

Evaluación del campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB para el estudio de las interacciones entre nanopartículas de Ag (AgNP) con pequeñas moléculas

Jhon Frank Moreno Sánchez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Markus Hans Oliver Doerr

Dr. rer. nat.

Codirectora

Martha Cecilia Daza Espinosa

Dra. en Ciencias - Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

## **Dedicatoria**

A Dios, por ser mi refugio en cada adversidad. A mis padres, por forjar mi carácter frente a cada una de las situaciones de mi vida. A mis docentes, Markus y Martha, por motivarme y recordarme la rigurosidad en la ciencia. A mis colegas, por hacer de esta etapa una experiencia perdurable.

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi madre, padre y hermana, por el apoyo que me han dado durante mi formación como profesional, y en mi diario vivir. Gracias a ellos logré llegar hasta este lugar.

Agradezco al Dr. Markus Hans Oliver Doerr y a la Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa, por sus valiosas enseñanzas en el área de la química computacional; por demostrarme que las cosas que se quieren se pueden lograr con esfuerzo y perseverancia.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander UIS, por ser mi casa de estudios y ser mi segundo hogar; donde, no solamente me brindaron apoyo académico sino económico con los cuales logré culminar mis estudios.

Agradezco al grupo de investigación GBQT (Grupo de Bioquímica Teórica), por facilitarme los equipos de cómputo y todos los instrumentos necesarios para terminar mi investigación. De igual manera, agradezco a cada uno de mis compañeros del grupo que me compartieron sus experiencias y conocimientos. Son de gran aporte formativo.

Extiendo un agradecimiento especial a cada uno de los docentes que hicieron parte de mi formación, por sumergirme en el conocimiento y por tomar la difícil decisión de hacer parte de la ardua tarea que es enseñar e instruir. A cada uno, mi más grande admiración.

Por último, agradezco a mis colegas que me han acompañado desde el primer semestre y a los que conocí en el transcurso de la carrera. Gracias por proporcionarme las palabras de aliento en los momentos difíciles.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción.....	12
1. Estado del arte .....	15
2. Marco teórico.....	20
2.1 Nanopartícula metálica de Ag (Ag <sub>55</sub> NP).....	20
2.2 Campos de fuerza .....	20
2.2.1 Campo de fuerza GFN-FF .....	22
2.3 Métodos <i>ab initio</i> .....	23
2.3.1 Aproximación Born-Oppenheimer .....	24
2.3.2 Aproximación Hartree-Fock.....	26
2.3.3 Introducción de la base: ecuaciones de Roothaan .....	28
2.3.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	30
2.4 Funcionales.....	31
2.4.1 Funcional de la densidad PBE-D3.....	32
2.4.2 Funcional de la densidad PBEh-3c.....	32
2.4.3 Funcional de la densidad B97-3c .....	33
2.5 Error de superposición de bases (BSSE) .....	34
2.6 Métodos semiempíricos.....	36
2.6.1 Método semiempírico GFN-xTB .....	36
2.7 Efectos relativistas.....	37
3. Metodología.....	41
3.1 Optimización de la geometría de la nanopartícula, las moléculas orgánicas y los complejos.....	41

3.1.1 Selección del parámetro <i>smear temperature</i> .....	41
3.1.2 Cálculos para determinar el BSSE con el funcional PBE-D3 .....	41
3.2 Cálculo de las energías de interacción entre la nanopartícula y las moléculas orgánicas .....	42
3.3 Análisis de resultados .....	42
4. Resultados y discusiones .....	43
4.1 Energías de interacción .....	43
4.1.1 Frecuencias vibracionales .....	46
4.1.2 Selección del parámetro <i>smear temperature</i> .....	47
4.2 Parámetros geométricos .....	48
4.3 Costo computacional .....	51
5. Conclusiones .....	53
6. Divulgación de resultados .....	54
Referencias Bibliográficas .....	55
Apéndices .....	64

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<p>Tabla 1. Energía de interacción (kcal/mol) de los complejos entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP (CP) y B97-3c y el parámetro <i>smear temperature</i> de 5000K.....</p>	43
<p>Tabla 2. Frecuencias vibracionales imaginarias (<math>cm^{-1}</math>) del complejo entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanamina calculadas con el campo de fuerza GFN-FF.....</p>	46
<p>Tabla 3. Energía de interacción (kcal/mol) de los complejos entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el método semiempírico GFN-xTB y el funcional PBEh-3c y el parámetro <i>smear temperature</i> de 3500 K.....</p>	47
<p>Tabla 4. Distancia de enlace (Å) de los complejos entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c y el parámetro <i>smear temperature</i> de 5000 K.....</p>	49
<p>Tabla 5. Ángulos de enlace y ángulos diedros (<math>^{\circ}</math>) de los complejos entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c y el parámetro <i>smear temperature</i> de 5000 K.....</p>	50
<p>Tabla 6. Análisis del costo computacional para las optimizaciones entre una nanopartícula de plata (<math>Ag_{55}NP</math>) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculadas con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c y el parámetro “<i>smear temperature</i>” de 5000 K .....</p>	52

## Lista de apéndices

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Coordenadas geométricas reportadas para la nanopartícula de Ag (Ag <sub>55</sub> NP) en el artículo de Piotrowski et al. (2016).....	64
Apéndice B. Coordenadas geométricas calculadas para la nanopartícula de Ag (Ag <sub>55</sub> NP) con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c .....	65
Apéndice C. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag <sub>55</sub> NP y 2-propanamina con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c.....	68
Apéndice D. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag <sub>55</sub> NP y 2-propanol con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c.....	71
Apéndice E. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag <sub>55</sub> NP y 2-propanotiol con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c .....	74

### Abreviaturas

<i>ab initio</i>	La expresión <i>ab initio</i> proviene del latín que significa “desde el inicio”. Se utiliza para indicar que algunos métodos sólo utilizan constantes físicas para obtener los parámetros geométricos y las propiedades de un sistema químico.
Ag <sub>55</sub> NP	Nanopartícula metálica de plata de 55 átomos.
BO	Aproximación Born-Oppenheimer.
BSSE	Error de superposición de bases.
CGTO	Combinación de funciones gaussianas para una descripción aproximada de las funciones de tipo Slater.
CP	Corrección de contrapeso. Método utilizado para eliminar el error de superposición de bases.
DFT	Teoría del funcional de la densidad.
ECPs	Potenciales efectivos de core
GFN-FF	Campo de fuerza para el estudio de geometrías, frecuencias y enlaces no covalentes.
GFN-xTB	Método semiempírico para el estudio de geometrías, frecuencias y enlaces no covalentes.
GGA	Aproximación de gradiente generalizado.
GTO	Funciones de tipo Gaussianas.
HF	Aproximación Hartree-Fock.
LCAO-MO	Combinación lineal de orbitales atómicos para la obtención de los orbitales moleculares.

LDA	Aproximación de densidad local.
SCF	Método de campo autoconsistente.
STO	Funciones de tipo Slater

## RESUMEN

**Título:** Evaluación del campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB para el estudio de las interacciones entre nanopartículas de Ag (Ag<sub>55</sub>NP) con pequeñas moléculas\*

**Autor:** Jhon Frank Moreno Sánchez\*\*

**Palabras clave:** Campo de fuerza GFN-FF, método semiempírico GFN-xTB, DFT, nanopartículas de Ag.

### Descripción:

Las nanopartículas de plata interactúan con macromoléculas orgánicas con excelentes propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas. Esto ha dado lugar a su aplicación en nanomedicina y catálisis, entre otros. Para comprender sus propiedades estructurales se requieren métodos computacionales robustos debido a su tamaño y complejidad. En el año 2017 se propuso el método semiempírico GFN-xTB y en el 2020 el campo de fuerza GFN-FF para el estudio de las propiedades de sistemas moleculares grandes. Estos métodos son prometedores por su automatización y al número de parametrizaciones (GFN-FF), y a la combinación de la parte mecano-cuántica con parametrizaciones (GFN-xTB). Los métodos se han aplicado a sistemas orgánicos y organometálicos con buenos resultados, pero no a complejos entre nanopartículas y moléculas orgánicas; por lo que, en este trabajo de grado para optar al título de químico realizamos una evaluación comparativa de estos métodos con algunos funcionales DFT.

Evaluamos la eficiencia de GFN-FF y GFN-xTB en el estudio de las interacciones entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina en comparación con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP (CP) y B97-3c. Las energías de interacción entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculadas con GFN-xTB son similares a las obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), las diferencias son inferiores a 5.6 kcal/mol. Con respecto a GFN-FF la energía de interacción entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol es similar a los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), con diferencias inferiores a 4.6 kcal/mol. En conclusión, GFN-xTB describe las interacciones entre Ag<sub>55</sub>NP y moléculas orgánicas con un nivel de precisión cercano al de los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP) y con excelente relación precisión/costo computacional. De igual manera GFN-FF describe las interacciones entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol con un nivel de precisión similar al de los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP).

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Markus Hans Oliver Doerr. Dr. rer. nat. Codirectora: Martha Cecilia Daza Espinosa. Dra. en Ciencias - Química.

## ABSTRACT

**Title: Evaluation of the force field GFN-FF and the semiempirical method GFN-xTB for the study of interactions between Ag nanoparticles (AgNP) with small molecules\***

**Author: Jhon Frank Moreno Sánchez\*\***

**Keywords: force field GFN-FF, semiempirical method GFN-xTB, DFT, silver nanoparticles.**

### **Description:**

Silver nanoparticles interact with organic macromolecules with excellent optical, electronic and catalytic properties. This has led to their application in nanomedicine and catalysis, among others. To understand their structural properties are required robust computational methods due to their size and complexity. In 2017 the semiempirical method GFN-xTB and in 2020 the force field GFN-FF were proposed for studying the properties of big molecular systems. These methods are promising due to their automation and the number of parameterizations (GFN-FF), and the combination of the quantum-mechanical part with parameterizations (GFN-xTB). These methods have been applied to organic and organometallic systems with good results, but not to complexes between nanoparticles and organic molecules; Therefore, in this degree work for the title of chemist we perform a comparative evaluation of these methods with some functionals DFT.

We evaluated the efficiency of GFN-FF and GFN-xTB in the study of interactions between Ag<sub>55</sub>NP and 2-propanol, 2-propanethiol and 2-propanamine in comparison with level of theory PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP (CP) and B97-3c. We find that the interaction energies between Ag<sub>55</sub>NP and 2-propanol, 2-propanethiol and 2-propanamine calculated with GFN-xTB are similar to those obtained with the levels of theory PBEh-3c and PBE-D3/def2-SVP (CP), the differences are less than 5.6 kcal/mol. With respect to GFN-FF the interaction energy between Ag<sub>55</sub>NP and 2-propanol is similar to levels of theory PBEh-3c and PBE-D3/def2-SVP (CP), with differences of less than 4.6 kcal/mol. In conclusion, GFN-xTB can describe the interactions between Ag<sub>55</sub>NP and organic molecules with a level of accuracy close to that of the levels of theory PBEh-3c and PBE-D3/def2-SVP (CP) and with an excellent accuracy/computational cost relationship. Similarly GFN-FF can describe the interactions between Ag<sub>55</sub>NP and 2-propanol with a level of accuracy similar to that of the levels of theory PBEh-3c and PBE-D3/def2-SVP (CP).

---

\*Bachelor Thesis

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Markus Hans Oliver Doerr. Dr. rer. nat. Codirectora: Martha Cecilia Daza Espinosa. Dra. en Ciencias – Química.

## Introducción

Las nanopartículas metálicas de plata presentan excelentes propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas (Dadosh, 2009). Interaccionan con macromoléculas orgánicas generando materiales híbridos para diferentes aplicaciones: nanomedicina y catálisis, entre otras (Li et al., 2013). Las nanopartículas metálicas de Ag pueden interaccionar con polímeros para generar bionanocompuestos (Darder et al., 2007). Por ejemplo, al interaccionar con celulosa generan un sistema químico para múltiples aplicaciones: en nanomedicina se utiliza como material antibacteriano, en catálisis para la eficiencia de las reacciones químicas y en sensores para la detección y degradación de contaminantes (Xu et al., 2018) (Fiorati et al., 2020).

Para comprender las interacciones de estos materiales híbridos son necesarios estudios fundamentales y entender las fuerzas impulsoras y las limitaciones hacia su estructuración. Por consiguiente, se requieren métodos computacionales robustos que permitan estudiar el tamaño y la complejidad de estos sistemas, debido a que el estudio de sistemas macromoleculares y supramoleculares en áreas como la bioquímica y ciencia de los materiales requieren métodos para el análisis de varios miles de átomos, lo que está fuera del alcance de métodos *ab initio* de bajo costo como DFT y Hartree-Fock (Bannwarth et al., 2019)

Los métodos sofisticados y robustos como el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB permiten estudiar moléculas desde un bajo número de átomos hasta un nivel elevado de átomos (Spicher & Grimme, 2020). De igual forma, tienen ventajas como una optimización rápida, pueden analizar cualquier estructura química y que permiten efectuar una simulación dinámica de las moléculas. GFN-FF combina la velocidad del campo de fuerza (GFN) con una precisión casi mecano cuántica (FF) (Spicher & Grimme, 2020).

Es actualmente el único método atomístico aplicable para proporcionar estructuras moleculares teóricas razonables, donde no se tiene en cuenta la estructura electrónica y se reemplaza por potenciales de interacciones, dejando de lado el alto costo computacional y disminuyendo la difícil descripción (Spicher & Grimme, 2020); mientras que el método semiempírico GFN-xTB permite tener una mayor precisión para las propiedades en estudio que los enfoques semiempírico de propósito general existentes. Tiene un conjunto básico de funciones de Slater aproximadas mediante una combinación de funciones de tipo gaussianas centradas en los átomos, pero a diferencia de otros métodos semiempírico, introduce una segunda función  $s$ , funciones de polarización para mejorar la calidad de las descripciones atómicas y tiene varias aproximaciones (Grimme, et al., 2017). Es el primer método que permite una unión ampliamente estrecha que incluye interacciones electrostáticas y efectos de correlación. También, se centra únicamente en parámetros globales y específicos del elemento.

El campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB han sido evaluados en estructuras metal-orgánicos (MOF) y jaulas orgánicas porosas (POC) para la interacción con gases de efecto invernadero (Spicher et al., 2020). De estos estudios se han obtenido excelentes resultados. El método semiempírico GFN-xTB se ha utilizado con éxito en complejos de lantánidos, obteniendo un excelente resultado en la optimización de geometrías y diversos complejos (Bursch et al., 2017). Pero muy pocos son los estudios entre las interacciones de nanopartículas metálicas y moléculas orgánicas pequeñas (Martins et al., 2020; Quan et al., 2021), y es nulo el análisis de qué tan buenos son los resultados obtenidos mediante los métodos.

Por lo tanto, como primer acercamiento en este trabajo de grado se evaluaron los métodos GFN-FF y GFN-xTB para los cálculos de las energías de interacción entre una

nanopartícula de Ag (Ag<sub>55</sub>NP) y moléculas orgánicas pequeñas con grupos OH, SH y NH<sub>2</sub>. Los resultados se compararon con los cálculos DFT, niveles de teoría (PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP (CP) y B97-3c), para dar respuesta a la pregunta ¿Es el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB adecuados para estudiar las interacciones entre clústeres metálicos – moléculas orgánicas pequeñas?

Considerando que el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB permiten estudiar las interacciones entre moléculas orgánicas pequeñas y nanopartículas metálicas con el mismo nivel de precisión que con los niveles de teoría PBE-D3/def2-SVP (CP), PBEh-3c y B97-3c.

## 1. Estado del arte

Desde la última década del siglo XX se han efectuado esfuerzos para construir un campo de fuerza universal, útil para describir todo tipo de sistemas químicos y obtener información de sus geometrías, energías, dinámica molecular y propiedades específicas. En la actualidad, existen campos de fuerza, pero cada uno de ellos es específico para cada rama de la química y uno que otro es interdisciplinario. En el área de la bioquímica se encuentran campos de fuerza como AMBER (Assited Model Building and Energy Refinement) que permite realizar dinámica molecular de sistemas biológicos y químicos a nivel atómico, incluyendo conjuntos de parámetros de aminoácidos, ácidos nucleicos, lípidos y carbohidratos (Salomón et al., 2013). También, se encuentran CHARMM, GROMOS y OPLS que son campos de fuerza biomoleculares y campos de fuerzas para moléculas pequeñas (Riniker, 2018). En el área de la orgánica e inorgánica es ampliamente usado el campo de fuerza CFF91. En el área de la ciencia de los materiales se utiliza el potencial de Gupta (Gupta, 1981), es utilizado para la descripción y comprensión de las propiedades estructurales de los nanomateriales en sistemas mono-metálicos, bi-metálicos y tri-metálicos. Por consiguiente, es utilizado para la descripción de nanopartículas de Ag (Sanders et al., 2022).

Los campos de fuerza universales como UFF (Universal Force Field) permiten realizar simulaciones de mecánica molecular, y dinámica molecular. Este campo cuenta con parámetros para todos los elementos de la tabla periódica. Los parámetros se basan únicamente en el elemento, su hibridación y conectividad (Rappe et al., 1992). Por su parte, IFF (Interface Force Field), trabaja como una extensión de los campos de fuerza armónicos como CHARMM, AMBER, GROMACS, entre otros. Este campo de fuerza permite el estudio de interacción entre moléculas inorgánicas-orgánicas e inorgánicas-bioquímicas en

la escala de 1 a 1000 nm (Heinz et al., 2013). Estos últimos requieren parámetros individuales o presentan limitaciones al momento de efectuar los cálculos. Asimismo, estas aproximaciones clásicas para calcular las energías en función de las posiciones atómicas no pueden describir modelos con cambios en la conectividad atómica. Por consiguiente, existen campos de fuerza como ReaxFF (Reactive Force Field) para modelar reacciones químicas a medida que se rompen y se forman enlaces (Senftle et al., 2016).

Por lo tanto, para eliminar estas brechas de parametrizaciones específicas, ajustes tediosos y pérdidas de velocidad en la realización de los cálculos, Spicher & Grimme (2020) proponen un nuevo campo de fuerza conocido como GFN-FF (Geometries, Frequencies, and Non-covalent interactions – Force Field), el campo de fuerza GFN-FF es un modelo atomístico robusto para el estudio de materiales, sistemas organometálicos y bioquímicos. Esto se debe a que GFN-FF permite estudiar cualquier elemento de la tabla periódica hasta el radón y permite acceder a la optimización y simulación de la dinámica molecular en un tiempo corto, eliminando así las altas parametrizaciones de los datos y aumentando la velocidad de obtención.

Para validar esta información, Spicher & Grimme (2020) optimizaron las estructuras de la hemoglobina, la proteasa del COVID-19 y un conjunto de 70 proteínas y péptidos orgánicos, encontrando que el campo de fuerza permite describir aminoácidos y grupos hemo. También analizaron la optimización de estructuras metal-orgánicas (MOF), obteniendo que las estructuras se optimizan correctamente. Los autores han evidenciado que pueden simular la dinámica de un mutante de metamioglobina y reproducen las medidas de distancia EPR experimentales. En consecuencia, se logran estudiar macromoléculas biológicas.

También en los últimos años se ha presenciado un interés por establecer un método semiempírico para propósitos generales. Se busca la creación de un método semiempírico robusto para el análisis de cualquier sistema químico, donde no se deje de lado la parte electrónica del sistema y los resultados puedan comparasen a los resultados obtenidos con los métodos *ab initio*. Por consiguiente, el grupo de Grimme et al. (2017) proponen un nuevo método semiempirico GFN-xTB (Geometry, Frequency, Non-covalent, eXtended Tight Binding) para el estudio de estructuras, frecuencias vibracionales e interacciones no covalentes, el cual esta parametrizado para todos los elementos hasta el radón. El método semiempírico se ha evaluado en moléculas orgánicas con excelentes resultados, el cual ha demostrado que puede ser aplicado en sistemas de 3000 átomos o más, de igual manera puede ser aplicado para el estudio de sistemas sólidos y para interacciones supramoleculares en interacciones proteína-proteína, proteína-ligando, etc (Grimme et al., 2017).

El campo de fuerza GFN-FF y el método semiempirico GFN-xTB se han aplicado en estudio para las interacciones entre sistemas organometálicos y moléculas gaseosas, y para el estudio de sistemas metálicos. De estos estudios se han obtenido excelentes resultados, pero son pocos los estudios de las interacciones entre nanopartículas metálicas y moléculas orgánicas, y no se presenta un análisis de que tan precisos son los resultados. Una revisión de los artículos científicos valida esta información:

Spicher et al. (2020) estudiaron la descripción teórica de las estructuras organometálicas (MOF) y las jaulas orgánicas porosas (POC) para la detección eficiente de sitios de unión con moléculas gaseosas y sus energías asociadas. Han obtenido valores entre 1.1 y 1.4 kcal con respecto a las medidas de referencia DFT, concluyendo que este campo de fuerza GFN-FF brinda resultados comparables con DFT.

El método semiempírico GFN-xTB (Geometry, Frequency, Non-covalent, eXtended Tight Binding), fue utilizado por Bursch et al. (2017) para la optimización rápida y razonable de complejos de lantánidos. Analizaron 80 estructuras complejas y se compararon con la teoría funcional de densidad (DFT). encontrando que el método GFN-xTB puede ser utilizado para sistemas con metales, obteniendo una desviación cuadrática media estructural mucho menor en comparación con otros métodos cuánticos. GFN-xTB tiene una excelente relación precisión/costo para el estudio de complejos de lantánidos.

Zhang et al. (2021) mediante la utilización GFN-xTB, observaron el mecanismo de adsorción de dos derivados de dextrano modificados con aminoácidos para mejorar o buscar inhibidores de corrosión ecológicos para tuberías de acero. Descubriendo mediante los cálculos teóricos que ambos derivados se adsorben en el Fe mediante los átomos de N, O, S a través de la donación de electrones al Fe. Sin embargo, en este estudio no se hace mención de la calidad de los resultados obtenidos con el método semiempírico GFN-xTB.

Martins et al. (2020) evaluaron la actividad fotocatalítica mejorada de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> contra ciprofloxacina. Analizaron el efecto de las nanopartículas de oro sobre el dióxido de titanio usando el método semiempírico GFN-xTB. En el estudio se eligieron como estructuras cubos octaédricos (TiO<sub>2</sub>)<sub>97</sub> y Au<sub>55</sub>. Sin embargo, no se efectuó un análisis sobre la calidad de los resultados obtenidos con GFN-xTB.

Hasta ahora el método más usado para el estudio de sistemas con nanopartículas metálicas es la teoría de los funcionales de la densidad DFT. Dononelli & Klüner (2018) estudiaron la adsorción de CO en nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu con los funcionales PBE, B2PLYP y CCSD(T) encontrando resultados similares con los tres métodos. En el 2021, Batista et al. (2021) realizaron estudios de la adsorción de CO en nanopartículas de Ru, Rh, Pd y Ag con el funcional PBE-D3, en donde analizaron los

parámetros geométricos, y Mendes et al. (2021) utilizaron el funcional PBE-D3 para mejorar la comprensión de las interacciones entre clústeres metálicos y CO<sub>2</sub>, entre ellos la Ag. También, Piotrowski et al. (2016) determinaron con el funcional PBE que la estructura más estable para la nanopartícula de plata de 55 átomos es una estructura icosaédrica.

El estudio de las interacciones entre las nanopartículas de plata y moléculas orgánicas es de gran importancia debido a sus aplicaciones en diferentes campos de la química. Entre sus utilidades se encuentran: las interacciones entre las nanopartículas de plata con biopolímeros generan bionanocompuestos, los cuales tienen propiedades biocompatibles, biodegradables y antimicrobianas, siendo utilizados en nanomedicina y degradación de contaminantes (Xu et al., 2018) (Fiorati et al., 2020). Las interacciones entre nanopartículas de plata y celulosa se utilizan para purificación de contaminantes en aguas (Biliueta & Coseri, 2019), envasado de alimentos, aplicaciones fotocatalíticas, detección colorimétrica selectiva, entre otras (Salama et al., 2021). Por lo tanto, como primer acercamiento a los estudios de interacciones supramoleculares entre las nanopartículas de plata y moléculas orgánicas grandes se inició con el estudio de las interacciones de las nanopartículas de plata con tres moléculas orgánicas pequeñas con grupos funcionales característicos OH, SH y NH<sub>2</sub>.

## **2. Marco teórico**

### **2.1 Nanopartícula metálica de Ag (Ag<sub>55</sub>NP)**

Las nanopartículas metálicas con un diámetro de 1-10 nm son consideradas como nanoclústeres. Con una determinada cantidad de átomos estos nanoclústeres pueden presentar características importantes y se les conocen como partículas mágicas. Uno de los grupos de partículas mágicas son aquellos nanoclústeres compuestos por 55 átomos del elemento, debido a la estabilidad termodinámica, donde son más estables energéticamente que otros sistemas (Piotrowski et al., 2016). Se ha demostrado que la estructura adquirida por la mayoría de los elementos de transición con 55 átomos es la estructura icosaédrica de Mackay que hace a estas conformaciones energéticamente más estables (Piotrowski et al., 2016).

Mackay (1962) señala que Fuller propone que una distorsión de un cubo octaedro puede generar una estructura icosaédrica. Esto se logra mediante la contracción uniforme de sus vértices. Un cubo octaedro está formado por una esfera céntrica seguida de dos capas, la primera capa de 12 esferas y la segunda compuesta de 42 esferas. Al presentarse dicha distorsión la estructura icosaédrica presenta la misma cantidad de capas, pero con cinco átomos no equivalentes, donde dos de los átomos están presentes en la primera capa que rodea a los 13 átomos, mientras que los otros tres átomos se encuentran presentes en la segunda capa o capa externa de la conformación (Piotrowski et al., 2016).

### **2.2 Campos de fuerza**

Los campos de fuerza son métodos computacionales que permiten estudiar las estructuras e interacciones químicas mediante la obtención de la energía potencial, haciendo uso de la mecánica clásica. En estos métodos los núcleos se encuentran representados como esferas fijas y los enlaces están modelados como un resorte (ley de Hooke y correcciones con

series de Taylor). La ventaja de estos métodos se encuentra en los tiempos de cálculo muy cortos, donde se obtienen en cuestión de minutos o incluso segundos, ya que los resultados se alcanzan a partir de parametrizaciones (Cramer, 2013).

La energía calculada por la mayoría de los campos de fuerza se representa por la *ecuación* (1). Los campos de fuerza difieren en el número de parametrizaciones que utilizan y en el tipo de energías que consideran.

$$E_{total} = E_{enlace} + E_{flexión} + E_{torsión} + E_{no\ enlazante} \quad (1)$$

La energía total, *ecuación* (1), incluye los siguientes términos: energía de enlace,  $E_{enlace}$ , que corresponde a las contribuciones de los enlaces entre los átomos; energía de flexión,  $E_{flexión}$ , que representa la contribución energética de los ángulos formados por tres átomos;  $E_{torsión}$ , corresponde a la energía de los ángulos diedros; y por último, la energía no enlazante  $E_{no\ enlazante}$ , debida a la contribución de los átomos que no se encuentran enlazados (Lewars, 2011).

Existen campos de fuerza específicos para el estudio de las estructuras moleculares, por ejemplo: para el estudio de las proteínas se hace uso de los campos de fuerza CHARMM, Amber y OPLS. Para el estudio de ciencias de materiales se hace uso de los campos de fuerza DREIDING y MOF-FF (Spicher & Grimme, 2020). También, se ha planteado la creación de campos de fuerza universales que permitan el estudio interdisciplinario de cualquier estructura química. Por consiguiente, existen campos de fuerza como el campo de fuerza universal (UFF) (Rappe et al., 1992), el cual se ha evaluado en moléculas orgánicas y en complejos metálicos presentando una menor precisión en comparación con los campos de fuerza específicos (Artemova et al., 2016). Asimismo, requiere ajustes tediosos en la

parametrización individual de cada uno de los elementos. Por lo tanto, se busca un campo de fuerza general que elimine las altas parametrizaciones (Spicher & Grimme, 2020).

### 2.2.1 Campo de fuerza GFN-FF

El campo de fuerza GFN-FF permite estudiar cualquier tipo de elemento hasta el Radón y cada uno de estos elementos tiene 18 parámetros específicos de entrada, reduciendo las altas parametrizaciones con respecto a otros campos de fuerza. De igual manera, reduce el tiempo y costo de los cálculos. GFN-FF solo necesita las coordenadas cartesianas y la composición elemental de cada una de las moléculas para calcular la energía potencial del sistema (Spicher & Grimme, 2020). La energía del sistema,  $E_{GFN-FF}$ , incluye la energía relacionada con los enlaces covalentes  $E_{COV}$  y la relacionada con los enlaces no covalentes  $E_{NCI}$  los que pueden ser intermoleculares o intramoleculares, dando así la obtención de la energía total  $E_{GFN-FF}$ , ecuación (2).

$$E_{GFN-FF} = E_{COV} + E_{NCI} \quad (2)$$

La energía de los enlaces covalentes  $E_{COV}$ , ecuación (3), incluye la energía de la contribución de los enlaces,  $E_{enlace}$ , las flexiones de los ángulos,  $E_{flexión}$ , las torsiones,  $E_{torsión}$ , la energía de repulsión para los átomos enlazados,  $E_{rep}^{enlace}$ , y una energía de corrección para las interacciones covalentes de tres átomos A-B-C,  $E_{abc}$ , (Spicher & Grimme, 2020).

$$E_{COV} = E_{enlace} + E_{flexión} + E_{torsión} + E_{rep}^{enlace} + E_{abc}^{enlace} \quad (3)$$

La energía de las interacciones no covalentes  $E_{NCI}$ , ecuación (4), está representada por: la energía electrostática,  $E_{IES}$ , la cual se calcula mediante una suma por pares sobre las interacciones entre cargas puntuales centradas en el átomo. La energía de dispersión,  $E_{DISP}$ , donde se tienen presentes las interacciones de London mediante un acercamiento a la teoría

funcional de densidad con el modelo D4 (Caldeweyher et al., 2019). La energía de los enlaces con hidrógenos,  $E_{HB}$ , la energía de los enlaces con halógenos,  $E_{XB}$ , y por último la energía de repulsión,  $E_{rep}^{NCI}$ , (Spicher & Grimme, 2020)

$$E_{NCI} = E_{IES} + E_{DISP} + E_{HB} + E_{XB} + E_{rep}^{NCI} \quad (4)$$

El campo de fuerza ha sido evaluado mediante un conjunto de prueba de más de 8000 estructuras químicas. Concluyendo que permite estudiar moléculas pequeñas como hidruros y óxidos, también permite estudiar sistemas más complejos como los organometálicos y bioquímicos (Spicher & Grimme, 2020).

### 2.3 Métodos *ab initio*

La palabra *ab initio* proviene del latín que significa “desde el inicio”. Esto indica que los métodos están basados en cálculos fundamentales y no incluyen parametrizaciones. Para describir el comportamiento de los sistemas químicos se requiere solucionar la ecuación no relativista e independiente del tiempo de Erwin Schrödinger *ecuación* (5), que es una ecuación de valores propios. Donde, la función de onda  $\Psi$  multiplicada por el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  produce la misma función multiplicada por un valor propio o escalar, en este caso la energía  $E$  (Szabo & Ostlund, 1996).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5)$$

La función de onda está representada por las coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Mientras que el operador hamiltoniano está representado por las energías cinéticas y potenciales del sistema *ecuación* (6).

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

La ecuación (6) se encuentra en unidades atómicas. Donde,  $N$  representa el número de electrones,  $M$  representa el número de núcleos,  $Z_A$  y  $Z_B$  el número atómico para cada uno de los núcleos A y B,  $M_A$  la masa atómica del núcleo A y  $i$  representa al  $i$ -ésimo electrón del sistema. El primer término del operador es la energía cinética de los electrones; el segundo término, la energía cinética de los núcleos; y los tres últimos términos representan las energías potenciales de Coulomb; donde el tercer término es la energía potencial de la atracción electrón-núcleo; el cuarto es la energía de la repulsión electrón-electrón; y el último término es la repulsión núcleo-núcleo (Szabo & Ostlund, 1996).

La solución de la ecuación de Schrödinger brinda información valiosa de los sistemas en estudio, por ejemplo: la geometría más estable, las energías de enlace y parámetros geométricos como distancias de enlace y ángulos. Los métodos *ab initio* están caracterizados por ser más precisos en comparación con métodos parametrizados o con los métodos semiempíricos. Sin embargo, el costo computacional de los métodos *ab initio* aumenta a medida que se incrementa el número de átomos y solo suelen ser usados para unos cuantos cientos de átomos (Grimme et al., 2017).

### **2.3.1 Aproximación Born-Oppenheimer**

La ecuación (5) sólo se ha resuelto de manera exacta para sistemas monoeléctricos, Por lo tanto, se han introducido aproximaciones para darle una solución a los sistemas polielectronicos. La primera aproximación planteada es la de Born-Oppenheimer (BO), donde ambos en el año 1927 notaron que los núcleos tienen mayor masa en comparación con los electrones. Por eso, los electrones presentan mayor energía cinética comparados con los núcleos. Por consiguiente, llegaron a la conclusión de que los sistemas químicos se pueden estudiar tomando fijos los núcleos. Esto conlleva a separar la parte nuclear de la parte electrónica (Szabo & Ostlund, 1996).

De la *ecuación* (6) al hacer fijos los núcleos, el segundo término que corresponde a la energía cinética de los núcleos sería cero. De igual forma, al mantener inmóviles los núcleos el último término que corresponde a la repulsión núcleo-núcleo se convierte en una constante. Lo anterior, da el hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{elec}$ , *ecuación* (7).

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Al resolver la *ecuación* (8) para la componente electrónica se tendría la energía electrónica  $E_{elec}$  del sistema.

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (8)$$

Al valor de la energía electrónica se le puede sumar la constante de la energía de repulsión núcleo-núcleo  $E_{NRE}$  para dar la energía total del sistema  $E_{Total}$ , *ecuación* (9).

$$E_{Total} = E_{elec} + E_{NRE} \quad (9)$$

Después de dar solución a la parte electrónica del sistema esta se puede tomar como parte fija y resolver la parte nuclear. Donde, el hamiltoniano nuclear  $\hat{H}_{nuclear}$ , *ecuación* (10), está comprendido por el primer término que corresponde a la energía cinética de los núcleos; el segundo término a la repulsión núcleo-núcleo; y el tercer término a la energía electrónica del sistema.

$$\hat{H}_{nuclear} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec} \quad (10)$$

Al evidenciar la *ecuación* (7), el segundo término corresponde a la atracción de Coulomb entre electrón-núcleo, por consiguiente, aún depende paramétricamente de la posición fija de los núcleos (Szabo & Ostlund, 1996). Esto ofrece una solución aproximada y no exacta de los sistemas químicos en estudio.

### 2.3.2 Aproximación Hartree-Fock

La solución de la ecuación electrónica de Schrödinger presenta el problema de la interacción de repulsión de varios electrones, lo que dificulta la solución. Un método que intenta resolver el problema es la aproximación de Hartree y Fock. Hartree publicó su aproximación en el año de 1928 (Hartree, 1928) y de manera análoga lo hizo Fock en el año de 1930 (Fock, 1930). Donde, la función de onda de un electrón se representa tanto para las coordenadas espaciales y las coordenadas de espín con un espín orbital,  $\chi(x)$ . Donde el electrón se encuentra perturbado por un campo promediado de electrones (Szabo & Ostlund, 1996).

La solución al problema debe tener en cuenta el principio de antisimetría, el cual establece que dos electrones deben ser indistinguibles con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín,  $x$  representa las cuatro coordenadas. Para ello se hace uso de un determinante de Slater (Szabo & Ostlund, 1996). De manera simplificada el determinante de Slater se describe por:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle$$

El teorema variacional establece que la energía siempre será igual o mayor a la energía exacta de un determinado sistema. Por lo tanto, la energía electrónica obtenida será igual o mayor a la energía exacta, *ecuaciones* (11) y (12).

$$E_{elec}(R) = \int_{-\infty}^{\infty} dr \Psi^*(r; R) \hat{H}_{el} \Psi(r; R) \quad (11)$$

$$E_{elec}(R) \geq E_0 \quad (12)$$

Al tener en cuenta el principio variacional se busca el conjunto de spin orbitales  $\chi(x)$  que descritos en el determinante de Slater minimizan la energía electrónica, es decir que se aproximen a la energía del estado fundamental del sistema (Szabo & Ostlund, 1996). La

ecuación que describe el procedimiento es la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock, *ecuación* (13). Donde, el operador de Fock, *ecuación* (14), esta descrito por el primer término que corresponde a la energía cinética del electrón; el segundo término a la energía potencial que experimenta un electrón con respecto a los núcleos; y el tercer término representa el potencial efectivo  $v^{HF}(i)$ .

$v^{HF}(i)$  es el potencial que experimenta el  $i$ -ésimo electrón en el campo promediado de electrones y quien a su vez esta descrito por la *ecuación* (15), el primer término corresponde al operador de coulomb  $\mathcal{J}$  y el segundo término corresponde al operador de intercambio  $K$ .

$$\hat{f}(i)\chi(x_i) = E\chi(x_i) \quad (13)$$

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (14)$$

$$v^{HF}(1) = \sum_b \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} - \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \quad (15)$$

La ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock no se puede resolver de manera lineal, debido a que el potencial efectivo  $v^{HF}(i)$  depende de los espín orbitales y de igual forma la función de onda está representada por los espín orbitales. Por consiguiente, se hace uso del método campo autoconsistente (SCF).

SCF se basa en una formulación de resolver el problema de manera iterativa. Inicialmente, se efectúa una conjetura de los espín orbitales y con ellos se efectúa el cálculo del potencial efectivo  $v^{HF}(i)$ . Seguidamente, se resuelve la ecuación de Hartree-Fock. Este proceso se repite hasta obtener una consistencia en el cálculo, la cual se logra cuando los espín orbitales que se utilizan para el cálculo del potencial efectivo  $v^{HF}(i)$  son iguales a los espín orbitales de la función de onda (Szabo & Ostlund, 1996).

### 2.3.3 Introducción de la base: ecuaciones de Roothaan

Al integrar las funciones de spin  $\alpha$  y  $\beta$ , los spin orbitales  $\chi(x)$  se convierten en una formulación de orbitales moleculares. Por lo tanto, se debe resolver la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock para los orbitales espaciales, *ecuación* (16). Sin embargo, esta ecuación hasta el momento no se puede resolver de manera numérica (Szabo & Ostlund, 1996).

$$f(r_1)\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (16)$$

Arie Jan Roothaan propuso una solución mediante el uso de funciones algebraicas conocidas, es decir una base, lo que permite reducir la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock a un conjunto de ecuaciones algebraicas que se resuelven mediante técnicas matriciales. Al expandir los orbitales espaciales mediante el conjunto de las funciones de la base  $\phi_\mu$  se tiene un número de funciones  $K$  que está limitado, *ecuación* (17). Esto se debe a que hasta el momento no se tiene un conjunto de funciones de la base completo (Szabo & Ostlund, 1996). Las funciones son orbitales atómicos que pueden ser de dos tipos: funciones de tipo Slater (STO) y funciones de tipo gaussianas (GTO). Para expandir los orbitales moleculares se hace uso del método MO-LCAO que consiste en una combinación lineal de los orbitales atómicos.

$$\psi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots \dots \dots K \quad (17)$$

Al sustituir los orbitales espaciales de la *ecuación* (16) por la expansión de las funciones de la base *ecuación* (17), el problema se reduce a encontrar aquellos coeficientes de expansión,  $C_{\mu i}$ , que minimizan la energía del sistema, *ecuación* (18).

$$f(r_1) \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (18)$$

Escribiendo la ecuación de forma matricial, *ecuación* (19). Se tiene una matriz ( $K \times K$ ) de Fock,  $F$ ; una matriz ( $K \times K$ ) de los coeficientes de expansión,  $C_{\mu i}$ ; una matriz ( $K \times K$ ) de superposición,  $S$ ; y la matriz que contiene las energías de los orbitales moleculares,  $\varepsilon$ . Por lo tanto, el problema se reduce a dar solución a la ecuación matricial que describa los orbitales moleculares que minimizan la energía del sistema (Szabo & Ostlund, 1996).

$$FC = SC\varepsilon \quad (19)$$

Existen diferentes bases, como las de: Pople, Dunning, Ahlrichs y Jensen. A la hora de elegir la base, hay que tener en cuenta que estas pueden introducir dos fuentes de error: El error de incompletitud del conjunto de bases (BSIE) y el error de superposición de bases (BSSE). El primer error se debe a la utilización de un conjunto pequeño de funciones de la base para describir el sistema en estudio y el segundo error surge al momento de calcular la energía de interacción para un complejo, donde el conjunto de funciones de la base del complejo es diferente a el conjunto de funciones de la base de los fragmentos que lo constituyen (ver sección 2.5) (Morgante & Peverati, 2020). En esta investigación se hizo uso del conjunto de funciones de las bases de Ahlrichs, las cuales se encuentran definidas para describir todos los elementos hasta el Radón (Weigend & Ahlrichs, 2005). Se utilizó la base def2-SVP y def2-TZVP, la primera es una base doble zeta  $\zeta$  de valencia dividida (Split Valence, SV) y polarizada (P). La segunda es una base triple zeta  $\zeta$  de valencia (TZV) y polarizada (P) (Weigend & Ahlrichs, 2005).

### 2.3.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se introdujo gracias a dos publicaciones: La primera publicación se efectuó en el año de 1964 por Kohn y Hohenberg (Hohenberg & kohn, 1964), donde establecieron los dos teoremas de la teoría del funcional de la densidad. El primer teorema establece que se pueden medir todas las propiedades de un sistema químico mediante un solo observable, la densidad electrónica en el estado fundamental. El segundo teorema establece que se puede conocer la densidad electrónica del estado fundamental haciendo uso del método variacional. Por lo tanto, la energía del estado fundamental se puede obtener mediante una densidad electrónica de prueba en el espacio tridimensional  $\rho(r)$ . La densidad electrónica debe ser  $\rho(r) > 0$  y se integra en el espacio para la cantidad de electrones (N),  $\int \rho(r) dr = N$ . Por lo tanto, la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica  $E[\rho(r)]$  y debido al método variacional la energía obtenida va a ser igual o mayor a la energía exacta de sistema  $E_0$ , *ecuación (20)* (Parr & Yang, 1994).

$$E[\rho(r)] \geq E_0 \quad (20)$$

El problema se reduce en conocer en la práctica la densidad electrónica del sistema, por consiguiente, en el año de 1965 Kohn y Sham (Kohn & Sham, 1965) efectuaron una segunda publicación donde establecieron que la densidad electrónica se obtiene mediante una sumatoria de los orbitales moleculares ocupados por cada electrón, *ecuación (21)*. Por lo tanto, al igual que en la aproximación HF se utiliza un conjunto de funciones, es decir una base para describir al sistema (Kurth et al., 2005)

$$\rho = \sum_i^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (21)$$

La energía total electrónica en función de la densidad está dada por la *ecuación* (22), donde,  $E_{KE}$  es la energía cinética para los electrones no interactuantes,  $E_C$  la energía de interacción electrón-núcleo,  $E_H$  energía de interacción electrón-electrón y  $E_{XC}$  la energía de intercambio y correlación. El segundo término y tercer término dependen de la densidad electrónica del electrón, por consiguiente, la ecuación se resuelve de manera iterativa, análogo al proceso de la aproximación de Hartree-Fock.

$$E(\rho) = E_{KE}(\rho) + E_C(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (22)$$

Una de las diferencias con la aproximación de HF es que la teoría del funcional de la densidad tiene en cuenta la energía de intercambio y correlación, mientras que en HF solo se tiene presente el potencial para la energía de intercambio.

Para la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ , es necesario un funcional exacto que pueda describir cualquier sistema químico, hasta el momento no se tiene un funcional de la densidad exacto, y por ello para el cálculo de la energía de intercambio y correlación se utilizan aproximaciones como LDA, GGA y funcionales híbridos (Kurth et al., 2005).

## 2.4 Funcionales

Los funcionales de la densidad se pueden dividir en tres familias, esta división se encuentra basada en las aproximaciones que cada funcional tiene presente. La primera familia son los funcionales que hacen uso de la aproximación de densidad local (LDA), la densidad está dada por puntos estacionarios en el espacio tridimensional; La segunda familia son los funcionales basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), se tiene en cuenta el cambio de la densidad electrónica en función de las distancias; y la tercera familia son los funcionales híbridos, combinan algunas de las aproximaciones mencionadas anteriormente con cálculos de la aproximación de HF, utilizan la parte de las integrales de intercambio (Young, 2001).

A continuación, se presenta una descripción breve de los funcionales utilizados en este trabajo de grado.

#### **2.4.1 Funcional de la densidad PBE-D3**

PBE-D3 es un funcional basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Es el funcional definido por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), al cual se le añaden las correcciones establecidas por el grupo de Grimme para las dispersiones de London D3 (Grimme et al., 2010).

El término “D3” representa las tres contribuciones que se tienen en cuenta para las dispersiones de London. La primera contribución la efectúa el funcional de la densidad PBE, la segunda contribución es la corrección para las dispersiones de enlace entre dos átomos, y la tercera contribución es la corrección para las dispersiones de enlaces entre tres átomos. Las contribuciones dos y tres se efectúan utilizando datos empíricos calculados mediante métodos *ab initio*. El funcional tiene una excelente precisión en la descripción de las dispersiones de London y los datos utilizados empíricamente son mínimos, lo que permite analizar cualquier elemento de la tabla periódica y, por ende, se pueden estudiar moléculas orgánicas, bioquímicas y sólidas (Grimme et al., 2010).

#### **2.4.2 Funcional de la densidad PBEh-3c**

PBEh-3c es un funcional híbrido que proviene de la combinación del funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhoff) basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), y se le introducen modificaciones para el intercambio de Fock no local (Adamo & Barone, 1999). Asimismo, al funcional se le añaden tres correcciones que provienen de un método basado en la aproximación de Hartree-Fock (HF-3c). Dicho método utiliza un conjunto de funciones de tipo gaussianas para describir los orbitales moleculares. Las tres correcciones que se introducen son: primero una corrección para las dispersiones de London, es decir

enlaces de largo alcance; Segundo se introduce la corrección para el error de superposición de bases (BSSE) debido a un aumento de las funciones de base, haciendo uso del método de contrapeso (CP); y la tercera corrección que se efectúa es para el error de incompletitud de las funciones de la base (BSIE), se ven afectados los enlaces covalentes de longitud corta debido a que no se encuentran bien descritos en un conjunto de funciones de la base pequeña (Sure & Grimme, 2013).

La base que utiliza el funcional es la def2-SVP, la cual hace parte de la familia de Ahlrichs, es una base doble zeta  $\zeta$  de valencia dividida y polarizada (Weigend & Ahlrichs, 2005). Al ser una base pequeña aumenta la longitud de los enlaces covalentes, pero el funcional al tener presentes las modificaciones para el intercambio de Fock no local disminuye la longitud de los enlaces del sistema. Por lo tanto, el método está compensado debido a los errores de ambas partes. Por consiguiente, el funcional muestra una excelente descripción de estructuras químicas con enlaces covalentes y enlaces no covalentes. También, es adecuado para el estudio de complejos pequeños y grandes, y es adecuado para el estudio de propiedades termodinámicas (Grimme et., 2015).

#### **2.4.3 Funcional de la densidad B97-3c**

B97-3c es un funcional basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Proviene del funcional de la densidad B97-D, el cual ha sido aplicado a diferentes estructuras desde un tamaño pequeño hasta un tamaño elevado. El enfoque del funcional B97-3c es introducir correcciones para que pueda describir de manera razonable estructuras de tamaño grande (Brandenburg et al., 2018). B97-3c es parecido al funcional de la densidad PBEh-3c, pero tienen algunas diferencias: En primera instancia B97-3c es un funcional basado en la aproximación de gradiente generalizado y el funcional PBEh-3c es un funcional híbrido; segundo, los orbitales moleculares en el funcional B97-3c se describen mediante la base def2-

TZVP. Es una base triple zeta  $\zeta$  de valencia (TZV) y polarizada (P) (Weigend & Ahlrichs, 2005).

Las correcciones que se le introducen al funcional representadas por el término “3c”, son las siguientes: la primera corrección es para los errores de un conjunto de funciones de la base de rango corto (SRB); seguidamente se introducen las correcciones para las dispersiones de London D3; por último, la modificación en el conjunto de funciones de la base y modificaciones en la aproximación de intercambio y correlación no local (Brandenburg et al., 2018).

Otra de las diferencias entre los funcionales B97-3c y PBEh-3c es que en el funcional PBEh-3c incorpora explícitamente las correcciones para el error de superposición de bases BSSE mediante el método de contrapeso, mientras que el funcional B97-3c se puede aplicar sin las correcciones adicionales debido a las constantes que se incluyen. El funcional B97-3c es más repulsivo y los errores de superposición de bases quedan bien definidos. En conclusión, se puede utilizar el funcional B97-3c para el análisis de estructuras de tamaño elevando, como ejemplo: para compuestos organometálicos (Brandenburg et al., 2018).

## 2.5 Error de superposición de bases (BSSE)

Los métodos *ab initio* utilizan bases centradas en los núcleos para la expansión de la función de onda. Por lo tanto, al calcular la energía de interacción de un complejo  $\Delta E (AB)$  mediante el uso del enfoque supramolecular, *ecuación* (23), se introduce el error de superposición de bases, debido a que las bases utilizadas son incompletas.

$$\Delta E (AB) = E_{AB}^{AB} (AB) - [E_A^A (A) + E_B^B (B)] \quad (23)$$

La notación  $E_Y^Z (X)$  muestra el tipo de cálculo realizado para obtener el valor de la energía del sistema X en la geometría Y con la base Z. La energía de interacción de un

complejo se obtiene mediante la diferencia entre la energía del complejo ( $E_{AB}^{AB}(AB)$ ) y la suma de las energías de los fragmentos ( $E_A^A(A) + E_B^B(B)$ ) que lo componen, *ecuación (23)*. Donde, la energía del complejo  $E_{AB}^{AB}(AB)$  esta descrita por las bases del fragmento A y B. Mientras que la energía del fragmento A,  $E_A^A(A)$ , esta descrita por la base de A y la energía del fragmento B,  $E_B^B(B)$  por la base de B. Al utilizar tres bases diferentes se introduce el error de superposición de bases BSSE. El efecto del BSSE conlleva a una disminución artificial de la energía del complejo (Jensen, 2017).

El BSSE no solo afecta la energía de interacción, también afecta otras propiedades: la geometría, frecuencias armónicas, momento dipolar, entre otras (Tzeli & Tsekouras, 2010). Para evaluar el BSSE se puede utilizar la corrección de contrapeso propuesta por (Boys & Bernardi, 1970). También se puede corregir el BSSE directamente, incluyendo la corrección en el funcional, como en los funcionales PBEh-3c y B97-3c (Brandenburg et al., 2018).

La corrección de contrapeso (CP) es uno de los enfoques más utilizados para corregir el BSSE y fue propuesta por Boys y Bernardi en el año de 1970. El método CP se basa en estimar el BSSE,  $\delta_{AB}^{BSSE}$ , mediante la adición de cuatro cálculos puntuales de energía al valor de la energía de interacción del complejo  $\Delta E (AB)$ , *ecuación (24)*.

$$\begin{aligned} \Delta E^{CP} &= \Delta E (AB) + \delta_{AB}^{BSSE} \\ &= \Delta E (AB) + [E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B)] \end{aligned} \quad (24)$$

La estimación del BSSE,  $\delta_{AB}^{BSSE}$ , se obtiene mediante la diferencia entre la energía del fragmento (A) calculada con la base A,  $E_{AB}^A(A)$  en la geometría del complejo AB, menos la energía del fragmento (A) calculada con la base del complejo AB,  $E_{AB}^{AB}(A)$  en la geometría del complejo AB. De manera análoga, se procede con los cálculos para el fragmento B,

donde,  $E_{AB}^B(B)$  corresponde al valor de la energía de este fragmento calculada en la geometría del complejo AB con la base de B y  $E_{AB}^{AB}(B)$  corresponde a la energía del fragmento B calculada en la geometría del complejo AB con la base AB (Jensen, 2017).

## 2.6 Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos son una versión simplificada de los métodos *ab initio*. Tienen en cuenta la estructura electrónica, pero a la vez introducen aproximaciones mediante datos empíricos experimentales o teóricos para permitir el análisis de estructuras químicas grandes y reducir el costo computacional. Los métodos semiempíricos inician por dar una solución a la ecuación de Schrödinger mediante la utilización del método *ab initio* HF y las integrales de uno y dos electrones se resuelven mediante la inclusión de los parámetros empíricos, generando que rápidamente los cálculos se aproximen a la convergencia. La trascendencia de las parametrizaciones efectúa que se disminuyan las integrales a resolver, por tanto, se disminuye el costo computacional (Jensen, 2017).

### 2.6.1 Método semiempírico GFN-xTB

El método semiempírico GFN-xTB es propuesto en el año de 2017 por el grupo de Grimme (Grimme et al., 2017) con el objetivo de proporcionar un método aplicable a sistemas moleculares de más de 1000 átomos, es establecido para mejorar la inexactitud de los métodos semiempíricos precedentes y superar las desventajas que presentan los métodos de campos de fuerza. GFN-xTB como su nombre lo indica por sus siglas en inglés (Geometry, Frequency, Noncovalent, eXtended Tight Binding) es un método mecano-cuántico semiempírico que puede ser utilizado en la optimización de geometrías, para los cálculos de las frecuencias vibracionales y a analizar las interacciones entre sistemas no covalente. Al ser un método extendido utiliza un conjunto de funciones base de tipo gaussianas parcialmente

polarizadas. Para los átomos de hidrogeno utiliza una base doble zeta  $\zeta$ , la cual tienen una segunda función s. También, el método cuenta con funciones de polarización para los elementos que están presentes en el bloque d y correcciones de dispersión. La parte de la parametrización abarca todos los elementos de la tabla periódica hasta el Radón, solo se requieren 11 parámetros específicos de entrada y las coordenadas cartesianas de cada átomo de las moléculas para describir los sistemas. El método se ha evaluado para sistemas moleculares mediante conjuntos de pruebas y puede ser aplicado a estructuras biomoleculares, moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos (Grimme et al., 2017).

La energía total con el método semiempírico GFN-xTB está dada por:

$$E_{GFN-xTB} = E_{elec} + E_{DISP} + E_{REP} + E_{XB} \quad (25)$$

Donde incluye los siguientes términos: la energía electrónica,  $E_{elec}$ ; la energía de dispersión  $E_{DISP}$ ; la energía de repulsión entre pares de átomos,  $E_{REP}$ ; y por último, la energía para los enlaces con halógenos,  $E_{XB}$ .

## 2.7 Efectos relativistas

El estudio de sistemas químicos con la presencia de elementos de transición debe tener en cuenta los efectos relativistas. Estos efectos son cambios que se dan en los átomos debido a la carga nuclear efectiva, la cual tiene una dependencia con el número atómico  $Z$  de cada uno de los elementos (Iliáš et al., 2010). Al aumentar el número atómico  $Z$  se aumenta la carga nuclear efectiva debido a una mayor cantidad de protones en el núcleo. Produciendo que los electrones cercanos al núcleo sientan una fuerza de atracción hacia él y aumenten su velocidad a valores cercanos a la velocidad de la luz, y se produzca un aumento de la masa en comparación con la masa de la partícula en reposo.

Según el periodo en el que se encuentre el elemento pueden ser despreciables o tener en cuenta los efectos relativistas. Para los tres primeros periodos de la tabla periódica los efectos relativistas son despreciables, para el cuarto periodo los efectos son intermedios y para la descripción de los elementos del quinto y sexto periodo se deben tomar en consideración (Jensen, 2017). Por lo tanto, los efectos relativistas son indispensables para la descripción de cualquier sistema químico que tenga elementos metálicos.

Tomando argumentos semicuantitativos se puede elucidar la dependencia del número atómico con los efectos relativistas. Según el modelo atómico de Bohr las orbitas permitidas para un electrón están dadas por la *ecuación* (26), y el tamaño de la órbita atómica esta descrito por la *ecuación* (27) (Iliáš et al., 2010).

$$mvr = n\hbar \quad (26)$$

$$r = \frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} \quad (27)$$

Al remplazar  $r$  de la *ecuación* (26) por la *ecuación* (27), y resolver la igualdad para un electrón situado en el nivel 1s con número atómico  $Z$ , se obtiene que la velocidad del electrón va a ser igual al número atómico del elemento, *ecuación* (28). ( $\epsilon_0 = e = \hbar = 1$  en unidades atómicas a.u.) (Iliáš et al., 2010).

$$v_{1s} = Z \quad (28)$$

Albert Einstein en el año de 1905 presento la teoría de la relatividad. En la que establece que la masa de una partícula al tomar valores cercanos a la constante de la velocidad de la luz se ve afectada, presentando un aumento o disminución de la masa con respecto a la masa de la partícula en reposo, *ecuación* (29).

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (29)$$

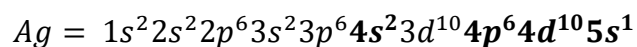
Donde,  $m_0$  es la masa de la partícula en reposo,  $v$  es la velocidad de la partícula y  $c$  es la velocidad de la luz, la cual tiene un valor aproximado de 137.036 a.u. Por consiguiente, entre menor sea la velocidad de la partícula  $v$ , la masa de la partícula  $m$  va a ser igual a la masa de la partícula en reposo  $m_0$ , pero entre mayor sea la velocidad de la partícula  $v$ , la masa de la partícula tiende a aumentar. Por lo tanto, a un mayor número atómico la velocidad de la partícula será mayor, la masa de la partícula aumenta y la órbita se contrae (Iliáš et al., 2010).

Los efectos relativistas en un átomo son los siguientes: Primero a mayor número atómico se presenta una contracción de los orbitales s, donde el orbital 1s disminuye en la misma proporción que aumenta la masa, también los orbitales s superiores se contraen para mantener la ortogonalidad; segundo se presenta el desdoblamiento spin-orbital de los orbitales p, d, etc; Tercero se presenta una expansión de los orbitales d y f, esto se debe al apantallamiento que generan los electrones ubicados en los orbitales s cercanos al núcleo. También, los electrones de valencia ubicados en los orbitales d y f tienen una velocidad menor con respecto a la constante de la velocidad de la luz (Iliáš et al., 2010) (Jensen, 2017).

Para la descripción de la nanopartícula metálica de Ag ( $\text{Ag}_{55}\text{NP}$ ) se requiere tratar los efectos relativistas, por consiguiente, en los cálculos de las optimizaciones, los electrones cercanos al núcleo son tratados mediante potenciales centrales efectivos (ECPs). Los ECPs son funciones potenciales que permiten tratar a los electrones cercanos al núcleo de manera no explícita y tratar a los electrones de valencia de manera explícita, disminuyendo la difícil descripción de los orbitales cercanos al núcleo. Existen dos conjuntos de potenciales centrales

efectivos (ECPs), un potencial de núcleo pequeño y un potencial de núcleo grande, la diferencia se sitúa en la cantidad de electrones que se consideran de manera explícita (Jensen, 2017).

Utilizando un potencial efectivo de núcleo pequeño para la plata, de número atómico 47, se tienen en consideración explícitamente 19 electrones (Jensen, 2017). Los electrones tratados explícitamente se presentan en **negrita** en la configuración electrónica.



### 3. Metodología

Para evaluar la calidad de los resultados obtenidos con el campo de fuerza GNF-FF y el método semiempírico GFN-xTB en el estudio de las interacciones entre una nanopartícula de Ag (Ag<sub>55</sub>NP) y las moléculas 2-propanamina, 2-propanol y 2-propanotiol se procedió de la siguiente manera:

#### 3.1 Optimización de la geometría de la nanopartícula, las moléculas orgánicas y los complejos

Para la optimización de la nanopartícula de plata de 55 átomos, Ag (Ag<sub>55</sub>NP), se utilizaron las coordenadas cartesianas publicadas por Piotrowski et al. (2016). Para las moléculas: 2-propanamina, 2-propanol y 2-propanotiol las coordenadas se obtuvieron con el programa Avogadro (Hanwell et al., 2012).

Se utilizaron los niveles de teoría: PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, el campo de fuerza GNF-FF y el método semiempírico GFN-xTB; una multiplicidad de espín de 1 para las moléculas orgánicas, y de 2 para la nanopartícula metálica de Ag y para los complejos.

##### 3.1.1 Selección del parámetro *smear temperature*

Los metales de transición tienen un gap homo-lumo cercano a cero por lo que es necesario aumentar la temperatura para acelerar la convergencia del campo autoconsistente, SCF, (Basiuk et al., 2020) en las optimizaciones de geometría.

Para lograr la convergencia de los cálculos se evaluó el efecto de las temperaturas a 2900 K, 3000 K, 3500 K, 4000 K, 4500 K y 5000 K y se eligió aquella con la que se logró la convergencia de la nanopartícula y todos los complejos.

##### 3.1.2 Cálculos para determinar el BSSE con el funcional PBE-D3

Teniendo en cuenta que este funcional no incluye correcciones para el BSSE se realizaron los cálculos puntuales necesarios para calcular el  $\delta_{AB}^{BSSE}$  según la ecuación (24).

Los cálculos puntuales para obtener el  $\delta_{AB}^{BSSSE}$  se efectuaron mediante el procedimiento implementado en ORCA (Neese, 2022). Para el cálculo de la energía de la molécula orgánica,  $E_{AB}^A(A)$ , se utilizó la geometría de la molécula orgánica (A) en el complejo AB y su base A. Para el cálculo de la energía  $E_{AB}^{AB}(A)$ , se utilizó la geometría de la molécula orgánica (A) en el complejo AB con la base AB. Para el cálculo de la energía  $E_{AB}^B(B)$  se utilizó la geometría de la nanopartícula de Ag (B) y la base B en la geometría AB. Para el cálculo de la energía  $E_{AB}^{AB}(B)$  se utilizó la geometría de la nanopartícula de Ag (B) en el complejo AB con la base AB.

### **3.2 Cálculo de las energías de interacción entre la nanopartícula y las moléculas orgánicas**

Las energías de interacción con los diferentes métodos se calcularon teniendo en cuenta la *ecuación* (23). Las energías de interacción calculadas con el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP se les incluyó la corrección de contrapeso,  $\delta_{AB}^{BSSSE}$ , (CP), teniendo en cuenta la *ecuación* (24).

### **3.3 Análisis de resultados**

Para los complejos entre la nanopartícula y las moléculas 2-propanamina, 2-propanol y 2-propanotiol se calcularon las energías de interacción (kcal/mol), las longitudes de enlace (Å), los ángulos de enlace y los ángulos diedros (°) entre los átomos implicados en la interacción. Para evaluar la calidad de los resultados obtenidos con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB se realizó un análisis comparativo con los datos obtenidos con los funcionales PBEh-3c, B97-3c y PBE-D3 con la base def2-SVP (CP).

## 4. Resultados y discusiones

### 4.1 Energías de interacción

En la *tabla 1* se presentan las energías de interacción de los complejos entre una nanopartícula de plata Ag<sub>55</sub>NP y el 2-propanol, el 2-propanotiol y la 2-propanamina calculadas con los métodos definidos en la metodología.

Tabla 1.

Energía de interacción (kcal/mol) de los complejos entre una nanopartícula de plata (Ag<sub>55</sub>NP) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP (CP) y B97-3c y el parámetro *smear temperature* de 5000 K.

Complejo	GFN-FF	GFN-xTB	PBEh-3c	PBE-D3 con (BSSE)	PBE-D3 con (CP)	B97-3c
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanol	-6.9*	-9.9*	-11.5	-18.9	-11.1	-24.9
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanotiol	-1.5*	-14.9*	(32.5)	-21.3	-15.7	-34.9
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanamina	(12.8)	-13.2*	-14.6	-24.9	-18.8	(-143.0)

\* Los complejos son un mínimo sobre la superficie de energía potencial.

( ) Valores atípicos para las energías de interacción.

En la *tabla 1*, se evidencia que las energías de interacción para el complejo entre la Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol calculadas con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB, son similares a las energías de interacción calculadas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP con la corrección de contrapeso (CP). La energía para el complejo entre la nanopartícula de plata Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol calculada con el método semiempírico GFN-xTB es de -9.9 kcal/mol y al comparar con respecto a las energías obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), las diferencias son de 1.6 kcal/mol y 1.2 kcal/mol respectivamente. La energía para el mismo complejo cuando se calcula con el método campo de fuerza GFN-FF es de -6.9 kcal/mol y al efectuar la

comparación con respecto a las energías obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), las diferencias son de 4.6 kcal/mol y 4.2 kcal/mol respectivamente.

Para el complejo entre la nanopartícula de plata  $Ag_{55}NP$  y 2-propanotiol se obtienen energías de interacción atractivas con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB. La energía de interacción para el complejo entre  $Ag_{55}NP$  y 2-propanotiol calculada con el método semiempírico GFN-xTB es de -14.9 kcal/mol, y comparada con la energía de interacción obtenida con el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP (CP), la diferencia es de 0.8 kcal/mol. Mientras que la energía de interacción para el complejo entre  $Ag_{55}NP$  y 2-propanotiol calculada con el campo de fuerza GFN-FF es de -1.5 kcal/mol, y comparada con la energía de interacción obtenida con el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP (CP), difieren en 14.2 kcal/mol.

Para el complejo entre la nanopartícula de plata  $Ag_{55}NP$  y 2-propanamina la energía de interacción calculada con el método semiempírico GFN-xTB es de -13.2 kcal/mol. La energía obtenida con el método semiempírico GFN-xTB es similar a las energías obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), y al efectuar la comparación con respecto a estos métodos, la diferencia es de 1.4 kcal/mol y 5.6 kcal/mol respectivamente. Mientras que la energía de interacción calculada con el campo de fuerza GFN-FF es repulsiva, la cual tiene un valor de 12.8 kcal/mol.

Las energías de interacción para el complejo entre la nanopartícula de plata  $Ag_{55}NP$  y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculadas con el método campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB no son similares a las energías obtenidas con el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP con el error de superposición de bases (BSSE). Al evaluar el BSSE mediante la comparación entre las energías de interacción calculadas mediante el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP con BSSE con las energías de interacción

calculadas mediante el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP con la corrección del método de contrapeso (CP), se evidencia que el BSSE obtenido para las energías de interacción calculadas con el nivel de teoría PBE-D3/def2-SVP se encuentra entre un 24% y un 41% de los valores de las energías de interacción.

También, las energías de interacción calculadas con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB no son similares a las energías calculadas con el funcional B97-3c. Se evidencia que las energías de interacción obtenidas con el funcional B97-3c son más atractivas en comparación con las energías de interacción obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP). Por lo tanto, no se efectúa una comparación con este funcional debido a que las energías se apartan del comportamiento general del conjunto de datos. Asimismo, la energía para el complejo entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanamina es un orden de magnitud mayor, la cual tiene un valor de -143.0 kcal/mol.

Las energías de interacción calculadas con el método semiempírico GFN-xTB para cada uno de los tres complejos, no presentan diferencias mayores a 5 kcal/mol. Lo que demuestra que al cambiar el grupo funcional de la molécula orgánica (OH, SH y NH<sub>2</sub>) los cambios no son significativos. Mientras que las energías de interacción calculadas con el campo de fuerza GFN-FF para cada uno de los tres complejos, si presenta diferencias de hasta 19.7 kcal/mol. Evidenciando que el cambio del grupo funcional es significativo y es debido a las parametrizaciones de cada uno de los elementos. También, no se puede establecer una tendencia de los resultados obtenidos, debido a que en algunos casos se presentan algunas energías atípicas para las energías de interacción.

Hasta el momento el estudio de sistemas químicos de nanopartículas metálicas con moléculas pequeñas se ha estudiado con métodos *ab initio* como la teoría del funcional de la densidad (DFT). Por ejemplo, Dononelli & Klüner (2018) estudiaron las energías de

adsorción entre una nanopartícula de Ag de 55 átomos con una molécula pequeña CO. Encontrando que la energía de adsorción calculada con el funcional PBE es de -10.4 kcal/mol. Esta energía se encuentra en el mismo orden de magnitud que las reportadas en la *tabla 1*.

#### 4.1.1 Frecuencias vibracionales

Se procedió a calcular las frecuencias vibracionales para determinar si las conformaciones de los complejos son un mínimo sobre la superficie de energía potencial. Las frecuencias vibracionales obtenidas para los complejos entre una nanopartícula de Ag ( $Ag_{55}NP$ ) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB indican que son un mínimo sobre la superficie de energía potencial (indicado con un \* en la *tabla 1*). Exceptuando el complejo entre  $Ag_{55}NP$  y 2-propanamina calculado con el campo de fuerza GFN-FF, debido a que presenta frecuencias vibracionales imaginarias, *tabla 2*.

Tabla 2.

Frecuencias vibracionales imaginarias ( $cm^{-1}$ ) del complejo entre una nanopartícula de plata ( $Ag_{55}NP$ ) y 2-propanamina calculadas con el campo de fuerza GFN-FF.

<b>GFN-FF</b>	
<b>Complejo</b>	<b>Frecuencias vibracionales imaginarias (<math>cm^{-1}</math>)</b>
<b><math>Ag_{55}NP</math>-2-propanamina</b>	-159.4
	-112.1

Las frecuencias vibracionales calculadas para los complejos con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c no se lograron obtener debido a que las ecuaciones del campo autoconsistente perturbado acoplado (CP-SCF) no convergen. Por lo tanto, las energías atípicas calculadas con el funcional PBEh-3c y B97-3c (indicadas en paréntesis en

la *tabla 1*) pueden representar una conformación de un mínimo sobre la superficie de energía potencial o pueden ser un estado de transición.

#### 4.1.2 Selección del parámetro *smear temperature*

Las optimizaciones de la geometría de la nanopartícula de plata Ag<sub>55</sub>NP, las moléculas orgánicas 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina y los complejos calculadas con el método semiempírico GFN-xTB y el funcional PBEh-3c convergen con una temperatura de 3500 K, *tabla 3*. Pero para los cálculos de las optimizaciones calculadas con los niveles de teoría PBE-D3/def2-SVP y B97-3c no convergen a esta temperatura de 3500 K, ni a temperaturas de 4000 K y 4500 K. Las optimizaciones de los complejos con todos los métodos implementados convergen con una temperatura de 5000 K, *tabla 1*.

Al comparar las energías de interacción obtenidas con el parámetro *smear temperature* de 5000 K, *tabla 1*, con las energías de interacción obtenidas con el parámetro *smear temperature* de 3500 K y los métodos con los que se logró convergencia, *tabla 3*, se evidencia que las diferencias en energía son inferiores a 1 kcal/mol.

Tabla 3.

Energía de interacción (kcal/mol) de los complejos entre una nanopartícula de plata (Ag<sub>55</sub>NP) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el método semiempírico GFN-xTB y el funcional PBEh-3c y el parámetro *smear temperature* de 3500 K.

Complejo	GFN-xTB	PBEh-3c
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanol	-10.7	-11.6
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanotiol	-15.7	(31.6)
Ag <sub>55</sub> NP-2-propanamina	-14.2	-15.5

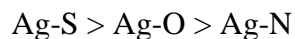
## 4.2 Parámetros geométricos

Las energías de interacción están asociadas con los parámetros geométricos de los sistemas químicos. En la *tabla 4*, se presentan las longitudes de enlace para los complejos entre la nanopartícula metálica de plata Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanoamina.

Al comparar las longitudes de enlace Ag-O, Ag-S y Ag-N calculadas mediante el método semiempírico GFN-xTB con las longitudes de enlace calculadas mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, las diferencias varían en un rango de 0.01 Å a 0.16 Å.

Al comparar las longitudes de enlace para las interacciones Ag-O, Ag-S y Ag-N calculadas mediante el campo de fuerza GFN-FF con las longitudes de enlace calculadas con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, las diferencias varían en un rango de 0.19 Å a 0.5 Å, evidenciando que el campo de fuerza GFN-FF tiende a disminuir las longitudes de enlace en comparación con los tres niveles de teoría.

Asimismo, de la *tabla 4* se evidencia que las longitudes de enlace calculadas con todos los métodos para la interacción entre Ag y S presenta una mayor distancia en comparación con las calculadas para los enlaces Ag-O y Ag-N. Le sigue la longitud de enlace entre Ag y O y por último las distancias más cortas entre Ag y N.



Las longitudes de enlace dependen de diferentes factores, entre ellos el radio atómico de cada uno de los elementos y la naturaleza de la geometría molecular. El azufre presenta un mayor radio atómico en comparación con el nitrógeno y el oxígeno, por lo cual presentará distancias de enlace mayores. Por el contrario, el nitrógeno presenta un mayor radio atómico que el oxígeno, pero la longitud de enlace es menor entre Ag y N. Por lo tanto, además de la

influencia del radio atómico se tiene la influencia de la naturaleza de la nanopartícula metálica de plata.

En la *tabla 5*, se presentan los valores obtenidos para dos ángulos de enlace y un ángulo diedro formados por las interacciones entre la nanopartícula de plata Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanamina, 2-propanol y 2-propanotiol.

Al comparar entre los ángulos  $\angle$  Ag-N-C,  $\angle$  Ag-O-C y  $\angle$  Ag-S-C obtenidos mediante el método semiempírico GFN-xTB con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, las diferencias varían entre 0.7° a 4.5°.

Tabla 4.

Longitud de enlace (Å) de los complejos entre una nanopartícula de plata (Ag<sub>55</sub>NP) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c y el parámetro “smear temperature” de 5000 K.

<b>Longitud de enlace</b>	<b>GFN-FF</b>	<b>GFN-xTB</b>	<b>PBEh-3c</b>	<b>PBE-D3</b>	<b>B97-3c</b>
<b>Ag-O</b>	2.14	2.61	2.64	2.45	2.51
<b>Ag-S</b>	2.39	2.67	2.68	2.61	2.58
<b>Ag-N</b>	2.14	2.48	2.46	2.34	2.35

Al comparar los ángulos  $\angle$  Ag-N-C,  $\angle$  Ag-O-C y  $\angle$  Ag-S-C obtenidos mediante el campo de fuerza GFN-FF con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, las diferencias varían en un rango de 3.4° a 14.7°. El campo de fuerza GFN-FF tiende a disminuir los ángulos  $\angle$  Ag-N-C,  $\angle$  Ag-O-C y  $\angle$  Ag-S-C en comparación con los niveles de teoría, y las diferencias son mayores en comparación con el método semiempírico GFN-xTB.

Tabla 5.

Ángulos de enlace y ángulos diedros ( $^{\circ}$ ) de los complejos entre una nanopartícula de plata ( $\text{Ag}_{55}\text{NP}$ ) y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina calculada con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c y el parámetro “smear temperature” de 5000 K.

Ángulo de enlace	GFN-FF	GFN-xTB	PBEh-3c	PBE-D3	B97-3c
$\angle \text{Ag-O-C}$	115.6	121.4	122.1	122.6	119.0
$\angle \text{Ag-S-C}$	96.5	106.7	111.2	109.9	110.8
$\angle \text{Ag-N-C}$	109.9	116.2	118.8	116.6	115.2
$\angle \text{Ag-O-H}_1$	118.2	108.6	100.4	102.2	103.9
$\angle \text{Ag-S-H}_1$	96.3	103.1	104.5	97.6	95.1
$\angle \text{Ag-N-H}_1$	111.5	104.9	103.0	103.5	103.6
$\angle \text{Ag-O-C-C}$	30.9	54.9	59.9	56.3	50.0
$\angle \text{Ag-S-C-C}$	52.5	54.7	55.5	69.4	73.6
$\angle \text{Ag-N-C-C}$	171.1	172.2	168.1	167.8	167.1

La comparación entre los ángulos  $\angle \text{Ag-N-H}_1$ ,  $\angle \text{Ag-O-H}_1$  y  $\angle \text{Ag-S-H}_1$  obtenidos mediante el método semiempírico GFN-xTB con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, difieren en un rango de  $1.4^{\circ}$  a  $8.0^{\circ}$ . La tendencia del método semiempírico GFN-XTB es aumentar los ángulos formados por estos átomos.

Por el contrario, la comparación de los ángulos  $\angle \text{Ag-N-H}_1$ ,  $\angle \text{Ag-O-H}_1$  y  $\angle \text{Ag-S-H}_1$  obtenidos mediante el campo de fuerza GFN-FF con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, difieren en un rango de  $12^{\circ}$  a  $17.8^{\circ}$ . La tendencia del campo de fuerza GFN-FF es aumentar los ángulos formados por estos tres átomos en comparación con los niveles de teoría, exceptuando el ángulo formado entre los átomos  $\angle \text{Ag-S-H}_1$ . El aumento de los ángulos es mayor en comparación con el aumento que

efectúa el método semiempírico GFN-xTB, por ende, los calculados con GFN-xTB son más próximos a los obtenidos con los tres niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c.

Por último, se efectuó la comparación entre los ángulos diedros  $\angle$  Ag-N-C-C,  $\angle$  Ag-O-C-C y  $\angle$  Ag-S-C-C obtenidos mediante el método semiempírico GFN-xTB con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, difieren entre  $0.8^\circ$  a  $18.9^\circ$ . La mayor diferencia se presenta al comparar el ángulo diedro  $\angle$  Ag-S-C-C con el calculado con el funcional B97-3c.

Al comparar los ángulos diedros  $\angle$  Ag-N-C-C,  $\angle$  Ag-O-C-C y  $\angle$  Ag-S-C-C obtenidos mediante el campo de fuerza GFN-FF con los obtenidos mediante los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, la diferencia en grados varía entre  $3^\circ$  a  $29^\circ$ , y en el caso del ángulo diedro  $\angle$  Ag-O-C-C la disminución es de hasta  $29^\circ$ .

### 4.3 Costo computacional

La selección de un método computacional para el estudio de las interacciones intermoleculares entre nanopartículas de plata y moléculas orgánicas se debe considerar, además de la calidad de los resultados el costo computacional. Sobre todo, si el método se elige con la intención de aplicarlo para el estudio de interacciones con macromoléculas. En la *tabla 6* se presenta el número de ciclos totales y el tiempo por ciclo (s/ciclo) necesario para lograr la convergencia de los cálculos (optimización de los complejos entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina).

Se observa en la *tabla 6* que con el método semiempírico GFN-xTB la optimización de los complejos en tiempo por ciclo se hace en cuestión de segundos, y al comparar con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c el método es más rápido en tres

órdenes de magnitud, es decir los cálculos de las optimizaciones de los complejos con el método semiempírico GFN-xTB son 1.000 veces más rápido en comparación con los cálculos efectuados con los niveles de teoría DFT. Esto se debe a la combinación de la parte mecánica cuántica con los datos empíricos.

Tabla 6.

Análisis del costo computacional para las optimizaciones entre la nanopartícula de plata ( $Ag_{55}NP$ ) y 2-propanol y 2-propanotiol y 2-propanamina calculadas con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los funcionales PBEh-3c, PBE-D3 y B97-3c y el parámetro “smear temperature” de 5000 K.

Complejo	Xeon(R) CPU E5-2687W v2 (16 procesadores)									
	GFN-FF		GFN-xTB		PBEh-3c		PBE-D3		B97-3c	
	ciclos	s/ciclo	ciclos	s/ciclo	ciclos	s/ciclo	ciclos	s/ciclo	ciclos	s/ciclo
<b>Ag<sub>55</sub>NP-2-propanol</b>	39	0.1026	43	6.837	37	5724	91	3882	36	4866
<b>Ag<sub>55</sub>NP-2-propanotiol</b>	38	0.07894	63	5.032	37	5597	46	3022	39	6246
<b>Ag<sub>55</sub>NP-2-propanamina</b>	38	0.1579	37	6.541	81	5399	30	2567	31	5176

Con respecto al campo de fuerza GFN-FF se evidencia que exhibe el menor tiempo por ciclo que el obtenido con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c. Se concluye que el campo de fuerza GFN-FF es más rápido en cuatro órdenes de magnitud, es decir los cálculos con el campo de fuerza GFN-FF son 10.000 veces más rápidos en comparación con los niveles de teoría DFT. Esto debe a que es un método basado en datos empíricos.

## 5. Conclusiones

La evaluación de la calidad de los resultados obtenidos con el campo de fuerza GFN-FF y el método semiempírico GFN-xTB para el estudio de las interacciones entre una nanopartícula de Ag ( $Ag_{55}NP$ ) y moléculas orgánicas 2-propanol, 2-propanotiol y 2-propanamina demostró que:

Las energías de interacción calculadas con el método semiempírico GFN-xTB para los complejos entre  $Ag_{55}NP$  y 2-propanol, 2-propanotiol, y 2-propanamina son similares en precisión a las energías obtenidas con los niveles de teoría PBEh-3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), con diferencias inferiores a 5.6 kcal/mol y un costo computacional bajo.

Las longitudes de enlace entre un átomo de plata con los átomos de N, O y S calculadas con el método semiempírico GFN-xTB son similares a las calculadas con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, con diferencias inferiores a 0.16 Å.

Los ángulos obtenidos con el método semiempírico GFN-xTB y comparados con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, presentan diferencias inferiores a 8.0°.

Los ángulos diedros obtenidos con el método semiempírico GFN-xTB presentan diferencias inferiores a 19° en comparación con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c.

El método semiempírico GFN-xTB tiene un tiempo de ejecución corto para las optimizaciones de los complejos, por lo tanto, es un excelente método en relación precisión/costo computacional.

La energía de interacción calculada con el campo de fuerza GFN-FF para el complejo entre  $Ag_{55}NP$  y 2-propanol es similar en precisión a las obtenidas con los niveles de PBEh-

3c y PBE-D3/def2-SVP (CP), con diferencias inferiores a 4.6 kcal/mol. Mientras que para los complejos entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanotiol y 2-propanamina no son similares.

Las longitudes de enlace Ag-N, Ag-O y Ag-S calculadas con el campo de fuerza GFN-FF y comparadas con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, difieren en un rango de 0.19 Å a 0.5 Å.

Los ángulos de enlace calculados con el campo de fuerza GFN-FF presentan diferencias inferiores a 17.8° en comparación con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c.

Los ángulos diedros calculados con el campo de fuerza GFN-FF y comparados con los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c, presentan diferencias de hasta 29°.

El campo de fuerza GFN-FF presenta un tiempo de ejecución corto para las optimizaciones de los complejos, pero para los complejos entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanotiol y 2-propanamina dista en la precisión de los resultados.

## **6. Divulgación de resultados**

Los resultados de este trabajo de grado se presentaron en el XIX Congreso Colombiano de Química, que se llevó a cabo en la Universidad de los Andes del 2 al 6 de octubre del presente año.

### Referencias Bibliográficas

- Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158–6170. doi:10.1063/1.478522
- Artemova, S., Jaillet, L., & Redon, S. (2016). Automatic molecular structure perception for the universal force field. *Journal of Computational Chemistry*, 37(13), 1191–1205. doi:10.1002/jcc.24309
- Bannwarth, C., Ehlert, S., & Grimme, S. (2019). GFN2-xTB-an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>
- Basiuk, V. A., Prezhdo, O. V., & Basiuk, E. V. (2020). Thermal smearing in DFT calculations: How small is really small? A case of La and Lu atoms adsorbed on graphene. *Materials Today Communications*, 101595. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101595
- Batista, K. E. A., Soares, M. D., Quiles, M. G., Piotrowski, M. J., & Da Silva, J. L. F. (2021). Energy decomposition to access the stability changes induced by CO adsorption on transition-metal 13-atom clusters. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(5), 2294–2301. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00097>

- Biliuta, G., & Coseri, S. (2019). Cellulose: A ubiquitous platform for ecofriendly metal nanoparticles preparation. *Coordination Chemistry Reviews*, 383, 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.007>
- Boys, S. F., & Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4), 553–566. doi:10.1080/00268977000101561
- Brandenburg, J. G., Bannwarth, C., Hansen, A., & Grimme, S. (2018). B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *The Journal of chemical physics*, 148(6), 064104. <https://doi.org/10.1063/1.5012601>
- Bursch, M., Hansen, A., & Grimme, S. (2017). Fast and reasonable geometry optimization of lanthanoid complexes with an extended tight binding quantum chemical method. *Inorganic Chemistry*, 56(20), 12485–12491. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01950>
- Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Neugebauer, H., Spicher, S., Bannwarth, C., & Grimme, S. (2019). A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of Chemical Physics*, 150(15), 154122. doi:10.1063/1.5090222
- Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- Dadosh, T. (2009). Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. *Materials Letters*, 63(26), 2236–2238. doi:10.1016/j.matlet.2009.07.042

- Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2007). Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. *Advanced Materials*, 19(10), 1309–1319. doi:10.1002/adma.200602328
- Dononelli, W., & Klüner, T. (2018). CO adsorption and oxygen activation on group 11 nanoparticles – a combined DFT and high level CCSD(T) study about size effects and activation processes. *Faraday discussions*. <https://doi.org/10.1039/c7fd00225d>
- Fiorati, A., Bellingeri, A., Punta, C., Corsi, I., & Venditti, I. (2020). Silver Nanoparticles for Water Pollution Monitoring and Treatments: Ecosafety Challenge and Cellulose-Based Hybrids Solution. *Polymers*, 12(8), 1635. doi:10.3390/polym12081635
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik* 61 (1-2), 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- Gale, J. D., LeBlanc, L. M., Spackman, P. R., Silvestri, A., & Raiteri, P. (2021). A universal force field for materials, periodic GFN-FF: Implementation and examination. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(12), 7827–7849. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00832>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104. doi:10.1063/1.3382344

- Grimme, S., Bannwarth, C., & Shushkov, P. (2017). A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ( $Z = 1-86$ ). *Journal of Chemical Theory and Computation*, *13*(5), 1989–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>
- Grimme, S., Bannwarth, C., Dohm, S., Hansen, A., Pisarek, J., Pracht, P., Seibert, J., & Neese, F. (2017). Fully automated quantum-chemistry-based computation of spin-spin-coupled nuclear magnetic resonance spectra. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *56*(46), 14763–14769. <https://doi.org/10.1002/anie.201708266>
- Grimme, S., Brandenburg, J. G., Bannwarth, C., & Hansen, A. (2015). Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, *143*(5), 054107. <https://doi.org/10.1063/1.4927476>
- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, *32*(7), 1456–1465. doi:10.1002/jcc.21759
- Gupta, R. P. (1981). Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, *23*(12), 6265–6270. doi:10.1103/physrevb.23.6265
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, *4*(1), 17. doi:10.1186/1758-2946-4-

- Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01), 89. doi:10.1017/s0305004100011919
- Heinz, H., Lin, T.-J., Mishra, R. K., & Emami, F. S. (2013). Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: the INTERFACE force field. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 29(6), 1754–1765. <https://doi.org/10.1021/la3038846>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. doi:10.1103/physrev.136.b864
- Iliáš, M., Kellö, V., & Urban, M. (2010). Relativistic effects in atomic and molecular properties. *Acta Physica Slovaca. Reviews and Tutorials*, 60(3). doi:10.2478/v10155-010-0003-1
- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. doi:10.1103/physrev.140.a1133
- Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of modern physics*, 71(5), 1253–1266. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>

- Kurth, S., Marques, M. A. L., & Gross, E. K. U. (2005). Density-Functional Theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 395–402. doi:10.1016/b0-12-369401-9/00445-9
- Lewars, E. G. (2011). *Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics.*
- Li, R., Chen, R., Chen, P., Wen, Y., Ke, P. C., & Cho, S. S. (2013). Computational and Experimental Characterizations of Silver Nanoparticle–Apolipoprotein Biocorona. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(43), 13451–13456. doi:10.1021/jp4061158
- Martins, P., Kappert, S., Nga Le, H., Sebastian, V., Kühn, K., Alves, M., Pereira, L., Cuniberti, G., Melle-Franco, M., & Lanceros-Méndez, S. (2020). Enhanced photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles against ciprofloxacin. *Catalysts (Basel, Switzerland)*, 10(2), 234. <https://doi.org/10.3390/catal10020234>
- Mendes, P. C. D., Verga, L. G., & Da Silva, J. L. F. (2021). Ab initio screening of Pt-based transition-metal nanoalloys using descriptors derived from the adsorption and activation of CO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 23(10), 6029–6041. <https://doi.org/10.1039/d1cp00570g>
- Morgante, P., & Peverati, R. (2020). The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, e26332. doi:10.1002/qua.26332

- Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system - Version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *12*(5), e1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
- Parr, R. G., & Yang, W. Y. (1994). Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, Incorporated.
- Piotrowski, M. J., Ungureanu, C. G., Tereshchuk, P., Batista, K. E. A., Chaves, A. S., Guedes-Sobrinho, D., & Da Silva, J. L. F. (2016). Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin-orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, *120*(50), 28844–28856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10404>
- Quan, D. P., Thao, B. T. P., Van Trang, N., Huy, N. L., Dung, N. Q., Ahmed, M. U., & Lam, T. D. (2021). The role of copper nanoparticles decorating polydopamine/graphene film as catalyst in the enhancement of uric acid sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)*, *893*(115322), 115322. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115322>
- Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., III, & Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(25), 10024–10035. <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>

- Riniker, S. (2018). Fixed-charge atomistic force fields for molecular dynamics simulations in the condensed phase: An overview. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 58(3), 565–578. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.8b00042>
- Salama, A., Abouzeid, R. E., Owda, M. E., Cruz-Maya, I., & Guarino, V. (2021). Cellulose–silver composites materials: Preparation and applications. *Biomolecules*, 11(11), 1684. doi: 10.3390/biom11111684
- Salomon-Ferrer, R., Case, D. A., & Walker, R. C. (2013). An overview of the Amber biomolecular simulation package: Amber biomolecular simulation package. *Wiley Interdisciplinary Reviews. Computational Molecular Science*, 3(2), 198–210. <https://doi.org/10.1002/wcms.1121>
- Sanders-Gutierrez, O. A., Luna-Valenzuela, A., Posada-Borbón, A., Schön, J. C., & Posada-Amarillas, A. (2022). Molecular dynamics and DFT study of 38-atom coinage metal clusters. *Computational Materials Science*, 201, 110908. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110908>
- Senftle, T. P., Hong, S., Islam, M. M., Kylasa, S. B., Zheng, Y., Shin, Y. K., Van Duin, A. C. T. (2016). The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *Npj Computational Materials*, 2(1). doi:10.1038/npjcompumats.2015.11
- Spicher, S., Bursch, M., & Grimme, S. (2020). Efficient calculation of small molecule binding in metal–organic frameworks and porous organic cages. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 124(50), 27529–27541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08617>

- Spicher, S. & Grimme, S. (2020). Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), pp.15665–15673. doi:10.1002/anie.202004239
- Sure, R., & Grimme, S. (2013). Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems. *Journal of Computational Chemistry*, 34(19), 1672–1685. doi:10.1002/jcc.23317
- Szabo, A., & Ostlund, NS. (1996). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, 40-54.
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297. doi:10.1039/b508541a
- Xu, Y., Li, S., Yue, X., & Lu, W. (2018). Review of silver nanoparticles (AgNPs)-cellulose antibacterial composites. *BioResources*, 13(1), 2150-2170.
- Young, D. C. (2001). *A practical guide for applying techniques to real-world problems. Computational Chemistry.*
- Zhang, Q. H., Hou, B. S., Li, Y. Y., Zhu, G. Y., Lei, Y., Wang, X., Liu, H. F., & Zhang, G. A. (2021). Dextran derivatives as highly efficient green corrosion inhibitors for carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated oilfield produced water: Experimental and theoretical approaches. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 424(130519), 130519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130519>

## Apéndices

### A. Coordenadas geométricas reportadas para la nanopartícula de Ag (Ag<sub>55</sub>NP) en el artículo de Piotrowski et al. (2016)

#### Ag<sub>55</sub>NP

Ag -0.0000000000000002	-0.0000001090909092	-0.000000727272731
Ag -0.0033120000000002	-0.0000001090909092	2.7929279272727268
Ag -0.0033360000000002	-0.0000001090909092	5.5141679272727266
Ag 2.0254319999999995	-1.5093131090909089	4.1033519272727270
Ag 2.0109599999999999	-1.4792401090909091	1.2463679272727268
Ag 2.0109599999999999	1.4792398909090911	1.2463679272727268
Ag -0.7640400000000003	2.3711518909090907	1.2556079272727270
Ag -2.4941750000000003	-0.0000001090909092	1.2412559272727268
Ag -0.7640400000000003	-2.3711511090909090	1.2556079272727270
Ag 0.7640399999999998	-2.3711511090909090	-1.2556090727272728
Ag 2.4941759999999995	-0.0000001090909092	-1.2412560727272730
Ag 0.7640399999999998	2.3711518909090907	-1.2556090727272728
Ag -2.0109599999999999	1.4792398909090911	-1.2463670727272729
Ag -2.0109599999999999	-1.4792401090909091	-1.2463670727272729
Ag 0.0033119999999998	-0.0000001090909092	-2.7929280727272729
Ag 3.9788399999999999	-2.9209201090909094	2.4692879272727271
Ag 3.9788399999999999	2.9209198909090910	2.4692879272727271
Ag -1.5140630000000002	4.7040478909090915	2.4772559272727270
Ag -4.9317599999999997	-0.0000001090909092	2.4638159272727269
Ag -1.5140630000000002	-4.7040481090909090	2.4772559272727270
Ag 1.5140640000000003	-4.7040481090909090	-2.4772550727272731
Ag 4.9317599999999997	-0.0000001090909092	-2.4638160727272731
Ag 1.5140640000000003	4.7040478909090915	-2.4772550727272731
Ag -3.9788399999999999	2.9209198909090910	-2.4692870727272731
Ag -3.9788399999999999	-2.9209201090909094	-2.4692870727272731
Ag 0.0033359999999998	-0.0000001090909092	-5.5141680727272728
Ag 2.0254319999999995	1.5093118909090908	4.1033519272727270
Ag -0.7608480000000002	2.4287758909090909	4.1146559272727270
Ag -2.5274410000000005	-0.0000001090909092	4.0942079272727270
Ag -0.7608480000000002	-2.4287751090909091	4.1146559272727270
Ag 4.0749360000000001	-0.0000001090909092	2.5139519272727271
Ag 1.2773039999999998	-3.9472321090909093	2.4979919272727269
Ag 2.7935999999999996	-3.9384001090909093	0.0171359272727269
Ag 4.5715440000000003	-1.5119031090909090	-0.0081600727272731
Ag 1.2773039999999998	3.9472318909090909	2.4979919272727269
Ag 4.5715440000000003	1.5119038909090907	-0.0081600727272731
Ag 2.7935999999999996	3.9383998909090909	0.0171359272727269
Ag -3.3168240000000004	2.4244798909090908	2.5064639272727267
Ag -0.0000000000000002	4.8223918909090910	-0.000000727272731
Ag -2.7936000000000005	3.9383998909090909	-0.0171360727272731
Ag -3.3168240000000004	-2.4244791090909090	2.5064639272727267
Ag -4.5715440000000003	1.5119038909090907	0.0081599272727269
Ag -4.5715440000000003	-1.5119031090909090	0.0081599272727269
Ag -2.7936000000000005	-3.9384001090909093	-0.0171360727272731
Ag -0.0000000000000002	-4.8223921090909085	-0.000000727272731
Ag 3.3168239999999996	-2.4244791090909090	-2.5064640727272729
Ag -1.2773040000000002	-3.9472321090909093	-2.4979920727272731
Ag 0.7608479999999997	-2.4287751090909091	-4.1146560727272732
Ag 3.3168239999999996	2.4244798909090908	-2.5064640727272729
Ag 2.5274399999999995	-0.0000001090909092	-4.0942080727272732
Ag -1.2773040000000002	3.9472318909090909	-2.4979920727272731
Ag 0.7608479999999997	2.4287758909090909	-4.1146560727272732
Ag -4.0749360000000001	-0.0000001090909092	-2.5139520727272732
Ag -2.0254330000000005	1.5093118909090908	-4.1033520727272732
Ag -2.0254330000000005	-1.5093131090909089	-4.1033520727272732

**B. Coordenadas geométricas calculadas para la nanopartícula de Ag (Ag<sub>55</sub>NP) con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c**

**Ag<sub>55</sub>NP-método-GFN-FF**

Ag	0.00000001797575	-0.00000003793317	0.00000000276789
Ag	-0.00061613380051	-0.00000001389132	2.48924140021173
Ag	-0.00095706325401	-0.00000000711403	5.04202599366092
Ag	1.86911379592203	-1.35991204286239	3.74160337926966
Ag	1.80027438650387	-1.30978575060086	1.11359657798236
Ag	1.80027437979412	1.30978571512992	1.11359658240505
Ag	-0.68799385795777	2.11854650920061	1.11339809102832
Ag	-2.22621085632041	0.00000000124203	1.11306673573453
Ag	-0.68799387704338	-2.11854658218350	1.11339809414997
Ag	0.68799388800868	-2.11854657146583	-1.11339808934102
Ag	2.22621086782924	0.00000000124205	-1.11306673800319
Ag	0.68799386892310	2.11854649848299	-1.11339808621940
Ag	-1.80027434908913	1.30978570982180	-1.11359656920147
Ag	-1.80027435579889	-1.30978574529274	-1.11359656477877
Ag	0.00061611404494	-0.00000001389131	-2.48924141398436
Ag	3.64554988342166	-2.65111450036126	2.25454735785724
Ag	3.64554985705987	2.65111450330724	2.25454735901925
Ag	-1.39358407827457	4.29033568047675	2.25451619447910
Ag	-4.50738607042178	0.00000003379548	2.25302129981712
Ag	-1.39358409268395	-4.29033562460734	2.25451617097099
Ag	1.39358411289562	-4.29033563978316	-2.25451619182774
Ag	4.50738606016802	0.00000003379549	-2.25302132426838
Ag	1.39358409848626	4.29033569565251	-2.25451621533581
Ag	-3.64554990010661	2.65111454165608	-2.25454736075196
Ag	-3.64554992646836	-2.65111453871008	-2.25454735958993
Ag	0.00095701261029	-0.00000000711404	-5.04202597414531
Ag	1.86911379780244	1.35991201454717	3.74160337693701
Ag	-0.71487437723986	2.20003245378092	3.74110052476395
Ag	-2.31212722565156	0.00000001196757	3.74070736283507
Ag	-0.71487439820210	-2.20003246578301	3.74110055103878
Ag	3.73906732512452	-0.00000000225551	2.31247686480192
Ag	1.15545198997963	-3.56178736111093	2.31253871695436
Ag	2.58434728952134	-3.56185546466900	0.00054643932162
Ag	4.18129874720123	-1.36000989918254	0.00070509038044
Ag	1.15545197517288	3.56178735412862	2.31253870417387
Ag	4.18129872233515	1.36000994135444	0.00070509417082
Ag	2.58434722297510	3.56185549970955	0.00054644970370
Ag	-3.02650224279559	2.20035864475505	2.31154271135878
Ag	0.00000002185676	4.40278169529594	0.0000000434017
Ag	-2.58434719851997	3.56185551860329	-0.00054646818901
Ag	-3.02650228256128	-2.20035861189150	2.31154273221106
Ag	-4.18129872132445	1.36000995537970	-0.00070509909835
Ag	-4.18129874619055	-1.36000991320781	-0.00070509530796
Ag	-2.58434726506622	-3.56185548356271	-0.00054645780693
Ag	0.00000002185676	-4.40278173112735	0.0000000434018
Ag	3.02650228753513	-2.20035861004512	-2.31154276199102
Ag	-1.15545198129982	-3.56178735060812	-2.31253871164258
Ag	0.71487438483490	-2.20003246551626	-3.74110055048838
Ag	3.02650224776943	2.20035864290868	-2.31154274113874
Ag	2.31212721363580	0.00000001196759	-3.74070739679651
Ag	-1.15545196649310	3.56178734362584	-2.31253869886212
Ag	0.71487436387266	2.20003245351420	-3.74110052421360
Ag	-3.73906734722552	-0.00000000225551	-2.31247682761361
Ag	-1.86911382160410	1.35991201015728	-3.74160332187845
Ag	-1.86911381972368	-1.35991203847247	-3.74160332421109

**Ag<sub>55</sub>NP-método-GFN-xTB**

Ag	0.00000463436080	-0.00000101546340	0.00000637487273
Ag	-0.00126141667315	0.00000000725738	2.81054128042164
Ag	-0.00169758909183	0.00000058790121	5.57217092922684
Ag	2.07919426355508	-1.51226363438805	4.16144450150313
Ag	2.03314940307629	-1.47763434673245	1.25689922287378
Ag	2.03315043573709	1.47763330748445	1.25690344864155
Ag	-0.77730866513672	2.39096055286524	1.25691566049673
Ag	-2.51372427136578	0.00000121637386	1.25673812463315
Ag	-0.77730825911569	-2.39095963623584	-1.25691779269621
Ag	0.77731405204196	-2.39096123654124	-1.25689111593790
Ag	2.51368367090001	0.00000043127817	-1.25674835741648
Ag	0.77731464755605	2.39096235314042	-1.25688770647297
Ag	-2.03312660362135	1.47760742731495	-1.25688770429933
Ag	-2.03312430953568	-1.47760835887330	-1.25688292884035
Ag	0.00123078695652	0.00000019865198	-2.81058628894348
Ag	4.03087101387702	-2.92976577157173	2.49239737313036
Ag	4.03086599928661	2.92976020885054	2.49240049242476
Ag	-1.54073715779832	4.74070822416436	2.49175042802210
Ag	-4.98426484936753	0.00000526893087	2.49112010095193
Ag	-1.54073535379480	-4.74070236824901	2.49175121530444
Ag	1.54068342223056	-4.74073056048166	-2.49174819473845
Ag	4.98428663794661	0.00000385699355	-2.49124562237808
Ag	1.54068276927764	4.74073680338455	-2.49174584151057
Ag	-4.03092384119711	2.92981284246465	-2.49243200220115
Ag	-4.03092838197236	-2.92981865225327	-2.49242800832769
Ag	0.00162478903355	0.00000219194201	-5.57206003687172
Ag	2.07920650458591	1.51225425982182	4.16144665466288
Ag	-0.79599406488920	2.44622291695511	4.16148286288952
Ag	-2.57308119452112	0.00003170612289	4.16191085006128
Ag	-0.79595572921819	-2.44624534710804	4.16148047694143
Ag	4.15985339708449	0.00000431060903	2.57243016788450
Ag	1.28550672857048	-3.95853554840001	2.57216762899887
Ag	2.87574558155843	-3.95822127880503	0.00026388314129
Ag	4.65179120221399	-1.51212929646770	0.00042268018409
Ag	1.28552371708442	3.95854378195144	2.57214953412738
Ag	4.65179730780164	1.51211836194237	0.00043812666248
Ag	2.87573150556553	3.95823479059387	0.00031601977703
Ag	-3.36706805982833	2.44621352966363	2.57186231048757
Ag	-0.00019450254101	4.89305936794670	-0.00012419492614
Ag	-2.87545829255593	3.95842660137436	-0.00042208770600
Ag	-3.36707704642223	-2.44623408575639	2.57183210507482
Ag	-4.65192051555915	1.51179460297704	-0.00039482858642
Ag	-4.65191387319219	-1.51180570330474	-0.00037838420413
Ag	-2.87547049843657	-3.95841283847991	-0.00036655704650
Ag	-0.00019856107133	-4.89306222421323	-0.00012483701355
Ag	3.36706634179214	-2.44634669753028	-2.57171305742394
Ag	-1.28546643815862	-3.95884240058854	-2.57177765859236
Ag	0.79615234272295	-2.44610781301396	-4.16154196767589
Ag	3.36705578449369	2.44632302301552	-2.57174715101975
Ag	2.57297683075617	0.00003221084199	-4.16196554062212
Ag	-1.28548204083774	3.95885111829196	-2.57176093436784
Ag	0.79618723729309	2.44608704611060	-4.16154339932729
Ag	-4.15973739031170	0.00000470766752	-2.57253682473987
Ag	-2.07925262200156	1.51171653430971	-4.16160971448995
Ag	-2.07923947914359	-1.51172553473678	-4.16160930041259

## AgssNP-método-PBEh-3c

Ag	0.00003635780207	-0.00004483860432	-0.00000374072407
Ag	-0.00637795426804	0.00001420756177	2.78844506983578
Ag	-0.02482965812481	0.00003661494378	5.55631533454882
Ag	2.03237159910721	-1.49597836757839	4.10580712678506
Ag	2.01690141351814	-1.46786717791328	1.24889984130417
Ag	2.01690022996821	1.46786575056861	1.24892062343807
Ag	-0.77346380253223	2.37247443976693	1.25230894890981
Ag	-2.49994255233505	0.00000759665937	1.25169281269448
Ag	-0.77343128835061	-2.37247564352024	1.25230785119321
Ag	0.77346837248880	-2.37242684349346	-1.25236814014914
Ag	2.50005408488803	0.00001876383587	-1.25171161177861
Ag	0.77348717700055	2.37243540627581	-1.25236519611109
Ag	-2.01689292778649	1.46781271261960	-1.24896764234623
Ag	-2.01688480078723	-1.46779305597115	-1.24895718439858
Ag	0.00645701161258	-0.00000184895065	-2.78849111677318
Ag	4.02136781173675	-2.91158773281986	2.48539652927750
Ag	4.02132964259204	2.91157050468463	2.48543818707737
Ag	-1.53552720469418	4.71639938206239	2.49331258257496
Ag	-4.95868019499280	0.00000369746969	2.51833723377017
Ag	-1.53550895068544	-4.71641404889978	2.49333087310010
Ag	1.53479948221613	-4.71655232067609	-2.49327896404981
Ag	4.95887039170928	0.00001043277607	-2.51821854857776
Ag	1.53482714970324	4.71654947982451	-2.49325477797789
Ag	-4.02111506935752	2.91186008443531	-2.48533476179187
Ag	-4.02112198671781	-2.91187698405881	-2.48534019066446
Ag	0.02411366025451	0.00001260395484	-5.55616562335340
Ag	2.03239769369132	1.49596115184177	4.10580983409239
Ag	-0.7858845135866	2.41804194022467	4.10690797181378
Ag	-2.53672840687274	0.00001628231842	4.10431459317474
Ag	-0.78587193930069	-2.41801852157876	4.10692513188601
Ag	4.07785447395528	-0.00001417562469	2.53528474911190
Ag	1.27227438106356	-3.91540408168764	2.53305234873943
Ag	2.83069111903486	-3.90810212726081	0.01070768012639
Ag	4.58471327961873	-1.49281443992561	-0.01344511675698
Ag	1.27221784146672	3.91538086843098	2.53302459748517
Ag	4.58470880321703	1.49281510971752	-0.01341823024930
Ag	2.83069345960648	3.90807593844026	0.01073806116906
Ag	-3.32348771804982	2.41233380006233	2.54137929310676
Ag	-0.00010798764519	4.82470253492662	0.00002204878295
Ag	-2.83075964621659	3.90800940165940	-0.01072459433207
Ag	-3.32346065057036	-2.41231811860901	2.54139299871544
Ag	-4.58465627581239	1.49278903826041	0.01348380226154
Ag	-4.58466415186564	-1.49279946224458	0.01349731328740
Ag	-2.83076658845102	-3.90798524558867	-0.01070383974150
Ag	-0.00012561771955	-4.82471557231811	0.00003021775563
Ag	3.32359241835595	-2.41240776792164	-2.54131244865269
Ag	-1.27222923897005	-3.91525854203384	-2.53313526558846
Ag	0.78676539459631	-2.41769732499978	-4.10711518950322
Ag	3.32361789738659	2.41243407849180	-2.54130053501240
Ag	2.53691683104978	0.00001279823009	-4.10432681779453
Ag	-1.27220100803534	3.91523763518310	-2.53313837409481
Ag	0.78678070595507	2.41769401713542	-4.10708126127856
Ag	-4.07800539408467	-0.00001077493173	-2.53522093696036
Ag	-2.03274549481983	1.49560886836786	-4.10584990989086
Ag	-2.03273372319046	-1.49562012351895	-4.10585363746632

## AgssNP-método-PBE-D3/def2-SVP

Ag	-0.00000314078739	-0.00006797056756	0.00002056668949
Ag	0.00143595011869	-0.00000316874711	2.75797081627307
Ag	-0.00278265961124	0.00003565269507	5.51287428305365
Ag	2.03969049517720	-1.48683773014163	4.08151298199713
Ag	1.99519746529491	-1.45303968267374	1.23233271428268
Ag	1.99519021423157	1.45301719025595	1.23237561661305
Ag	-0.76237671727013	2.34425382005881	1.23608269448579
Ag	-2.47288233727332	0.00001013354684	1.23028945472902
Ag	-0.76235371302049	-2.34426980772380	1.23609776906918
Ag	0.76247281515909	-2.34410792707230	-1.23619250176019
Ag	2.47300831867136	0.00000356897152	-1.23024426514934
Ag	0.76247541551181	2.34410789443827	-1.23616855753504
Ag	-1.99517356362804	1.45287204314578	-1.23236953835106
Ag	-1.99518208093375	-1.45283082695630	-1.23233884706296
Ag	-0.00132030236531	0.00001886752073	-2.75788957075643
Ag	3.99108417789925	-2.89649776091897	2.46530421894918
Ag	3.99103770509273	2.89656554180211	2.46531092469282
Ag	-1.52830142485181	4.68706929335057	2.46536929603226
Ag	-4.93734706962740	-0.00000256050139	2.46423499900310
Ag	-1.52826369670752	-4.68709725177503	2.46538754344171
Ag	1.52666706471527	-4.68732534739806	-2.46560033821206
Ag	4.93753127694050	0.00001248165299	-2.46394153673843
Ag	1.52669800599572	4.68731313428057	-2.46556225491981
Ag	-3.99046800696882	2.89740651499377	-2.46527597627845
Ag	-3.99047854248389	-2.89739266245456	-2.46527165974731
Ag	0.00123704857546	0.00002777649335	-5.51280054770143
Ag	2.03969951386245	1.48683626479652	4.08152176393544
Ag	-0.78154660756430	2.40081068919745	4.08524298555129
Ag	-2.52649916518543	0.00001770560928	4.08106702731385
Ag	-0.78154306257579	-2.40080508350611	4.08527974224534
Ag	4.08939874478115	-0.00000338944938	2.51907859486288
Ag	1.26234563946883	-3.89104716303046	2.52326768917583
Ag	2.82438266090592	-3.88636262081543	-0.00193524839225
Ag	4.57279865905017	-1.48741876025537	-0.00082348590431
Ag	1.26231717119377	3.89101278466141	2.52327285605254
Ag	4.57275752163657	1.48743787436489	-0.00079084225821
Ag	2.82436659322912	3.88633642809535	-0.00190747184898
Ag	-3.31082401505761	2.40102568521736	2.52360753956862
Ag	-0.00024187676208	4.79871231205967	-0.00005721868870
Ag	-2.82449617145340	3.88623520442489	0.00179407167544
Ag	-3.31079312130985	-2.40099977531429	2.52364181461422
Ag	-4.57275387614903	1.48746475568842	0.00094656848706
Ag	-4.57275490389255	-1.48749848848213	0.00097879509872
Ag	-2.82452307086332	-3.88622634461282	0.00181351858644
Ag	-0.00025422520435	-4.79872618661929	-0.00008160041505
Ag	3.31112339095956	-2.40128624908034	-2.52324468201101
Ag	-1.26217411169441	-3.89015694228198	-2.52397516813094
Ag	0.78398934117161	-2.39951751657703	-4.08534590963296
Ag	3.31115389299646	2.40128900117487	-2.52322501689138
Ag	2.52699154757713	-0.00001949613411	-4.08107648055607
Ag	-1.26211929650862	3.89013695607977	-2.52398824734327
Ag	0.78405187303560	2.39951172824220	-4.08533436751928
Ag	-4.09012819361435	0.00001190536525	-2.51849779092261
Ag	-2.04076558884171	1.48555218839960	-4.08137064213232
Ag	-2.04075196104597	-1.48556468349407	-4.08136707961999

## AgssNP-método-B97-3c

Ag	0.00018288992422	0.00001161388846	0.00015589625920
Ag	-0.00327085045780	0.00021061444140	2.70418233980070
Ag	-0.01336503384691	0.00003041610402	5.43321522568680
Ag	1.99175920916530	-1.46602511241336	4.01219183942970
Ag	1.95747315907468	-1.42593691692342	1.20963023291304
Ag	1.95706447243657	1.42565963685264	1.21001253804290
Ag	-0.74932456822121	2.30285632130688	1.21284186266183
Ag	-2.42749953506758	0.00013013224953	1.21141503930696
Ag	-0.74925430080493	-2.30273896681095	1.21292492540367
Ag	0.74972037741933	-2.30278699086721	-1.21234048136362
Ag	2.42800745104286	-0.00005421193965	-1.21112389572222
Ag	0.74976654383176	2.30283044787006	-1.21248993516964
Ag	-1.95722767107814	1.42599181433558	-1.20948266862275
Ag	-1.95717472878347	-1.42584285732722	-1.20944107242947
Ag	0.00287531731124	-0.00005055072175	-2.70450026253437
Ag	3.93532184341216	-2.85461228858780	2.43038604810834
Ag	3.93509005152976	2.85458658978015	2.43058707162661
Ag	-1.50401361126319	4.62170777389955	2.43664253143416
Ag	-4.86433331681530	-0.00000725079665	2.44876239318368
Ag	-1.50395753075368	-4.62167496646313	2.43674595750967
Ag	1.50412948483602	-4.62134902022813	-2.43692658021210
Ag	4.86456828885472	-0.00001692135315	-2.44894125894537
Ag	1.50425667577904	4.62143198680435	-2.43692199962578
Ag	-3.93544428527220	2.85423500028973	-2.43034852684251
Ag	-3.93495052311188	-2.854444015539329	-2.43074534831543
Ag	0.01270951750838	0.00031438556152	-5.43413065276601
Ag	1.99263856341762	1.46603833225812	4.01316494829348
Ag	-0.76686877314402	2.36443275231793	4.01532483346837
Ag	-2.48535260884015	0.00019520700899	4.01449392096084
Ag	-0.76720757783980	-2.36438678848912	4.01545861931111
Ag	3.99879132251458	0.00005701938893	2.47640992379978
Ag	1.24395923614459	-3.83419417639425	2.47185246737924
Ag	2.76572595283061	-3.82702657521817	0.00591155133197
Ag	4.48761810253542	-1.46364010452309	-0.01202980538279
Ag	1.24360043544430	3.83413821744325	2.47187814058953
Ag	4.48745215782950	1.46322171486953	-0.01189319786294
Ag	2.76586216763989	3.82677821154655	0.00601052254563
Ag	-3.25554859723902	2.36239155510032	2.47850263799903
Ag	0.00031370706468	4.72220632064937	-0.00025030674655
Ag	-2.76566077637175	3.82701762571910	-0.00641189480899
Ag	-3.25529375735366	-2.36238199162708	2.47881362954740
Ag	-4.48728345077971	1.46360981609488	0.01179070311002
Ag	-4.48715865529966	-1.46383254547988	0.01195808438211
Ag	-2.76581789631880	-3.82676309139790	-0.00616619164283
Ag	0.00001131161476	-4.72210864694933	-0.00006232123226
Ag	3.25545640529239	-2.36209513846106	-2.47868729086033
Ag	-1.24363440609768	-3.83364989796309	-2.47164026474077
Ag	0.76629126666145	-2.36377431281431	-4.01526187660526
Ag	3.25530089302011	2.36220640010117	-2.47857627396386
Ag	2.48469290397130	0.00009421807065	-4.01452604077223
Ag	-1.24376208275619	3.83364778514033	-2.47174769742793
Ag	0.76653510135330	2.36382510952217	-4.01511844258649
Ag	-3.99877731318314	-0.00035000612509	-2.47595592102192
Ag	-1.99265550549464	1.46567042705957	-4.01261504070412
Ag	-1.99233745326604	-1.46578796040663	-4.01292863517725

**C. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanamina con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c**

Ag <sub>55</sub> NP-2-propanamina-método-GFN-FF			Ag <sub>55</sub> NP-2-propanamina-método-GFN-xTB				
Ag	0.14209868593833	-0.16689480555248	-0.11497428809107	Ag	0.13961991894412	-0.04480911227604	0.05433940822197
Ag	-0.14045548568277	0.06001667089382	2.35641967532273	Ag	-0.22206378015628	0.18774610462592	2.83432670513114
Ag	-0.42533904409122	0.28950055375679	4.88126176602842	Ag	-0.57679990976043	0.41554303012428	5.56532395209795
Ag	1.64256610445016	-1.07529563554927	3.92833489785435	Ag	1.76785984374670	-1.02931480137673	4.56281820971813
Ag	1.86984959500750	-1.26601513268266	1.31384203851037	Ag	2.09285441792152	-1.24075183856229	1.68003692484674
Ag	1.74438531533322	1.33813999922208	1.05615134463852	Ag	1.88167980116600	1.69586205617566	1.41209369266580
Ag	-0.77052558363714	2.00376103715609	0.71432508777586	Ag	-0.96118553463706	2.37023093993508	0.98703607642394
Ag	-2.19940974562330	-0.19172266766502	0.75065386550558	Ag	-2.50837899336499	-0.14527640946621	0.99472681355785
Ag	-0.57543304986468	-2.20715452692531	1.13443332593624	Ag	-0.61933967585077	-2.37753760313183	1.42181063744971
Ag	1.04812977153632	-2.33566981516038	-0.88560029939676	Ag	1.24184203095467	-2.45946493388305	-0.88081977507544
Ag	2.48460702465167	-0.13789038159080	-0.97660291771985	Ag	2.78712669647284	0.06308793582640	-0.87812870031281
Ag	0.84885056938203	1.88579989874529	-1.34174340438054	Ag	0.89641431261722	2.28933926837430	-1.31133889251331
Ag	-1.59182543044161	0.93365578676248	-1.53516427272486	Ag	-1.81468585360997	1.15197984677519	-1.56870975593366
Ag	-1.47528111847928	-1.66217342450863	-1.27605802368812	Ag	-1.60756504584788	-1.78084970400660	-1.29650709889543
Ag	0.40732058190898	-0.35757642107302	-2.57281300288679	Ag	0.50518889578363	-0.28735644749113	-2.72696770350339
Ag	3.63272660905434	-2.39574770678401	2.76781442138708	Ag	4.01412289559698	-2.40944117338845	3.28714657804752
Ag	3.38618276222444	2.87559976776016	2.25500217949651	Ag	3.59698342628049	3.40424010945683	2.74329965264319
Ag	-1.70141309081287	4.22386061438984	1.55924341166883	Ag	-2.04217377570749	4.74178309484574	1.90310786324053
Ag	-4.59128190488381	-0.22143491977590	1.63052595109194	Ag	-5.11111944276315	-0.24621675521392	1.91616388379785
Ag	-1.30145418307399	-4.30474591711214	2.39743347016187	Ag	-1.37301760340421	-4.66781217017169	2.77319428441496
Ag	1.95883643378832	-4.56721466911207	-1.79391477190997	Ag	2.32513485206819	-4.84748708537829	-1.73781395804811
Ag	4.85894189506701	-0.12986586858595	-1.88189610165673	Ag	5.38798687621638	0.16629149100390	-1.79835432696864
Ag	1.57023419278015	3.99282775055756	-2.59460940293988	Ag	1.63965810298372	4.59165148268527	-2.64634628376671
Ag	-3.36091053645261	2.05965786154589	-2.98920680594767	Ag	-3.74294729086991	2.33403290593163	-3.15699775575964
Ag	-3.07888883232632	-3.22004070115426	-2.50083954575861	Ag	-3.32002923484967	-3.48827251046186	-6.2809952353779
Ag	0.69254069359936	-0.55771934619504	-5.09398762572648	Ag	0.83782622455435	-0.47029662300644	-5.45905194741315
Ag	1.51413718116034	1.62952188827548	3.66309763370212	Ag	1.55460607176121	1.97283563539568	4.28637967256445
Ag	-1.09282978175741	2.31644187128416	3.30199577423554	Ag	-1.35466310614596	2.66418523567297	3.85203427176117
Ag	-2.57841574366111	0.04299724047861	3.34564400749891	Ag	-2.94003336419314	0.08852140363848	3.85942374894574
Ag	-0.88911625741399	-2.05569434306402	3.73773321606218	Ag	-1.00954646523837	-2.19241311354597	4.29817659454916
Ag	3.59551312192542	0.25317393443613	2.58317087995397	Ag	3.92312660271492	0.51406464315105	3.10730923588766
Ag	1.19254392908315	-3.43007836800205	2.66299347729424	Ag	1.35912050109754	-3.65260019912971	3.12581125271997
Ag	2.86970790089405	-3.56807275017098	0.51533314260156	Ag	3.26753569319790	-3.73483945595371	0.78665902011095
Ag	4.35681167593446	-1.27716669857957	0.47171292622688	Ag	4.85111922026939	-1.15443477671521	0.76957532602322
Ag	0.85994457298441	3.64651688773866	1.96257751021656	Ag	0.79719857200317	4.20534495645852	2.39682607203312
Ag	4.23191257701587	1.41863502460258	0.20218068638922	Ag	4.63238647561212	1.84599341556674	0.48621955133478
Ag	2.53551494402989	3.52503878975689	-0.16785455235746	Ag	2.69732505443381	4.12586894707590	0.04649065055364
Ag	-3.23201375593223	2.05783230747808	1.64084763325989	Ag	-3.69572156677591	2.32198880005845	1.96967918701934
Ag	-0.07189762626782	4.21430004558308	-0.53055469162958	Ag	-0.21204924287513	4.81511448401501	-0.38688153446676
Ag	-2.59974960845366	3.22777626463616	-0.73122323535057	Ag	-2.98831436221168	3.65050946243568	-0.64930433403857
Ag	-3.02774951591363	-2.31287043540814	2.07437703750572	Ag	-3.34938547672894	-2.53437850791496	2.41549293971560
Ag	-4.08159455699935	0.94660539720862	-0.69486278808458	Ag	-4.57163245444556	1.07858885342525	-0.64251523191724
Ag	-3.95446243172753	-1.75889156260093	-0.43906278930620	Ag	-4.35796174273599	-1.92513116486152	-0.36869087406103
Ag	-2.27493651518462	-3.84124264936583	-0.02802955378737	Ag	-2.43066812295727	-4.20856362268982	0.07479369220699
Ag	0.34850410200799	-4.54365107007771	0.34081731479525	Ag	0.48077839955916	-4.90297615700346	0.51932361900517
Ag	3.50431286938836	-2.39796720530980	-1.84344523256431	Ag	3.98304623607552	-2.40695127062157	-1.82849597905988
Ag	-0.58275479387955	-3.95241757531571	-2.09782514493283	Ag	-0.52506408936206	-4.29620136652038	-2.26138903714285
Ag	1.31014363009348	-2.53918823005886	-3.34915832695405	Ag	1.66373886733580	-2.76798691775881	-3.75162796378201
Ag	3.30085325051243	2.00133618248947	-2.27306420647814	Ag	3.62404712570056	2.46014047117209	-2.29527503864553
Ag	2.83281157538377	-0.32479304875582	-3.56224439329127	Ag	3.21674906919566	-0.1540979962727	-3.74249854902837
Ag	-0.92607057869729	3.11367498114373	-2.85994590769491	Ag	-1.08997737556887	3.57633721762738	-2.99785448680878
Ag	1.15509121346022	1.75880694410879	-3.93919946803656	Ag	1.28020664161557	2.11958426197622	-4.17986234749343
Ag	-3.30846908433204	-0.59320520011159	-2.81075889668276	Ag	-3.65399282245617	-0.59410817721620	-2.9868815594259
Ag	-1.37490895643737	0.75213287886357	-4.14171969265896	Ag	-1.50107722691820	0.95248939429513	-4.44366944397396
Ag	-1.18356522198634	-1.97022737286457	-3.89006512638956	Ag	-1.28930655522297	-2.04515458333309	-4.16931162874428
N	2.33963864249499	-3.35585075031680	-5.03188675948022	N	2.44813046489714	-4.10781147460507	-5.69509267543336
C	1.35098610445566	-3.86563591578974	-6.03477453547708	C	1.47703457375749	-4.31457970920977	-6.77457012272215
H	2.95286962888759	-2.64933017173273	-5.48179283535348	H	3.23811888778996	-3.59386337370374	-6.06361303393293
H	2.97201729084721	-4.13540601262027	-4.77237405553084	H	2.78876287678426	-5.00925867935005	-5.38364486620346
H	0.64502352801416	-3.04303812131821	-6.25295863113569	H	1.10340913717908	-3.32309159025488	-7.06938124101771
C	0.55595348488687	-5.04072923936227	-5.46803932295807	C	0.31980936077696	-5.15531911917096	-6.24871978442285
C	2.06031986018762	-4.25126279758451	-7.33515022278184	C	2.15692621165107	-4.98102308878214	-7.97164219237077
H	-0.14069691057079	-5.44985309075971	-6.20784694436453	H	-0.43794108019469	-5.27899211648763	-7.02174430605452
H	1.22597882424244	-5.85087397600678	-5.16418476950341	H	0.67016225744804	-6.14064077955783	-5.93828406807806
H	-0.03043367711758	-4.75603186397686	-4.59044798054369	H	-0.13462774878533	-4.66021840993001	-5.38679180909736
H	2.61667222612901	-3.40721075747507	-7.75670880595202	H	2.97338009989027	-4.35689521761142	-8.33495568752018
H	1.35180458383970	-4.59926474108957	-8.09445325569876	H	1.43937965186598	-5.12353254121820	-8.77930021681428
H	2.77613606913813	-5.05959469171014	-7.15810008274310	H	2.56146259571859	-5.95250488709121	-7.68569918618640

## AgssNP-2-propanamina-método-PBEh-3c

Ag	0.14178794817719	-0.03411650086075	0.06200895918551
Ag	-0.21777600570038	0.17961004960692	2.82813556555956
Ag	-0.57831957537322	0.37655570834750	5.56391776426368
Ag	1.74909258033930	-1.03988922679726	4.50410881462495
Ag	2.08365572207014	-1.23359731549013	1.67038156007932
Ag	1.85854139313530	1.68991892700770	1.43307374789774
Ag	-0.95606716886575	2.35687252048330	0.99492788676167
Ag	-2.49209133510565	-0.14683081892928	0.98281283182878
Ag	-0.60260809120096	-2.35983991038673	1.41497088726859
Ag	1.23744884798392	-2.42172202845339	-0.90779376001840
Ag	2.77813654583153	0.08148048954382	-0.85601393258522
Ag	0.88966044342679	2.28338706618120	-1.29868075040695
Ag	-1.79668799049704	1.15909866919857	-1.55624717715486
Ag	-1.58665619857084	-1.75585077125178	-1.30134696651223
Ag	0.51712562275575	-0.29016933947512	-2.70803067577943
Ag	4.00795647337388	-2.40920019984981	3.27558892613977
Ag	3.57021265890446	3.38593418638006	2.77718693828034
Ag	-2.05010623771237	4.71932481688481	1.91630114410865
Ag	-5.09981387182675	-0.6015961493142	1.89462165562105
Ag	-1.35072541783805	-4.65810499364922	2.75343191048478
Ag	2.32665989629232	-4.801163436946049	-1.75213727897462
Ag	5.38142034357931	0.19175712113498	-1.76939346578049
Ag	1.63472114266393	4.59103003616484	-2.62252604457934
Ag	-3.72371963166240	2.35081742604512	-3.14685370380132
Ag	-3.29811861962274	-3.45093957765728	-2.64596479166491
Ag	0.84249324211209	-0.42823833501552	-5.44002221635397
Ag	1.52529753545986	1.93073076746037	4.26322243037046
Ag	-1.33993711853628	2.60052191762979	3.81412361871861
Ag	-2.90193097270828	0.06957404170152	3.80466988010087
Ag	-0.98331004198016	-2.18101979749140	4.23971331148185
Ag	3.86886036019808	0.49838336903315	3.09090733244553
Ag	1.36150986978999	-3.61964093651188	3.06696825162551
Ag	3.23583697732083	-3.66620380452333	0.74845457458518
Ag	4.79812698578130	-1.13197184752266	0.77093871859512
Ag	0.77408239792873	4.14811578629201	2.40103427222709
Ag	4.57094353317726	1.82394945824350	0.51503667371424
Ag	2.64966526043378	4.06535881282269	0.07218129582594
Ag	-3.65187366851194	2.27982060060282	1.95392071444986
Ag	-0.21747067078286	4.75462718260102	-0.36508685732811
Ag	-2.95700089442703	3.60978877970236	-0.62416276732541
Ag	-3.29618021950024	-2.51217793854123	2.37461679382375
Ag	-4.51046101762418	1.07586404677156	-0.64084842535554
Ag	-4.2950997363548	-1.88706121047662	-0.38446777239802
Ag	-2.38419020978549	-4.1327010207815	0.06557013091505
Ag	0.49901200704433	-4.81728165234371	0.49706910687246
Ag	3.92459636989178	-2.34715393065239	-1.83160983029451
Ag	-0.51070500504606	-4.21660488328336	-2.24554911490550
Ag	1.60958253461657	-2.74095699728956	-3.75874557612354
Ag	3.58360571655921	2.44790067642893	-2.24364095858982
Ag	3.18072397396308	-0.14670381705541	-3.67825466934767
Ag	-1.07244732201900	3.55128610952345	-2.94475892139285
Ag	1.2696877706822	2.10524656553365	-4.10746766367955
Ag	-3.60634519206241	-0.55841721180748	-2.95722922459542
Ag	-1.46504060430187	0.97482184979752	-4.37264076049076
Ag	-1.27225519771681	-1.97741273148244	-4.12787752031029
N	2.39291242190866	-4.09194747363342	-5.66102635731468
C	1.46848097432208	-4.35746641714735	-6.76620105639904
H	3.20025697784162	-3.57261590731577	-5.99321449360300
H	2.75804507504407	-4.96787736302013	-5.29579676970156
H	1.03639693335367	-3.38513114067126	-7.05395900938396
C	0.33361079811036	-5.24845921539417	-6.29266922728447
C	2.17006937894204	-4.94743375281444	-7.98443775300104
H	-0.38448019694267	-5.42739399148614	-7.10022889580627
H	0.70423796435139	-6.22856258482722	-5.96028051181510
H	-0.21284422092272	-4.79766976233894	-5.45562034476799
H	2.98299498945084	-4.30090540044803	-8.33862389353675
H	1.47106548633710	-5.07728305264815	-8.81895921688517
H	2.60003751093880	-5.93301301743010	-7.75874734260785

## AgssNP-2-propanamina-método-PBE-D3/def2-SVP

Ag	0.15927069004731	-0.08992030957198	0.03795353684062
Ag	-0.22508123021547	0.17934380926517	2.75802187090392
Ag	-0.60778939757822	0.44485257724686	5.4745761572833
Ag	1.714940222749125	-0.98576370408931	4.49172177521748
Ag	2.06206023881336	-1.23762807102617	1.66674696785929
Ag	1.85065342838926	1.63951390461966	1.36187389089992
Ag	-0.93768946341973	2.29047155963242	0.90203834342838
Ag	-2.44848741450393	-0.18230630019868	0.93393228768674
Ag	-0.59224870050942	-2.36206605486708	1.40158948576005
Ag	1.25796775806997	-2.46674776907689	-0.85235669063800
Ag	2.76890974233723	0.00570590490556	-0.85570812145846
Ag	0.91176693049355	2.1784424821116	-1.33017724263564
Ag	-1.74280602522830	1.05369749227860	-1.59583772032000
Ag	-1.53846558332458	-1.81840209551446	-1.28162571672599
Ag	0.55408497281542	-0.38213393198800	-2.68370411511625
Ag	3.96551359550756	-2.37551495468613	3.3064538456979
Ag	3.54413631398375	3.36854245512261	2.68081032649230
Ag	-2.03310733359115	4.6696971590307	1.76386809806407
Ag	-5.05513971799367	-0.27441146386005	1.82650162644452
Ag	-1.35444819553563	-4.62809030897360	2.77582758319428
Ag	2.35086202206999	-4.86614971264970	-1.64680585288935
Ag	5.37183516867862	0.09564398598337	-1.74998852067738
Ag	1.66777140421798	4.457707707531784	-2.68699652510452
Ag	-3.65332465304059	2.20525865844497	-3.21876782308271
Ag	-3.22521983849637	-3.54780428177692	-2.60479630787486
Ag	0.90164264439145	-0.57328864743431	-5.40491422879298
Ag	1.50003181790158	1.95550753168107	4.17589913197922
Ag	-1.35542828857207	2.62163879157813	3.70414905523693
Ag	-2.90360128983792	0.09191499261843	3.73883061577352
Ag	-1.00970855301984	-2.13938140344315	4.21715813084742
Ag	3.84174038049417	0.50896296204453	3.06302325256328
Ag	1.33457661978380	-3.58592126690598	3.11402235823700
Ag	3.22942198781614	-3.69073307107135	0.83228301629378
Ag	4.78309568275472	-1.16136667916841	0.80171150640011
Ag	0.76994678457441	4.11695981000873	2.27548787927377
Ag	4.56323535618934	1.77644839921827	0.47950585493853
Ag	2.66405105221883	4.00522404365661	-0.00591111390022
Ag	-3.63280468818685	2.25138283915999	1.83733397167330
Ag	-0.19069068830016	4.67233314279906	-0.47549249445250
Ag	-2.91453851638750	3.51710522030400	-0.74558040993988
Ag	-3.28553497897577	-2.50826437093102	2.35200332420093
Ag	-4.46293236523892	0.98888672210623	-0.71629602915610
Ag	-4.24798689538424	-1.95435360823727	-0.39934715326875
Ag	-2.35752015619580	-4.18342554436653	0.09228005935945
Ag	0.50515916126761	-4.84608824167219	0.56492802914028
Ag	3.95418963327190	-2.43046949378865	-1.75009514416615
Ag	-0.45904978211135	-4.29541929452654	-2.17928615052912
Ag	1.69030480051903	-2.82943561622488	-3.64339111524144
Ag	3.60604126316435	2.33879066036993	-2.26745588142099
Ag	3.21804560055304	-0.25803707843285	-3.66237666254636
Ag	-1.02075748773128	3.41409100928818	-3.02789608285202
Ag	1.32447451911775	1.97165681105159	-4.13106164514898
Ag	-3.53899865779237	-0.68325122098927	-2.97874867493813
Ag	-1.40497478125555	0.81904222465748	-4.40663916379848
Ag	-1.19730324641658	-2.11078391894229	-4.09102938206610
N	2.39507082221007	-3.96581719204779	-5.56829909320126
C	1.38624610708911	-4.14574686418758	-6.64004438596618
H	3.18436760499966	-3.39798256242239	-5.906399929964702
H	2.78840698891794	-4.87643787328733	-5.28928883088694
H	0.94143303284541	-3.13475233637068	-6.80327482414401
C	0.28238973613080	-5.07742516265242	-6.14895607193439
C	2.01503681382967	-4.62330481615442	-7.95197651399547
H	-0.51038730737391	-5.18723015403011	-6.91378053823703
H	0.68445603465895	-6.08925208535060	-5.92739951602744
H	-0.18433354640653	-4.6843326204477	-5.21976619051175
H	2.80788642600046	-3.92872594038789	-8.29873651673953
H	1.25285928283680	-4.68903266890835	-8.75444424830552
H	2.46706613617142	-5.63099785881525	-7.83328081284909

## AggsNP-2-propanamina-método-B97-3c

Ag	0.16678297499793	-0.09899016488541	0.02148798480742
Ag	-0.21669618501668	0.16162861753813	2.68777607836748
Ag	-0.60369674893028	0.42472619894014	5.37998698705923
Ag	1.68743534370929	-0.98060399874404	4.40336877472137
Ag	2.03204843804751	-1.22444733098084	1.62142958804355
Ag	1.81852392634019	1.60087121517651	1.32453695061697
Ag	-0.91858769436079	2.23285093754231	0.86336952625852
Ag	-2.39387012350551	-0.19606599697126	0.89228370978672
Ag	-0.57088842490690	-2.33146002329229	1.35218640663692
Ag	1.25447341970645	-2.42666267032594	-0.84640833358603
Ag	2.73012863492456	0.00034134083886	-0.84761649004793
Ag	0.90639662941224	2.12746616448800	-1.31672285515495
Ag	-1.69697129986501	1.01978452421872	-1.58582179006444
Ag	-1.49160397258871	-1.79871631943341	-1.27809713978021
Ag	0.56033356912715	-0.38314220601006	-2.64523541677027
Ag	3.91518547550220	-2.35199753115850	3.25298433517605
Ag	3.49198721563268	3.31792978826804	2.63882848680511
Ag	-2.01069042919539	4.59044192170728	1.71583651734434
Ag	-4.98115053014198	-0.28899027976985	1.76717519311194
Ag	-1.32830569799377	-4.57586131830602	2.71193897358869
Ag	2.34200160276653	-4.80352779183407	-1.64243663573637
Ag	5.31293915291517	0.08840841551586	-1.72693477919150
Ag	1.65867733724083	4.38390054061411	-2.66039741820481
Ag	-3.58692398530953	2.15963658193406	-3.20233584067372
Ag	-3.15495926757445	-3.51765090520256	-2.59974674956899
Ag	0.91621204591190	-0.58250809303217	-5.33953666282843
Ag	1.47168273043195	1.91256519845915	4.09301925587748
Ag	-1.33674337251406	2.56232469130525	3.62025198214644
Ag	-2.85664519802617	0.07434385192760	3.65191141099030
Ag	-0.99067492142446	-2.11567139585989	4.12428073299612
Ag	3.77827836050741	0.49381968885850	3.004970444840690
Ag	1.31828807039935	-3.53823763246504	3.04609530899012
Ag	3.19058958711204	-3.63918442408618	0.80808222347512
Ag	4.71445580722888	-1.14900849286476	0.78492365701616
Ag	0.75189253423461	4.03890090452065	2.22304781456279
Ag	4.49504588173189	1.74233549510099	0.47086200110860
Ag	2.62522664977363	3.92986240387067	-0.01207361907309
Ag	-3.57198203560586	2.19576643409146	1.77699593538133
Ag	-0.18339094310429	4.58320545406404	-0.48386400210202
Ag	-2.86042299134411	3.44418343011103	-0.75975583336884
Ag	-3.22571746866288	-2.48128518826448	2.28166465460677
Ag	-4.37822115443295	0.95407198589158	-0.73625450130611
Ag	-4.16309572230734	-1.94099519818852	-0.42695771636627
Ag	-2.30133546064059	-4.13013304307250	0.06127665460597
Ag	0.51372768584791	-4.77813943404162	0.53497147826021
Ag	3.90702027817320	-2.39543320215220	-1.72830426794550
Ag	-0.42230834319566	-4.23213058414325	-2.16641166874950
Ag	1.68198620867619	-2.78585928058228	-3.59262613061733
Ag	3.56261115775349	2.28949252256738	-2.23472096317037
Ag	3.18522877906822	-0.26738011116351	-3.61043623903285
Ag	-0.98798115723543	3.34457515707264	-2.99767382791081
Ag	1.32233336132808	1.92599543654741	-4.07371267267403
Ag	-3.45869126952821	-0.68989191109695	-2.95910505256144
Ag	-1.36144106161568	0.79044919841724	-4.35355141355814
Ag	-1.14618277006890	-2.09381936689905	-4.04256727633545
N	2.38351219606649	-3.93506015554804	-5.51988625334737
C	1.35412289438184	-4.10324439670438	-6.56074180236595
H	3.15417887382144	-3.37716359746178	-5.86106597152203
H	2.76326425741778	-4.83145208910184	-5.24524400673307
H	0.90932982667566	-3.11177548458324	-6.69660888634321
C	0.27989184962584	-5.03984588333396	-6.05213169661434
C	1.94118928844287	-4.56307455409567	-7.88499362251267
H	-0.51693918710890	-5.14569995548084	-6.78421074556501
H	0.68939667356164	-6.03186027359922	-5.85490223286997
H	-0.15660868458174	-4.66547038817303	-5.12569356063768
H	2.71111232287062	-3.87662783398268	-8.23622956181485
H	1.16925662504272	-4.61586655461084	-8.65126069700516
H	2.38656843437769	-5.55404303808150	-7.79048873703745

**D. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanol con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c**

AgsNP-2-propanol-método-GFN-FF			AgsNP-2-propanol-método-GFN-xTB				
Ag	3.19660866828244	1.81085786043880	0.41487927977930	Ag	3.16768966158266	1.69882964631041	0.24304346430801
Ag	3.40492042447093	1.97267149091636	2.87126889499220	Ag	3.31695365340050	1.92453737013783	3.04180638933881
Ag	3.65133971711316	2.11431594874312	5.37025231897930	Ag	3.47476214871198	2.10792616919226	5.79002479093845
Ag	5.31218347091964	0.58627301315946	4.07210768318598	Ag	5.43047314335540	0.44336370950483	4.39724126025208
Ag	5.01172610917726	0.467790406334312	1.47671205552005	Ag	5.22055655355963	0.25718913112661	1.50921990400126
Ag	5.15590493942624	3.07975300531010	1.27591279999204	Ag	5.30925058783182	3.19949641015775	1.26790792986093
Ag	2.72544201910230	4.05075002262069	1.36292873173315	Ag	2.53051281987046	4.20749646548805	1.33934503771382
Ag	1.08030609902860	2.05011180482004	1.70934083785763	Ag	0.72475779755207	1.87951325170597	1.61661019238827
Ag	2.48383917303081	-0.17867504690168	1.73885022696934	Ag	2.38981506155252	-0.55794228187445	1.72680890786106
Ag	3.67443616209570	-0.43516987649840	-0.57738415263553	Ag	3.80352053289228	-0.80889547144759	-0.85447368900457
Ag	5.32831042224510	1.57375992927919	-0.86611082690826	Ag	5.60807310555199	1.51156919733421	-1.13807215490000
Ag	3.92653861101153	3.77581754651467	-0.93302831405696	Ag	3.94716915856408	3.95399854488773	-1.24216911909932
Ag	1.40004787154906	3.12845096465111	-0.69332789701694	Ag	1.11452292971702	3.13979848497908	-1.02570103683846
Ag	1.24517154177861	0.53299101567481	-0.44911160058146	Ag	1.02685404732533	0.19414487096376	-0.76096895910326
Ag	3.00589570787900	1.60438040761644	-2.07081040358948	Ag	3.01605464778648	1.47583381145696	-2.55510809546055
Ag	6.87624717643871	-0.91257365051504	2.57152662366405	Ag	7.24213225428048	-1.16310986365703	2.74738149529244
Ag	7.15353263627515	4.38840334048861	2.17461994942279	Ag	7.41304864051365	4.67568337963816	2.27927502350718
Ag	2.24089495317955	6.36197612390552	2.38210147806538	Ag	1.89922574873074	6.68679847944543	2.37607606768217
Ag	-1.02821684464072	2.34273072866347	3.05030590655224	Ag	-1.67369741833743	2.06112204597889	2.97278423003122
Ag	1.74955968604057	-2.22484112325824	3.09654907801240	Ag	1.62459641560606	-2.78016912849282	3.18070041156779
Ag	4.15918624664053	-2.73640521859262	-1.59181504208866	Ag	4.42840516476572	-3.27441786722775	-1.93449538986841
Ag	7.51432497891943	1.33847256110225	-2.17342352719453	Ag	8.00709596567483	1.32854999373853	-2.49583197601518
Ag	4.66820196766953	5.80201122128427	-2.30805528769524	Ag	4.71771014887731	6.16658771825921	-2.70775006681576
Ag	-0.45131447039649	4.49341688752415	-1.82265452023135	Ag	-0.90470641923985	4.55221639820700	-2.27732211186871
Ag	-0.76637048672343	-0.77023558140192	-1.32619186155634	Ag	-1.07717679267286	-1.28288916496118	-1.79746421799047
Ag	2.80557347957424	1.39712357603498	-4.61473211878695	Ag	2.86723032662925	1.25710459328968	-5.30502623124491
Ag	5.41570471428778	3.32811747856856	3.88187356167798	Ag	5.51695239983154	3.45457576843457	-0.15379504134983
Ag	2.82620369488425	4.21164616777421	3.91151287994764	Ag	2.66445554574352	4.50243739966445	4.23161687689902
Ag	1.22967995150656	2.11713408723389	4.30937675039787	Ag	0.82153155697663	2.09566557751985	4.50793558098000
Ag	2.69866936127424	-0.10771534683201	4.35342000358152	Ag	2.52484871301201	-0.39387758506661	4.62128933082450
Ag	7.10885187477385	1.73909587185357	2.41898070491267	Ag	7.46353081432974	1.75794742169852	2.58514940510786
Ag	4.34488308146732	-1.66357044966769	2.88851296960669	Ag	4.47413934437749	-2.08849787478548	3.05473117096998
Ag	5.57324490685807	-1.91409191008239	0.49329469061403	Ag	5.92020733691937	-2.34316829401357	0.41293485131528
Ag	7.29228097145225	0.17640269676995	0.19581844537434	Ag	7.76603721578860	0.03177512427586	0.12257163290750
Ag	4.71757245213924	5.44408316508411	2.35400625267862	Ag	4.70758553155189	5.80258648334072	2.40774458561212
Ag	7.44170838419336	2.88893348216349	-0.01528677313593	Ag	7.85884539014423	3.04378323505033	-0.10272949065728
Ag	5.97715091559034	5.17423060151655	-0.07687993490014	Ag	6.15924845018618	5.54134955169066	-0.22955905571793
Ag	0.43437036197206	4.39051657237355	2.51407288470380	Ag	0.00971794817588	4.45106624839928	2.75316086081636
Ag	3.46920332659688	6.17786246641781	0.02480988168140	Ag	3.32089820085311	6.57351789844912	-0.16881762617820
Ag	0.86283383146732	5.53684929224194	0.22759030238712	Ag	0.40915784730986	5.73796934770401	0.05344565028146
Ag	0.24283731817637	-0.03018258427344	3.10288785754248	Ag	-0.13162061277550	-0.42936657709312	3.16549652428260
Ag	-0.90435199856031	3.38444071579705	0.54611707166574	Ag	-1.43670133393617	3.35455437541698	0.34775881786333
Ag	-1.03323524049855	0.73486995275640	0.86117922834969	Ag	-1.52392676271234	0.34517844878217	0.59859772139460
Ag	0.42291528289347	-1.57706067413290	0.89226937584984	Ag	0.18160996796496	-2.15058024467945	0.70593326476090
Ag	2.94648975269787	-2.58380550930534	0.76137513253053	Ag	3.02367506729057	-3.17775702489562	0.637731066863535
Ag	5.90453400521241	-0.76369505256487	-1.94370883062353	Ag	6.31474373727620	-1.05804096131320	-2.29394415573133
Ag	1.65752683899370	-1.84474622325221	-1.51192716344077	Ag	1.62684290760502	-2.40571260905591	-1.93269169643575
Ag	3.48904079348063	-0.73015755433759	-3.18788064714528	Ag	3.66058262253222	-1.09453540818366	-3.74266951545264
Ag	6.16303897368471	3.61413805468077	-2.30801158598638	Ag	6.46428346877492	3.81413686040186	-2.69073008747579
Ag	5.21032473941536	1.35471800032426	-3.49141376267283	Ag	5.50909338680328	1.27997028019635	-4.03315302738141
Ag	2.08610029035865	5.22783311929679	-2.14338479691901	Ag	1.86553690081439	5.47994919095171	-2.57869623827807
Ag	3.75199955907356	3.64475054332630	-3.56308621256058	Ag	3.81080033495790	3.77760103128318	-4.14110191742789
Ag	-0.70234168762137	1.85058147656675	-1.63614699379399	Ag	-1.12407724617634	1.63323918955412	-2.10974762899321
Ag	1.12443808593740	2.97272248210209	-3.30834959400284	Ag	0.91312878495440	2.94675892296961	-3.9197202314677
Ag	0.96598757386204	0.26732424618705	-3.06141512157196	Ag	0.82164817405452	-0.06692584453696	-3.67272937877533
H	3.689236549011778	6.37634213825313	5.99299761675141	H	4.22211525520629	6.53149568584167	7.25607921792273
C	3.44690152875192	5.56513682392120	6.68799214543472	C	3.72716371388771	5.62931091200301	7.61317302854144
H	4.02213704524642	4.68802694420697	6.38014206176457	H	4.04102889163052	4.78883057601882	6.98946665773048
H	3.80867030925875	5.85188179254161	7.68182437322401	H	4.02451813534751	5.43924973807136	8.64329684703340
C	1.95018838511648	5.27183087061997	6.69741597422582	C	2.21598184048105	5.79929020751284	7.52281849455624
H	1.42035685789321	6.16760088046420	7.06421445124230	H	1.90590261899425	6.65794769134548	8.14426150365192
O	1.43205738433772	5.06010119948061	5.29583950448403	O	1.90290830166870	6.08497381983365	6.16337754676599
H	0.45790493064209	4.69222063537395	5.30125890082402	H	0.95896421479425	6.25586758368072	6.06694936986084
C	1.59599486977986	4.08594933161140	7.58886419835257	C	1.47566514895588	4.54554432474234	7.98896195751125
H	2.06263641651979	3.16739662082815	7.22612196265287	H	1.76707473595599	3.69370230448892	7.36890451754082
H	1.93559978047778	4.24009749202991	8.61907774763119	H	1.72121084428695	4.32846607310731	9.02748296584341
H	0.51509356726707	3.91041908714042	7.61272417426902	H	0.39859072207980	4.68768526245196	7.90053932022438

## AgsNP-2-propanol-método-PBEh-3c

Ag	3.26311384207658	1.67984543598589	0.23459810913409
Ag	3.62001497564184	1.92990336295561	2.99937409505096
Ag	3.99024651684474	2.10797193284630	5.71869405492173
Ag	5.70263549715874	0.33297830546337	4.18268355930393
Ag	5.29779584602858	0.13695692879972	1.36928707104926
Ag	5.54149164533793	3.04944020388382	1.10758495258985
Ag	2.86632513904493	4.20198687289396	1.37164889475323
Ag	0.93888499152601	1.99984134527183	1.74340748928846
Ag	2.47216150353300	-0.49981375379309	1.77930243489391
Ag	3.66450499197925	-0.84672313280456	-0.87681960587922
Ag	5.58126987999639	1.34756933020067	-1.28359948595188
Ag	4.05576155530526	3.86095560157979	-1.30413382904049
Ag	1.22784110498566	3.22950559552779	-0.89249175810099
Ag	0.98684638837224	0.30683621576466	-0.64155551362889
Ag	2.89864482662484	1.45431932290479	-2.52451136508475
Ag	7.31061485420568	-1.40012442945760	2.48257664805534
Ag	7.77946965183423	4.41054510184817	1.96240355150399
Ag	2.43516544576514	6.70944046360445	2.41645091352323
Ag	-1.35649035131932	2.32790290402764	3.24490402516364
Ag	1.67342983172234	-2.66507670489024	3.29217465938398
Ag	4.07320164417142	-3.34363683070386	-1.97083124246268
Ag	7.87647005215697	1.02605512977744	-2.78339204687646
Ag	4.85715257769806	6.02107084315219	-2.82302538750432
Ag	-0.77949692510579	4.75974492041150	-2.02455504886069
Ag	-1.25652544986204	-1.05504559350394	-1.48965987226698
Ag	2.53355053911348	1.22224485455886	-5.24923135126834
Ag	5.93604141417831	3.31143563596233	3.92768719549843
Ag	3.20940423667286	4.49534790130534	4.22106373800300
Ag	1.26402501075816	2.23909112905685	4.56004440034577
Ag	2.82211811184904	-0.30440853929582	4.59280442228760
Ag	7.64312190611105	1.50004665513307	2.26984667172409
Ag	4.52089654493940	-2.11598306815355	2.94290215842965
Ag	5.74268201497594	-2.45332138411276	0.25229995620045
Ag	7.69472687614839	-0.22225149138585	-0.15194881630708
Ag	5.15488306154530	5.64068104199670	2.25296832649350
Ag	7.9273666600009	2.74639492962900	-0.43095733199008
Ag	6.37469799142938	5.28887008236078	-0.45305051721437
Ag	0.47091825706890	4.56998251421469	2.86004503315464
Ag	3.66412867816408	6.46189468083285	-0.19895866790014
Ag	0.78272523195203	5.81421782207113	0.20686921244848
Ag	0.09182560943571	-0.21595933162736	3.34379583357204
Ag	-1.18474795353442	3.57002881996260	0.60332389638299
Ag	-1.40559624830202	0.60483070667844	0.89618754250488
Ag	0.15461439909736	-1.93305427522419	0.92410003436101
Ag	2.86761535469344	-3.10936550270749	0.67127922621946
Ag	6.03336972703299	-1.22371301994844	-2.43708098465390
Ag	1.36221348528123	-2.28932567046791	-1.77166488234001
Ag	3.30060874516158	-1.11370118424316	-3.68910925800681
Ag	6.42551772071757	3.56349319551086	-2.87751909543375
Ag	5.25022966178500	1.10492421659016	-4.10905110418895
Ag	2.01038530494271	5.47683880669116	-2.47397135369393
Ag	3.70274660989586	3.66343783932559	-4.12799378048356
Ag	-1.11621042627508	1.85944179643761	-1.80584102727937
Ag	0.82644591788776	3.02801783406152	-3.71926913993142
Ag	0.57395741888001	0.05384588651812	-3.45608253794179
H	3.81815685082906	6.59013101629560	7.86653167584099
C	3.18655910485479	5.72927087214020	0.88044227383346
H	3.70292948860038	4.83194453453955	7.73533855648896
H	3.08053916216025	5.65337922658389	9.16639646594052
C	1.82601204112320	5.86236937854130	7.43352553199519
H	1.34244586695243	6.76795775195050	7.82487465901196
O	2.03752056387281	6.02934010183020	6.03339687651065
H	1.18946226782547	6.8783114336432	5.60585749515042
C	0.93310758906842	4.66838996319249	7.73021052903156
H	1.40507305410725	3.73742164936827	7.40807866515700
H	0.73539897490402	4.59273229679660	8.80041927335586
H	-0.03326686762723	4.74509981191930	7.22611489573256

## AgsNP-2-propanol-método-PBE-D3/def2-SVP

Ag	3.16932329769651	1.70836539483783	0.26837258231523
Ag	3.32663918627121	1.93602829629753	3.01622719044237
Ag	3.50275765815076	2.08885421834260	5.75746790737226
Ag	5.39998137412817	0.45941226764155	4.33462620857242
Ag	5.18402306433898	0.28978300180622	1.50337980513593
Ag	5.28113546919094	3.17551220830435	1.27125471231481
Ag	2.55116253672004	4.16537139419438	1.36802136009330
Ag	0.77684114760436	1.88624438558512	1.63132410047748
Ag	2.40827945594149	-0.50763557517402	1.72140479887918
Ag	3.78805546623089	-0.74944511957178	-0.81850355571020
Ag	5.56029883709134	1.52846661707645	-1.09556974080337
Ag	3.93106131004237	3.92718229671314	-1.17964517072724
Ag	1.15320601680138	3.12911025507529	-0.96134897057511
Ag	1.06101464297070	0.23950599247094	-0.73648020326784
Ag	3.00875320863906	1.49565692110449	-2.47692321417647
Ag	7.20202772409443	-1.13837040669150	2.72412741145435
Ag	7.38408920779454	4.64173711323349	2.28224896102873
Ag	1.92324561183797	6.63574731466492	2.41068513751799
Ag	-1.60852643891007	2.07240944121412	2.99863970352691
Ag	1.63982112842436	-2.72570198652516	3.16648449029848
Ag	4.40384467704609	-3.20709402838053	-1.90438293916649
Ag	7.95039509028257	1.3459909855102	-2.45717493084637
Ag	4.69926362408908	6.13845134733157	-2.6343384849631
Ag	-0.86272641758541	4.54795629893394	-2.19462601093669
Ag	-1.04491097020488	-1.22673129346640	-1.74352155565718
Ag	2.85357787498619	1.29018013047253	-5.22008709787100
Ag	5.49423051418186	3.41755504033578	4.10615105811238
Ag	2.71128861434923	4.44067737205298	4.19850185940048
Ag	0.88670565513061	2.09901015207615	4.47184371746635
Ag	2.54557410861805	-0.34999868964555	4.55804580163901
Ag	7.39742982989727	1.75182254445898	2.55606313941356
Ag	4.45114157594780	-2.02053202694378	3.01255843704915
Ag	5.86337642537787	-2.26168021499046	0.41406659192125
Ag	7.68106986499620	0.06652129844657	0.13225117296854
Ag	4.69485619489379	5.72373345065992	2.40355866288677
Ag	7.77962769908809	3.02400467999949	-0.09647696537526
Ag	6.11724775203357	5.47811213068855	-1.90346565626888
Ag	0.08493951576573	4.40952522439038	2.77222768686301
Ag	3.32453007035742	6.49274269940802	-0.10737138352413
Ag	0.47083685529673	5.67415875003434	0.11678203462455
Ag	-0.06659125917316	-0.38046952284080	3.14654516322357
Ag	-1.34736273601670	3.34473771610667	0.40083485511113
Ag	-1.43996549156012	0.39141418664578	0.63376102717709
Ag	0.22640753699066	-2.06235863394920	0.72346170573905
Ag	3.01521670119486	-3.07808656283182	0.63854006212265
Ag	6.25074976082132	-0.299317107331560	-2.23965877113317
Ag	1.64364197888413	-2.30950229912036	-1.87417386525672
Ag	3.63999251679301	-1.02386199495390	-3.65370609587419
Ag	6.40204357728443	3.79180772823138	-2.61192337728417
Ag	5.45512355415753	1.30727081406307	-3.93683603561175
Ag	1.88746911029974	5.43324387746823	-2.47857290950786
Ag	3.79301223857420	3.76095103172716	-4.02366834638940
Ag	-1.05338632107643	1.65998838568125	-2.02268425325088
Ag	0.94381980607890	2.94864400368667	-3.80193135517688
Ag	0.84929863866177	-0.00999546408096	-3.57250036023087
H	4.23032546714326	6.50447527053317	7.09261810225508
C	3.71781230607771	5.61526217141491	7.50792605043358
H	4.08468218985430	4.72025181525286	6.95701672813664
H	3.99984576923299	5.50837369884979	8.57327308507142
C	2.20938376241141	5.74188998862083	7.36230824799325
H	1.86891418678661	6.64787681286604	7.91758101574153
O	1.94498154455388	5.97154277434475	5.95649043316956
H	0.97794230726979	5.98789172174982	5.809553408507182
C	1.44736811280270	4.52483980528751	7.87582103862843
H	1.76378413762555	3.61022540640869	7.32525299445098
H	1.63656468072209	4.36674770650666	8.95632141747674
H	0.35216746399734	4.63967083072323	7.73762229957893

**AggsNP-2-propanol-método-B97-3c**

Ag	3.09841616090346	1.68103054166938	0.29168808230887
Ag	3.14515526731676	1.85810785117001	2.99102601262090
Ag	3.20282209757052	1.97994182215510	5.71153171292605
Ag	5.08649699066967	0.33754581745843	4.35933388578526
Ag	4.97966089590946	0.21330103204693	1.56344489975131
Ag	5.16763275305136	3.04515503757926	1.37846365980644
Ag	2.51679236058322	4.09111467973700	1.38221745068854
Ag	0.70263520014061	1.90317091480153	1.53278785549345
Ag	2.22966792583453	-0.48792378527401	1.65316963170015
Ag	3.67962415062535	-0.73191211642548	-0.78301815580327
Ag	5.49106039246217	1.45391816598368	-0.95115892150127
Ag	3.96645356685880	3.85337997892855	-1.06251705900389
Ag	1.21664323004291	3.15220542700554	-0.97367103829154
Ag	1.03223075946899	0.31579151032525	-0.79707789228487
Ag	3.04816724441861	1.51544346412224	-2.40719257125208
Ag	6.89250804964083	-1.26901037415633	2.83362824294673
Ag	7.24496888330156	4.42895441531034	2.49152317844028
Ag	1.93094817620350	6.54169545896648	2.43921147820483
Ag	-1.71241193632838	2.13838144206681	2.79080418470020
Ag	1.35334853999941	-2.68670041697754	3.02650335416788
Ag	4.25962897671062	-3.17493243859765	-1.86892932559459
Ag	7.90876781749973	1.22259108131233	-2.20430381781638
Ag	4.84274446714178	6.04588894435930	-2.44275689709911
Ag	-0.69374816422923	4.62929293689601	-2.25224486811671
Ag	-1.05327219744796	-1.06737825585756	-1.90030202355669
Ag	3.00101825352841	1.34859935347749	-5.13273579970691
Ag	5.26455019794860	3.24700796695902	4.18134968548910
Ag	2.55751998880606	4.31962759838593	4.17284845631354
Ag	0.68809750503757	2.08245301086248	4.33729643701804
Ag	2.25479039590562	-0.38043511083589	4.44927640473980
Ag	7.15615985857213	1.57757096611892	2.71113792640408
Ag	4.14342944739782	-2.05796681707444	2.98618739289917
Ag	5.62440239552025	-2.30379741329530	0.48641063272594
Ag	7.48567922238659	-0.05468597811931	0.31843559654038
Ag	4.62220594504682	5.55713508803729	2.51252254506878
Ag	7.67601188605283	2.85399207855590	0.13610960328126
Ag	6.11413398982631	5.31266682068144	0.01127941039870
Ag	0.04278881913989	4.38988164651974	2.66515439017643
Ag	3.40061838097682	6.38497627740807	0.00378387860465
Ag	0.57125377143814	5.66293360219291	0.09823647229327
Ag	-0.25597241365968	-0.31778416702906	2.96300225788519
Ag	-1.29415029859498	3.41453516239170	0.26283146870491
Ag	-1.48047350268508	0.50758922874504	0.44872944406388
Ag	0.08573170109580	-1.94960299786909	0.57382162457956
Ag	2.79765873139928	-3.02583337140413	0.58374662656549
Ag	6.15114858733989	-1.03393004685002	-2.08476239281410
Ag	1.57062020973213	-2.19965833933580	-1.92414383648827
Ag	3.64006348020406	-0.96758263408525	-3.57562640366350
Ag	6.44764758218082	3.67561600605005	-2.37785487833235
Ag	5.50582981973707	1.27461965501066	-3.75195012795634
Ag	2.05398215047625	5.41888985682117	-2.40101778160862
Ag	3.93866334291790	3.7373622440142	-3.86695898129396
Ag	-0.95502143366520	1.78317605298712	-2.12714047899198
Ag	1.11355907531421	3.01913703407865	-3.77716625466313
Ag	0.92911016129518	0.10785141106136	-3.59739982530556
H	3.93026858690942	6.98896117485878	6.31944974016275
C	3.84860791641559	6.08913305469649	6.92436150310865
H	4.26416930311178	5.25683058967052	6.35388802871498
H	4.44525460279947	6.22059998443851	7.82451116214627
C	2.40924599452119	5.80969070677227	7.27941429442199
H	2.00970364753351	6.65174694593397	7.85539662206651
O	1.68267763010895	5.75765015309753	6.03402615626907
H	0.79826965223218	5.41385426162883	6.19539004171897
C	2.23196837479712	4.53543316046495	8.07520105072562
H	2.62983048108064	3.68230000073179	7.51742758100278
H	2.75926873748029	4.59646074573812	9.02546140095575
H	1.18146621398933	4.33624192251402	8.28669786655844

**E. Coordenadas geométricas calculadas para el complejo entre Ag<sub>55</sub>NP y 2-propanotiol con el campo de fuerza GFN-FF, el método semiempírico GFN-xTB y los niveles de teoría PBEh-3c, PBE-D3/def2-SVP y B97-3c**

Ag <sub>55</sub> NP-2-propanotiol-método-GFN-FF			Ag <sub>55</sub> NP-2-propanotiol-método-GFN-xTB				
C	4.02797569448466	4.47280889805897	7.42842735376656	C	3.81400069767715	4.85292542157684	7.76482495548808
C	3.01575894682761	5.33880681219569	6.68016650647015	C	2.48211816319594	5.48284732936423	7.38631130285030
C	1.62942582838653	4.69541151855003	6.65295779303120	C	1.34413555659131	4.47318884701307	7.41598776765942
S	3.63954692320145	5.78032792173895	5.00318191154783	S	2.69214841831931	6.23214405751468	5.73227473943021
Ag	2.75646957246803	3.97518250986921	3.66046154164280	Ag	2.90288622680192	4.36605931450716	3.85125286663375
Ag	0.29807791895262	3.87618513089758	2.38601888303659	Ag	0.21571399785504	4.28210587218191	2.43444761069074
Ag	-1.01683538394427	2.77319321944112	0.21695462420191	Ag	-1.32363554960554	3.06429736867176	0.15798822907138
Ag	-0.73330010068217	1.11123814829146	-1.93912745491843	Ag	-1.13316857057187	1.17259598462570	-2.16530579778347
Ag	1.03799109877677	-0.47506432610941	-3.26952552454291	Ag	0.70423945991693	-0.69690502401708	-3.64639372929519
Ag	1.10379213501105	5.21328505584150	-3.61712441099258	Ag	0.88357976550935	2.27288907093143	-4.11106505436621
Ag	3.71298645288832	2.96864719849215	-3.84128200324664	Ag	3.78714093501066	2.98650640780030	-4.46699475226001
Ag	1.93381291369989	4.54502388038445	-2.53205421432519	Ag	1.95116587411451	4.85158594429271	-2.98039379350378
Ag	0.60437209758982	4.88286736374192	-0.17052963525060	Ag	0.58838427051992	5.34797838452450	-0.35020591904796
Ag	3.19295885119767	5.65325861372407	-0.42964619207495	Ag	3.50026371833762	6.06361474972286	-0.70568985368590
Ag	5.81547769684224	4.71501216593157	-0.41567200253089	Ag	6.29727121065617	4.94023749936749	-0.77526136619229
Ag	6.09055972210311	3.07511493522260	-2.52426344156778	Ag	6.47086572424771	3.04106500618986	-3.09643955931222
Ag	5.25630498854769	0.74283951272178	-3.61639069952471	Ag	5.40503428082388	0.45849794771617	-4.22402374922304
Ag	3.60166485917634	-1.38252515389808	-3.27644880364022	Ag	3.49557352830389	-1.81608874263992	-1.71371501945639
Ag	1.76011156932466	-2.49418053274695	-1.61674295945091	Ag	1.48080487707322	-2.92126852433390	-3.77140853596910
Ag	2.99997389060137	-3.08883693514643	0.72051645277213	Ag	2.91631900714282	-3.54923242944450	0.79967855830917
Ag	0.43738847495480	-2.16585362303335	0.73808648847905	Ag	0.12639563253431	-2.42868219936945	0.87376545087384
Ag	-1.08927541940835	0.08253528031899	0.55478658473012	Ag	-1.48719210134479	0.10114169235622	0.62895655274797
Ag	0.15349157556003	-0.50744180990486	2.88831369834477	Ag	-0.06376171508421	-0.53507610123173	3.19749571476858
Ag	2.51426988297255	-0.45844752414411	4.18059074014630	Ag	2.62637146932365	-0.47607512145090	4.56879116495119
Ag	4.28765914203051	-2.02828082345534	2.85115395999687	Ag	4.46231283733194	-2.33578460016059	3.08554865061722
Ag	5.61131468755701	-2.33569942928364	0.50812655832264	Ag	5.81931335942254	-2.83590871103875	0.44398955843069
Ag	5.97907579648143	-1.27341083831964	-1.96206994179227	Ag	6.18026183949962	-1.76609128660051	-2.35023172406526
Ag	7.26510566087158	-0.19920904977180	0.17512538003801	Ag	7.72613359219044	-0.55981814871014	-0.05994047204290
Ag	7.32398039821321	2.51585758179741	-0.13119888081186	Ag	7.90059349694836	2.40899277566607	-0.52511782229951
Ag	6.97427061489576	1.43992127255356	2.31471615107624	Ag	7.55280169552468	1.33941654734118	2.26472176420112
Ag	5.23726035954051	2.93464219312815	3.66790238716623	Ag	5.72035073054609	3.20676296589651	3.75012910644592
Ag	4.47389094553504	5.09150546126423	1.78056214723344	Ag	4.93727614493222	5.44367760524229	1.85929903261090
Ag	1.89709646146210	5.89823694924782	1.86671258022957	Ag	2.15633761744404	6.42840024932524	1.84564940989709
Ag	2.53213072467881	3.56580885114345	1.06296681110713	Ag	2.68208477433964	3.86565435000589	0.99668404367492
Ag	1.29515830421566	2.50026123615896	-0.99747886173756	Ag	1.16356919918588	2.67572344564419	-1.26041206662110
Ag	-0.57956359903977	3.73402467809978	-2.23435126986514	Ag	-0.84003244216290	4.05047805326548	-2.55258826795095
Ag	3.11882817358260	1.30347539391517	0.20361208373298	Ag	3.20649059614088	1.25906023823842	0.05363618181721
Ag	3.80448682262344	3.22496854727609	-1.21740195514989	Ag	4.01533950871149	3.37658058063173	-1.60973194007966
Ag	4.51115675819663	5.20848453603099	-2.67989799881690	Ag	4.81527148624526	5.44007580584066	-3.24688409562998
Ag	3.24207181371430	1.59842026828095	2.65782057549523	Ag	3.44115130074256	1.69587065368472	2.83106405641202
Ag	2.42601427010832	-0.65759032594193	1.57968784417264	Ag	2.39849618380674	-0.85603024291494	1.72098614075253
Ag	1.70952979636267	-2.67346895152366	2.99859262548173	Ag	1.60262762792733	-2.93265915891712	3.34162440027827
Ag	4.93842467181328	0.06506778718028	1.37913935544028	Ag	5.24814352413459	-0.15539057250740	1.37056928136749
Ag	6.80978232779722	-1.20823236977312	2.58431088136380	Ag	7.25265807139038	-1.54500643068317	2.64564331420885
Ag	5.13262388680050	0.27416478869857	3.98139440678349	Ag	5.53509626401998	0.23877556013095	4.21044565371034
Ag	3.36081013524520	1.78658207735396	5.14271287686009	Ag	3.69353735669009	2.05048786765584	5.54505310151954
Ag	1.01843724097584	1.84753172552226	4.01011385606008	Ag	1.00014832893401	2.03547185956526	4.32920300513814
Ag	-1.26086602741463	1.73485351885189	2.65243365433254	Ag	-1.53242507652230	1.98517189313618	2.87913359505091
Ag	0.95271874703224	1.51481260806343	1.40826478537252	Ag	0.80913082915979	1.62585359907011	1.48156089432747
Ag	1.23259695307666	-0.08817071821095	-0.66677493149265	Ag	0.98907101407772	-0.24335178646931	-0.80832965730734
Ag	-0.70605891267869	-1.50543328536045	-1.55256527891235	Ag	-1.17957208640521	-1.71245311092421	-1.65122188381739
Ag	4.99837369500432	2.68343278722385	1.08473728328123	Ag	5.42611241050473	2.76113036033267	0.91481291592917
Ag	6.86287706404931	4.11307109081327	2.00630454350958	Ag	7.59449581973569	4.22866936423208	1.75746926606417
Ag	3.69842850415594	-0.97126312491664	-0.67812709652318	Ag	3.73145901483318	-1.34607511342654	-0.87715567055022
Ag	4.29435787423516	-3.29275887422484	-1.58245805248032	Ag	4.24555055347277	-3.89330089906208	-1.78276262617065
Ag	5.28990111284864	1.08414900430887	-0.99882351957921	Ag	5.60124575458034	0.88988185727325	-1.37520633199377
Ag	7.52087104674060	0.87515162909882	-2.22588225555042	Ag	7.94373430419905	0.52870714641858	-2.77216972405845
Ag	3.00100332423487	0.97678513658415	-2.27506047859452	Ag	2.96829051680346	0.84058217563948	-2.72078472657951
Ag	2.88368443027278	0.64955922237463	-4.81182834812428	Ag	2.73444460668540	0.43617483869432	-5.43282195601190
H	5.00210986691612	4.96920688417096	7.50178915061769	H	4.61586714407848	5.58787921553330	7.69935095900660
H	4.19358025520292	3.52471594820110	6.91204496350329	H	4.04534490193507	4.02456850598630	7.08819979539252
H	3.69002043322290	4.23913495569217	8.44435565015830	H	3.77057694040174	4.46687776994843	8.78347821437497
H	2.93957426610658	6.30387453690881	7.21427759439965	H	2.25859261881934	6.30144395036508	8.07914471327618
H	2.47711113694728	6.49094697208464	4.80155190513788	H	1.42640848648586	6.57516316238139	5.54968601540737
H	1.66093301424615	3.70446001766740	6.19368912940527	H	1.53387414529696	3.66664541807373	6.70237618347247
H	1.22719692536533	4.56413406399695	7.66388239218705	H	1.25582131151525	4.04110614109461	8.41372844666864
H	0.91223270723217	5.29645380664283	6.08409710084912	H	0.39855081904204	4.94979935019199	7.15710848174747

## AggsNP-2-propanotiol-método-PBEh-3c

C	4.26859398379353	6.63040768468925	6.23712458606626
C	3.06849794440022	6.12345398600140	7.01770656457440
C	3.38966728154181	4.90829387597551	7.86330393465979
S	1.71406889536011	5.79639691295670	5.81552125855699
Ag	2.12889410958815	3.66144365059601	4.20306726865558
Ag	-0.32994031577772	3.68411388228412	2.42734601987903
Ag	-1.50843769439941	2.74963868290972	-0.17494893317850
Ag	-0.92103978789945	1.20357491013988	-2.65675730410889
Ag	1.15276529674903	-0.40523367166243	-4.08228591092727
Ag	1.26603854858462	2.58370430622008	-4.12725510887117
Ag	4.14558238284430	3.38358615735161	-3.97077034115344
Ag	2.05399353069467	4.98759453840753	-2.55392780024968
Ag	0.33283042487112	5.09345516165324	-0.12672437177596
Ag	3.21651413642490	5.89850609498654	0.01933434003484
Ag	6.02815761427229	4.86566405471601	0.20920976776023
Ag	6.59140345461298	3.31432513090174	-2.26195818167777
Ag	5.78305501225165	0.90259741899850	-3.82252467128520
Ag	3.94163515907368	-1.44257995820492	-3.87842227683014
Ag	1.74655331187604	-2.81236324199871	-2.41606164167245
Ag	2.80737815077057	-3.72171597018541	0.22813154126019
Ag	0.01940678769647	-2.68849275420240	0.02319060234022
Ag	-1.61783008060032	-0.21769708098226	-0.12218092514326
Ag	-0.56509864301544	-1.13454896194944	2.51156891728134
Ag	1.87976673458642	-1.19661611093380	4.21580584077205
Ag	3.96625750630678	-2.81297780772914	2.81300092148379
Ag	5.68945449896804	-2.92674595032852	0.38782338935510
Ag	6.37225653712262	-1.50668515649387	-2.16360554977014
Ag	7.53024983334572	-0.57968613802312	0.42904911553858
Ag	7.65221750862945	2.38957694365341	0.37067032254921
Ag	6.96015957035799	0.96705743572469	2.90603255497193
Ag	4.88890335641500	2.57275306272101	4.31447207265265
Ag	4.29907532463180	4.99006517678535	2.60855926713508
Ag	1.52687749758769	5.95651841512716	2.36129773538509
Ag	2.26217533041695	3.51793641993950	1.30198671175389
Ag	1.13574136294851	2.61091075250135	-1.26946771580174
Ag	-0.74016883362907	4.11085288271604	-2.64208033263933
Ag	3.01318720355969	1.08884560032800	0.12563358902636
Ag	3.96114735276197	3.39932436075273	-1.11892043925768
Ag	4.89797214629469	5.67972984831403	-2.35760551646449
Ag	2.83796091858770	1.18473567856456	2.92215122269516
Ag	2.06453657114918	-1.21536148882137	1.37761599805529
Ag	1.12085711720371	-3.50080152330049	2.60527929400838
Ag	4.88812086298770	-0.43128757333518	1.53118804086183
Ag	6.76497047005971	-1.93992540323669	2.89754456610634
Ag	4.75690893336423	-0.40916724417410	4.37496122448662
Ag	2.70031968996928	1.18360331136905	5.67120801838080
Ag	0.25375415223370	1.30342115347361	4.07727412373296
Ag	-2.08184388930277	1.34054863383990	2.32601677257437
Ag	0.44627329414950	1.21294605943411	1.22441324975076
Ag	1.02446463485038	-0.32235749136036	-1.22313361499608
Ag	-0.95388062423467	-1.71914089819362	-2.54480679565122
Ag	5.01344875668267	2.49255066011827	1.46235573446804
Ag	6.98699006840863	3.89236369130901	2.79154823111719
Ag	3.76480871934969	-1.34472384230671	-1.02479946036744
Ag	4.49931135235557	-3.75438580078015	-2.14835775316317
Ag	5.57836658960068	0.96105820086325	-0.97599504126138
Ag	8.11416186381874	0.83629080081669	-2.06611187496400
Ag	3.17758767409334	1.02931696763103	-2.66496736386370
Ag	3.34462024363146	0.97334248824086	-5.41870518826535
H	4.02496441381666	7.50253445419051	5.62015607953008
H	4.67989103842437	5.85055626440458	5.58297973885243
H	5.06334050446027	6.92560178903432	6.93207820063777
H	2.69295811265355	6.93436022342972	7.65754161484562
H	0.76632680696271	5.41276443507385	6.68674932113008
H	3.75294572077321	4.07758695714112	7.24484071962893
H	4.17441036443710	5.15364636298074	8.59027963185250
H	2.51865520549478	4.55450458893592	8.42617100893133

## AggsNP-2-propanotiol-método-PBE-D3/def2-SVP

C	3.82710526183447	4.91106269484521	7.67834521522118
C	2.46368467117198	5.48378262579212	7.30289635948247
C	1.33105301514258	4.47055346139337	7.39904707275021
S	2.62593257329221	6.20348013117407	5.58250622186137
Ag	2.93259620587401	4.27784470465434	3.83610941991355
Ag	0.28353305070467	4.22684072691429	2.45029887953384
Ag	-1.25360253532815	3.05308102745215	0.19565851283758
Ag	-1.07407382914702	1.19364261488129	-2.11174139314290
Ag	0.7335693900938	-0.64401852619316	-3.58879450103356
Ag	0.91386908970390	2.28295304544477	-4.02169645397289
Ag	3.77965230883817	2.98387858770692	-4.37433484667621
Ag	1.97166919122738	4.81787762075370	-2.90140827575272
Ag	0.63558937260635	5.29005051507579	-0.29328341477973
Ag	3.50505134120544	5.98998015023198	-0.65016041249249
Ag	6.26153013919202	4.88115248806494	-0.72760793253766
Ag	6.42559578676891	3.02432532646121	-3.03102043281694
Ag	5.36719630243974	0.4897633021129	-4.15560710271853
Ag	3.48656783684880	-1.7552327516786	-3.66388328127447
Ag	1.49962324352498	-2.84540026409002	-1.75413726213678
Ag	2.91485496490775	-3.47934887076053	0.77809073560733
Ag	0.16401624439425	-2.36805264929027	0.85618695852115
Ag	-1.42574391193643	0.12753334540145	0.63353229346226
Ag	-0.01309060434594	-0.51647730539989	3.16246428786825
Ag	2.63811618853228	-0.47799739379167	4.50607168205543
Ag	4.44727278148169	-2.30682718752985	3.03264100308788
Ag	5.78228397336533	-2.77879329138281	0.42356835645397
Ag	6.13087358214800	-1.71234624977831	-2.32411887807367
Ag	7.66514816502279	-0.54264567915968	-0.06555847408312
Ag	7.84499796445611	2.38738584222346	-0.49862996955128
Ag	7.50053127323438	1.31760223233666	2.24211289569120
Ag	5.68994304563153	3.14939610265541	3.72271722484655
Ag	4.92078610234810	5.35935916704125	1.88059589369603
Ag	2.18472778295130	6.36696633754750	1.88226232348119
Ag	2.7026861724399	3.80644086236182	1.01728539203104
Ag	1.205589969011724	2.65752811092361	-1.20462798524338
Ag	-0.79628023655431	4.05318893831739	-2.48881512173170
Ag	3.20950654672313	1.25838039450986	0.06853761290382
Ag	4.00162425398444	3.34038197361152	-1.55044930755295
Ag	4.79909661768036	5.41761370657627	-3.17781853755944
Ag	3.44267923278091	1.67901709583038	2.79028199533683
Ag	2.41672520668939	-0.81968319782907	1.69258013932417
Ag	1.61971597496900	-2.90870353087274	3.30551863090677
Ag	5.21276333288645	-0.13619939706557	1.34735154997096
Ag	7.21671284166741	-1.54459396142488	2.61641880124146
Ag	5.51070924581655	0.22213999911103	4.15245398913002
Ag	3.70400538824574	1.99648960831260	5.50653578396737
Ag	1.05129499203306	2.00831223518528	4.28766697142601
Ag	-1.48025000065276	1.97099102341743	2.88125773814715
Ag	0.85962022981353	1.61324538700927	1.47135596406474
Ag	1.03054061847615	-0.20447993153245	-0.78420373157193
Ag	-1.14771498737171	-1.66496548463945	-1.63220125447761
Ag	5.39177380694479	2.72081029889053	0.91924710419767
Ag	7.56747818243288	4.18013345755405	1.76991346939862
Ag	3.71943308364986	-1.29085459535608	-0.85708196120866
Ag	4.22776428475899	-3.83669491440293	-1.78297842101805
Ag	5.55639170790093	0.90235767447195	-1.33666622500154
Ag	7.90076003473692	0.54650877079899	-2.74232299120203
Ag	2.97188446483201	0.85884021507914	-2.65127384868217
Ag	2.73270614691869	0.46901831724533	-5.36987112843544
H	4.63338154436179	5.66813840864400	7.61073309314504
H	4.09531375246410	4.06455989203789	7.00266463768199
H	3.80082554664785	4.52316715505642	8.71616206871728
H	2.24424171277367	6.36411534399310	7.94298394015436
H	1.29849140903405	6.43122415706989	5.36930477240213
H	1.50574375390383	3.61375863310974	6.70975440866780
H	1.26838320460473	4.07227782877330	8.43288798027509
H	0.34894644829391	4.91602013961601	7.14410676526588

## AgssNP-2-propanotiol-método-B97-3c

C	3.58259890100436	4.80205171772599	7.75810728567224
C	2.30398325311146	5.39155019632895	7.19922873169483
C	1.17567753525551	4.38939763118735	7.11619706983263
S	2.71314586249056	6.12215651507096	5.55236129219166
Ag	3.07919995383096	4.26582214601927	3.78875236632560
Ag	0.45265907241691	4.23434426840579	2.48889102139844
Ag	-1.12573979463149	3.08751819324363	0.31254672881623
Ag	-1.01774680605891	1.24257697813313	-1.94881734744180
Ag	0.70457995105602	-0.59189952554457	-3.43419589845837
Ag	0.89924986781268	2.28339287573229	-3.88390220375516
Ag	3.71290132616861	2.94113021803938	-4.30709660152420
Ag	1.98799859939358	4.77159767444670	-2.82321671943597
Ag	0.74127661220334	5.26310315312682	-0.22755313030562
Ag	3.55528240749666	5.92065311423299	-0.65434704965652
Ag	6.25073667151111	4.80850639469068	-0.78569564039395
Ag	6.34549842484098	2.96307238279598	-3.04652514435768
Ag	5.25617846069975	0.47795838515181	-4.11083958776805
Ag	3.40228306456168	-1.70701974237848	-3.56657042213287
Ag	1.48408405991692	-2.75322981989380	-1.63233167241251
Ag	2.93161277376629	-3.37317943023394	0.82963974189453
Ag	0.23930735325030	-2.25398232166171	0.96219722518985
Ag	-1.31020894203653	0.21120563296682	0.76608096140886
Ag	0.13140143042518	-0.41887134619767	3.22485247559534
Ag	2.77219835080417	-0.39594037316907	4.48508989974879
Ag	4.49803581462162	-2.22035452127930	3.00107446814053
Ag	5.74394478070024	-2.71245734217809	0.40579957850521
Ag	6.03152911319423	-1.68284822655974	-2.31223403504159
Ag	7.60203971268882	-0.53472321373159	-0.13510832249639
Ag	7.79492040526981	2.34405668709665	-0.58564176028556
Ag	7.51018386314939	1.31088281028339	2.12698178728983
Ag	5.77991176726938	3.14275035017579	3.61559736920927
Ag	4.99657115517278	5.30456735504618	1.81383214327394
Ag	2.32131119276723	6.32880504744129	1.87825830675437
Ag	2.79166921055349	3.78435274618521	1.01768733362141
Ag	1.26267404469084	2.66311786498932	-1.12013682844243
Ag	-0.74054143624644	4.05587551668575	-2.35277839267647
Ag	3.24339010731185	1.27712227190047	0.08990776564773
Ag	4.00073337476034	3.29849496933864	-1.53137587361232
Ag	4.76827873402970	5.34130202587853	-3.17617305091654
Ag	3.54000787378493	1.70490883313498	2.75140294689770
Ag	2.48432506685716	-0.73887674590811	1.71983402625933
Ag	1.71831904904815	-2.79377046365470	3.35030516558724
Ag	5.22248030383039	-0.10116550695298	1.31023382064825
Ag	7.22849016434569	-1.50604414670510	2.52736391987209
Ag	5.59251918084617	0.26354239417888	4.06008972925541
Ag	3.86892367271798	2.04127685320546	5.43628385602171
Ag	1.23136241516769	2.05385795056721	4.27764725084243
Ag	-1.30773874383010	2.04205526538198	2.97209911274737
Ag	0.97271894276141	1.65422793298374	1.51514801102377
Ag	1.07293503620555	-0.14115836071437	-0.68779950170753
Ag	-1.11778672959784	-1.57503175368295	-1.46224665790985
Ag	5.41703338943986	2.69550627660970	0.86616283644103
Ag	7.60141234389612	4.13166745792046	1.64637948505658
Ag	3.69807049964189	-1.23359198884411	-0.80918243419420
Ag	4.15741122732653	-3.76677995308161	-1.72656442554593
Ag	5.50803612889337	0.89679689990193	-1.33965615845681
Ag	7.79590673876875	0.51561552460415	-2.78678613633460
Ag	2.94190677020141	0.87102257475578	-2.56981297984296
Ag	2.63215153857508	0.47121719823072	-5.25707976019407
H	4.38416565138475	5.53538918220560	7.81038276816080
H	3.92802606988326	3.97058381833154	7.13600755372938
H	3.40270974065300	4.41597955922662	8.75954300892365
H	2.00281450719992	6.24520608965156	7.80636363516533
H	1.45784107729080	6.39611788752149	5.17861980742281
H	1.45829309415025	3.54916601921968	6.47929467350576
H	0.95010644716747	4.00051489898170	8.10910147122491
H	0.26794031416658	4.82847304343866	6.70813610430293