendo que se ha resuelto la ecuación de Schrödinger para los electrones, lo siguiente es considerar el movimiento nuclear. Acorde con la idea de que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, cuando estos cambian su configuración un poco, digamos que q_α a q'_α , los electrones inmediatamente se ajustan, pasando de la función de onda de $\Psi_{el}(q_i, q_\alpha)$ a la función de onda $\Psi_{el}(q_i, q'_\alpha)$ y la energía de $U(q_\alpha)$ a $U(q'_\alpha)$. Por tanto, a medida que los núcleos se mueven, la energía electrónica varía ligeramente como una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, donde $U(q_\alpha)$ se puede considerar como la energía potencial del movimiento nuclear. Se puede pensar que los electrones actúan como resortes que conectan a los núcleos, y conforme la distancia intermolecular cambia, la energía

se acumula y el resorte también cambia [10]. La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear puede aproximarse por:

$$H_N \Psi_N = E \Psi_N$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U$$

Donde la variable de la ecuación nuclear de Schrödinger son las coordenadas nucleares q_{α} . La energía E en la ecuación 24 es la energía total de la molécula y el hamiltoniano incluye los operadores tanto para la energía nuclear como la electrónica. E es el valor propio y no depende de las coordenadas. Hay que notar para cada estado electrónico de una molécula se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que U difiere de estado a estado.

Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad.

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional (función de una función) de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de n electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares. Pero al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial $v(r_i)$ solo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.

Una vez que se establece el potencial externo $v(r_i)$ y el número de electrones n en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger, como se ha hecho en los métodos analizados en los capítulos anteriores.

Hohenberg y Kohn demostraron que la probabilidad de densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía molecular [10]. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda información necesaria para describir el sistema.

Como se ha mencionado, el Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre electrones [10]. Así, se puede escribir: $E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$. Cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, se encuentra que estos términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a la ecuación siguiente:

$$E_0 = E_v[p_0] = \bar{T}[p_0] + \bar{V}_{ne}[p_0] + \bar{V}_{ee}[p_0]$$

Donde E_v es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica. La suma de la interacción del

electrón i con cada uno de los núcleos a se puede representar con un operador que indica la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos, y aplicando la densidad electrónica, que es un continuo, se tiene:

$$\bar{V}_{ne} = \int \rho_o(r)v(r)dr$$

Si dicha ecuación se sustituye en la ecuación 2:

$$E_0 = E_v[\rho_o] = \int \rho_o(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o]$$

También se propuso un teorema que establece que se puede encontrar la energía molecular haciendo uso del método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho v(r)dr \geq E_v[\rho_o]$$

Sin embargo, no se indica cómo calcular E_0 a partir solamente de ρ_o cuando se conoce el funcional $E[\rho]$. Kohn y Sham propusieron como solución a este problema, un método práctico para encontrar la densidad ρ_o y, a partir de ella, la energía E_0 . Este método arroja resultados aproximados porque sus funcionales son desconocidas.

Se considera también un sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica:

$$\rho_s = \rho_o$$

El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

Donde h_i^{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham. Es posible separar el efecto de cada partícula, y a partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\Psi_{s,o}$, que se escribe como un determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham u_i^{KS} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ de cada espín orbital es función propia del hamiltoniano h_i^{KS} , que depende sólo de un electrón. De esa manera se tiene que: $\Psi_{s,o} = |u_1, u_2, \dots, u_n|$, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$. Aquí σ_i es la función de espín (α o β). Con esto es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

Donde ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn-Sham. Se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$$

Donde ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. Otra de las diferencias establece lo siguiente:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$$

donde $r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$. La cantidad $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión

electrostática entre los electrones, si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ .

Al tomar en cuenta las ecuaciones 9 y 10, despejando las cantidades necesarias se puede reescribir la ecuación 4, con lo que se tiene:

$$Ev[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

En esta ecuación los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no se conocen, pero se incluyen en un nuevo funcional, funcional de energía de intercambio y correlación de la manera siguiente:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

La energía de intercambio y correlación E_{xc} contiene los términos: energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. Debido a esto, se puede reescribir el funcional de energía de la ecuación 4:

$$Ev[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Para resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del estado basal. Se definió la densidad electrónica del sistema de referencia como la densidad electrónica de la molécula real en su estado basal: $\rho_s = \rho_o$.

La densidad electrónica para un sistema de n partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín orbitales, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, se obtiene por la relación siguiente:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

Se utiliza el siguiente método para evaluar la ecuación 13: La expresión $\int \rho(r)v(r)dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1$ que se puede evaluar cuando se conoce la densidad. El término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con una función de onda Ψ_s , por lo que se tiene que $T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$, y utilizando la parte espacial de los espines orbitales se obtiene la expresión $T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$ lo que conduce a reescribir la ecuación 13 de la siguiente manera:

$$E_o = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

Los orbitales de Kohn-Sham son orbitales únicamente para el sistema de referencia ficticio y no tienen un significado físico, permiten calcular la densidad molecular exacta del estado basal a través de la ecuación 14. Dichos orbitales se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn cambiando la densidad con el fin de minimizar $Ev[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales θ_i^{KS} para determinar la densidad y resolver el sistema de ecuaciones siguiente:

$$h^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v, (1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

El operador de Kohn-Sham $h^{KS}(1)$ para un electrón es similar al de Fock utilizado en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto que el operador de intercambio $-\sum_{j=1}^n k_j$ es reemplazado por el potencial V_{XC} .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_{\alpha}}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

El potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

En este caso, el funcional $E_{XC}[\rho]$ no se conoce, sin embargo, se han desarrollado diferentes aproximaciones para encontrar el funcional.

Aproximación local de la densidad (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía $E_{XC}(\rho)$ está dada por la expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr$$

Donde la integral corre sobre todo el espacio y, $\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio y de correlación por electrón de un gas de electrones homogéneos y con densidad ρ . Este gas denominado “Jellium” es un sistema hipotético y neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. Considerando la derivada del funcional E_{XC}^{LDA} se tiene:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}$$

Se puede separar a E_{XC} como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho)$ está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_{XC}(p) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}$$

Con $\varepsilon_c(p)$ y $\varepsilon_x(p)$ definidos, se puede encontrar E_{XC} por la ecuación 21, y con ello, obtener V_{XC} utilizando la ecuación 20.

Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)

El término “densidad de espín” se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. La aproximación LSDA permite que los dos electrones que ocupan un orbital estén descritos por funciones diferentes $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. En dicha aproximación se separa a la densidad electrónica según el espín en $\rho^\alpha(r)$, originada por los electrones de espín α y en $\rho^\beta(r)$ debida a los electrones con espín β . Con esta idea, E_{XC} se convierte en un funcional que depende de dos densidades $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$; y el potencial se obtiene al sustituir el nuevo funcional E_{XC} en la ecuación 18, quedando $V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}$ con una relación similar se obtendría el potencial V_{XC}^β .

Corrección por gradiente generalizado

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde ρ varía lentamente con la posición. Ambas funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica con la posición, se realiza incluyendo el gradiente de ρ^α y ρ^β en el integrando de la ecuación 19.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr$$

Donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA se refieren a la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation).

Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en las partes de intercambio y de correlación:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Algunos de los funcionales de intercambio E_X^{GGA} corregidos por los gradientes más comúnmente usados son el de Perdew y Wang de 1986, designado como PW86, el de Becke de 1988, denominado B88 y el de Perdew y Wang de 1991 PW91.

Los funcionales E_C^{GGA} más utilizados son los de Lee-Yang-Parr LYP, Perdew de 1986 P86, Perdew-Wang 1991 PW91 y Becke B96.

Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son ampliamente usados. Un funcional híbrido mezcla los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones, Por ejemplo, el popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0 - \alpha_x)E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_x E_X^{B88} + (1 - \alpha_c)E_C^{VWN} + \alpha_c E_C^{LYP}$$

Donde E_X^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros $\alpha_0, \alpha_x, \alpha_c$ fueron seleccionados de tal manera que los cálculos coincidieran con los datos experimentales. Este funcional se considera híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock. El número 3 del funcional híbrido (B3LYP) se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

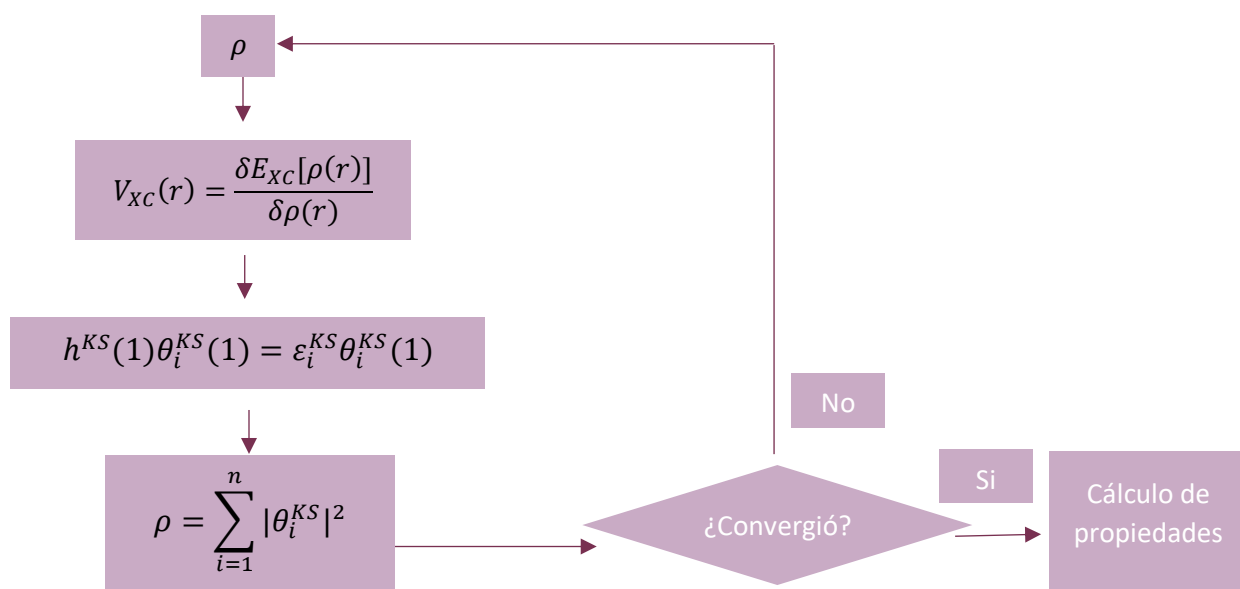
Los funcionales corregidos por el gradiente y los híbridos no sólo proporcionan buenos resultados en las geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también en la energía de atomización.

Cálculos con funcionales de la densidad

Usualmente, cuando se inician los cálculos se usa una densidad de partida que se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular, posteriormente se estima $V_{XC}(r)$ mediante la ecuación 20, lo que permite obtener los orbitales θ_i^{KS} con una ecuación secular:

$$\sum_{S=1}^b C_{Si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \text{ con } r = 1, 2, \dots, b$$

Una vez obtenidos los orbitales θ_i^{KS} , estos son usados para conseguir una densidad electrónica, y con ellos inicial el ciclo de nuevo. Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales KS. Cuando el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{XC} . Dicho proceso se puede explicar mejor en el siguiente diagrama:



RESULTADOS Y DISCUSIONES

Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los cúmulos metálicos Cu_{13} , Cu_{43} , Cu_{43} y del complejo SF_6 .

El SF_6 presenta simetría coordinada 6 veces (O_h), es decir tipo cuboctaedro, que se forma cortando los ocho vértices de un cubo; así, el átomo de azufre está situado en el centro y está rodeado por seis átomos de flúor, donde cuatro átomos forman un cuadrado regular de forma horizontal y los otros dos átomos son perpendiculares a este plano (véase la Figura 1).

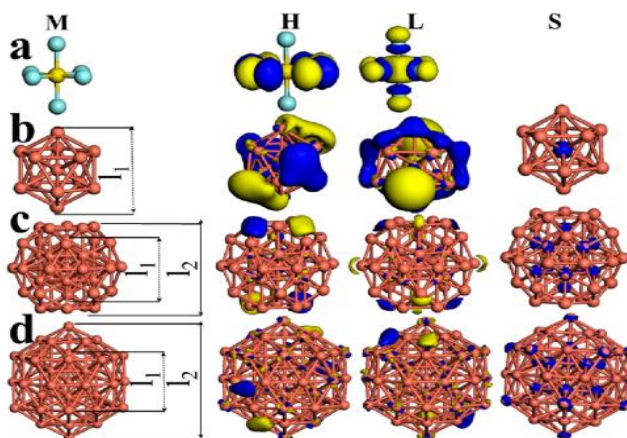


Figura 1. Los modelos para la molécula SF_6 , cúmulos Cu_{13} , Cu_4 , y Cu_{55} , son representados, respectivamente.

El valor del enlace $S-F$ es de 1.62 \AA , y es el mismo para los seis enlaces asociados a esta especie química. El ángulo $F-S-F$ es de 90° en todos los casos, por lo que se trata de una molécula muy simétrica y ha demostrado ser estable a temperatura ambiente.

La energía de enlace por átomo ($E_b/\text{átomo}$) confirma lo mencionado anteriormente, debido a que este valor es de $3,28 \text{ eV}$.

El valor de la distancia l_1 es de 3.23 \AA , lo que indica que l_1 para SF_6 es más corta que la de todo el conjunto de cúmulos metálicos considerados en este trabajo; por lo tanto, es posible que exista una fuerte interacción entre estos sistemas, desde el punto de vista estructural.

Debido a sus propiedades electrónicas, la iso-superficie *HOMO* para el SF_6 se localiza en cuatro átomos de flúor con enlaces σ mientras que el *LUMO* muestra apilamiento $\pi^*-\pi^*$ en seis de sus flúores, así como alrededor del átomo de azufre; por lo tanto, estos efectos generan un comportamiento electrónico tipo aislante con un valor de 6.01 eV . Esta información se corrobora mediante el diagrama de densidad de estados parcial (PDOS) debido a la ligera contribución de los electrones “s”, y prácticamente todos los electrones “p” muestran una participación importante para la molécula de SF_6 . El estado fundamental se encuentra en singulete, es decir $M=1$; por lo tanto, no se muestra un comportamiento magnético.

Tenemos que el cúmulo de Cu_{55} es un icosaedro regular (simetría I_h), el cual está formado por dos icosaedros, uno de ellos de 13 átomos y el otro de 42 átomos, funcionando como "núcleo" y "envoltura o cascara", respectivamente.

El cúmulo de Cu_{43} también es un icosaedro, formado por un icosaedro de 13 átomos (núcleo) y 30 átomos a su alrededor (cáscara) para dar la geometría final.

El cúmulo de Cu_{13} muestra disposición icosaédrica, como se muestra en las figuras 1b, c y d, respectivamente.

Los valores del $E_{bb}/\text{átomo}$ muestran una tendencia creciente para Cu_n ($n = 13, 43$ y 55 átomos); teniendo como resultado que exista una diferencia energética (ΔE) de $0,46$ y $0,09 \text{ eV}$ entre $n = 13$ y 43 y $n = 43$ y 55 respectivamente. Este hecho estructural indica una gran estabilidad y convergencia hacia el régimen del bulto para estos cúmulos metálicos.

El valor de la distancia l_1 (cáscara interior) para los tres casos prácticamente permanece igual; sin embargo, los valores asociados con la cáscara exterior (l_2) sufren un incremento entre los sistemas $n = 43$ y 55 .

Este resultado podría mejorar la interacción química con la molécula de SF_6 . Centrándonos en sus propiedades electrónicas, la distribución electrónica *HOMO* para el cúmulo de Cu_{13} se muestra en los enlaces de la capa exterior y la *LUMO* está concentrada como un anillo y en los átomos en arriba y abajo; por otra parte, para Cu_{43} y Cu_{55} , el *HOMO* está situado en la capa exterior y con una menor participación en el núcleo, mientras que el *LUMO* se distribuye de forma similar en ambos casos. Los valores de E_g revelan que estos cúmulos de cobre prístino poseen un comportamiento electrónico tipo metálico, y que dicha tendencia aumenta con el tamaño del cúmulo.

El mínimo energético para estos tres cúmulos de cobre se encuentra en el estado doblete $M = 2$; además, y exhiben $1 \mu_B$ asociado a cada uno. La densidad de espín para Cu_{13} se localiza en el centro; sin embargo, para Cu_{43} éste se distribuye en los átomos del icosaedro central (núcleo) y para Cu_{55} muestra el mismo comportamiento, pero 12 átomos de la cáscara exterior también muestran esta distribución. Resumiendo, para $n = 13$ y 43 , hay una considerable participación de electrones "s" y "p"; sin embargo, para $n = 55$, esta contribución se reduce drásticamente y los electrones "d" emergen para darle el carácter electrónico de este cúmulo metálico. Por lo tanto, se espera que los cúmulos con $n = 13$ y 43 estén enlazados más estrechamente con esta especie química que para $n = 55$.

Propiedades estructurales, vibracionales y térmicas de los sistemas Cu_n-mSF_6 ($n = 13, 43$ y 55) ($m = 1, 2$).

Debido a la gran simetría de los cúmulos icosaédricos metálicos, existen muchos sitios de adsorción equivalentes para el complejo SF_6 en los sistemas Cu_{13} , Cu_{43} y Cu_{55} , se eligió una cara triangular como geometría inicial y su extremo opuesto para $m = 1, 2$ respectivamente

Para el sistema $Cu_{13}-SF_6$ dos átomos de flúor están enlazados al cúmulo metálico, en el extremo inferior, dos átomos de flúor están enlazados al cúmulo metálico, y en el sitio inferior, tres átomos de flúor están enlazados con átomos de cobre en la secuencia $Cu-F-Cu$ y el átomo de azufre está unido al último átomo de flúor, tal como se aprecia en la Figura 2.

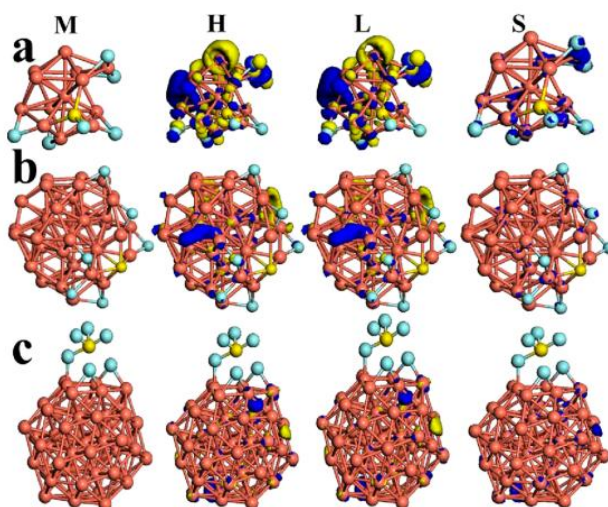


Figura 2. Las iso-superficies de los sistemas a) $Cu_{13}-SF_6$, b) $Cu_{43}-SF_6$ y c) $Cu_{55}-SF_6$ se muestran, HOMO (H) y LUMO (L) y densidad de spin (S).

Esta interacción genera la degradación de la molécula de molécula de SF_6 , mientras que el grupo metálico se deforma, como resultado se muestra un efecto de quimisorción de $(-3,89 eV)$. Para el sistema $Cu_{13} - 2SF_6$, la primera molécula de SF_6 permanece sin cambios estructurales drásticos y la segunda se degrada a dos enlaces $Cu-F-Cu$ más un subproducto

como SF_4 unido a un átomo de cobre. Esta interacción suavemente disminuye el valor de la energía de adsorción ($-3,72 eV$), sin embargo, a pesar de esta variación menor, se considera una fuerte adsorción entre estas especies químicas y el cumulo aislado (Cu_{13}).

Para el sistema $Cu_{43}-SF_6$, los seis átomos de flúor presentan enlaces de la forma $Cu-F-Cu$, y el átomo de azufre está enlazado en una pentagonal de la capa exterior del cúmulo metálico.

El núcleo (l_1) no participa en esta interacción química tan fuerte con un valor de $-4,28 eV$ (quimisorción). Por otro lado, tenemos que para el sistema $Cu_{55}-SF_6$ tras la optimización geométrica completa, dos átomos de flúor se unen al clúster Cu_{55} y el SF_6 sufre una transición química hacia el subproducto SF_4 este complejo químico se degrada debido a esta fuerte interacción; formando una cara triangular (formada por seis átomos de cobre) que funciona como sitio de adsorción; a su lado la molécula de SF_6 degradada. Esta cara triangular sufre una distorsión geométrica porque se rompen dos enlaces y se engloban alrededor de un 7% con respecto al cumulo pristino. Los valores de la longitud de enlace $Cu-F$ oscilan entre $2,08$ y $2,13 \text{ \AA}$; este efecto está asociado a una buena estabilidad.

Por otro lado, para los sistemas $Cu_{43}-2SF_6$ y $Cu_{55}-2SF_6$ la segunda especie química mostró un comportamiento estructural similar respecto a $Cu_{13}-2SF_6$, tal como se muestra en figura 3. En particular, la segunda tiene dos subproductos que son geoméricamente opuestos, tipo espejo; por tanto, los valores de adsorción generados para $Cu_{43}-2SF_6$ y $Cu_{55}-2SF_6$ son $-7,9$ y $-8,86 eV$, respectivamente. A partir de la Figura 3, puede inferirse que para $n = 13$ y $m = 1$ y 2 los valores de energía de adsorción cambian suavemente; sin embargo, para $n \geq 43$ estos valores aumentan casi dos veces para $m = 2$ con respecto a $m = 1$. Esta unión estrecha se ve

favorecida en $n = 43$; sin embargo, $n = 55$ puede sintetizarse con mayor abundancia que $n = 43$, desde el punto de vista experimental.

Por otra parte, los modos vibracionales son todos reales sin contribución imaginaria; por lo tanto, estos tres sistemas son estables, como se muestra en la figura 4. Así, los átomos de flúor presentan modos de estiramiento desde 316.1 hasta 471.56cm^{-1} mientras que, en 511.02 , el pico más intenso, se observa un modo similar, pero éste es causado por el enlace F-S para $\text{Cu}_{13}\text{-SF}_6$. Los modos de estiramiento están asociados a los átomos de flúor en $264,83\text{ cm}^{-1}$ desde 329.52 hasta 362.83 cm^{-1} y una combinación de modos de estiramiento y mezcla se generan por los átomos de flúor, así como de 425 a 442.37 cm^{-1} hay modos de estiramiento que proceden de átomos de flúor y azufre, respectivamente para $\text{Cu}_{43}\text{-SF}_6$.

El $\text{Cu}_{55}\text{-SF}_6$ revela una mezcla de modos de mezcla y estiramiento generados por átomos de flúor desde 284.34 hasta 375.61 cm^{-1} , mientras que en 441.47 cm^{-1} se localiza un modo de mezcla asociado al subproducto SF_4 y desde 677.78 hasta 746.91 cm^{-1} se muestran modos de estiramiento para el último de ellos. Sin embargo, para el $\text{Cu}_{13}\text{-2SF}_6$, desde 259.00 hasta 352.78 cm^{-1} hay modos de mezcla y estiramiento generados por enlaces Cu-F-Cu y el subproducto SF_4 , así como modos de estiramiento en la zona opuesta mencionada anteriormente desde 416.15 hasta 439.89 cm^{-1} .

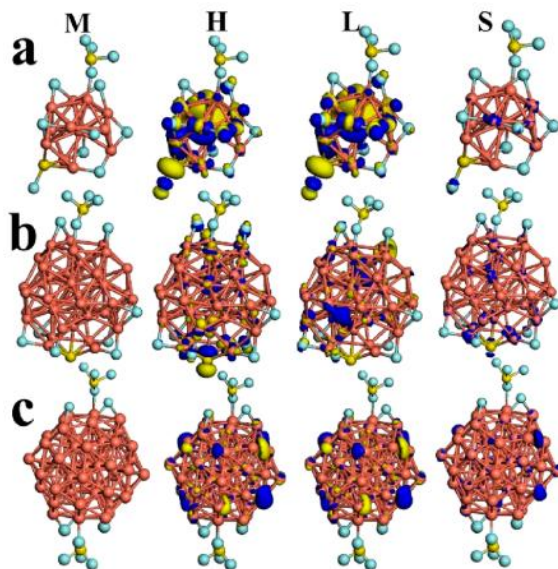


Figura 3. Las iso-superficies de los sistemas a) $\text{Cu}_{13}\text{-}2\text{SF}_6$, b) $\text{Cu}_{43}\text{-}2\text{SF}_6$ y c) $\text{Cu}_{55}\text{-}2\text{SF}_6$ se muestran, HOMO (H) y LUMO (L) y densidad de spin (S).

Se localiza un modo de estiramiento desde 699.36 cm^{-1} hasta 785.47 cm^{-1} ; generado por el subproducto SF_4 . Así, el sistema $\text{Cu}_{43}\text{-SF}_6$ exhibe modos de estiramiento y ondulación desde $347,61$ hasta $405,60\text{ cm}^{-1}$ y modos de estiramiento y flexión desde $433,95$ hasta $751,65\text{ cm}^{-1}$ en la zona del subproducto SF_4 . Dado que $\text{Cu}_{55} - 2\text{SF}_6$ muestra una adsorción similar en comparación con que con $3m = 1$, desde $286,00$ hasta $326,49\text{ cm}^{-1}$ los modos de estiramiento y los modos de mezcla están asociados a ambos subproductos SF_4 , además de $379,61$ a $757,22\text{ cm}^{-1}$ de estiramiento para los últimos (véase la figura 4).

Así, siguiendo los cambios de las iso-superficies HOMO y LUMO, para $\text{Cu}_{13}\text{-SF}_6$ sus distribuciones electrónicas HOMO y LUMO se muestran en la parte de no interacción de los cúmulos metálicos y en los átomos de flúor y cobre, principalmente (véase la Figura 2). El valor del gap electrónico se incrementa hasta dos veces; sin embargo, casi no sufre cambios ($0,19\text{ eV}$) con respecto al caso prístino.

Por lo tanto, $\text{Cu}_{43}\text{-SF}_6$ con su distribución electrónica de HOMO y LUMO se sitúa en los átomos de cobre en la zona de no interacción con una participación suave de los átomos de flúor. El valor de gap electrónico se mantiene con casi 0,03 eV y el comportamiento electrónico tipo metálico todavía gobierna este sistema.

Para $\text{Cu}_{55}\text{-2SF}_6$ las iso-superficies HOMO y LUMO están situadas frente al lugar de adsorción, y están concentradas en los enlaces formados en la capa exterior (2l) con mayor participación de los electrones "d". El comportamiento electrónico sigue siendo metálico (0,06 eV) como resultado de esta interacción química.

Se encuentra un comportamiento electrónico similar para $m = 2$. Para $\text{Cu}_{13}\text{-2SF}_6$ sus iso-superficies electrónicas HOMO y LUMO están concentradas en la parte central de este sistema y alrededor de enlaces S-F-F-F así como en la zona del subproducto SF_4 ; éstas se distribuyen en dos enlaces Cu-F-Cu, como se muestra en la Figura 3b.

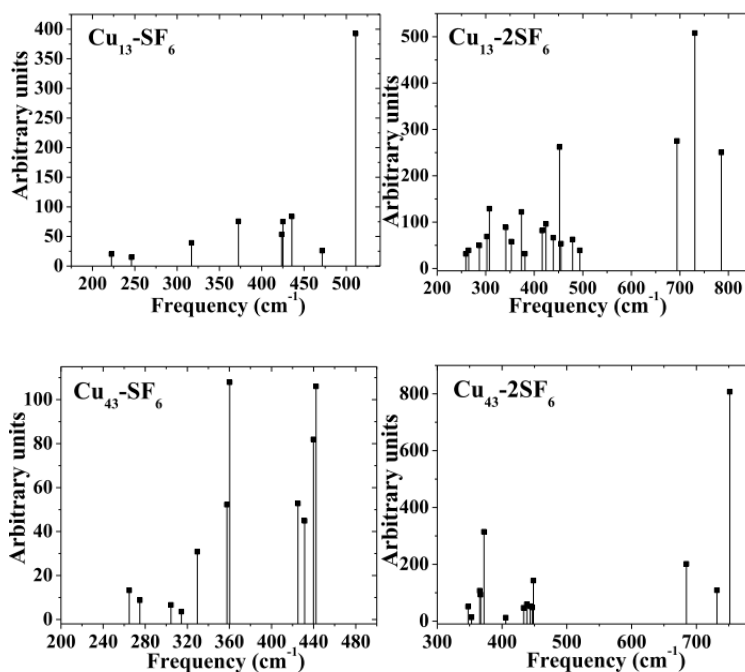
De esta manera, las distribuciones electrónicas HOMO y LUMO se localizan en ambas zonas de adsorción y sobre la capa interior del cúmulo metálico, también. Estas iso-superficies homogéneas explican la buena estabilidad y fuerte adsorción asociadas al $\text{Cu}_{43}\text{-2SF}_6$.

Opuesto a este comportamiento electrónico, $\text{Cu}_{55}\text{-2SF}_6$ su HOMO y LUMO están concentrados en la capa exterior de la agrupación metálica y sus valores no muestran cambios drásticos y además, estos sistemas conservan un comportamiento electrónico como los metálicos (véase la Tabla 2).

Así, las contribuciones de los electrones "p" que proceden de la molécula de molécula de SF_6 van disminuyendo a medida que aumenta el tamaño del cúmulo en ambos casos ($m = 1$ y 2), mientras que los electrones "d" no sufren cambios drásticos (Cu_{13} , Cu_{43} , Cu_{55}).

Estos últimos conducen a este comportamiento electrónico para los sistemas estudiados en este trabajo, y a pesar de la fuerte adsorción y las distorsiones estructurales, la alta reactividad química del cúmulo metálico prevalece, permitiendo que el comportamiento electrónico tipo-metal permanezca después de esta fuerte interacción.

Este efecto se debe a que los átomos de flúor poseen la negatividad electrónica más alta, y los átomos de cobre con la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ tienden a permitir que sus electrones formen algún tipo de enlace o interacción estrecha, como se ha mencionado anteriormente. Este hecho conduce a valores mayores de energía de adsorción para estos sistemas para estos sistemas.



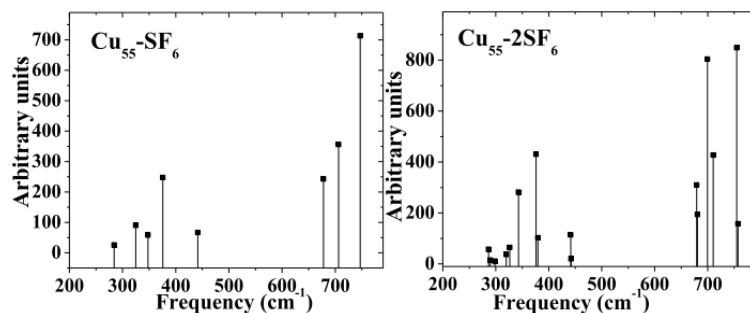
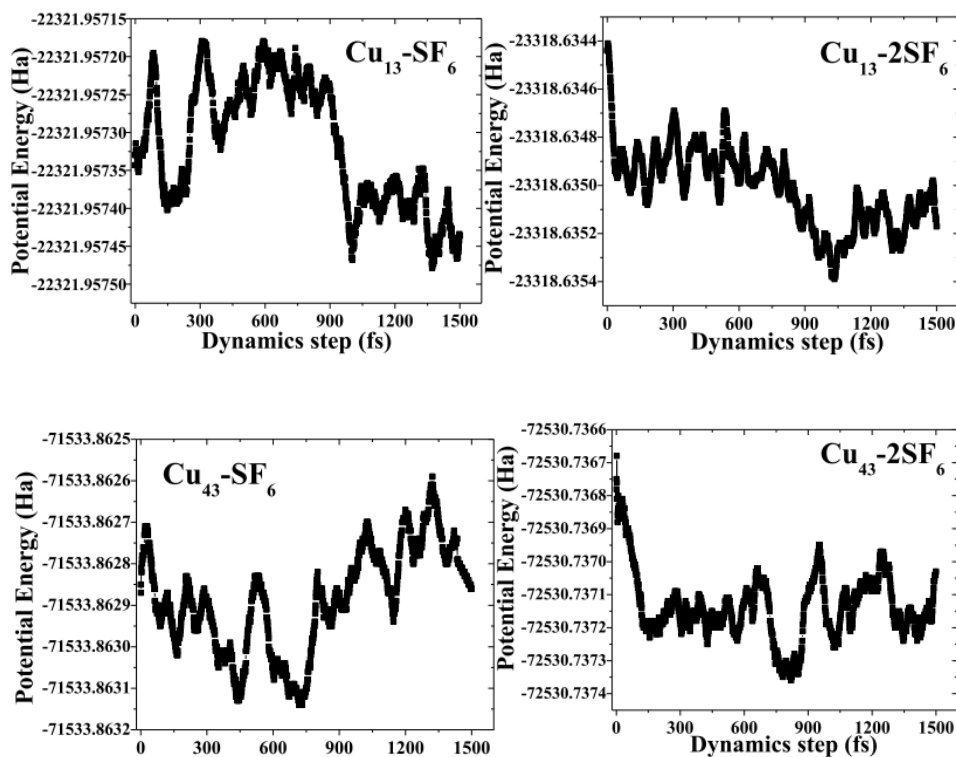


Figura 4. Se representan los espectros vibracionales de todos los sistemas considerados en este trabajo, respectivamente.

En este sentido, los cálculos AIMD a 300 K indican estabilidad térmica para el conjunto total de estos sistemas; esto se corrobora mediante los perfiles EPS (superficie de potencial energético), debido a que los valores máximos de diferencia energética oscilan dentro del rango de 0,01, 0,02 y 0,03 eV, para los sistemas $Cu_{13}-SF_6$, $Cu_{43}-SF_6$ y $Cu_{55}-SF_6$, respectivamente (véase la figura 5).



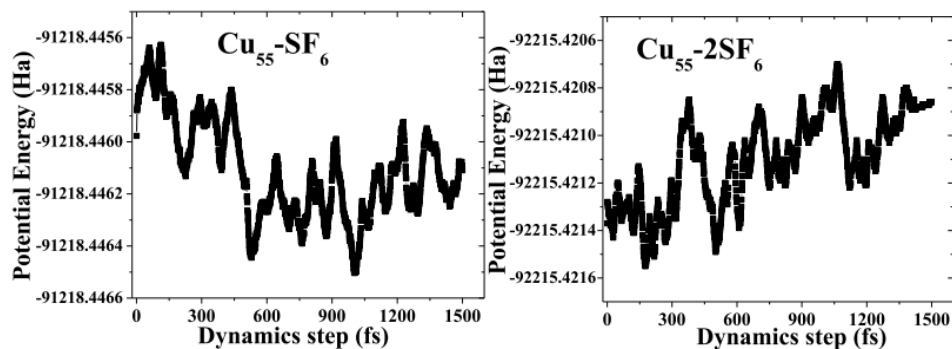


Figura 5. Se representan los perfiles PES para todo el conjunto de sistemas considerados en este trabajo, de 0 a 1,5 ps

A partir de los gráficos anteriores, puede deducirse que estos valores caen en el intervalo de 0,03, 0,02 y 0,02 eV, para los sistemas $\text{Cu}_{13}\text{-2SF}_6$, $\text{Cu}_{43}\text{-2SF}_6$ y $\text{Cu}_{55}\text{-2SF}_6$, respectivamente.

Todos ellos se consideran dentro de una baja variación a temperatura ambiente y con buena estabilidad. Para apreciar estas variaciones estructurales a 300 K, las instantáneas de $\text{Cu}_n\text{-mSF}_6$ ($n = 13, 43$ y 55) ($m = 1, 2$) se muestran en las Figuras 6 y 7, respectivamente.

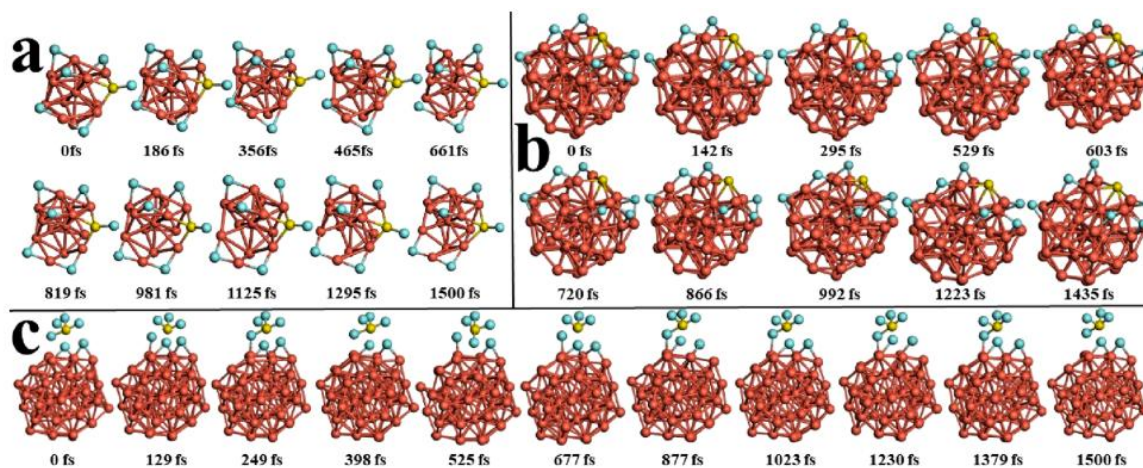


Figura 6. Instantáneas de las trayectorias de dinámica molecular de los sistemas (a) $\text{Cu}_{13}\text{-SF}_6$, (b) $\text{Cu}_{43}\text{-SF}_6$ y (c) $\text{Cu}_{55}\text{-SF}_6$, respectivamente, a escalas de tiempo más largas ($T = 300$ K, con un paso de tiempo de 1 fs).

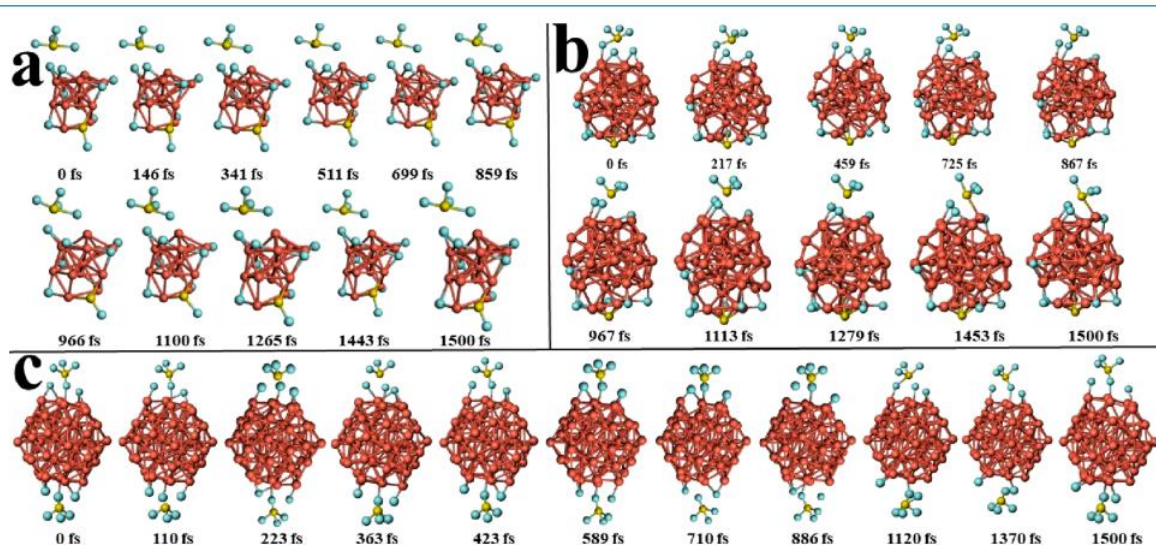


Figura 7. Instantáneas de las trayectorias de dinámica molecular de los sistemas (a) $\text{Cu}_{13}\text{-2SF}_6$, (b) $\text{Cu}_{43}\text{-2SF}_6$ y (c) $\text{Cu}_{55}\text{-2SF}_6$, respectivamente, a escalas de tiempo más largas ($T = 300\text{ K}$, con un paso de tiempo de 1 fs).

En cada uno, los enlaces Cu–F se rompen y luego se unen de nuevo y algunos enlaces Cu–Cu sufren un efecto similar, tanto en la capa interna (11) como en la externa (21), para $n = 43$ y 55, ambos en $m = 1$ y 2. Sin embargo, en todo el conjunto de sistemas analizados, las estructuras vuelven a su configuración inicial debido a pequeñas variaciones energéticas a esta temperatura.

CONCLUSIONES

Este trabajo revela que los cálculos de la teoría funcional de la densidad predicen que las actividades de los cúmulos de Cu en fase gaseosa aumentan a medida que disminuye el tamaño del cúmulos; sin embargo, la mayor interacción de transferencia de carga con el soporte de Al_2O_3 (alúmina) para el Cu_3 respecto al Cu_4 conduce a una fuerza de unión notablemente reducida entre los productos intermedios adsorbidos y el Cu soportado, lo que posteriormente da lugar a una vía energética menos favorable para transformar el dióxido de carbono en metanol. Debido a la complejidad estructural de un catalizador de cobre en

funcionamiento, la asignación clara de las especies activas de Cu aún no se ha logrado y sigue siendo objeto de debate.

Los nanoclusters de aleaciones estructuralmente precisos se han convertido en un nanomaterial en auge por sus características físicas/químicas únicas.

Los catalizadores de clúster construidos con precisión con sitios catalíticos duales pueden proporcionar una forma de mejorar sustancialmente las propiedades catalíticas al aprovechar al máximo las interacciones sinérgicas y los efectos dinámicos de los ligandos, promoviendo así el desarrollo de catalizadores de clúster.

La escasa estabilidad de los clústeres basados en Cu se convierte en un problema candente y sigue siendo un gran desafío para sus aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

Jaque, P. & Toro-Labbé, A. (2002). Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7), 3208-3218. <https://doi.org/10.1063/1.1493178>

Mao, H. Y., Li, B. X., Ding, W. F., Zhu, Y. H., Yang, X. X., Li, C. Y. & Ye, G. X. (2019). Theoretical Study on the Aggregation of Copper Clusters on a Liquid Surface. *Materials*, 12(23), 3877. <https://doi.org/10.3390/ma12233877>

Yang, B., Liu, C., Halder, A., Tyo, E. C., Martinson, A. B. F., Seifert, S., Zapol, P., Curtiss, L. A. & Vajda, S. (2017). Copper Cluster Size Effect in Methanol Synthesis from CO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(19), 10406-10412. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01835>

- Zhang, Y., Zhang, J., Li, Z. et al. Los dopantes de cobre de precisión atómica en grupos de metales aumentan la estabilidad, la fluorescencia y la actividad fotocatalítica. *Commun Chem* 6, 24 (2023). <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00817-5>
- Dou, X., Chen, X., Zhu, H., Liu, Y., Chen, D., Yuan, X., ... y Xie, J. (2019). Nanoclusters de metales solubles en agua: avances recientes en exploración a nivel molecular y aplicaciones biomédicas. *Transacciones de Dalton*, 48(28), 10385-10392. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/dt/c9dt01395d/unauth>
- Gottlieb, E., Qian, H. y Jin, R. (2013), Aleación y desaleación a nivel atómico en nanopartículas de oro dopadas. *Chem. Eur. J.*, 19: 4238-4243. <https://doi.org/10.1002/chem.201203158>
- Zhijuan Liu, Xiao-Meng Yang, Yanyong Wang, Shuangyin Wang, Nanoclusters metálicos de acuñación atómicamente precisos con defectos en la catálisis, *Nano Research*, 10.26599/NR.2025.94907141, **18**, 2, (94907141), (2025). <https://www.sciopen.com/article/10.26599/NR.2025.94907141>
- Academia Lab. (2025). Teoría funcional de la densidad. *Enciclopedia*. Revisado el 4 de agosto del 2025. <https://academia-lab.com/enciclopedia/teoria-funcional-de-la-densidad/>
- Saini, K., Ramanathan, V. Predicción del olor a partir de la estructura molecular: un enfoque de clasificación multietiqueta. *Sci Rep* **12**, 13863 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18086-y>
- Valeria Butera. (7 de febrero de 2024). *Métodos de teoría funcional de la densidad aplicados a catálisis homogénea y heterogénea: una breve revisión y una guía práctica de usuario*. República Checa. Departamento de Ciencias y Tecnologías Biológicas, Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Palermo, Palermo 90128, Italia. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/cp/d4cp00266k>
- Sharma, P., Ranjan, P. y Chakraborty, T. (2024). Aplicaciones de la teoría conceptual del funcional de la densidad en la relación cuantitativa estructura-actividad/propiedad. *Física Molecular*, 122 (23). <https://doi.org/10.1080/00268976.2024.2331620>

- Liu Z, Yang X-M, Wang Y, et al. Nanoclusters metálicos de acuñación atómicamente precisos con defectos en la catálisis. *Nano Investigación*, 2025, 18(2): 94907141. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94907141>
- Ryan E. SombraAlan M. HydeJohn-Carl OlsenCraig A. Merlic. (12 de enero de 2010). *Acoplamiento promovido por cobre de boronatos de vinilo y alcoholes: una síntesis suave de éteres de vinilo alílico*. Revista de la Sociedad Química Americana Vol 132 / Número 4. Departamento de Química y Bioquímica, Universidad de California, Los Ángeles, California 90095-1569 Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja907982w>
- Babu Busi, K., Palanivel, M., Kanta Ghosh, K., Basu Ball, W., Gulyás, B., Padmanabhan, P. y Chakraborty, S. (2022). Las múltiples aplicaciones de los nanoclústeres de cobre en biodetección y bioimagen y su papel traslacional en la detección temprana de enfermedades. *Nanomaterials* , 12 (3), 301. <https://doi.org/10.3390/nano12030301>