

ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA CLUSTERS METÁLICOS DE
PLATA Y BISMUTO

ESTEBAN DE JESUS RODRIGUEZ MENDOZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2021

ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA CLUSTERS METÁLICOS DE
PLATA Y BISMUTO

ESTEBAN DE JESUS RODRIGUEZ MENDOZA

Informe de pasantía de investigación presentado como requisito parcial para optar
al título de
Físico

Director

Edison Zacarias da Silva
Doctorado en Ciencias, Física

Codirector

Carlos Leonardo Beltrán Rios
Doctorado en Ciencias, Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA

2021

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de realizar esta pasantía de investigación en Brasil, país que quedará por siempre en mi memoria por todas las vivencias y momentos vividos, a mis padres por ser mi voz de aliento y soporte durante todo este proceso de crecimiento académico y personal, en especial a mi madre por todo su apoyo incondicional, al profesor Carlos Beltrán por guiarme durante todo mi pregrado y al profesor Edison Zacarías por recibirme en el grupo de investigación y orientarme para realizar este trabajo. También, fue un honor para mi recibir clases de tan abnegados profesores y de compartir jornadas de estudio, esfuerzo y dedicación con tan brillantes compañeros.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. ESTADO DEL ARTE	16
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	22
3.1.1. Problema de Muchos Cuerpos y Aproximación Born-Oppenheimer	22
3.1.2. Potencial de Hartree	24
3.1.3. Teoremas de Kohn-Hohenberg	24
3.1.4. Aproximación de Electrones Independientes	25
3.1.5. Ecuaciones de Kohn-Sham y Método Autoconsistente	26
3.1.6. Magnetización y Spin	28
3.1.7. Relajación de las Posiciones Atómicas	29
3.2. APROXIMACIÓN A LAS ENERGÍAS DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN	32
3.3. EXPANSIÓN EN ONDAS PLANAS	34
3.4. ENERGÍA DE CORTE	34
3.5. PSEUDOPOTENCIALES	35
3.6. SMEARING	37
4. METODOLOGÍA	39
4.1. PSEUDOPOTENCIAL, PUNTOS K Y SMEARING	39
4.2. RELAJACIÓN DE LAS POSICIONES ATÓMICAS DE LOS CLUSTERS	41

4.3. OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE LA CELDA UNITARIA	42
4.4. ENERGÍA DE CORTE PARA LAS FUNCIONES DE ONDA Y DENSIDAD ELECTRÓNICA	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES	47
5.2. MAGNETIZACIÓN	50
5.3. DENSIDAD DE ESTADOS	55
5.4. DENSIDAD DE ESTADOS PROYECTADA POR ÁTOMO	58
5.5. NÚMEROS DE OCUPACIÓN Y ORBITALES MOLECULARES	64
6. CONCLUSIONES	69
7. COMENTARIOS FINALES	71
BIBLIOGRAFÍA	72

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Cluster Icosaedricos Propuestos: Plata (A), Plata con bismuto Lateral (B) y Plata con bismuto Central (C) (átomos de plata en color plateado y átomo de bismuto en color amarillo).	15
Figura 2. Documentos relacionados con nanopartículas a través de los años, adaptado de la base de datos Scopus.	16
Figura 3. Momento magnético vs número de átomos del cluster de plata	18
Figura 4. Caracterización de nanopartículas de plata con bismuto: (a) HR-TEM de Na de plata y bismuto de 43 nm de tamaño. (b) EDS de los átomos de plata en la Na. (c) EDS de los átomos de bismuto en la Na. (d) Sobreposición de los resultados de EDS de los átomos de plata y bismuto en la Na.	20
Figura 5. Ilustración del método autoconsistente empleado en DFT para el cálculo de la densidad electrónica	27
Figura 6. Densidad de estados spin up y down, para estructura de Hierro centrada en el cuerpo, sin polarización de spin (A) y con polarización del spin (B)	29
Figura 7. Ilustración del ciclo iterativo para el cálculo de las coordenadas finales de un material.	32
Figura 8. Pseudofunción de onda, generada a partir de un Norm-conserving PPs, comparada con su respectiva auto función de Kohn-Sham	36
Figura 9. Ilustración de la distribución de Fermi-Dirac para $K=0$ y $K>0$.	38
Figura 10. Representación de un cluster dentro de la celda unitaria cúbica.	42
Figura 11. Gráficos de convergencia del tamaño de la celda unitaria respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)	43

Figura 12. Gráfico de convergencia de la energía de corte (E_{cut}) respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)	45
Figura 13. Gráfico de convergencia de la energía de corte (E_{cutrho}) respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)	46
Figura 14. Ilustración de las distancias ente el átomo central y un átomo lateral (A) y entre átomos laterales (B) en color verde para un cluster icosaédrico.	48
Figura 15. Enumeración de los átomos de plata respecto al átomo de bismuto para el cluster $Ag_{12}Bi_L$	49
Figura 16. Densidad de estados para cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi	56
Figura 17. Densidad de estados para cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi	56
Figura 18. Densidad de estados para cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	57
Figura 19. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo lateral del cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi	58
Figura 20. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo central del cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi	58
Figura 21. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo lateral del cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi	60
Figura 22. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo central del cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi	60
Figura 23. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de bismuto del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	61
Figura 24. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo de plata primer vecino del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	62

Figura 25. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo de plata segundo vecino del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	62
Figura 26. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de plata central del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	62
Figura 27. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de plata lejano del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi	63

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Distancias atómicas para los clusters Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$	48
Tabla 2. Distancias atómicas para el cluster $Ag_{12}Bi_L$	49
Tabla 3. Valores de Magnetización para átomos aislados	51
Tabla 4. Valores de Magnetización para cluster de Ag_{13}	53
Tabla 5. Valores de Magnetización para cluster de $Ag_{12}Bi_C$	53
Tabla 6. Valores de Magnetización para cluster de $Ag_{12}Bi_L$.	54
Tabla 7. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de Ag_{13}	66
Tabla 8. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de $Ag_{12}Bi_C$	67
Tabla 9. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de $Ag_{12}Bi_L$	68

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA CLUSTERS METÁLICOS DE PLATA Y BISMUTO *

AUTOR: ESTEBAN DE JESUS RODRIGUEZ MENDOZA **

PALABRAS CLAVE: CLUSTERS METÁLICOS, TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD, SÚPER ÁTOMOS & EFECTO JAHN TELLER.

DESCRIPCIÓN:

El presente informe tiene como finalidad presentar los resultados obtenidos durante la pasantía de investigación realizada en la Universidad Estatal de Campinas (Unicamp), bajo la orientación del profesor Edison Zacarías da Silva. En este se estudiaron las propiedades físicas de clusters de plata (Ag) y plata (Ag) con bismuto (Bi), basándose en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) implementada en el software Quantum Espresso (QE) como el modelo de menor escala de las nanoaleaciones de plata y bismuto que se puede simular. En general se obtuvo, una mayor magnetización del cluster icosaédrico de plata respecto a los clusters de plata con bismuto ($\simeq 2 \mu_B$), ubicando el átomo de bismuto tanto en la posición central del cluster como en la posición lateral. Se estudió la transferencia de carga entre los átomos y la magnetización parcial de cada uno, con lo que se evidenció una transferencia de carga del átomo de bismuto hacia los átomos de plata y como esta transferencia de carga disminuyó la magnetización parcial de los átomos de plata. También se observó un quiebre de la geometría icosaédrica y una menor energía para el cluster de plata con bismuto en posición lateral respecto al cluster de plata con bismuto central ($\simeq 0.2339$ [Ry]) y una tendencia de los orbitales moleculares a ubicarse en las regiones periféricas de los clusters evitando el átomo de bismuto en la posición lateral. Se espera que los resultados obtenidos complementen las investigaciones en curso realizadas por el grupo de investigación "Modelagem Computacional da Materia Condensada" y ayuden en la comprensión de las propiedades de estas nanopartículas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Edison Zacarias da Silva; Doctor en Ciencias, Física. Universidad Estatal de Campinas, Instituto de Física. Codirector: Carlos Leonardo Beltrán Rios; Doctor en Ciencias, Física, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Física.

ABSTRACT

TITLE: FIRST PRINCIPLES STUDY FOR SILVER AND BISMUTH METALLIC CLUSTERS *

AUTHOR: ESTEBAN DE JESUS RODRIGUEZ MENDOZA **

KEYWORDS: METALLIC CLUSTERS, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, SUPER ATOMS & JAHN TELLER EFFECT.

DESCRIPTION:

The purpose of this report is to present the results obtained during the research internship carried out at Campinas State University (Unicamp), under the guidance of Professor Edison Zacarías da Silva. In this study, the physical properties of clusters of silver (Ag) and silver (Ag) with bismuth (Bi) were studied, based on the Density Functional Theory (DFT) implemented in the Quantum Espresso (QE) software as the model of smallest scale of silver and bismuth nanoalloys that can be simulated. In general, a greater magnetization of the silver icosahedral cluster was obtained with respect to the silver clusters with bismuth ($\simeq 2 \mu_B$), by placing the bismuth atom both in the central position of the cluster as in the lateral position. The transfer of charge between the atoms and the partial magnetization of each one were studied, which showed a transfer of charge from the bismuth atom to the silver atoms and how this charge transfer decreased the partial magnetization of the silver atoms. A break in the icosahedral geometry and a lower energy were also observed for the silver cluster with bismuth in a lateral position with respect to the silver cluster with central bismuth ($\simeq 0.2339$ [Ry]) and a tendency for the molecular orbitals to be located in the peripheral regions of the clusters avoiding the bismuth atom in the lateral position. It is expected that the results obtained complement the ongoing investigations carried out by the research group “Modelagem Computacional da Materia Condensada” and help in the understanding of the properties of these nanoparticles.

* Bachelor Thesis

** Science Faculty. School of Physics. Director: Edison Zacarias da Silva; Doctor of Science, Physics. Campinas State University, Institute of Physics. Co-director: Carlos Leonardo Beltrán Ríos; Doctor of Science, Physics, Industrial University of Santander, School of Physics.

INTRODUCCIÓN

La comprensión de los fenómenos físicos ha llevado a la humanidad a realizar grandes esfuerzos por entender las causas primordiales que los constituyen; en ese sentido los métodos ab initio o de primeros principios son de gran importancia en la ciencia debido a que están basados en las leyes más fundamentales de la física y proporcionan resultados muy significativos, principalmente en aquellos casos en los que no es posible analizar experimentalmente estos fenómenos y en los que el uso de los métodos computacionales representan una herramienta excepcional para realizar estos estudios.

El creciente número de aplicaciones descubiertas en el uso de nanopartículas (Nps) y nanoaleaciones (Nas) han motivado a la comunidad científica al estudio y constante búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes y en la creación de nuevas técnicas experimentales que permitan producir de manera eficiente y sustentable estas nanopartículas y nanoaleaciones.

Recientemente un grupo de científicos logró por primera vez la producción de nanoaleaciones de plata y bismuto (Ag-Bi Na) sin la generación de residuos químicos ¹, por lo tanto, se espera un alto interés por parte de la comunidad científica y la industria, principalmente, por que las nanoaleaciones poseen las propiedades de las nanopartículas constituyentes y además presentan propiedades nuevas y muy interesantes ².

Diversas investigaciones han demostrado las propiedades antibacteriales de las na-

¹ MACHADO Thales R. *et al.*: *From Complex Inorganic Oxides to Ag–Bi Nanoalloy: Synthesis by Femtosecond Laser Irradiation*. En: *ACS Omega* 3.8 (2018), págs. 9880-9887. DOI: 10.1021/acsomega.8b01264

² FERRANDO Riccardo, JULIUS Jellinek y JOHNSTON Roy L.: *Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles*. En: *Chemical Reviews* 108.3 (2008), págs. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g

nopartículas de plata (Ag Nps)³, se ha descubierto la aplicabilidad de las nanopartículas de bismuto (Bi Nps) en tratamientos de radioterapia y técnicas de imagen médica ⁴ y por otro lado, las nanoaleaciones de plata con bismuto (Ag-Bi Na) presentan propiedades foto catalíticas ⁵, son útiles en la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales ⁶ y en la descomposición de óxido nítrico ⁷. Estudios han demostrado que la estructura icosaédrica para cluster de 13 átomos de plata (*Ag*₁₃), además de ser una estructura lo suficientemente estable ^{8 9 10}, favorece la magnetización del mismo debido al des apareamiento de los electrones spin up y spin down en los átomos externos producido por la transferencia de carga de los átomos externos hacía el átomo interno ¹¹. Por ello este cluster ha sido ampliamente

-
- ³ NANDA Anima y SARAVANAN M.: *Biosynthesis of silver nanoparticles from Staphylococcus aureus and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE*. En: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 5.4 (dic. de 2009), págs. 452-456. DOI: 10.1016/j.nano.2009.01.012
- ⁴ TORRISI L. *et al.*: *Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy*. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 119 (ago. de 2018), págs. 62-70. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.03.034
- ⁵ Zhengbo Jiao *et al.*: *BiAg Alloy Nanospheres: A New Photocatalyst for H₂ Evolution from Water Splitting*. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.22 (nov. de 2014), págs. 19488-19493. DOI: 10.1021/am506030p
- ⁶ GONG Jianyu *et al.*: *A novel self-assembling nanoparticle of Ag-Bi with high reactive efficiency*. En: *Chem. Commun.* 50.62 (2014), págs. 8597-8600. DOI: 10.1039/c4cc03300k
- ⁷ RUIZ-RUIZ Víctor-Fabián *et al.*: *Can Silver Be Alloyed with Bismuth on Nanoscale? An Optical and Structural Approach*. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.1 (dic. de 2016), págs. 940-949. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11260
- ⁸ MICHAELIAN K., RENDÓN N. y GARZÓN I. L.: *Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nano-clusters*. En: *Physical Review B* 60.3 (jul. de 1999), págs. 2000-2010. DOI: 10.1103/physrevb.60.2000
- ⁹ YANG M., JACKSON K. A. y JELLINEK J.: *First-principles study of intermediate size silver clusters: Shape evolution and its impact on cluster properties*. En: *The Journal of Chemical Physics* 125.14 (oct. de 2006), pág. 144308. DOI: 10.1063/1.2351818
- ¹⁰ PEREIRO M. y BALDOMIR D.: *Structure of small silver clusters and static response to an external electric field*. En: *Physical Review A* 75.3 (mar. de 2007). DOI: 10.1103/physreva.75.033202
- ¹¹ PEREIRO M., BALDOMIR D. y ARIAS J. E.: *Unexpected magnetism of small silver clusters*. En: *Physical Review A* 75.6 (jun. de 2007). DOI: 10.1103/physreva.75.063204

utilizado para el estudio y el entendimiento de las nanopartículas de plata ¹², ¹³, su alta magnetización favorece que, utilizando pocos átomos, a nivel computacional, se pueda entender como interactúan los orbitales de más alta energía con otros compuestos químicos.

Como una aproximación en el entendimiento de las propiedades físico-químicas de las nanoaleaciones de plata y bismuto compuestas en un $94\% \pm 1$ de átomos de plata y un $6\% \pm 1$ de átomos de bismuto ¹⁴, en esta pasantía se estudian las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de clusters de 12 átomos de plata con 1 átomo de bismuto, como aproximación a estas nanoaleaciones, haciendo uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)¹⁵ implementada en el software Quantum Espresso (QE)¹⁶ y usando como base el cluster de geometría icosaédrica de plata, se reemplazará un átomo de plata central por un átomo de bismuto ($Ag_{12}Bi_C$) y posteriormente un átomo de plata lateral por un átomo de bismuto ($Ag_{12}Bi_L$) y se comparará de que forma este átomo de bismuto modifica las propiedades del cluster de plata (Ag_{13}) y de esta forma sentar así las bases para la comprensión de las propiedades de estas nanoaleaciones.

¹² MARENCO Armando J., PEDERSEN David B. y TRUDEL Simon: *On the origin of the ferromagnetic signature in silver nanoparticles and thin films*. En: *Journal of Materials Chemistry C* 5.20 (2017), págs. 4899-4908. DOI: 10.1039/c7tc00879a

¹³ TRONG Hoa Le *et al.*: *Paramagnetic behaviour of silver nanoparticles generated by decomposition of silver oxalate*. En: *Solid State Sciences* 69 (jul. de 2017), págs. 44-49. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.009

¹⁴ Thales R. *et al.* 2018

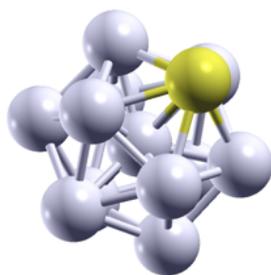
¹⁵ JONES R. O. y GUNNARSSON O.: *The density functional formalism, its applications and prospects*. En: *Reviews of Modern Physics* 61.3 (jul. de 1989), págs. 689-746. DOI: 10.1103/revmodphys.61.689

¹⁶ GIANNOZZI P. *et al.*: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009), pág. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502

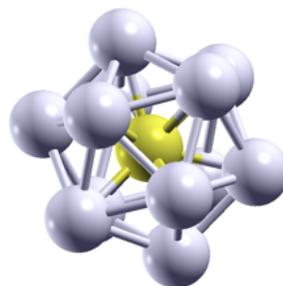
Figura 1. Cluster Icosaedricos Propuestos: Plata (A), Plata con bismuto Lateral (B) y Plata con bismuto Central (C) (átomos de plata en color plateado y átomo de bismuto en color amarillo).



(A) Ag₁₃



(B) Ag₁₂Bi_L

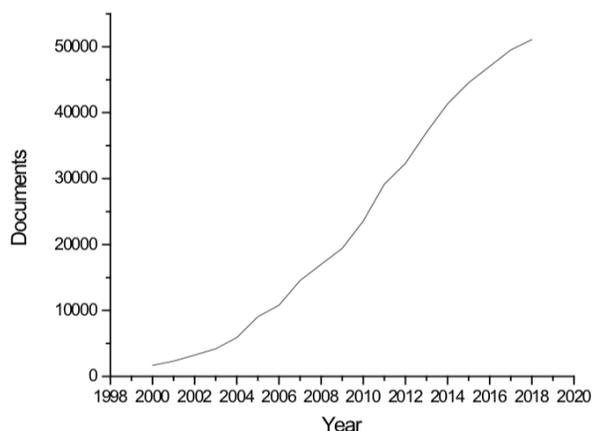


(C) Ag₁₂Bi_C

1. ESTADO DEL ARTE

Las nanopartículas son sistemas que han despertado un gran interés dentro de la comunidad científica debido a sus interesantes propiedades y gran variedad de aplicaciones¹⁷. Aunque el término parezca propio de una sociedad moderna, su uso se remonta a la edad media cuando se empleaban nanopartículas de oro y cobre sobre cerámicas para hacerlas más llamativas usando técnicas rudimentarias de fabricación¹⁸. Sin embargo, es hasta esta época que gracias al desarrollo de una teoría cuántica robusta y el avance en equipos tecnológicos más sofisticados, que se ha masificado su producción y estudio, de hecho, según datos de investigaciones relacionadas con nanopartículas (figura 2), en las dos últimas décadas se ha presentado un considerable incremento en los artículos científicos sobre estos sistemas.

Figura 2. Documentos relacionados con nanopartículas a través de los años, adaptado de la base de datos Scopus.



Fuente: Silvia Marcela Porras Triana, Fernando Martinez Ortega, “Estudio del efecto de diferentes agentes reductores en la morfología y tamaño de nanopartículas de plata durante su síntesis sinérgica usando micelas directas”, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2020.

¹⁷ CRISTÓBAL Lárez Velásquez: *Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones*. Nov. de 2015

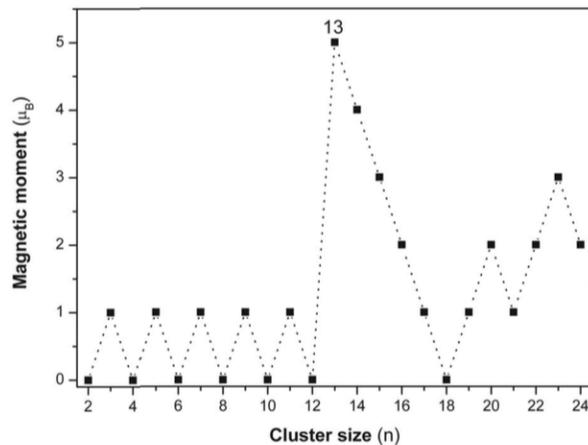
¹⁸ SATTLER Klaus: *HANDBOOK OF NANOPHYSICS, Volume III: Nanoparticles and Quantum Dots*. Nov. de 2010

El estudio de estas nanopartículas se puede realizar con dos enfoques distintos, desde un punto de vista experimental, realizando la caracterización de muestras por medio técnicas como los son: la difracción de rayos x (XRD) ¹⁹, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) ²⁰, la microscopía electrónica de barrido (SEM) ²¹, etc, o desde la física computacional haciendo uso de métodos de primeros principios como lo es DFT. El problema para el estudio de estas por métodos computacionales radica en la dificultad de simularlas completamente por la cantidad de átomos presentes en cada una, por ende, se recurre a simulaciones mas sencillas empleando un número más reducido de átomos ^{22 23}; desde esta perspectiva los clusters se convierten en los mejores candidatos para realizar estos estudios, sin embargo, no todos los clusters son adecuados, razón por la cual, es necesario usar algoritmos de optimización con el fin, de obtener las estructuras más estables para cierto número de átomos con los que se desee simular ^{24 25 26}.

-
- ¹⁹ JEFFERY G. A.: *Elements of x-ray diffraction (Cullity, B. D.)* En: *Journal of Chemical Education* 34.4 (abr. de 1957), A178. DOI: 10.1021/ed034pa178
- ²⁰ SCIAU Ph.: *Transmission Electron Microscopy*. En: *Advances in Imaging and Electron Physics*. 2016, págs. 43-67. DOI: 10.1016/bs.aiep.2016.09.002
- ²¹ OATLEY C.W., NIXON W.C. y PEASE R.F.W.: *Scanning Electron Microscopy*. En: *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1966, págs. 181-247. DOI: 10.1016/s0065-2539(08)61010-0
- ²² JENNISON D. R., SCHULTZ P. A. y SEARS M. P.: *Ab initio calculations of Ru, Pd, and Ag cluster structure with 55, 135, and 140 atoms*. En: *The Journal of Chemical Physics* 106.5 (feb. de 1997), págs. 1856-1862. DOI: 10.1063/1.473339
- ²³ HEWAGE Jinasena: *Dynamics and thermodynamics of core/shell formation of icosahedral NiAg bimetallic nanostructures*. En: *Journal of Materials Science* 56.4 (oct. de 2020), págs. 3168-3182. DOI: 10.1007/s10853-020-05458-w
- ²⁴ JOHNSTON Roy L. y ROBERTS Christopher: *Genetic Algorithms for the Geometry Optimization of Clusters and Nanoparticles*. En: *Soft Computing Approaches in Chemistry*. 2003, págs. 161-204. DOI: 10.1007/978-3-540-36213-5_7
- ²⁵ GRANJA-DELRIÓ Alejandra, ABDULHUSSEIN Heider A. y JOHNSTON Roy L.: *DFT-Based Global Optimization of Sub-nanometer Ni-Pd Clusters*. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.43 (oct. de 2019), págs. 26583-26596. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05970
- ²⁶ JÄGER Marc, SCHÄFER Rolf y JOHNSTON Roy L.: *First principles global optimization of metal clusters and nanoalloys*. En: *Advances in Physics: X* 3.1 (ene. de 2018), S100009. DOI: 10.1080/23746149.2018.1516514

Para el caso de las nanopartículas de plata, son diversos los clusters que se han propuesto para su estudio, sin embargo, aquel que más ha llamado la atención, por ser una estructura lo suficientemente estable, con pocos átomos y presentar la más alta magnetización (figura 3), es el cluster de 13 átomos con simetría icosaédrica ²⁷ ²⁸ ²⁹, esta estructura también ha sido usado para el estudio de nanopartículas como las de cobre, oro y plata con níquel ³⁰ ³¹ ³² ³³.

Figura 3. Momento magnético vs número de átomos del cluster de plata



Fuente: M. Pereiro, D. Baldomir et al, “Biomedical applications of small silver clusters”, Journal of Applied Physics, 103, 2008.

²⁷ K., N. e I. L. 1999

²⁸ M., K. A. y J. 2006

²⁹ M. y D. 2007

³⁰ LEE Han Myoung *et al.*: *Geometrical and Electronic Structures of Gold, Silver, and GoldSilver Binary Clusters: Origins of Ductility of Gold and GoldSilver Alloy Formation*. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.37 (2003), págs. 9994-10005. DOI: 10.1021/jp034826+

³¹ OVIEDO J. y PALMER R. E.: *Amorphous structures of Cu, Ag, and Au nanoclusters from first principles calculations*. En: *The Journal of Chemical Physics* 117.21 (dic. de 2002), págs. 9548-9551. DOI: 10.1063/1.1524154

³² HARB Moussab, RABILLOUD Franck y Simon DANIEL: *Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silvernickel nanoclusters*. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (16 2010), págs. 4246-4254. DOI: 10.1039/B912971E

³³ JO Y. *et al.*: *Nano-sized effect on the magnetic properties of Ag*. 2006, págs. 469-469. DOI: 10.1109/INTMAG.2006.376193

Aunque las nanopartículas de plata presenten propiedades magnéticas, la explicación de por qué ocurre este fenómeno aún es centro de una gran discusión que ha llevado a que se intensifiquen las investigaciones tanto del lado experimental ³⁴ ³⁵ ³⁶ como del lado teórico ³⁷ ³⁸. Los resultados computacionales del cluster de 13 átomos con geometría icosaédrica revelan una magnetización ocurrida por la ocupación parcial de electrones tipo S en los últimos niveles de energía, lo cual ha sido discutido ya que en sistemas compuestos por metales de transición, como el Hierro (Fe), Cobalto (Co) y el Níquel (Ni), la magnetización es causada por la ocupación parcial de los electrones tipo D en los últimos niveles de energía y que, por la forma del orbital S, son muy escasos los materiales que presentan magnetización por este orbital.

Por otro lado, aunque en otros sistemas los átomos de plata y bismuto presenten muy poca miscibilidad entre sí ³⁹ ⁴⁰ los resultados experimentales ⁴¹ demuestran que las nanopartículas compuestas por estos elementos presentan una estructura formada de manera aleatoria en un $96\% \pm 1$ por átomos de plata y en un 4 ± 1 por átomos de bismuto con una pequeña tendencia de los átomos de bismuto a ubicarse en las zonas externas (figura 4).

³⁴ Armando J., David B. y Simon 2017

³⁵ Y. *et al.* 2006

³⁶ TRUDEL Simon: *Unexpected magnetism in gold nanostructures: making gold even more attractive*. En: *Gold Bulletin* 44.1 (feb. de 2011), págs. 3-13. DOI: 10.1007/s13404-010-0002-5

³⁷ *ibíd.*

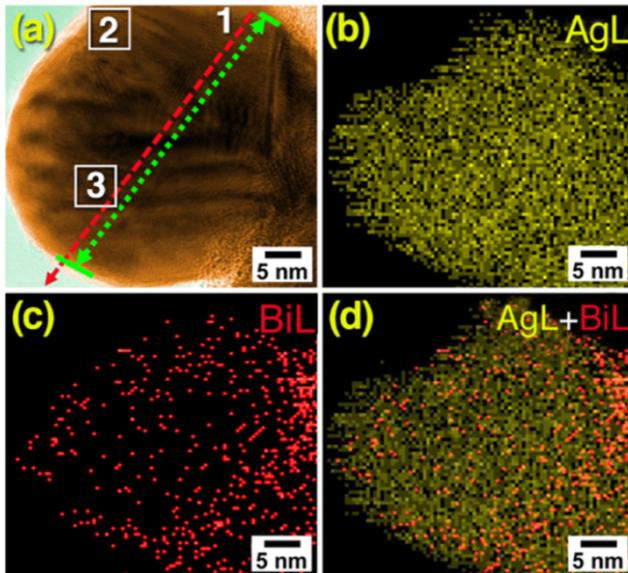
³⁸ LUO Weidong, PENNYCOOK Stephen J. y PANTELIDES Sokrates T.: *s-Electron Ferromagnetism in Gold and Silver Nanoclusters*. En: *Nano Letters* 7.10 (oct. de 2007), págs. 3134-3137. DOI: 10.1021/nl071688h

³⁹ DIGGES T.G. y TAUBER R.N.: *Structure of Bi-Ag eutectic alloy*. En: *Journal of Crystal Growth* 8.1 (1971), págs. 132-134. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90034-0)

⁴⁰ KARAKAYA I. y THOMPSON W. T.: *The Ag-Bi (Silver-Bismuth) System*. En: *Journal of Phase Equilibria* 14.4 (ago. de 1993), págs. 525-530. DOI: 10.1007/bf02671975

⁴¹ Thales R. *et al.* 2018

Figura 4. Caracterización de nanopartículas de plata con bismuto: (a) HR-TEM de Na de plata y bismuto de 43 nm de tamaño. (b) EDS de los átomos de plata en la Na. (c) EDS de los átomos de bismuto en la Na. (d) Sobreposición de los resultados de EDS de los átomos de plata y bismuto en la Na.



Fuente: Machado, T. R. et al, From Complex Inorganic Oxides to Ag-Bi Nanoalloy: Synt-hesis by Femtosecond Laser Irradiation, ACS Omega 3, 98809887, 2018

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Estudiar por medio de la ab initio Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) las propiedades estructurales y electrónicas de clusters icosaédricos de plata y bismuto.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular las posiciones atómicas que minimizan la energía para los clusters de plata y bismuto propuestos, previa determinación del tamaño de celda ideal.
- Calcular las densidades de estado y sus proyecciones en los distintos átomos que conforman los clusters.
- Calcular la magnetización y carga total y parcial para los clusters de plata y bismuto propuestos.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)⁴², es hoy en día ampliamente utilizada en ciencia de materiales, debido a que, al fundamentarse en la densidad electrónica de los átomos, diversas aproximaciones pueden ser efectuadas, facilitando los cálculos computacionales y permitiendo determinar con menor esfuerzo las propiedades físicas del sistema. Su desarrollo y evolución es el resultado de décadas de aportes científicos, dando como resultado una teoría lo suficientemente robusta y confiable.

3.1.1. Problema de Muchos Cuerpos y Aproximación Born-Oppenheimer

Para entender las propiedades de los sólidos es necesario estudiar las estructuras atómicas que los constituyen, por ello se plantea la ecuación de Schrödinger que está dada por la ecuación 1, donde M_I representan la masa de los núcleos y donde \vec{r}_i y \vec{R}_I representan las posiciones de los electrones y núcleos respectivamente (el Hamiltoniano fue dividido entre 1 Ha y la carga del electrón e se igualó a 1).

$$\left[-\sum_{i=1} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1} \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{Total} \Psi \quad (1)$$

En la ecuación 1 el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo término corresponde a la energía cinética de los núcleos, el tercer término corresponde a la atracción de Coulomb entre cada par de electrón-núcleo, el cuarto término corresponde a la repulsión de Coulomb entre cada par de electrones y el último término corresponde a la repulsión de Coulomb entre cada par de

⁴² R. O. y O. 1989

núcleos, siendo Z_I y Z_J la carga de cada uno.

Si bien, el formalismo y la deducción matemática de la ecuación 1 son correctos, la solución de esta resulta prácticamente imposible de obtener analíticamente debido a la gran cantidad de términos presentes en el Hamiltoniano, por lo cual, grandes esfuerzos se han llevado a cabo para lograr su simplicidad y reducir su complejidad. En el año 1927 los científicos Max Born y Robert Oppenheimer ⁴³ propusieron que la ecuación 1 podría ser simplificada teniendo en cuenta que, para los sólidos, los núcleos permanecen inmóviles, lo que conlleva a que la incertidumbre en la medición de su posición tiende a cero, de modo que, para que se cumpla el principio de incertidumbre $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, se asume que la masa de los núcleos tienen un valor muy grande. Por ende, el término relacionado con la energía cinética de estos se anula y el término relacionado con la repulsión entre los núcleos es una constante. Teniendo estas aproximaciones en cuenta y con el fin de expresar el Hamiltoniano en término de las coordenadas electrónicas, podemos expresar la energía del sistema respecto a la energía repulsiva de los nucleos (ecuación 2) y definir el potencial de Coulomb de los núcleos percibido por los electrones (ecuación 3).

$$E = E_{Total} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2)$$

$$V_n(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (3)$$

Reemplazando las ecuaciones 2 y 3 en la ecuación 1, obtenemos una versión simplificada de la ecuación de muchos cuerpos:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (4)$$

⁴³ BORN M. y OPPENHEIMER R.: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. En: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), págs. 457-484. DOI: 10.1002/andp.19273892002

3.1.2. Potencial de Hartree Con el fin de simplificar el cuarto término de la ecuación 1, referente a la energía de repulsión entre cada par de electrones, el físico Douglas Hartree ⁴⁴, propuso abordarlo desde el punto de vista del electromagnetismo clásico, según el cual, una distribución espacial de carga en el espacio $n(\vec{r})$ genera un potencial electrostático V_H que debe obedecer la ecuación de Poisson ⁴⁵ (ecuación 5) y cuya solución en unidades Hartree viene dada por la ecuación 6.

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (5)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (6)$$

3.1.3. Teoremas de Kohn-Hohenberg En el año 1964 los físicos W. Kohn y P. Hohenberg ⁴⁶ demostraron las que serían las bases de la teoría de la densidad funcional, estableciendo los siguientes teoremas:

1. Para cualquier sistema de partículas interactuantes en presencia de un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, el potencial es determinado de manera unívoca, por la densidad del estado base de las partículas $n(\vec{r})$.
2. Cualquier funcional de energía $E[n(\vec{r})]$ puede establecerse en términos de la densidad electrónica del sistema, correspondiendo el estado base al valor mínimo de este funcional.

⁴⁴ HARTREE D. R.: *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion*. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (1928), págs. 111-132. DOI: 10.1017/S0305004100011920

⁴⁵ GRIFFITHS David J.: *Introduction to Electrodynamics*. 4.^a ed. Cambridge University Press, 2017. DOI: 10.1017/9781108333511

⁴⁶ HOHENBERG P. y KOHN W.: *Inhomogeneous Electron Gas*. En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

Es decir, probaron que existe una relación fundamental entre el estado base del sistema y su densidad electrónica, además probaron que la energía del sistema puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica $E = F[n]$.

3.1.4. Aproximación de Electrones Independientes Debido a que los electrones son fermiones, su función de onda debe obedecer el principio de exclusión de Pauli y por lo tanto estará descrita por el determinante de Slater ⁴⁷, (ecuación 7) que refiere a la anti simetría espacial de esta.

$$\Psi(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1^{\vec{r}}) & \phi_2(r_1^{\vec{r}}) & \dots & \phi_N(r_1^{\vec{r}}) \\ \phi_1(r_2^{\vec{r}}) & \phi_2(r_2^{\vec{r}}) & \dots & \phi_N(r_2^{\vec{r}}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_N^{\vec{r}}) & \phi_2(r_N^{\vec{r}}) & \dots & \phi_N(r_N^{\vec{r}}) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Con el propósito de reducir la complejidad de esta función, se plantea pasar de un sistema de electrones interactuantes a un sistema de electrones no interactuantes, por lo que ahora, la función de onda será el producto de las funciones de onda individuales (ecuación 8) y la densidad electrónica en cualquier punto \vec{r} del espacio será la sumatoria de las densidades electrónicas individuales (ecuación 9).

$$\Psi(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) = \phi_1(r_1^{\vec{r}})\phi_2(r_2^{\vec{r}})\dots\phi_N(r_N^{\vec{r}}) \quad (8)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (9)$$

Con esta aproximación se ignora por completo las energías de intercambio y correlación que rigen a estas partículas, razón por la cual deberá ser introducido un potencial de forma artificial (V_{xc}) en el Hamiltoniano del sistema que corrija estas aproximaciones.

⁴⁷ GRIFFITHS David J. y SCHROETER Darrell F.: *Introduction to Quantum Mechanics*. 3.^a ed. Cambridge University Press, 2018. DOI: 10.1017/9781316995433

3.1.5. Ecuaciones de Kohn-Sham y Método Autoconsistente Sustituyendo el potencial de Hartree (ecuación 6) en la versión simplificada de la ecuación de muchos cuerpos (ecuación 4), es posible expresar la energía del sistema en términos de la densidad electrónica de electrones independientes (ecuación 9). De esta forma Walter Kohn y Lu Jea Sham ⁴⁸ propusieron un funcional de la densidad electrónica que reúne todas las aproximaciones aquí expuestas, pero dejando como variable desconocida la energía de intercambio y correlación (ecuación 10). En esta ecuación el primer término corresponde a la energía repulsiva entre los electrones y los núcleos, el segundo término a la energía cinética de los electrones, el tercer término a la energía repulsiva entre los electrones y el último a la energía de intercambio y correlación.

$$E = \int V_n(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r})\frac{\nabla^2}{2}\phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (10)$$

Vemos pues, que es posible calcular la energía asociada a cualquier densidad electrónica de un sistema cuántico, sin embargo, nuestro estudio se centra en encontrar la única densidad electrónica que describe el estado fundamental de este. Por ello, derivando este funcional respecto a la densidad electrónica y aplicando el principio variacional propuesto por Kohn-Hohenberg ⁴⁹, se llega a que varios Hamiltonianos describen cada una de las auto funciones de los electrones independientes (ecuaciones 11 y 12), llamadas auto funciones de Kohn-Sham, pasando así, de una única ecuación que depende de muchos electrones, a distintas ecuaciones que independientemente van a describir cada uno de los electrones, logrando así descomponer un problema grande y difícil de resolver, en distintas piezas más simples de abordar.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (11)$$

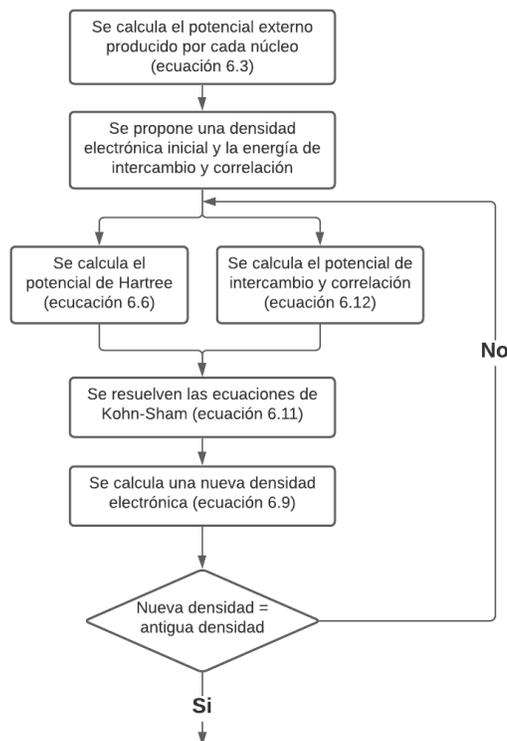
⁴⁸ KOHN W. y SHAM L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133

⁴⁹ P. y W. 1964

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} |_{n(\vec{r})} \quad (12)$$

Finalmente, se crea un método auto consistente en el cual, con una densidad electrónica inicialmente propuesta, con las coordenadas atómicas específicas y un potencial aproximado para la energía de intercambio y correlación, es posible resolver la ecuación de Kohn-Sham y así obtener una densidad electrónica más aproximada a la densidad electrónica del estado base, que servirá, a su vez, como una densidad electrónica que nos permitirá iniciar el ciclo nuevamente hasta que la diferencia entre la densidad electrónica calculada y la densidad electrónica propuesta cumplan con cierto criterio de convergencia. Todo este proceso se ilustra en la figura 5.

Figura 5. Ilustración del método autoconsistente empleado en DFT para el cálculo de la densidad electrónica



Fuente: Feliciano Giustino, Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions, Oxford Univeristy Press, página 48.

3.1.6. Magnetización y Spin Las propiedades magnéticas de un material están directamente relacionadas con la orientación del spin de los electrones, por ello, y dado que la ecuación de Schrödinger no tiene en cuenta de forma explícita este grado de libertad, es necesario construir una teoría más completa que considere esta característica. Así pues, el científico Paul Dirac ⁵⁰ propuso una ecuación más general que tiene en cuenta esta propiedad, donde el componente del spin fue introducido como un operador para las auto funciones de onda, para dos estados posibles: up (χ_{\uparrow}) y down (χ_{\downarrow}).

Con estas consideraciones, es posible descomponer cada auto función de Kohn-Sham respecto a los dos estados posibles (spin up y spin down) (ecuación 13) y definir una densidad electrónica compuesta por una densidad electrónica con spin up y spin down (ecuación 14). En ambas ecuaciones los parámetros 1 y 2, hacen referencia a la primera y segunda componente de los spinores de la ecuación de Dirac.

$$\Phi_i(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r}; 1)\chi_{\uparrow} + \phi_i(\vec{r}; 2)\chi_{\downarrow} \quad (13)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(r; 1)|^2 + \sum_i |\phi_i(r; 2)|^2 \quad (14)$$

Los científicos J Kibler, K-H Hock y otros ⁵¹ propusieron la ecuación 15 que generaliza la ecuación de Kohn-Sham (ecuación 11) y cuyo último término ($\mu_B \sigma \cdot B_{xc}$) describe la energía producida por un campo intrínseco $B_{xc}(\vec{r})$ originado por las interacciones de intercambio y correlación de los electrones. Este campo magnético intrínseco conlleva a que los electrones que estén alineados en sentido paralelo de este tengan menor energía que aquellos orientados en sentido antiparalelo, creando

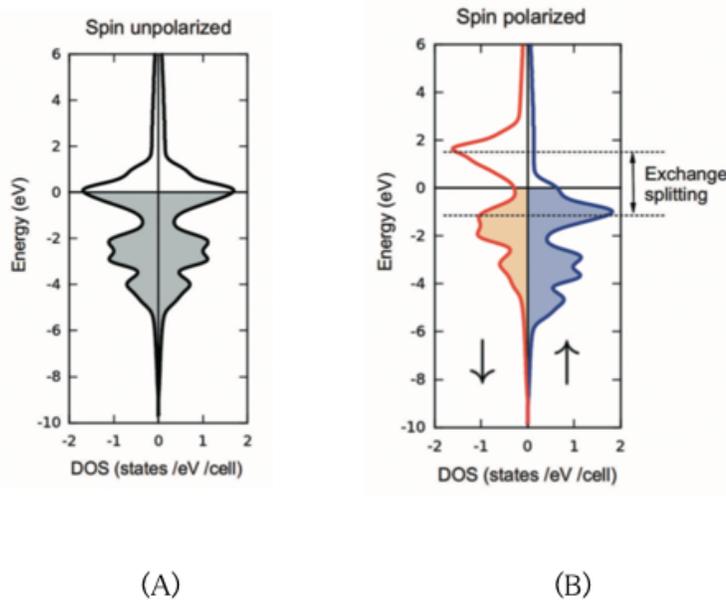
⁵⁰ MAURICE DIRAC Paul Adrien: *The quantum theory of the Electron. Part II.* En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 118.779 (mar. de 1928), págs. 351-361. DOI: 10.1098/rspa.1928.0056

⁵¹ J Kubler *et al.*: *Density functional theory of non-collinear magnetism.* En: *Journal of Physics F: Metal Physics* 18.3 (1988), págs. 469-483. DOI: 10.1088/0305-4608/18/3/018

un fenómeno conocido como 'Exchange Splitting', que dependiendo de la orientación de los electrones con energía cercana al nivel de Fermi, dará origen a las propiedades magnéticas del material (figura 6).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + \mu_B\sigma \cdot B_{xc}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (15)$$

Figura 6. Densidad de estados spin up y down, para estructura de Hierro centrada en el cuerpo, sin polarización de spin (A) y con polarización del spin (B)



Fuente: Feliciano Giustino, Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions, Oxford Univeristy Press, página 2333.

3.1.7. Relajación de las Posiciones Atómicas Considerando el lento movimiento de los núcleos respecto al de los electrones podemos suponer el sistema como un proceso adiabático, donde los infinitesimales cambios en las posiciones de los núcleos no afectan en gran medida a las funciones de onda de los electrones. Así, es posible reescribir la función de onda total del sistema como el producto de una función de onda de los electrones Ψ_R y la función de onda de los núcleos φ :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\varphi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (16)$$

En la ecuación 4, se despreció el aporte de la energía cinética de los núcleos y se consideró constante la energía relacionada con la repulsión entre ellos, sin embargo, ahora es necesario tenerlas en cuenta para nuestro estudio, por ello, reemplazando la ecuación 16 en la ecuación 1, multiplicando por Ψ^* e integrando en el espacio, obtenemos una versión de la ecuación de muchos cuerpos que depende explícitamente de las coordenadas del núcleo, donde la energía $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ corresponde al aporte de los electrones a la energía total del sistema:

$$\left[-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \right] \varphi = E_T \varphi \quad (17)$$

Sabemos que los núcleos se encuentran fuertemente localizados en el espacio, por ello, podríamos considerar una teoría clásica para el estudio de estas partículas, proponiendo el Hamiltoniano clásico⁵² descrito por la ecuación 18, donde $U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ representa un potencial efectivo correspondiente al segundo y tercer término de la ecuación 17.

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (18)$$

Para estimar la fuerza que experimentan cada una de las partículas descritas por el Hamiltoniano de la ecuación 18 es necesario derivar el potencial efectivo respecto a las variables libres del sistema, sin embargo, al derivar $U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ también se deriva $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ que es el valor esperado del Hamiltoniano de la ecuación 4, por lo cual, es necesario acudir al Teorema de Hellman-Feynman⁵³ que establece que:

"La derivada respecto a un parámetro d del valor esperado de una Hamiltoniano es equivalente al valor esperado de la derivada del Hamiltoniano respecto a este parámetro d "(ecuación 19).

⁵² PIZIAK R. y MITCHELL J.J.: *Hamiltonian formalism and the state of a physical system*. En: *Computers & Mathematics with Applications* 42.6 (2001), págs. 793-805. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0898-1221\(01\)00199-7](https://doi.org/10.1016/S0898-1221(01)00199-7)

⁵³ FEYNMAN R. P.: *Forces in Molecules*. En: *Phys. Rev.* 56 (4 1939), págs. 340-343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340

$$\frac{\partial E}{\partial d} = \frac{\partial}{\partial d} \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial d} \Psi d\vec{r} \quad (19)$$

Con lo que finalmente se obtiene la ecuación. 20:

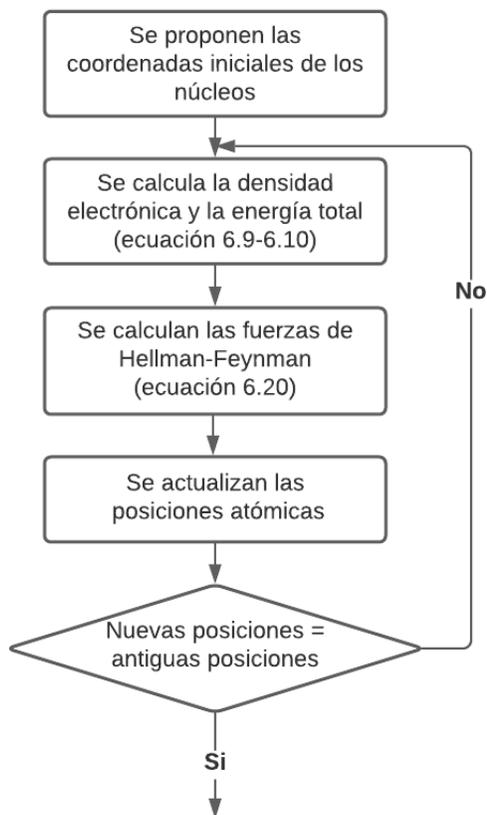
$$\vec{F}_I = -\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_I} = Z_I \left[\int n(\vec{r}) \frac{\vec{r} - \vec{R}_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|^3} d\vec{r} - \sum_{j \neq I} \frac{\vec{R}_j - \vec{R}_I}{|\vec{R}_j - \vec{R}_I|^3} \right] \quad (20)$$

Con el fin de encontrar el mínimo de la superficie de energía potencial U_R es necesario añadir cierta fuerza de fricción a la ecuación de Newton que describe el movimiento de estas partículas, de forma tal, que exista una pérdida de energía que tienda a ubicar las partículas finalmente en sus posiciones de equilibrio, el planteamiento de la ecuación diferencial viene dado por la ecuación 21 donde τ es un coeficiente de amortiguamiento.

$$M \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_I} - \frac{2M}{\tau} \frac{d\vec{R}_I}{dt} \quad (21)$$

Esta ecuación diferencial puede resolverse usando diferentes métodos computacionales, proponiendo unas coordenadas atómicas iniciales que servirán para calcular unas coordenadas finales que nuevamente servirán como coordenadas iniciales para el ciclo de cálculo, todo este proceso iterativo se ilustra en la figura 7.

Figura 7. Ilustración del ciclo iterativo para el cálculo de las coordenadas finales de un material.



Fuente: Feliciano Giustino, Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions, Oxford Univeristy Press, página 64.

3.2. APROXIMACIÓN A LAS ENERGIÁS DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

Aunque las energías de intercambio y correlación representan una pequeña parte de la energía total del estado base, su estimación es de suma importancia en cálculos que requieren de gran precisión, por ello, una adecuada selección del tipo de aproximación utilizada puede representar un cambio significativo en los resultados obtenidos.

Ante la dificultad que representa determinar las energías de intercambio y corre-

lación entre los electrones de forma analítica, los físicos W. Kohn y L. J. Sham ⁵⁴ propusieron una primera aproximación para calcular estas energías, basándose en la densidad local de carga electrónica (LDA) ⁵⁵, la energía de intercambio y correlación en cierto punto del espacio corresponde a la que tendría un gas de electrones con esa misma densidad electrónica (ϵ_{xc}^{hom}), por lo que la energía de intercambio y correlación total viene dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (22)$$

Basándose en la aproximación LDA, fueron propuestas diversos funcionales más precisos, que además de tener en cuenta la densidad electrónica, tienen en cuenta el gradiente de esta densidad en el espacio (GGA) ⁵⁶ (ecuación 23); estos funcionales resultan ser mucho más adecuados en los casos en los que la densidad electrónica tiene una distribución espacial no homogénea, siendo estos los más frecuentemente utilizados, en especial los propuestos por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) ⁵⁷, debido a que son los más eficientes computacionalmente.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (23)$$

⁵⁴ W. y L. J. 1965

⁵⁵ LANGRETH David C. y MEHL M. J.: *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*. En: *Phys. Rev. B* 28 (4 1983), págs. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809

⁵⁶ ZHANG Yingkai y YANG Weitao: *Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"*. En: *Phys. Rev. Lett.* 80 (4 1998), págs. 890-890. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.890

⁵⁷ PERDEW John P., BURKE Kieron y ERNZERHOF Matthias: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

3.3. EXPANSIÓN EN ONDAS PLANAS

Teniendo en cuenta la periodicidad de la red cristalina presente en los sólidos, el físico Felix Bloch, presentó un teorema ⁵⁸ donde sostuvo que algunas propiedades de estos sistemas deberían obedecer esta periodicidad también. De igual forma propuso que los auto estados de estos pueden expresarse como el producto de una onda plana y una función periódica $u_k(\vec{r})$ que modula la función de onda, llamada función de Bloch (ecuación 24).

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (24)$$

Valiéndose de la periodicidad de la función de Bloch y usando la transformada de Fourier, es posible expresar la función 24 como una sumatoria de ondas planas (ecuación 25) donde los vectores \vec{G} , pertenecen al espacio recíproco a las coordenadas espaciales.

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_G c_k(\vec{G})e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (25)$$

3.4. ENERGÍA DE CORTE

Analizando la ecuación 25 es evidente que el número de ondas planas necesarias para expandir la función de onda puede llegar a ser demasiado grande, lo cual conllevaría a un alto costo computacional. Considerando que las auto funciones de Kohn-Sham describen los auto estados de más baja energía del sistema, es necesario establecer una energía cinética de corte que limite aquellas ondas planas cuya energía cinética sea muy grande. Teniendo en cuenta que la energía cinética de las

⁵⁸ MARTINEZ-DUART J.M., MARTIN-PALMA R.J. y AGULLÓ-RUEDA F.: *Chapter 2 - Survey of Solid State Physics*. En: *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*. Ed. por MARTINEZ-DUART J.M., MARTIN-PALMA R.J. y AGULLÓ-RUEDA F. European Materials Research Society Series. Amsterdam, 2006, págs. 21-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008044553-3/50005-9>

ecuaciones de Kohn-Sham puede calcularse según la ecuación 26 ⁵⁹, se propone que solo aquellas ondas planas que cumplan la condición de la ecuación 27 sean tenidas en cuenta para realizar dicha expansión.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}|\vec{K} + \vec{G}|^2 \quad (26)$$

$$E_{corte} \geq \frac{1}{2}|\vec{K} + \vec{G}|^2 \quad (27)$$

3.5. PSEUDOPOTENCIALES

Los electrones en el átomo se clasifican en dos grupos, los electrones de núcleo, que orbitan cerca de este y tienen muy poca interacción con otros átomos y los electrones de valencia, que orbitan en los últimos niveles de energía y presentan propiedades mucho más interesantes puesto a que participan en los enlaces químicos; sin embargo, la ortogonalidad de las auto funciones de Kohn-Sham implica que las funciones de onda de los electrones de valencia exhiban una mayor perturbación cerca de los núcleos atómicos, lo cual conlleva a un mayor esfuerzo computacional a la hora de expandir estas funciones como combinación de ondas planas; ante esta situación el físico Hans Hellmann propuso simplificar el potencial efectivo percibido por los electrones de valencia, “congelando” los electrones del núcleo y creando unos pseudo potenciales artificiales que generan unas pseudo funciones de ondas que comparten características similares⁶⁰.

Desde entonces son numerosos los pseudo potenciales que se han propuesto y que, dependiendo de las características del problema a tratar, algunos son más convenientes que otros. Sin embargo, los más comúnmente utilizados son aquellos que

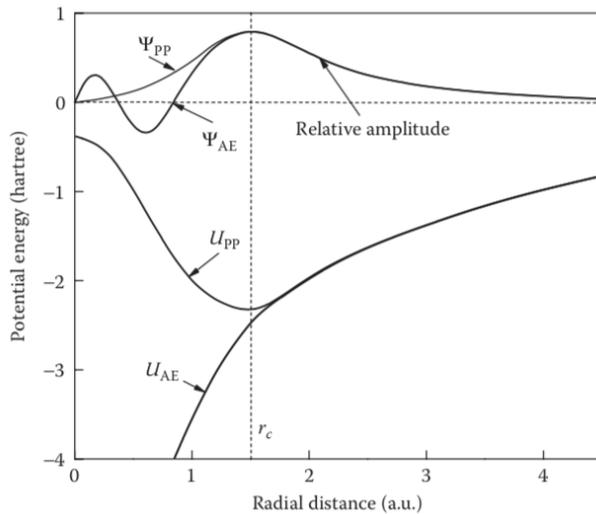
⁵⁹ GUNN LEE June: *Computational Materials Science*. CRC Press, nov. de 2016. DOI: 10.1201/9781315368429

⁶⁰ VOLKER Heine: *The Pseudopotential Concept*. Ed. por Henry Ehrenreich, Frederick Seitz y David Turnbull. Vol. 24. *Solid State Physics*. Academic Press, 1970, págs. 1-36. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60069-7](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60069-7)

conservan la norma de la función de onda (ecuación 28) (Norm-conserving PPs)⁶¹ y los pseudo potenciales ultrasuaves (Ultrasoft PPs)⁶² que aunque no conservan la norma de las funciones de onda ($\psi_{AE}(\vec{r})$), sí generan funciones mucho más atenuadas ($\psi_{pp}(\vec{r})$) y que resultan ser mucho más convenientes computacionalmente (figura 8).

$$\int |\Psi_{pp}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |\Psi_{AE}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (28)$$

Figura 8. Pseudofunción de onda, generada a partir de un Norm-conserving PPs, comparada con su respectiva auto función de Kohn-Sham



Fuente: Lee, June Gunn. Computational materials science : an introduction, CRC Press, 2017, página 177.

⁶¹ HAMANN D. R., SCHLÜTER M. y CHIANG C.: *Norm-Conserving Pseudopotentials*. En: *Phys. Rev. Lett.* 43 (20 1979), págs. 1494-1497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494

⁶² VANDERBILT David: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. En: *Phys. Rev. B* 41 (11 1990), págs. 7892-7895. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892

3.6. SMEARING

Considerando que pueden existir estados parcialmente asequibles al sistema, es necesario ajustar la densidad electrónica (ecuación 9), multiplicando cada auto función de Kohn-Sham (ecuación 11), por una función de peso, f_i , que tomará valores desde 0, para estados no asequibles, hasta 1, para los estados totalmente asequibles, obteniendo la siguiente ecuación:

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (29)$$

Por la periodicidad de la celda unitaria, la ecuación 29, puede reescribirse integrando en la primera zona de Brillouin (BZ) del espacio recíproco:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \int_{BZ} f_{ik} |\phi_{ik}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (30)$$

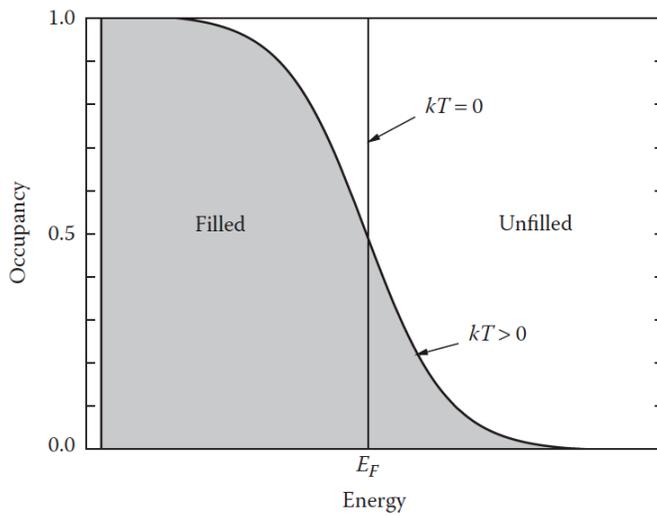
Obedeciendo la distribución de Fermi-Dirac descrita por la ecuación 31 (donde ϵ_{ik} corresponde a cada auto valor de energía y E_f es la energía de Fermi), a temperatura 0K, los electrones en los metales, ocupan todos los estados asequibles cuya energía sea menor o igual a la energía de Fermi.

$$f_{ik} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{ik}-E_F)/k_B T} + 1} \quad (31)$$

La caída abrupta de esta función de distribución para energías mayores a la energía de Fermi, produce una función escalonada que resulta difícil de abordar computacionalmente (figura 9, $k_B T=0$). Por ello, se propone cambiar esta función por una más suave (figura 9, $k_B T>0$), introduciendo una energía ficticia en la ecuación 31, que logra reducir la complejidad de esta y disminuye también el número de vectores \vec{k} requeridos para integrar en la zona de Brillouin de la ecuación 30. ⁶³

⁶³ BATES L. F.: *Introduction to Solid State Physics* by C. Kittel. En: *Acta Crystallographica* 7.1 (ene. de 1954), págs. 144-144. DOI: 10.1107/s0365110x54000448

Figura 9. Ilustración de la distribución de Fermi-Dirac para $K=0$ y $K>0$.



Fuente: Lee, June Gunn. Computational materials science : an introduction, CRC Press, 2017, página 205.

4. METODOLOGÍA

El éxito de cualquier cálculo empleando métodos computacionales depende en gran medida que las variables usadas se ajusten al problema abordado, para ello es necesario probar y testear recurrentemente por medio de pruebas de convergencia y revisiones bibliográficas que estas variables sean las indicadas y que los resultados obtenidos sean los adecuados.

Teniendo esto en cuenta se procedió a determinar por medio de revisiones bibliográficas y la documentación oficial del Software Quantum Espresso el pseudo potencial más adecuado, la malla de puntos K requerida y el Smearing necesario para nuestro problema. Luego, por medio de pruebas de convergencia se optimizó el tamaño de la celda unitaria, la energía de corte para las funciones de onda (Ecut) y densidad carga (Ecutrho). Finalmente, con los parámetros indicados se procedió a calcular las propiedades físicas de interés para los tres clusters: densidad de estados, densidad de estados proyectada por átomo, magnetización, orbitales moleculares y números de ocupación.

4.1. PSEUDOPOTENCIAL, PUNTOS K Y SMEARING

Puesto a que el sistema a estudiar no es un arreglo periódico, sino un conjunto finito de trece átomos, es necesario ubicar cada cluster dentro de una celda lo suficientemente grande para evitar la interacción entre clusters que pueda existir cuando el software aplique la periodicidad a la celda unitaria. Debido a esto, la densidad electrónica estará fuertemente ubicada en una sola región de la celda unitaria, con lo cual es más que necesario usar un pseudopotencial que tenga en cuenta las fuertes variaciones de la densidad electrónica dentro de la celda.

Aunque las funciones de onda de los electrones estarán ubicadas en cada cluster lo más adecuado sería usar funciones de onda fuertemente localizadas como lo son

las funciones de onda gaussianas⁶⁴, sin embargo, con el uso de funciones de onda planas ajustadas adecuadamente al sistema también es posible obtener buenos resultados ^{65 66 67 68}.

Por otro lado, aunque las propiedades de cualquier material vienen dadas por las interacciones de los electrones de valencia, estos dependen en gran medida de los electrones del núcleo de más alta energía, es por ello que los pseudo potenciales requeridos deben además de los electrones de valencia contener cierto porcentaje de electrones del núcleo.

Por todas las razones expuestas se decidió usar pseudo potenciales del tipo PBE ⁶⁹ con funciones de onda planas aumentadas (PAW) ⁷⁰ que además de considerar los electrones de valencia consideran también parte de los electrones del núcleo, tanto para la plata ⁷¹, como para el bismuto ⁷².

Ahora bien, debido a que la celda unitaria en el espacio real es de un tamaño considerablemente grande, su inverso en el espacio recíproco será cuantiosamente reducido, por ende, cuando se realizan este tipo de cálculos para el estudio de moléculas

⁶⁴ HUZINAGA S. *et al.*: "Gaussian basis sets for molecular calculations : Oxford, New York, Tokyo, 1984, pp. viii + 426, price Dfl 265." En: 1986

⁶⁵ NOGUEIRA F., MARTINS J. L. y FIOLEHAIS C.: *A plane-wave pseudopotential description of charged clusters*. Ed. por A. Châtelain y J.-M. Bonard. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, págs. 229-233

⁶⁶ PAYNE M. C. *et al.*: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. En: *Rev. Mod. Phys.* 64 (4 1992), págs. 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045

⁶⁷ J. y R. E. 2002

⁶⁸ Weidong, Stephen J. y Sokrates T. 2007

⁶⁹ Yingkai y Weitao 1998

⁷⁰ BIÖCHL P. E.: *Projector augmented-wave method*. En: *Phys. Rev. B* 50 (24 1994), págs. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953

⁷¹ ADC: *Bi.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF*. 2018

⁷² ADC: *Ag.pbe-dn-kjpaw_psl.0.1.UPF*. 2012

y clusters usando QE, la convención es de usar el punto Gamma (Γ) como único punto del espacio recíproco^{73 74 75}.

Dado a que solo será utilizado un punto en el espacio recíproco no es tan necesario añadir un smearing para optimizar el número de puntos k a utilizar⁷⁶, por ello se usó un smearing sencillo del tipo Fermi-Dirac, con un valor de 0.0007 [Ry], esto con el fin de tener una mayor precisión en los resultados obtenidos.

4.2. RELAJACIÓN DE LAS POSICIONES ATÓMICAS DE LOS CLUSTERS

Para iniciar el proceso de relajación de los 3 sistemas se optó por usar las coordenadas espaciales de un cluster icosaédrico de 13 átomos^{77 78 79} se tomaron los valores mínimos sugeridos de energía de corte para las funciones de onda y densidad electrónica por cada pseudo potencial y en los casos en los que cada pseudo potencial sugería un valor distinto de energía de corte se usó el mayor de ellos. Los valores de energía de Ecut y Ecutrho utilizados fueron de 32 [Ry] y 165 [Ry] para el cluster Ag13, de 45 [Ry] y 455 [Ry] para los clusters $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$.

Teniendo en cuenta que el valor mínimo de espacio de separación que debe existir entre el cluster y las caras de la celda unitaria es de 15 [a_0]⁸⁰ y que en el proceso de relajación las coordenadas atómicas pueden variar modificando este espacio de separación, se optó por crear una celda unitaria cúbica de 45 [a_0] de lado. (Figura

⁷³ J. y R. E. 2002

⁷⁴ Weidong, Stephen J. y Sokrates T. 2007

⁷⁵ ASSA ARAVINDH S.: *First principles studies of Fe m Ir n (2 m + n 4) nano clusters*. En: *Applied Nanoscience* 4.5 (mayo de 2013), págs. 593-600. DOI: 10.1007/s13204-013-0232-y

⁷⁶ Weidong, Stephen J. y Sokrates T. 2007

⁷⁷ K., N. e I. L. 1999

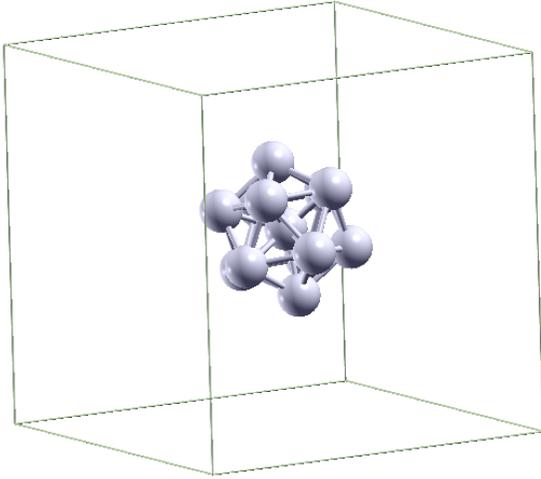
⁷⁸ M., K. A. y J. 2006

⁷⁹ M. y D. 2007

⁸⁰ June 2016

10)

Figura 10. Representación de un cluster dentro de la celda unitaria cúbica.



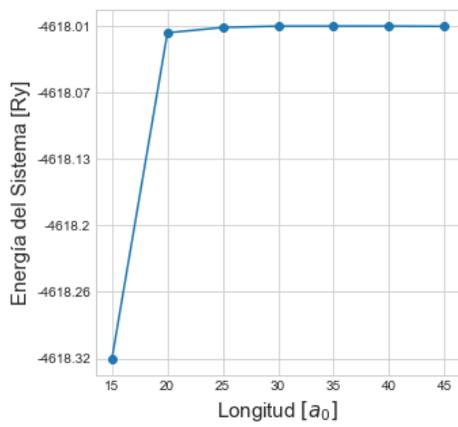
Fuente: Elaboración Propia

4.3. OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE LA CELDA UNITARIA

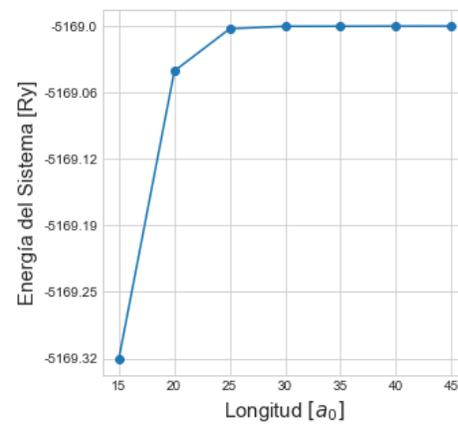
Aunque para la relajación de las coordenadas atómicas de los 3 sistemas se utilizó una celda unitaria cúbica de $45 [a_0]$, es necesario obtener un tamaño de celda idóneo. Por un lado, si se tiene una celda muy pequeña los clusters generados por la periodicidad de la celda unitaria podrían interactuar entre sí, creando enlaces y alterando por completo los resultados que se desean obtener y por otro lado una celda muy grande podría requerir un mayor número de ondas planas, con lo cual la energía de corte podría aumentar drásticamente.

Para los tres clusters propuestos se procedió a disminuir progresivamente el tamaño de celda unitaria hasta llegar a una medida adecuada donde se observó una evidente disminución en la energía total del sistema, luego analizando los gráficos de convergencia obtenidos (Figura 11) y estableciendo como criterio de convergencia la tercera cifra decimal de la energía, se optó por establecer $35 [a_0]$ como la longitud adecuada para los tres sistemas.

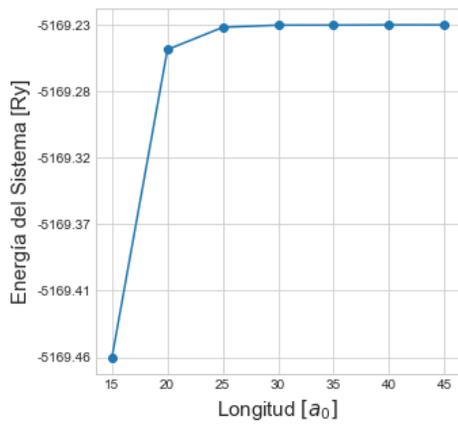
Figura 11. Gráficos de convergencia del tamaño de la celda unitaria respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)



(A)



(B)



(C)

Fuente: Elaboración Propia

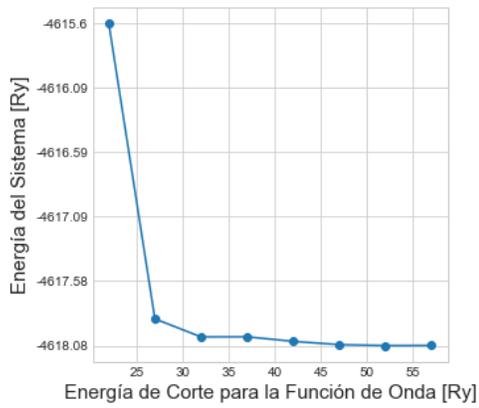
4.4. ENERGÍA DE CORTE PARA LAS FUNCIONES DE ONDA Y DENSIDAD ELECTRÓNICA

Con el fin de disminuir el costo computacional y aumentar la velocidad de cálculo, es necesario encontrar la energía de corte adecuada con la cual se puedan obtener resultados confiables. Por un lado, una pequeña energía de corte podría resultar insuficiente para reproducir las funciones de onda del sistema y por otro lado una gran energía de corte podría conllevar en un alto costo computacional innecesario; por ello, se procedió a realizar los respectivos cálculos de convergencia para los tres clusters propuestos.

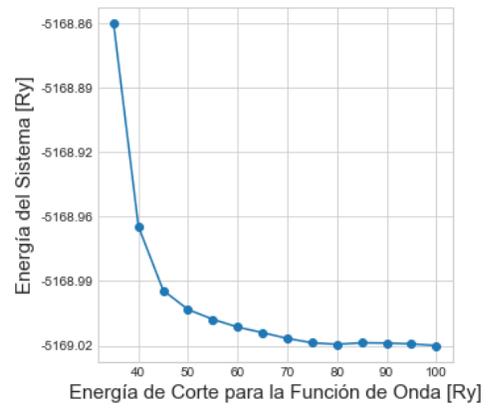
Primeramente, se procedió en encontrar la energía de corte adecuada para las funciones de onda, para ello, se conservó constante la relación entre la energía de corte de las funciones de onda y la energía de corte de la densidad electrónica sugeridas por cada pseudo potencial y que han sido utilizados hasta el momento (Figura 12), luego manteniendo la energía de corte obtenida como constante se varió la relación entre estas dos energías para encontrar la energía de corte para la densidad electrónica (Figura 13).

Finalmente, analizando los cambios de la energía total del sistema respecto a las energías E_{cut} y E_{cutrho} y estableciendo como criterio de convergencia la segunda cifra decimal, se determinó que los valores adecuados para el cluster de Ag_{13} son de 52 [Ry](E_{cut}) y 364 [Ry](E_{cutrho}), y para los clusters $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$ son de 80 [Ry](E_{cut}) y 375 [Ry](E_{cutrho}).

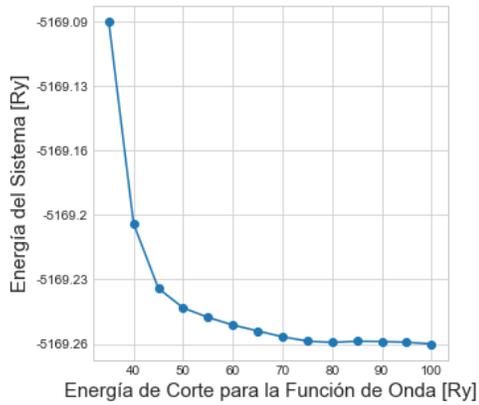
Figura 12. Gráfico de convergencia de la energía de corte (E_{cut}) respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)



(A)



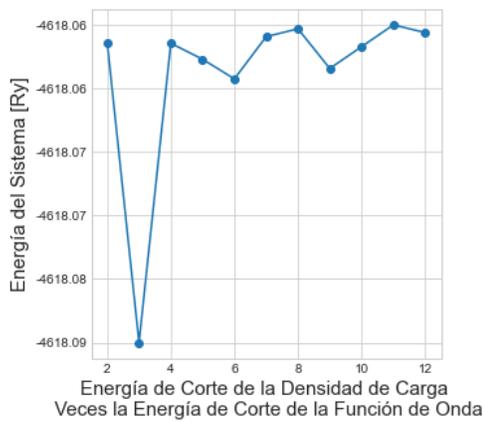
(B)



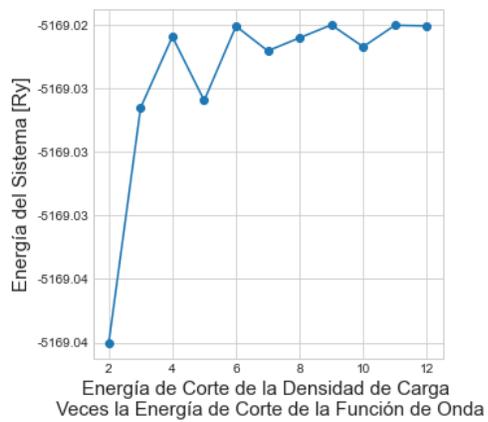
(C)

Fuente: Elaboración Propia

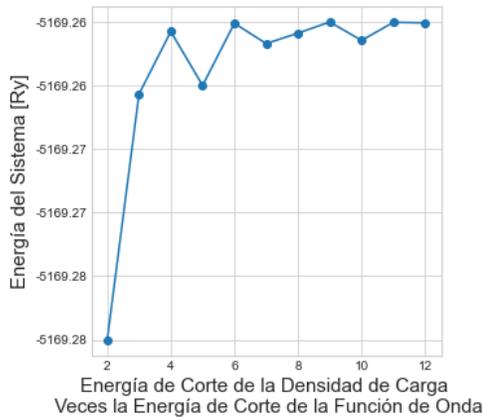
Figura 13. Gráfico de convergencia de la energía de corte (E_{cutrho}) respecto a la energía del sistema para: Cluster Ag_{13} (A), Cluster $Ag_{12}Bi_C$ (B) y Cluster $Ag_{12}Bi_L$ (C)



(A)



(B)



(C)

Fuente: Elaboración Propia

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez obtenida la densidad electrónica con los parámetros del sistema optimizados, es posible calcular las propiedades físicas relacionadas con este, una vez que estas propiedades dependen de esta densidad electrónica calculada.

5.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Relajados los tres clusters es conveniente analizar los cambios en las posiciones atómicas respecto a la estructura icosaédrica inicialmente propuesta.

El número de cifras significativas utilizadas por el programa puede llevar a que esta tienda a realizar aproximaciones que se traducen en variaciones en las posiciones atómicas calculadas, por ello, para la medición de las distancias atómicas se decidió calcular el promedio de ellas haciendo uso de la ecuación 32 y la incertidumbre de la medida con la ecuación 33, donde x_i representa cada una de las mediciones y n el número total de mediciones.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (32)$$

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (33)$$

Primeramente, para el cluster Ag_{13} , se observó que este conservó la simetría icosaédrica, coincidiendo con los estudios previos que confirman esta estructura como la más estable para 13 átomos de plata ^{81 82 83}. Comparando el valor de distancia

⁸¹ K., N. e I. L. 1999

⁸² M., K. A. y J. 2006

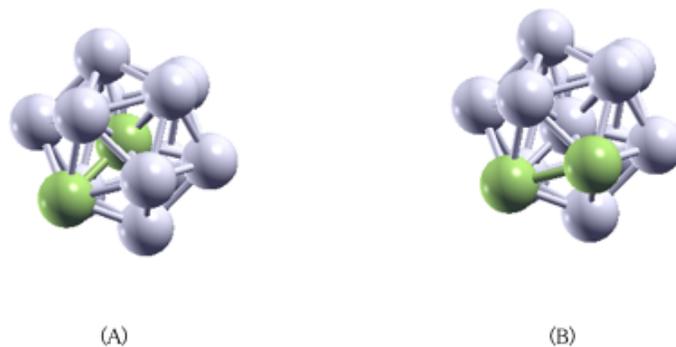
⁸³ M. y D. 2007

media de los átomos laterales obtenida por ⁸⁴ se obtuvo una diferencia del 1,91 %. Para el cluster $Ag_{12}Bi_C$ se observó un aumento en las distancias laterales en un 3.39 % y las distancias al átomo central en un 3.51 % respecto al cluster de Ag_{13} (Tabla 1)(Figura 14 A y B). Esto debido a que el átomo de bismuto central posee un radio atómico en un 7.4 % mayor que el átomo de plata y a que el átomo de bismuto posee un mayor número de electrones ocasionando una mayor repulsión con los átomos de plata laterales que en el caso del cluster de Ag_{13} que posee un átomo de plata central.

Tabla 1. Distancias atómicas para los clusters Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$.

Cluster	Distancia Lateral [a_0]	Distancia al Átomo Central [a_0]
Ag_{13}	5.5288 ± 0.0002	5.2582 ± 0.0001
$Ag_{12}Bi_C$	5.7230 ± 0.0002	5.4429 ± 0.0001

Figura 14. Ilustración de las distancias ente el átomo central y un átomo lateral (A) y entre átomos laterales (B) en color verde para un cluster icosaédrico.



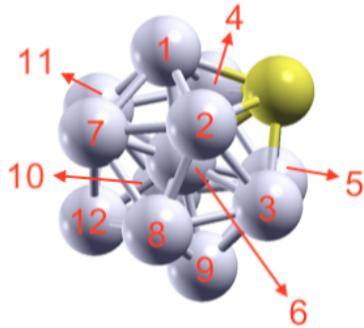
Fuente: Elaboración Propia

Con el fin de facilitar la distinción de los átomos de plata del cluster $Ag_{12}Bi_L$, estos se enumeraron respecto al átomo de bismuto (Figura 15) y de acuerdo a las distancias al átomo central, se clasificaron en cuatro grupos: primeros vecinos (átomos 1, 2, 3, 4 y 5), átomo central (átomo 6), segundos vecinos (átomos 7, 8, 9, 10 y 11) y

⁸⁴ M. y D. 2007

átomo más lejano (átomo 12).

Figura 15. Enumeración de los átomos de plata respecto al átomo de bismuto para el cluster $Ag_{12}Bi_L$



Fuente: Elaboración Propia

Las distancias al átomo central del cluster de $Ag_{12}Bi_L$ fueron consignadas en la tabla 2, en ella se aprecia que a medida que el átomo lateral de plata se encuentre más alejado del átomo de bismuto, la distancia al átomo central decrece considerablemente, tanto así, que la distancia calculada para el átomo más lejano es inclusive menor que las obtenidas en los clusters de Ag_{13} y de $Ag_{12}Bi_C$, en un 3.64 % y 6,91 % respectivamente, ocasionando un quiebre en la simetría de la estructura icosaédrica, es decir, las distancias de los átomos laterales hacia el átomo de plata central dependen en gran medida de que tan próximos o lejanos se encuentren del átomo de bismuto lateral.

Tabla 2. Distancias atómicas para el cluster $Ag_{12}Bi_L$.

Átomo Lateral	Distancia al Átomo Central [a_0]
Bismuto	5.7461 ± 0.0001
Primer Vecino	5.2978 ± 0.0001
Segundo Vecino	5.2417 ± 0.0001
Lejano	5.0666 ± 0.0001

Comparando la energía total del sistema para los clusters de $Ag_{12}Bi_C$ y de $Ag_{12}Bi_L$ se obtuvo una ligera diferencia del $\simeq 0.2339$ [Ry] teniendo el cluster de $Ag_{12}Bi_L$ una leve menor energía; lo cual contrasta con los resultados experimentales obtenidos

por⁸⁵, que dan cuenta, que las nanopartículas de plata y bismuto poseen una estructura aleatoria mixta con una pequeña tendencia de los átomos de bismuto a situarse en las zonas superficiales externas como en el cluster de $Ag_{12}Bi_L$.

5.2. MAGNETIZACIÓN

Estudiar la magnetización de un cluster es una de las propiedades físicas más importantes a examinar debido a que el rango de aplicaciones que se puedan desarrollar dependerán en gran medida de que tan magnetizado se encuentre, por ello, es importante estudiar cómo cambia la magnetización en los clusters propuestos y cuáles son las causas que modifican esta propiedad.

Diversos estudios sugieren que, por las reducidas dimensiones de los cluster, estos pueden considerarse como “superátomos”^{86 87 88} donde los electrones van ocupando los cuantizados orbitales moleculares siguiendo las reglas de Hund ⁸⁹, hasta llegar al nivel de Fermi y por causa del efecto de intercambio y correlación ⁹⁰ y el principio de exclusión de Pauli ⁹¹, los electrones tienden a alinearse en direcciones contrarias, siendo la diferencia en el número de electrones con estados spin up y

⁸⁵ Thales R. *et al.* 2018

⁸⁶ TLAHUICE-FLORES Alfredo y MUÑOZ-CASTRO Alvaro: *Bonding and properties of superatoms. Analogs to atoms and molecules and related concepts from superatomic clusters.* En: *International Journal of Quantum Chemistry* 119.2 (sep. de 2018), e25756. DOI: 10.1002/qua.25756

⁸⁷ JENA Puru y Sun QIANG: *Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials.* En: *Chemical Reviews* 118.11 (mayo de 2018), págs. 5755-5870. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00524

⁸⁸ REBER Arthur C. y KHANNA Shiv N.: *Superatoms: Electronic and Geometric Effects on Reactivity.* En: *Accounts of Chemical Research* 50.2 (feb. de 2017), págs. 255-263. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00464

⁸⁹ MENDEL Victor M. *et al.*: *Hund's rule in superatoms with transition metal impurities.* En: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108.25 (2011), págs. 1006210066. DOI: 10.1073/pnas.1100129108

⁹⁰ Weidong, Stephen J. y Sokrates T. 2007

⁹¹ Paul Adrien 1928

spin down, directamente proporcional a la magnetización total del cluster.

Para el cálculo de la magnetización total y parcial de cada cluster, se procedió en calcular la diferencia en la integral de la densidad de estados para los electrones con spin up y spin down cerca al nivel de Fermi (ecuación 34) haciendo uso del archivo de salida de densidad de estados proporcionado por el programa QE. Para el cálculo de la incertidumbre se derivó la ecuación 34 respecto a las variables independientes y se obtuvo ecuación 35. Para el cálculo de la carga total del cluster se procedió a integrar la densidad de estados total (spin up y spin Down) para cada átomo (ecuación 36) y para el cálculo de la incertidumbre se derivó la ecuación 36 respecto a las variables independientes y se obtuvo ecuación 37.

$$M = \left[\sum_i^{E_f} N_{\uparrow}(E)\Delta E - \sum_i^{E_f} N_{\downarrow}(E)\Delta E \right] [\mu_B] \quad (34)$$

$$\delta M = \left[\sum_i^{E_f} \delta N_{\uparrow}(E)\Delta E + \sum_i^{E_f} \delta N_{\downarrow}(E)\Delta E \right] [\mu_B] \quad (35)$$

$$C = \left[\sum_i^{E_f} N_{\uparrow}(E)\Delta E + \sum_i^{E_f} N_{\downarrow}(E)\Delta E \right] [e] \quad (36)$$

$$\delta C = \left[\sum_i^{E_f} \delta N_{\uparrow}(E)\Delta E + \sum_i^{E_f} \delta N_{\downarrow}(E)\Delta E \right] [e] \quad (37)$$

Primeramente, se calculó la magnetización y la carga de cada átomo de forma aislada con el fin de poder comparar el cambio de la magnetización y la carga parcial en cada cluster, los resultados fueron consignados en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de Magnetización para átomos aislados

	Magnetización [μ_B]	Carga [e]
Plata Aislado	1.000 ± 0.001	10.999 ± 0.001
Bismuto Aislado	2.999 ± 0.001	14.999 ± 0.001

Los resultados obtenidos de carga y magnetización concuerdan adecuadamente

y con los esperados respecto a la configuración electrónica de la plata (ecuación 38) y del bismuto (ecuación 39), ya que la plata cuenta con un último subnivel de energía no degenerado ocupado únicamente por un electrón, para un valor teórico de 1 [μ_B] de magnetización y el pseudopotencial solo tiene en cuenta los electrones de las capas D y S, como electrones de valencia para un carga total teórica de 11 electrones. Por otro lado, el bismuto cuenta con el último subnivel de energía triplemente degenerado ocupado por 3 electrones con spin up, para un valor teórico de 3 [μ_B] de magnetización y el pseudopotencial solo tiene en cuenta los últimos electrones de los subniveles S, P y D, como electrones de valencia, para una carga total teórica 15 electrones.

$$Ag = [Kr] : 4d^{10} 5s^1 \quad (38)$$

$$Bi = [Xe] : 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3 \quad (39)$$

Calculadas la carga y magnetización parcial de los átomos aislados, se procedió a calcular la carga y magnetización total y parcial de los 3 clusters propuestos:

- Para el cluster de Ag_{13} (tabla 4) se obtuvo una magnetización total de cluster de 4.995 [μ_B] con un error del 0.1 % respecto a los cálculos previamente hechos que dan cuenta de una magnetización de 5 [μ_B]^{92 93}. Analizando los valores de magnetización parcial de los átomos laterales y central, es evidente que hay un proceso de transferencia de carga de los átomos laterales hacia el átomo central, ya que los átomo laterales presentan una disminución de carga de -0.194 [e] y el átomo central presenta un aumento 0.239 [e] de carga respecto al átomo de plata aislado.

Estudios sugieren que esta transferencia de carga de los átomos laterales hacia el átomo central de plata conlleva a una disminución en la magnetización

⁹² M., D. y J. E. 2007

⁹³ Weidong, Stephen J. y Sokrates T. 2007

del átomo central ya que los electrones transferidos se emparejan con los electrones de más alta energía del átomo central ocasionando que los átomos laterales terminan mayormente magnetizados ⁹⁴; en efecto los resultados obtenidos dan cuenta de este fenómeno, ya que los átomos laterales presentan una magnetización de un 219.35 % mayor respecto que átomo central.

Tabla 4. Valores de Magnetización para cluster de *Ag13*

	Magnetización [μ_B]	Carga [e]
Plata Lateral	0.396 ± 0.001	10.806 ± 0.001
Plata Central	0.124 ± 0.001	11.239 ± 0.001
Total	4.995 ± 0.001	142.948 ± 0.001

- Para el cluster de *Ag12Bi_C* se obtuvo una magnetización total de $3.002 [\mu_B]$ (tabla 5) menos en 1.993 que el cluster de *Ag13*.

Analizando la carga del átomo lateral de plata es evidente un aumento de $0.12 [e]$ respecto al átomo de plata lateral del cluster de *Ag13* y una disminución de la carga del átomo de bismuto central de $-1.662 [e]$ respecto al átomo de bismuto aislado. De esto se puede concluir, que a diferencia del cluster de *Ag13*, en este caso, el átomo central de bismuto transfirió su carga hacia los átomos de plata lateral, ocasionando que la magnetización parcial de los átomos laterales disminuyera en un 39.39% respecto a los átomos laterales del cluster de *Ag13*.

Tabla 5. Valores de Magnetización para cluster de *Ag12Bi_C*.

	Magnetización [μ_B]	Carga [e]
Plata Lateral	0.244 ± 0.001	10.926 ± 0.001
Bismuto Central	0.002 ± 0.001	13.338 ± 0.001
Total	3.002 ± 0.001	146.529 ± 0.001

⁹⁴ M., D. y J. E. 2007

- Para el cluster de $Ag_{12}Bi_L$ se obtuvo una magnetización total de 3.002, prácticamente igual que para el caso del cluster de $Ag_{12}Bi_C$.

Examinando la carga parcial de cada átomo es evidente un aumento de la carga del átomo de bismuto en posición lateral respecto al mismo átomo en posición central de 1.007 [e], mientras que la carga de los átomos de plata disminuye progresivamente hasta el átomo más lejano (-0.223 [e]), exceptuando el átomo de plata central que presentó un aumento en la carga de 0.268 [e] respecto al átomo de plata aislado (tabla 6).

La magnetización parcial del átomo de bismuto en posición lateral aumentó considerablemente (130 %) respecto a cuando estuvo en posición central en el cluster de $Ag_{12}Bi_C$, mientras que para los átomos de plata es evidente una disminución de la magnetización mientras más alejados del átomo de bismuto (tabla 6).

Tabla 6. Valores de Magnetización para cluster de $Ag_{12}Bi_L$.

	Magnetización [μ_B]	Carga [e]
Bismuto Lateral	0.262 \pm 0.001	14.345 \pm 0.001
Plata Primer Vecino	0.268 \pm 0.001	10.883 \pm 0.001
Plata Segundo Vecino	0.238 \pm 0.001	10.824 \pm 0.001
Plata Central	0.092 \pm 0.001	11.268 \pm 0.001
Plata Lejano	0.049 \pm 0.001	10.777 \pm 0.001
Total	3.000 \pm 0.001	146.946 \pm 0.001

En general para el átomo de bismuto es claro que tanto en la posición lateral como en la posición central este tiende a donar sus electrones hacia los átomos de plata, siendo esta tendencia muchísimo mayor para la posición central ya que esta posee un mayor número de coordinación, lo cual conlleva a que el bismuto en posición central tenga una menor magnetización que en posición lateral.

Comparando el cluster de $Ag_{12}Bi_C$ con el cluster de $Ag_{12}Bi_L$ ambos poseen casi la misma magnetización total de 3 [μ_B], sin embargo, la presencia del átomo de bismuto en posición lateral conllevó a un aumento de la magnetización en las zonas

cercanas al átomo de bismuto, con lo cual se puede predecir que en las nanopartículas aquellas áreas superficiales con presencia de átomos de bismuto tendrán una mayor magnetización que aquellas áreas dominadas principalmente por átomos de plata.

5.3. DENSIDAD DE ESTADOS

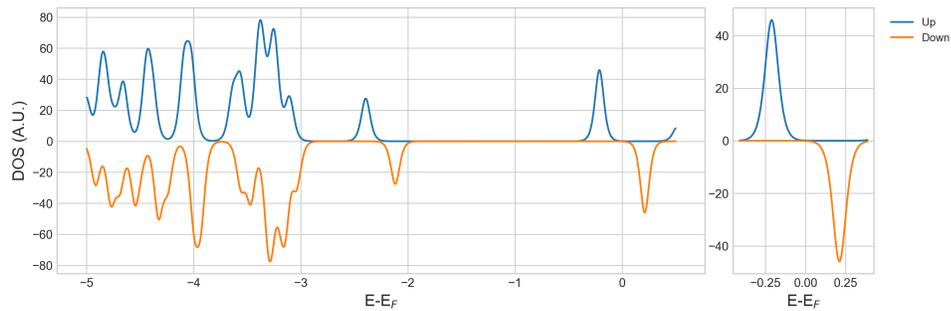
En aras de estudiar las propiedades electrónicas de los cluster y comprender en mayor detalle la naturaleza ferromagnética de estos, se procedió a graficar las densidades de estados spin up y spin down para los niveles de más alta energía, con un delta de energía de 0.001 [eV].

Primeramente, se percibió la existencia de picos Gaussianos de densidad de estados que reflejan la discretización de los auto valores de energía para cada una de las auto funciones de onda, por ende, mientras más alto el pico significa que existen más auto funciones cuyo auto valor de energía se encuentra en ese intervalo de energía.

También es evidente que para cada pico spin up existe un pico spin down similar, esto se debe a que cada orbital molecular puede estar ocupado por dos electrones con spin opuestos, sin embargo, se observó un corrimiento entre ambos picos, es decir, que existe un desdoblamiento de los niveles de energía entre los electrones de cada orbital, se puede afirmar que este fenómeno tiene sus orígenes en la interacciones de intercambio y correlación entre los electrones mejor conocido como dando origen al efecto de exchange splitting discutido en el marco teórico .

El grado de magnetización de los clusters viene dado por la diferencia de spin up y down respecto al nivel de Fermi. Por un lado, para el cluster Ag_{13} el desdoblamiento de los niveles de energía es tal que favorece la ocupación de estados con spin up, observándose una marcada brecha de energía respecto a los estados spin down desocupados (Figura 16).

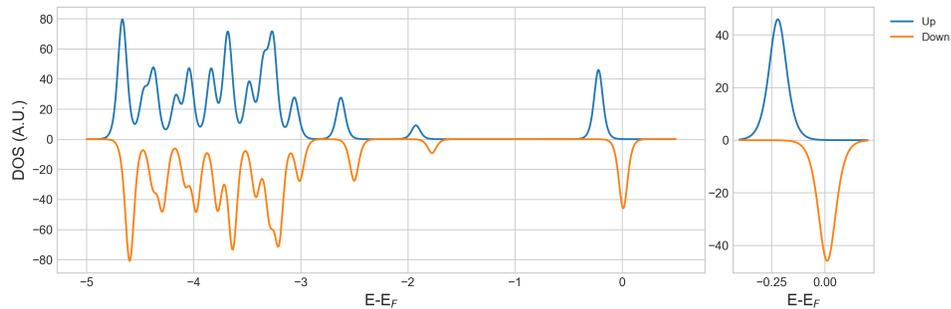
Figura 16. Densidad de estados para cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

Por otro lado, para el cluster $Ag_{12}Bi_C$ la presencia del átomo de bismuto en la posición central disminuyó el desdoblamiento de energía lo cual favoreció la ocupación de estados electrónicos con spin down, dando origen a una disminución en la magnetización del mismo (Figura 17).

Figura 17. Densidad de estados para cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi



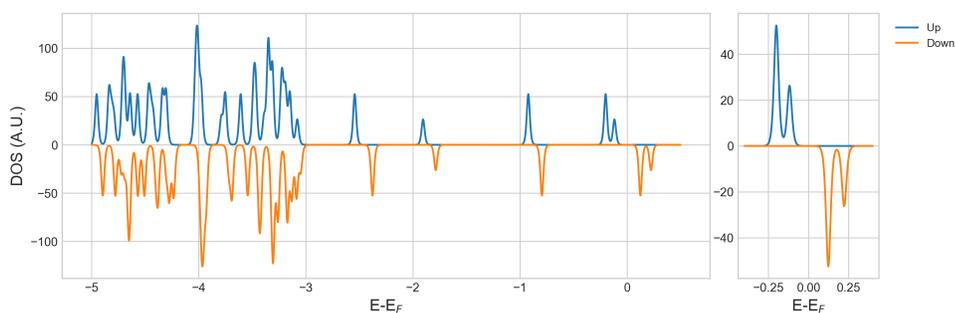
Fuente: Elaboración Propia

Finalmente, para el cluster $Ag_{12}Bi_L$ aunque existe una brecha de energía entre los estados spin up ocupados y spin down desocupados, la cantidad de electrones spin up ocupados fue tal que redujo la magnetización de este cluster a un valor igual que el cluster $Ag_{12}Bi_C$ (Figura 18).

Distinto al caso de los cluster de Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$, para el caso del cluster de $Ag_{12}Bi_L$ se observa un rompimiento de la degeneración del último nivel de energía, es decir, los electrones cerca al nivel de Fermi pueden ocupar dos niveles de

energía, uno doblemente degenerado y otro no degenerado asociados a los 2 picos cerca al nivel de Fermi que se observan en la figura 18. Este fenómeno puede asociarse a un efecto tipo Jahn-Teller⁹⁵ en el que el cluster con el fin de disminuir la repulsión electrostática producida por el átomo de bismuto sufre una distorsión (pérdida de simetría) que lleva a todo el sistema a un estado de menor energía y el desacoplamiento de los últimos niveles de energía del mismo.

Figura 18. Densidad de estados para cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

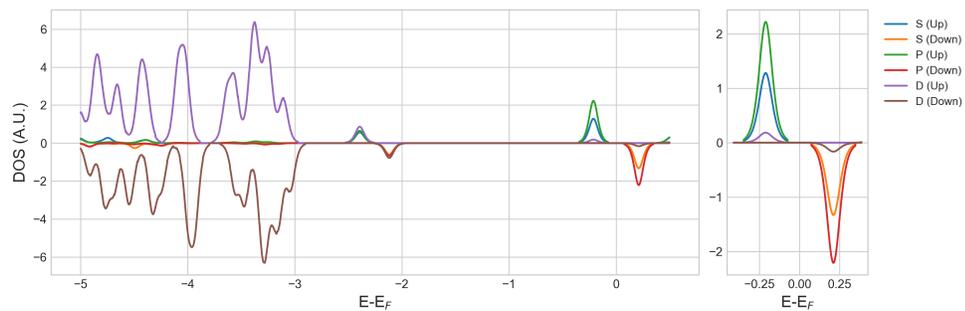
⁹⁵ KHANNA S. N. *et al.*: *Jahn-Teller Distortion, Hund's Coupling and Metastability in Alkali Tetramers*. En: *Physics and Chemistry of Small Clusters*. 1987, págs. 435-438. DOI: 10.1007/978-1-4757-0357-3_61

5.4. DENSIDAD DE ESTADOS PROYECTADA POR ÁTOMO

Con el objetivo de analizar el aporte de cada orbital de cada átomo en la magnetización total de los cluster y estudiar los enlaces existentes, se procedió a calcular y graficar la densidad de estados proyectada por cada átomo.

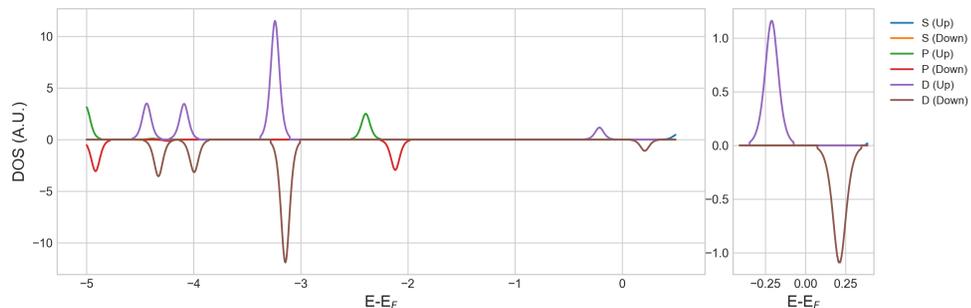
Debido a la simetría icosaédrica de los cluster Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$, solo fue necesario graficar las densidades de estados proyectadas por el átomo central y un átomo lateral. Los gráficos de las densidades de estados proyectadas por el átomo lateral y central del cluster Ag_{13} se muestran en las figuras 19 y 20. La presencia de picos de densidad de estados en regiones similares para ambos gráficos nos da indicios de la presencia de enlaces entre estos átomos.

Figura 19. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo lateral del cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

Figura 20. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo central del cluster Ag_{13} y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

En concreto, la zona que más nos interesa analizar es aquella que está más próxima al nivel de Fermi, ahí podemos apreciar que ambos tipos de átomos aportan significativamente a la magnetización del cluster. Por un lado, el átomo lateral aporta electrones principalmente de las orbitales S y D, mientras que el átomo central aporte electrones meramente del tipo D.

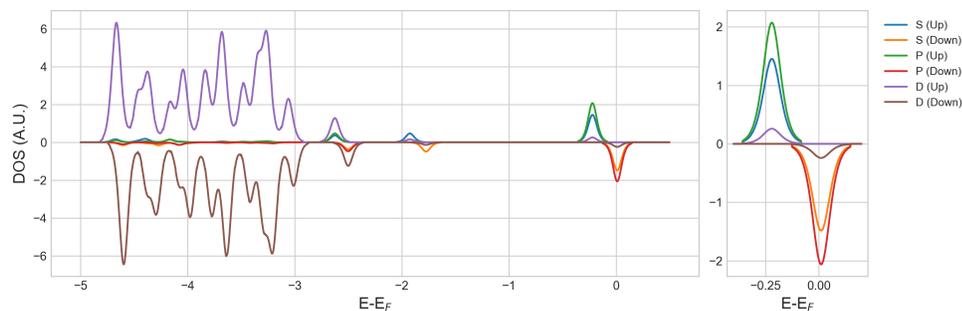
De la sección 8.2 y otras investigaciones ⁹⁶ sabemos que los átomos laterales transfieren su carga hacia el átomo central y que el átomo de plata aislado posee un solo electrón tipo S en su último nivel de energía, sin embargo, vemos que el átomo lateral aporta no solo electrones tipo S a la magnetización sino también electrones tipo P, por lo cual, se puede concluir que en el proceso de transferencia de carga no solo fueron transferidos electrones tipo S al átomo central sino que electrones de otras subcapas participaron en este proceso, dejando electrones tipo P desapareados y así contribuyendo a la magnetización del cluster ⁹⁷.

Los gráficos de las densidades de estados proyectadas para el átomo central y lateral para el cluster de $Ag_{12}BiC$ se aprecian en las figuras 21 y 22; en ellas se puede apreciar una similitud entre la densidad de estados proyectada por el átomo lateral de este cluster y el del cluster de Ag_{13} , mientras que el átomo central posee un aporte casi nulo a la magnetización por electrones tipo D.

⁹⁶ M., D. y J. E. 2007

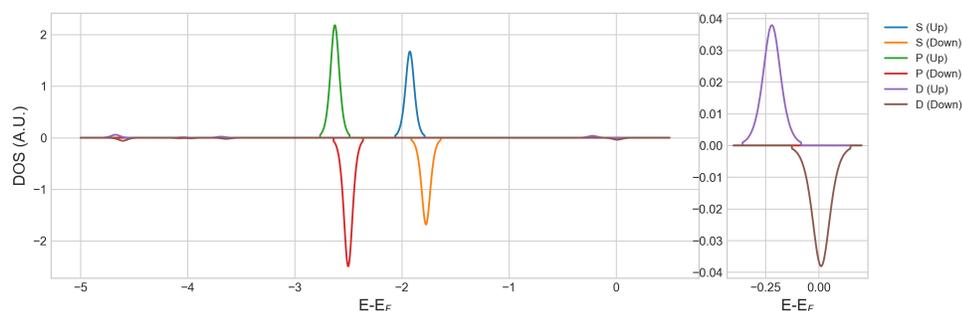
⁹⁷ *ibíd.*

Figura 21. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo lateral del cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

Figura 22. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo central del cluster $Ag_{12}Bi_C$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

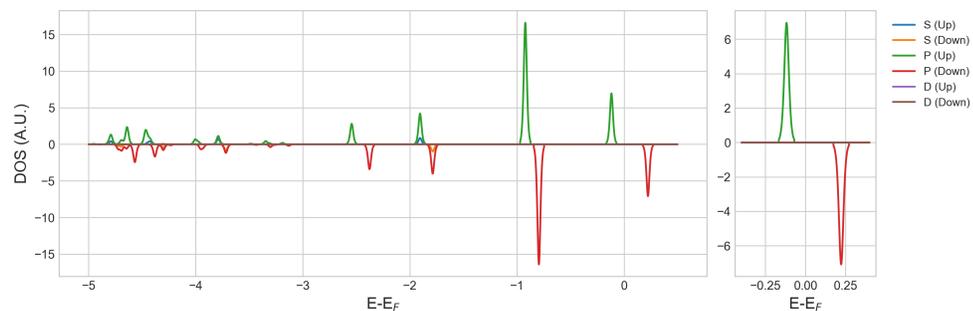
Para el cluster de $Ag_{12}Bi_L$ se graficó la densidad de estados proyectada por átomo de acuerdo a la clasificación realizada anteriormente: átomo de bismuto (figura 23), primer vecino (figura 24), segundo vecino (figura 25), átomo central (figura 26) y átomo lejano (figura 27).

En general se observa un cambio en las densidades de estados de todos los átomos, en especial de los átomos de plata ya que la densidad de estados proyectada depende directamente de la posición relativa al átomo bismuto, pasando de un aporte principalmente de electrones tipo P y S, en el átomo de plata primer vecino, electrones tipo D para el átomo de plata central y electrones tipo S para el átomo de plata lejano.

En el caso del átomo de bismuto, se observa un gran aporte de los electrones tipo P a la magnetización del cluster. Puesto que este átomo se encuentra en una posición lateral, su número de coordinación disminuye, reduciendo el número de átomos que puedan donarle electrones para emparejarse con sus electrones de valencia, contrario a lo ocurrido en el cluster de $Ag_{12}Bi_C$ donde si hubo una gran transferencia de carga.

De la sección 8.3 sabemos que los dos últimos niveles de energía del cluster de $Ag_{12}Bi_L$ aportan a la magnetización del cluster por el rompimiento de la degeneración asociado al efecto Jahn-Teller⁹⁸, ahora examinando los gráficos de densidad de estados proyectadas por cada átomo podemos determinar que tanto aportan cada uno de los átomos a estos dos niveles energéticos. Vemos que el átomo de Bismuto (figura 23) aporta únicamente al nivel energético más próximo al nivel de Fermi, mientras que los demás átomos aportan en mayor o menor medida en los dos niveles. Los átomos de plata primer vecino y segundo vecino (figuras 24 y 25), aportan en mayor medida al penúltimo nivel de energía en proporciones casi iguales, el átomo de plata central (figura 26) aporta a ambos niveles de energía y el átomo de plata lejano (figura 27) aporta principalmente al último nivel de energía igual que el átomo de bismuto.

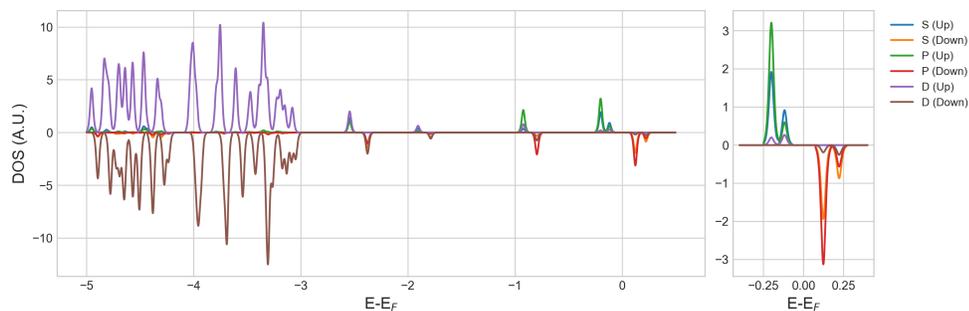
Figura 23. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de bismuto del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

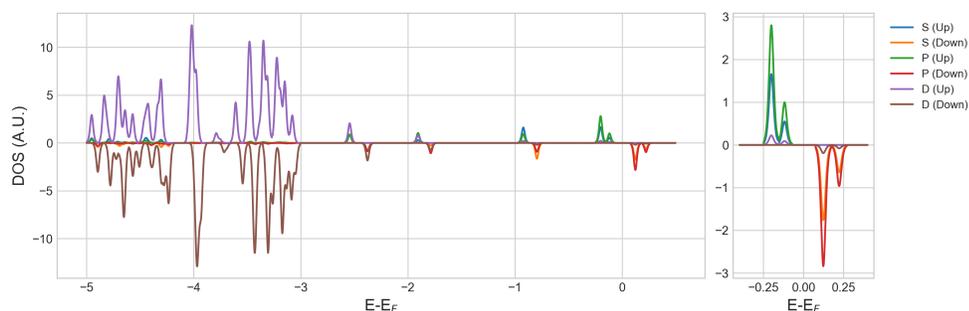
⁹⁸ S. N. *et al.* 1987

Figura 24. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo de plata primer vecino del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



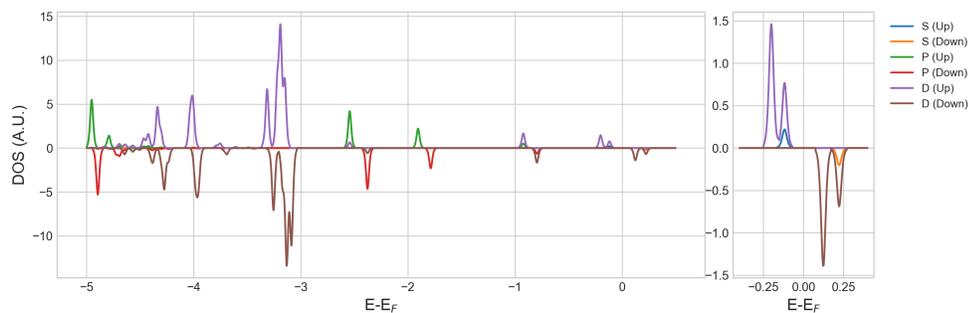
Fuente: Elaboración Propia

Figura 25. Densidad de estados proyectada por orbital atómico de un átomo de plata segundo vecino del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



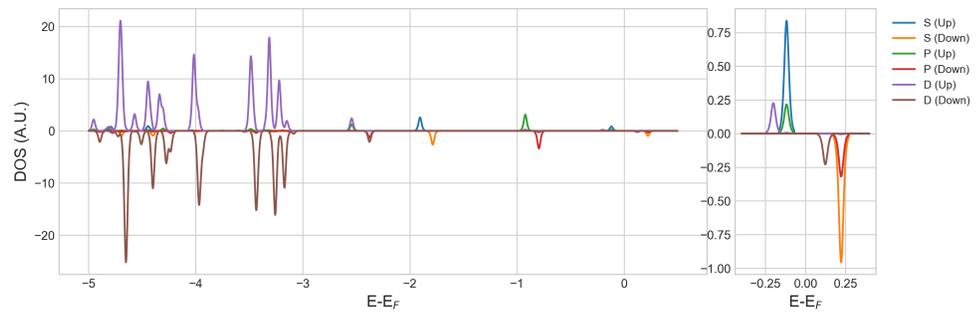
Fuente: Elaboración Propia

Figura 26. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de plata central del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

Figura 27. Densidad de estados proyectada por orbital atómico del átomo de plata lejano del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y zoom cerca al nivel de Fermi



Fuente: Elaboración Propia

5.5. NÚMEROS DE OCUPACIÓN Y ORBITALES MOLECULARES

Los electrones con energía cercana al nivel de Fermi son los que tienen más probabilidades de generar enlaces con otros materiales, elementos o moléculas, especialmente aquellos que por estar desapareados tenderán a llegar a un estado de menor energía realizando estos enlaces, por ello, estudiar su distribución espacial, sus orbitales moleculares y la forma en la que son ocupados es fundamental en la búsqueda de nuevas aplicaciones.

Para los cluster de Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$, se identificaron cinco orbitales moleculares semi ocupados (SOMO), mientras que para el cluster de $Ag_{12}Bi_L$ solo se identificaron tres. La información relacionada con la ocupación, la forma de de estos orbitales moleculares y la energía de cada auto función de onda fue consignada en las tablas 7, 8 y 9.

Una vez cuantizados los auto valores de energía correspondientes a las funciones de onda de los electrones cerca al nivel de Fermi de cada cluster, se midió el valor del desdoblamiento restando el auto valor de energía de los estados con spin up menos el auto valor de energía de los estados con spin down de cada orbital, obteniendo los valores de $0.4253[eV]$, $0.2307[eV]$ y $0.3288[eV]$ para los clusters de Ag_{13} , $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$. Estos valores se ajustan adecuadamente a los gráficos de densidad de estados calculados anteriormente en los capítulos 8.3 y 8.4. La reducción desdoblamiento asociado el efecto de intercambio y correlación favoreció la ocupación parcial de estados electrónicos con spin down del cluster $Ag_{12}Bi_C$, mientras que para los cluster de $Ag_{12}Bi_L$ y Ag_{13} existe una brecha de energía de $0.4232[eV]$ y $0.2416[eV]$ que solo permitió la ocupación de los estados con spin up. Restando la ocupación total de los estados con spin up y spin down de los orbitales moleculares se obtuvo el mismo valor asociado a la magnetización de cada cluster: 5 para el cluster de Ag_{13} y 3 para los clusters de $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$. Con esto se confirma una vez más que la magnetización, para estos clusters, únicamente está relacionada con el alineamiento de los electrones cerca al nivel de Fermi.

En el caso de los orbitales moleculares del cluster $Ag_{12}Bi_L$ (tabla 9) vemos que, por

causa de la pérdida de la simetría, estos orbitales difieren de los cluster de Ag_{13} y $Ag_{12}Bi_C$. De la sección 8.4 sabemos que los electrones presentes en los dos últimos niveles de energía del cluster de $Ag_{12}Bi_L$ aportan a la magnetización del cluster, el penúltimo doblemente degenerado y el último no degenerado. La forma de los orbitales y los autovalores de energía obtenidos confirman estos enunciados ya que el primer y segundo orbital molecular calculado presentan forma de orbitales resonantes y auto valores de energía con una mínima diferencia. Por otro lado el tercer orbital molecular calculado posee una mayor presencia sobre el átomo de bismuto y está mas concentrado en el interior del cluster por la tendencia del bismuto a compartir sus electrones de valencia con los demás átomos de plata.

En general para los tres clusters estudiados los orbitales moleculares tienen una mayor presencia sobre los átomos laterales del cluster. Extrapolando estos resultados a las nanopartículas se puede concluir que los electrones tendrán una gran tendencia a ubicarse sobre los átomos de las zonas superficiales y que en las zonas superficiales que tengan mayor presencia de átomos de bismuto las funciones de onda tenderán a ubicarse hacia el interior de la nanopartícula.

Tabla 7. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de Ag_{13}

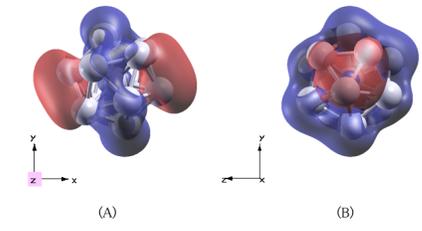
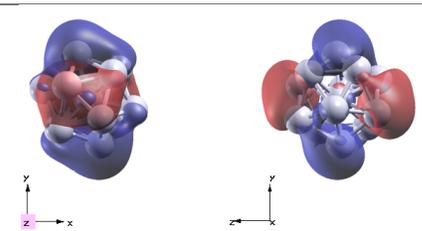
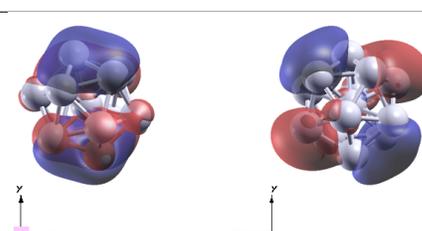
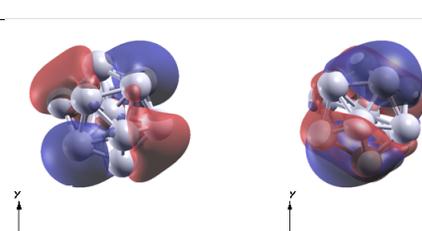
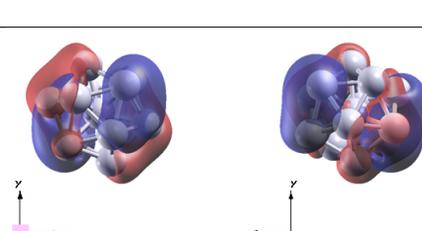
Orb.	Gráfico	Spin	Ocupación	Energía [eV]
1		up	1	-3.2182
		down	0	-2.7930
2		up	1	-3.2177
		down	0	-2.7925
3		up	1	-3.2175
		down	0	-2.7922
4		up	1	-3.2167
		down	0	-2.7913
5		up	1	-3.2162
		down	0	-2.7909
Total		up	5	
		down	0	

Tabla 8. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de $Ag_{12}Bi_C$

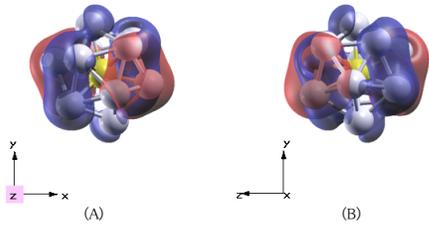
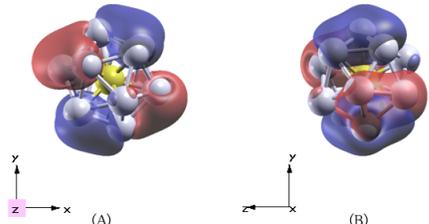
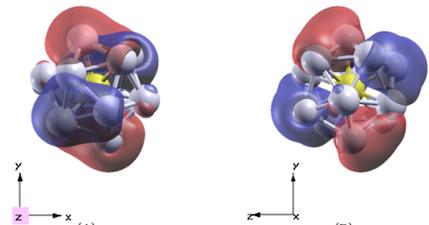
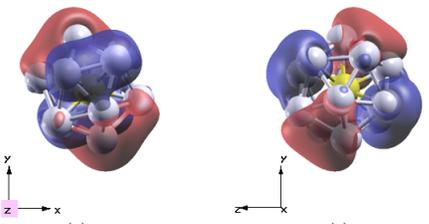
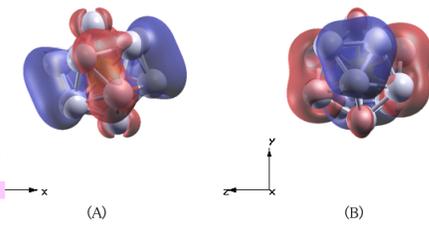
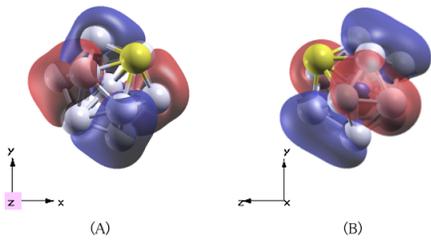
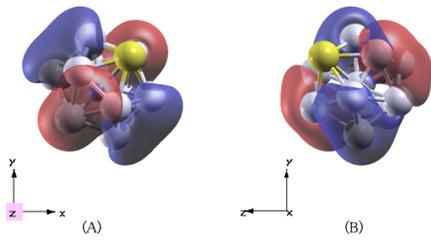
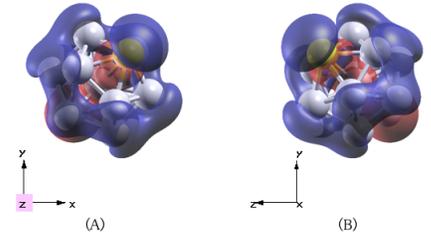
Orb.	Gráfico	Spin	Ocupación	Energía [eV]
1		up	1	-3.4247
		down	0.4730	-3.1879
2		up	1	-3.4204
		down	0.4374	-3.1866
3		up	1	-3.4169
		down	0.3925	-3.1848
4		up	1	-3.4107
		down	0.3654	-3.1837
5		up	1	-3.4062
		down	0.3317	-3.1823
Total		up	5	
		down	2	

Tabla 9. Orbitales moleculares y números de ocupación para cluster de $Ag_{12}Bi_L$

Orb.	Gráfico	Spin	Ocupación	Energía [eV]
1		up	1	-3.1977
		down	0	-2.8743
2		up	1	-3.1973
		down	0	-2.8738
3		up	1	-3.1159
		down	0	-2.7765
Total		up	3	
		down	0	

6. CONCLUSIONES

- Luego de relajar las posiciones atómicas de los clusters propuestos se evidenció:
 - El aumento de las distancias laterales y centrales del cluster de $Ag_{12}Bi_C$ respecto a las del cluster de Ag_{13} .
 - La pérdida de la simetría icosaédrica del cluster $Ag_{12}Bi_L$ y la tendencia de los átomos de plata a disminuir la distancia hacia el átomo central respecto a su ubicación del átomo de bismuto central.

Con lo cual podemos afirmar que :

- El átomo de bismuto tenderá a ubicarse en las zonas superficiales externas en las nanopartículas de plata con bismuto con el fin de disminuir la repulsión electrostática con los átomos de plata.
- En base a los resultados de carga y magnetización de los 3 clusters se evidenció:
 - La transferencia de carga de los átomos laterales hacia el átomo central del cluster de Ag_{13} .
 - La transferencia de carga del átomo central de bismuto hacia los átomos laterales de plata del cluster de $Ag_{12}Bi_C$
 - La inhomogeneidad de la carga y la magnetización parcial de los átomos del cluster de $Ag_{12}Bi_L$.
 - La disminución en la magnetización de los clusters al incluir el átomo de bismuto tanto para la posición lateral, como para la posición central, pasando de una magnetización total por celda de $4.995\mu_B$, para el cluster Ag_{13} , a $3.002\mu_B$ y $3\mu_B$, para los clusters $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$

Con lo cual podemos predecir que :

- Las nanopartículas de plata con bismuto, aunque magnéticas, tendrán una menor magnetización que las nanopartículas de plata.
 - En las zonas superficiales de las nanopartículas de plata con bismuto con mayor presencia de átomos de bismuto, la magnetización será mayor que aquellas zonas dominadas por átomos de plata.
-
- Analizando las densidades de estado se evidenció el desdoblamiento de los niveles de energía para los tres clusters estudiados y como este desdoblamiento dio origen a las propiedades ferromagnéticas estos clusters.
 - En base a la forma de los orbitales moleculares de los clusters de $Ag_{12}Bi_C$ y $Ag_{12}Bi_L$, podemos predecir que en las nanopartículas de plata con bismuto los electrones tenderán a ubicarse en las zonas superficiales externas a excepción de las zonas dominadas por átomos de bismuto.

7. COMENTARIOS FINALES

El desarrollo de esta investigación se llevó a cabo haciendo uso del super computador Carnot del centro de computo del instituto de Física de la Unicamp, sin embargo, debido a las correcciones y mejoras fue necesarios correr nuevamente el código haciendo uso del súper computador Guane del centro computación y cálculo científico de la Uis.

Los códigos implementados de quantum espresso, los resultados obtenidos y el procesamiento de los datos fue almacenado en el repositorio de libre acceso de Git-Hub ⁹⁹.

⁹⁹ RODRIGUEZ Esteban de J.: *esjerome/quantumEspresso*

BIBLIOGRAFÍA

ADC: *Ag.pbe-dn-kjpaw_psl.0.1.UPF*. 2012.

— *Bi.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF*. 2018.

Alejandra, GRANJA-DELRÍO, ABDULHUSSEIN Heider A. y JOHNSTON Roy L.: *DFT-Based Global Optimization of Sub-nanometer Ni–Pd Clusters*. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.43 (oct. de 2019), págs. 26583-26596. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05970.

Alfredo, TLAHUICE-FLORES y MUÑOZ-CASTRO Alvaro: *Bonding and properties of superatoms. Analogs to atoms and molecules and related concepts from superatomic clusters*. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 119.2 (sep. de 2018), e25756. DOI: 10.1002/qua.25756.

Anima, NANDA y SARAVANAN M.: *Biosynthesis of silver nanoparticles from Staphylococcus aureus and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE*. En: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 5.4 (dic. de 2009), págs. 452-456. DOI: 10.1016/j.nano.2009.01.012.

Armando J., MARENCO, PEDERSEN David B. y TRUDEL Simon: *On the origin of the ferromagnetic signature in silver nanoparticles and thin films*. En: *Journal of Materials Chemistry C* 5.20 (2017), págs. 4899-4908. DOI: 10.1039/c7tc00879a.

Arthur C., REBER y KHANNA Shiv N.: *Superatoms: Electronic and Geometric Effects on Reactivity*. En: *Accounts of Chemical Research* 50.2 (feb. de 2017), págs. 255-263. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00464.

C.W., OATLEY, NIXON W.C. y PEASE R.F.W.: *Scanning Electron Microscopy*. En: *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1966, págs. 181-247. DOI: 10.1016/s0065-2539(08)61010-0.

D. R., HAMANN, SCHLÜTER M. y CHIANG C.: *Norm-Conserving Pseudopotentials*. En: *Phys. Rev. Lett.* 43 (20 1979), págs. 1494-1497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.

D. R., HARTREE: *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion*. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (1928), págs. 111-132. DOI: 10.1017/S0305004100011920.

D. R., JENNISON, SCHULTZ P. A. y SEARS M. P.: *Ab initio calculations of Ru, Pd, and Ag cluster structure with 55, 135, and 140 atoms*. En: *The Journal of Chemical Physics* 106.5 (feb. de 1997), págs. 1856-1862. DOI: 10.1063/1.473339.

David, VANDERBILT: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. En: *Phys. Rev. B* 41 (11 1990), págs. 7892-7895. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892.

David C., LANGRETH y MEHL M. J.: *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*. En: *Phys. Rev. B* 28 (4 1983), págs. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809.

David J., GRIFFITHS: *Introduction to Electrodynamics*. 4.^a ed. Cambridge University Press, 2017. DOI: 10.1017/9781108333511.

David J., GRIFFITHS y SCHROETER Darrell F.: *Introduction to Quantum Mechanics*. 3.^a ed. Cambridge University Press, 2018. DOI: 10.1017/9781316995433.

F., NOGUEIRA, MARTINS J. L. y FIOLETTI C.: *A plane-wave pseudopotential description of charged clusters*. Ed. por A. Châtelain y J.-M. Bonard. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, págs. 229-233.

G. A., JEFFERY: *Elements of x-ray diffraction (Cullity, B. D.)* En: *Journal of Chemical Education* 34.4 (abr. de 1957), A178. DOI: 10.1021/ed034pa178.

Han Myoung, LEE *et al.*: *Geometrical and Electronic Structures of Gold, Silver, and GoldSilver Binary Clusters: Origins of Ductility of Gold and GoldSilver Alloy Formation*. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.37 (2003), págs. 9994-10005. DOI: 10.1021/jp034826+.

Heine, VOLKER: *The Pseudopotential Concept*. Ed. por Henry Ehrenreich, Frederick Seitz y David Turnbull. Vol. 24. Solid State Physics. Academic Press, 1970, págs. 1-36. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60069-7](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60069-7).

Hoa Le, TRONG *et al.*: *Paramagnetic behaviour of silver nanoparticles generated by decomposition of silver oxalate*. En: *Solid State Sciences* 69 (jul. de 2017), págs. 44-49. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.009.

I., KARAKAYA y THOMPSON W. T.: *The Ag-Bi (Silver-Bismuth) System*. En: *Journal of Phase Equilibria* 14.4 (ago. de 1993), págs. 525-530. DOI: 10.1007/bf02671975.

J., OVIEDO y PALMER R. E.: *Amorphous structures of Cu, Ag, and Au nanoclusters from first principles calculations*. En: *The Journal of Chemical Physics* 117.21 (dic. de 2002), págs. 9548-9551. DOI: 10.1063/1.1524154.

J., RODRIGUEZ Esteban de: *esjrome/quantumEspresso*.

Jianyu, GONG, Chung-Seop Lee, Yoon-Young Chang y Yoon-Seok Chang: *A novel self-assembling nanoparticle of Ag-Bi with high reactive efficiency*. En: *Chem. Commun.* 50.62 (2014), págs. 8597-8600. DOI: 10.1039/c4cc03300k.

Jiao, Zhengbo *et al.*: *BiAg Alloy Nanospheres: A New Photocatalyst for H₂ Evolution from Water Splitting*. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.22 (nov. de 2014), págs. 19488-19493. DOI: 10.1021/am506030p.

Jinasena, HEWAGE: *Dynamics and thermodynamics of core/shell formation of icosahedral NiAg bimetallic nanostructures*. En: *Journal of Materials Science* 56.4 (oct. de 2020), págs. 3168-3182. DOI: 10.1007/s10853-020-05458-w.

J.M., MARTINEZ-DUART, MARTIN-PALMA R.J. y AGULLÓ-RUEDA F.: *Chapter 2 - Survey of Solid State Physics*. En: *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*. Ed. por MARTINEZ-DUART J.M., MARTIN-PALMA R.J. y AGULLÓ-RUEDA F. European Materials Research Society Series. Amsterdam, 2006, págs. 21-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008044553-3/50005-9>.

John P., PERDEW, BURKE Kieron y ERNZERHOF Matthias: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

June, GUNN LEE: *Computational Materials Science*. CRC Press, nov. de 2016. DOI: 10.1201/9781315368429.

K., MICHAELIAN, RENDÓN N. y GARZÓN I. L.: *Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters*. En: *Physical Review B* 60.3 (jul. de 1999), págs. 2000-2010. DOI: 10.1103/physrevb.60.2000.

Klaus, SATTLER: *HANDBOOK OF NANOPHYSICS, Volume III: Nanoparticles and Quantum Dots*. Nov. de 2010.

Kubler, J, K H Hock, J Sticht y A R Williams: *Density functional theory of non-collinear magnetism*. En: *Journal of Physics F: Metal Physics* 18.3 (1988), págs. 469-483. DOI: 10.1088/0305-4608/18/3/018.

L., TORRISI *et al.*: *Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy*. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 119 (ago. de 2018), págs. 62-70. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.03.034.

L. F., BATES: *Introduction to Solid State Physics* by C. Kittel. En: *Acta Crystallographica* 7.1 (ene. de 1954), págs. 144-144. DOI: 10.1107/s0365110x54000448.

Lárez Velásquez, CRISTÓBAL: *Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones*. Nov. de 2015.

M., BORN y OPPENHEIMER R.: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. En: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), págs. 457-484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.

M., PEREIRO y BALDOMIR D.: *Structure of small silver clusters and static response to an external electric field*. En: *Physical Review A* 75.3 (mar. de 2007). DOI: 10.1103/physreva.75.033202.

M., PEREIRO, BALDOMIR D. y ARIAS J. E.: *Unexpected magnetism of small silver clusters*. En: *Physical Review A* 75.6 (jun. de 2007). DOI: 10.1103/physreva.75.063204.

M., YANG, JACKSON K. A. y JELLINEK J.: *First-principles study of intermediate size silver clusters: Shape evolution and its impact on cluster properties*. En: *The Journal of Chemical Physics* 125.14 (oct. de 2006), pág. 144308. DOI: 10.1063/1.2351818.

M. C., PAYNE *et al.*: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. En: *Rev. Mod. Phys.* 64 (4 1992), págs. 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

Marc, JÄGER, SCHÄFER Rolf y JOHNSTON Roy L.: *First principles global optimization of metal clusters and nanoalloys*. En: *Advances in Physics: X* 3.1 (ene. de 2018), S100009. DOI: 10.1080/23746149.2018.1516514.

Moussab, HARB, RABILLOUD Franck y Simon DANIEL: *Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silvernickel nanoclusters*. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (16 2010), págs. 4246-4254. DOI: 10.1039/B912971E.

P., HOHENBERG y KOHN W.: *Inhomogeneous Electron Gas*. En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.

P., GIANNOZZI *et al.*: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009), pág. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

P. E., BIÖCHL: *Projector augmented-wave method*. En: *Phys. Rev. B* 50 (24 1994), págs. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

Paul Adrien, MAURICE DIRAC: *The quantum theory of the Electron. Part II*. En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 118.779 (mar. de 1928), págs. 351-361. DOI: 10.1098/rspa.1928.0056.

Ph., SCIAU: *Transmission Electron Microscopy*. En: *Advances in Imaging and Electron Physics*. 2016, págs. 43-67. DOI: 10.1016/bs.aiep.2016.09.002.

Puru, JENA y Sun QIANG: *Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials*. En: *Chemical Reviews* 118.11 (mayo de 2018), págs. 5755-5870. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00524.

R., PIZIAK y MITCHELL J.J.: *Hamiltonian formalism and the state of a physical system*. En: *Computers & Mathematics with Applications* 42.6 (2001), págs. 793-805. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0898-1221\(01\)00199-7](https://doi.org/10.1016/S0898-1221(01)00199-7).

R. O., JONES y GUNNARSSON O.: *The density functional formalism, its applications and prospects*. En: *Reviews of Modern Physics* 61.3 (jul. de 1989), págs. 689-746. DOI: 10.1103/revmodphys.61.689.

R. P., FEYNMAN: *Forces in Molecules*. En: *Phys. Rev.* 56 (4 1939), págs. 340-343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.

Riccardo, FERRANDO, JULIUS Jellinek y JOHNSTON Roy L.: *Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles*. En: *Chemical Reviews* 108.3 (2008), págs. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.

Roy L., JOHNSTON y ROBERTS Christopher: *Genetic Algorithms for the Geometry Optimization of Clusters and Nanoparticles*. En: *Soft Computing Approaches in Chemistry*. 2003, págs. 161-204. DOI: 10.1007/978-3-540-36213-5_7.

S., ASSA ARAVINDH: *First principles studies of Fe_mIr_n (2 ≤ m + n ≤ 4) nano clusters*. En: *Applied Nanoscience* 4.5 (mayo de 2013), págs. 593-600. DOI: 10.1007/s13204-013-0232-y.

S., HUZINAGA *et al.*: "Gaussian basis sets for molecular calculations : Oxford, New York, Tokyo, 1984, pp. viii + 426, price Dfl 265." En: 1986.

S. N., KHANNA, RAO B. K., JENA P. y MARTINS J. L.: *Jahn-Teller Distortion, Hund's Coupling and Metastability in Alkali Tetramers*. En: *Physics and Chemistry of Small Clusters*. 1987, págs. 435-438. DOI: 10.1007/978-1-4757-0357-3_61.

Simon, TRUDEL: *Unexpected magnetism in gold nanostructures: making gold even more attractive*. En: *Gold Bulletin* 44.1 (feb. de 2011), págs. 3-13. DOI: 10.1007/s13404-010-0002-5.

T.G., DIGGES y TAUBER R.N.: *Structure of Bi-Ag eutectic alloy*. En: *Journal of Crystal Growth* 8.1 (1971), págs. 132-134. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90034-0).

Thales R., MACHADO *et al.*: *From Complex Inorganic Oxides to Ag-Bi Nanoalloy: Synthesis by Femtosecond Laser Irradiation*. En: *ACS Omega* 3.8 (2018), págs. 9880-9887. DOI: 10.1021/acsomega.8b01264.

Víctor-Fabián, RUIZ-RUIZ *et al.*: *Can Silver Be Alloyed with Bismuth on Nanoscale? An Optical and Structural Approach*. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.1 (dic. de 2016), págs. 940-949. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11260.

Victor M., MENDEL *et al.*: *Hund's rule in superatoms with transition metal impurities*. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108.25 (2011), págs. 10062-10066. DOI: 10.1073/pnas.1100129108.

W., KOHN y SHAM L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

Weidong, LUO, PENNYCOOK Stephen J. y PANTELIDES Sokrates T.: *s-Electron Ferromagnetism in Gold and Silver Nanoclusters*. En: *Nano Letters* 7.10 (oct. de 2007), págs. 3134-3137. DOI: 10.1021/nl071688h.

Y., JO *et al.*: *Nano-sized effect on the magnetic properties of Ag*. 2006, págs. 469-469. DOI: 10.1109/INTMAG.2006.376193.

Yingkai, ZHANG y YANG Weitao: *Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"*. En: *Phys. Rev. Lett.* 80 (4 1998), págs. 890-890. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.890.