

# Convocatoria de habilitaciones 2/390/2005

Simulaciones ab initio de las propiedades  
físico-químicas de pequeños agregados de oro

Luis Miguel Molina Martín

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - **Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras**
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - **Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro**
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - **Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad**
  - Catálisis heterogénea

# Introducción

- Física de nanopartículas y agregados metálicos importante por los nuevos fenómenos que aparecen → Diferencias intrínsecas respecto a la fase sólida:
- Por ejemplo: Agregados de sodio mantienen patrones de crecimiento icosaédrico hasta grandes tamaños
- Aplicaciones:
  - Fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras
  - Tratamiento del cáncer por irradiación de nanopartículas de oro
  - Propiedades magnéticas de nanopartículas de metales de transición → Aplicaciones para memorias magnéticas de alta densidad
  - Catálisis heterogénea

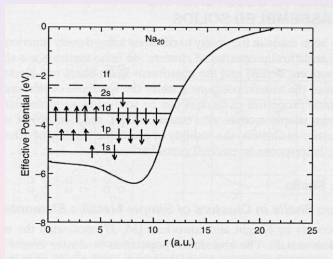


# Agregados metálicos: Números mágicos

## Resultados

- Las propiedades de electrones cuasi-libres de los electrones de numerosos metales provocan interesantes efectos cuánticos:
- En el modelo del “jellium esférico”, se forman capas de alta estabilidad análogas a las que aparecen en el núcleo atómico
- Esto explica la aparición de “números mágicos”: (2, 8, 18, 20, 34...)

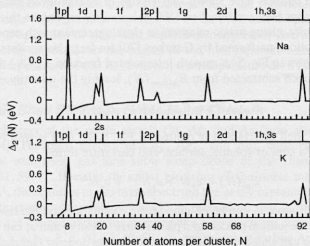
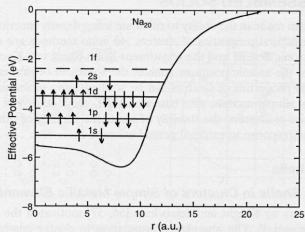
# Agregados metálicos: Números mágicos



## Resultados

- Las propiedades de electrones cuasi-libres de los electrones de numerosos metales provocan interesantes efectos cuánticos:
- En el modelo del “jellium esférico”, se forman capas de alta estabilidad análogas a las que aparecen en el núcleo atómico
- Esto explica la aparición de “números mágicos”: (2, 8, 18, 20, 34...)

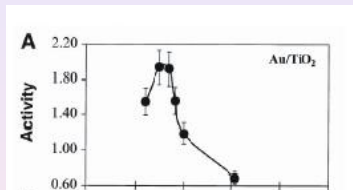
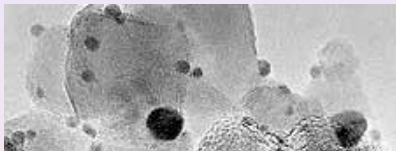
# Agregados metálicos: Números mágicos



## Resultados

- Las propiedades de electrones cuasi-libres de los electrones de numerosos metales provocan interesantes efectos cuánticos:
- En el modelo del “jellium esférico”, se forman capas de alta estabilidad análogas a las que aparecen en el núcleo atómico
- Esto explica la aparición de “números mágicos”: (2, 8, 18, 20, 34...)

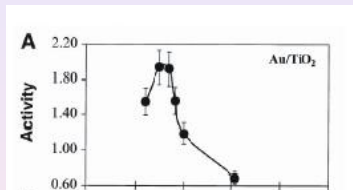
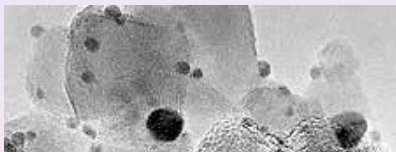
# Catálizadores de oro: Nanopartículas



- Alta actividad catalítica para partículas de alrededor de 2-3 nm
- Se ha encontrado que la actividad se correlaciona con las propiedades electrónicas de las nanopartículas (carácter semiconductor) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>M. Valden, X. Lai y D.W. Goodman, Science **281**, 1647 (1998)

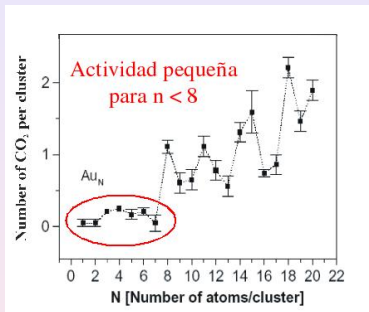
# Catálizadores de oro: Nanopartículas



- Alta actividad catalítica para partículas de alrededor de 2-3 nm
- Se ha encontrado que la actividad se correlaciona con las propiedades electrónicas de las nanopartículas (carácter semiconductor)<sup>a</sup>

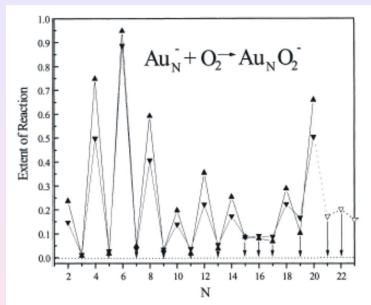
<sup>a</sup>M. Valden, X. Lai y D.W. Goodman, Science **281**, 1647 (1998)

# Catálizadores de oro: Agregados



## Agregados soportados

A. Sanchez et al.,  
J. Phys. Chem. B **103**, 9573 (1999)

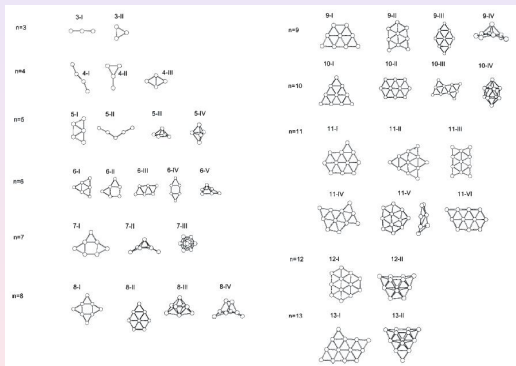


## Agregados libres (aniones)

B.E. Salisbury et al.,  
Chem. Phys. **262**, 131 (2000)

Experimentos demuestran actividad de pequeños  
agregados  $Au_n$ , con muy complejo comportamiento

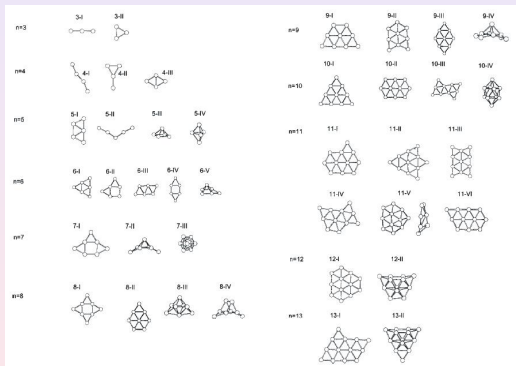
# Catálizadores de oro: Agregados



F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

- Debido a su masa, los efectos relativistas en el oro son muy importantes (se estabiliza electrones 6s, hibridándose con los 5d)
- Para agregados pequeños, esto induce enlaces direccionales que resultan en estructuras planas hasta  $n = 12 - 13$

# Catálizadores de oro: Agregados



F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

- Debido a su masa, los efectos relativistas en el oro son muy importantes (se estabiliza electrones 6s, hibridándose con los 5d)
- Para agregados pequeños, ésto induce enlaces direccionales que resultan en estructuras planas hasta  $n = 12 - 13$



# Esquema

- Objetivo: Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de agregados  $Au_n$  de pequeño tamaño, empleando técnicas *ab initio* → Se obtienen energías totales con precisión de 0.2-0.5 eV, así como estructuras de mínima energía, densidades de estados, orbitales, etc...
- Descripción del método de cálculo
- Propiedades del agregado tetraédrico  $Au_{20}$   
L. M. Molina y B. Hammer, Journal of Catalysis **233**, 399 (2005)
- Efectos relativistas y planaridad en agregados  $Au_n$  ( $n = 4 - 10$ )  
L. M. Molina y J. A. Alonso, Journal of Physical Chemistry C (enviado)

# Esquema

- Objetivo: Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de agregados  $Au_n$  de pequeño tamaño, empleando técnicas *ab initio* → Se obtienen energías totales con precisión de 0.2-0.5 eV, así como estructuras de mínima energía, densidades de estados, orbitales, etc...
- Descripción del método de cálculo
  - Propiedades del agregado tetraédrico  $Au_{20}$   
L. M. Molina y B. Hammer, Journal of Catalysis **233**, 399 (2005)
  - Efectos relativistas y planaridad en agregados  $Au_n$  ( $n = 4 - 10$ )  
L. M. Molina y J. A. Alonso, Journal of Physical Chemistry C (enviado)

# Esquema

- Objetivo: Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de agregados  $Au_n$  de pequeño tamaño, empleando técnicas *ab initio* → Se obtienen energías totales con precisión de 0.2-0.5 eV, así como estructuras de mínima energía, densidades de estados, orbitales, etc...
- Descripción del método de cálculo
- **Propiedades del agregado tetraédrico  $Au_{20}$**   
L. M. Molina y B. Hammer, *Journal of Catalysis* **233**, 399 (2005)
- Efectos relativistas y planaridad en agregados  $Au_n$  ( $n = 4 - 10$ )  
L. M. Molina y J. A. Alonso, *Journal of Physical Chemistry C* (enviado)

# Esquema

- Objetivo: Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de agregados  $Au_n$  de pequeño tamaño, empleando técnicas *ab initio* → Se obtienen energías totales con precisión de 0.2-0.5 eV, así como estructuras de mínima energía, densidades de estados, orbitales, etc...
- Descripción del método de cálculo
- Propiedades del agregado tetraédrico  $Au_{20}$   
L. M. Molina y B. Hammer, Journal of Catalysis **233**, 399 (2005)
- Efectos relativistas y planaridad en agregados  $Au_n$  ( $n = 4 - 10$ )  
L. M. Molina y J. A. Alonso, Journal of Physical Chemistry C (enviado)

# Teoría del Funcional de la Densidad

- Cálculo exacto CI (múltiples determinantes de Slater) demasiado complejo para más de unos pocos electrones
- Teorema de Hohenberg-Kohn (1964): <sup>1</sup>  
Existe un funcional  $G[n(\mathbf{r})]$  **universal** tal que la energía:

$$E[n] = \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

de N electrones en un campo externo  $V(\mathbf{r})$  y demás propiedades derivadas pueden expresarse en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$

- Forma exacta de G desconocida  $\rightarrow$  Aproximaciones razonables
- Versión práctica del formalismo (Kohn y Sham, 1965): <sup>2</sup>
- $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ , con  $T_s[n] \equiv$  ener. cinet. de gas de  $e^-$  no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  y  $E_{xc}[n] \equiv$  Energía de intercambio y correlación (con interacción)

---

<sup>1</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

<sup>2</sup>W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)

# Teoría del Funcional de la Densidad

- Cálculo exacto CI (múltiples determinantes de Slater) demasiado complejo para más de unos pocos electrones
- Teorema de Hohenberg-Kohn (1964): <sup>1</sup>  
Existe un funcional  $G[n(\mathbf{r})]$  **universal** tal que la energía:

$$E[n] = \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

de N electrones en un campo externo  $V(\mathbf{r})$  y demás propiedades derivadas pueden expresarse en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$

- Forma exacta de G desconocida  $\rightarrow$  Aproximaciones razonables
- Versión práctica del formalismo (Kohn y Sham, 1965): <sup>2</sup>
- $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ , con  $T_s[n] \equiv$  ener. cinet. de gas de  $e^-$  no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  y  $E_{xc}[n] \equiv$  Energía de intercambio y correlación (con interacción)

---

<sup>1</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

<sup>2</sup>W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)

# Teoría del Funcional de la Densidad

- Cálculo exacto CI (múltiples determinantes de Slater) demasiado complejo para más de unos pocos electrones
- Teorema de Hohenberg-Kohn (1964): <sup>1</sup>  
Existe un funcional  $G[n(\mathbf{r})]$  **universal** tal que la energía:

$$E[n] = \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

de N electrones en un campo externo  $V(\mathbf{r})$  y demás propiedades derivadas pueden expresarse en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$

- **Forma exacta de G desconocida** → **Aproximaciones razonables**
- Versión práctica del formalismo (Kohn y Sham, 1965): <sup>2</sup>
- $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ , con  $T_s[n] \equiv$  ener. cinet. de gas de  $e^-$  no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  y  $E_{xc}[n] \equiv$  Energía de intercambio y correlación (con interacción)

---

<sup>1</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

<sup>2</sup>W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)

# Teoría del Funcional de la Densidad

- Cálculo exacto CI (múltiples determinantes de Slater) demasiado complejo para más de unos pocos electrones
- Teorema de Hohenberg-Kohn (1964): <sup>1</sup>  
Existe un funcional  $G[n(\mathbf{r})]$  **universal** tal que la energía:

$$E[n] = \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

de N electrones en un campo externo  $V(\mathbf{r})$  y demás propiedades derivadas pueden expresarse en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$

- Forma exacta de G desconocida  $\rightarrow$  Aproximaciones razonables
- Versión práctica del formalismo (Kohn y Sham, 1965): <sup>2</sup>
- $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ , con  $T_s[n] \equiv$  ener. cinet. de gas de  $e^-$  no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  y  $E_{xc}[n] \equiv$  Energía de intercambio y correlación (con interacción)

---

<sup>1</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

<sup>2</sup>W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)



# Teoría del Funcional de la Densidad

- Cálculo exacto CI (múltiples determinantes de Slater) demasiado complejo para más de unos pocos electrones
- Teorema de Hohenberg-Kohn (1964): <sup>1</sup>  
Existe un funcional  $G[n(\mathbf{r})]$  **universal** tal que la energía:

$$E[n] = \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

de N electrones en un campo externo  $V(\mathbf{r})$  y demás propiedades derivadas pueden expresarse en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$

- Forma exacta de G desconocida  $\rightarrow$  Aproximaciones razonables
- Versión práctica del formalismo (Kohn y Sham, 1965): <sup>2</sup>
- $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ , con  $T_s[n] \equiv$  ener. cinet. de gas de  $e^-$  no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  y  $E_{xc}[n] \equiv$  Energía de intercambio y correlación (con interacción)

<sup>1</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

<sup>2</sup>W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)

# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

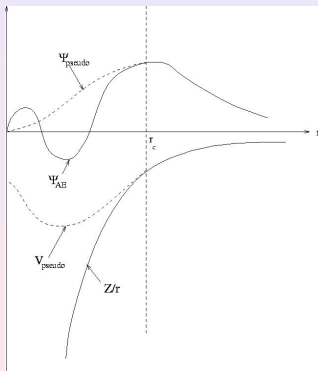
# Ecuaciones de Kohn-Sham

- Asumiendo  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , se varía la energía del sistema:
- $\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} = 0$ , con  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ,  
siendo  $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  y  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$

los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, respectivamente

- Se llega a las ecs. K-S:  $\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$   
en principio exactas; las aprox. empiezan al buscar la forma de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 
  - LDA:  $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} d^3r$
  - GGA:  $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f\{n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})\} d^3r$ , con  $s$  función de  $|\nabla n|/n^{4/3}$
- LDA sobreestima energía de enlace para densidades demasiado inhomogéneas  $\rightarrow$  Se elige GGA (PW91) en su versión con polarización de espín

# Implementación práctica: Pseudopotenciales

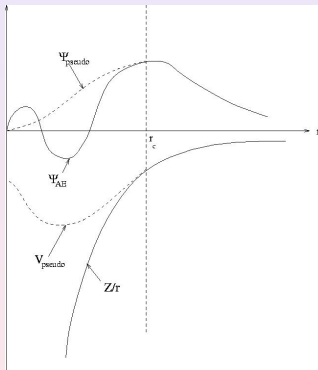


- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- Idea: Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:
  - Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos
  - Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio
  - Mismos autovalores de la energía

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$



# Implementación práctica: Pseudopotenciales



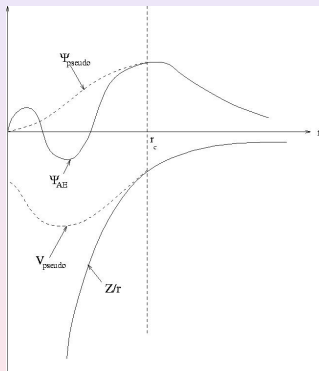
- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- **Idea:** Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:

- Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos
- Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio
- Mismos autovalores de la energía

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$



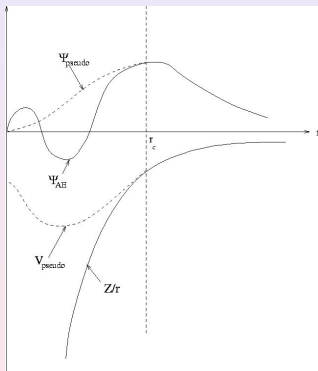
# Implementación práctica: Pseudopotenciales



- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- **Idea:** Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:
  - **Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos**
  - Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio
  - Mismos autovalores de la energía

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$

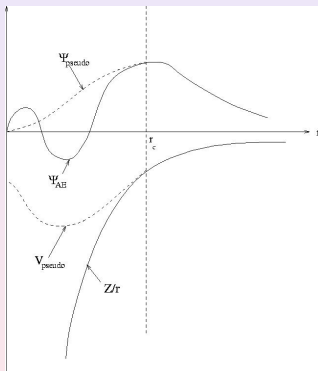
# Implementación práctica: Pseudopotenciales



- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- **Idea:** Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:
  - Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos
  - **Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio**
  - Mismos autovalores de la energía

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$

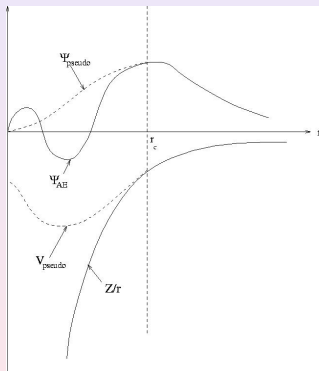
# Implementación práctica: Pseudopotenciales



- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- **Idea:** Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:
  - Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos
  - Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio
  - **Mismos autovalores de la energía**

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$

# Implementación práctica: Pseudopotenciales



- El alto número de  $e^-$  hace el problema difícilmente tratable
- **Idea:** Reemplazar el potencial  $-Z/r$  más electrones internos por un pseudopotencial “suave”
- Se genera teniendo en cuenta varias restricciones:
  - Ortogonalidad de las func. de onda de los  $e^-$  de valencia e internos
  - Coincidencia de  $\psi_{pp}$  y  $\psi_{ae}$  a partir de un cierto radio
  - Mismos autovalores de la energía

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}_{pp} | \mathbf{r}' \rangle = v_{loc}(r) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} [v_{pp,l}(r) - v_{loc}(r)] \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega')$$

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$

# Implementación práctica: Base de ondas planas

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- El número de ondas planas se determina a partir de:  
 $N_{pw} = VE_c^{3/2} / 6\pi^2$  (siendo V el volumen de la supercelda)
- Dado que el conjunto base es completo, se mejora sistemáticamente la precisión incrementando el parámetro  $E_c$  (energía de corte)
- Para cálculos estándar (50-100 átomos),  $N_{pw}$  es del orden de  $10^4$ – $10^5$
- Las ecuaciones Kohn-Sham quedan en la forma:  
$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_{i\mathbf{k}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$
- Las diversas contribuciones a la energía y potencial se calculan bien en espacio real, bien en recíproco, pasando de una a otra a través de Transformadas Rápidas de Fourier (FFT's)



## Implementación práctica: Base de ondas planas

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- El número de ondas planas se determina a partir de:  
 $N_{pw} = VE_c^{3/2}/6\pi^2$  (siendo V el volumen de la supercelda)
- Dado que el conjunto base es completo, se mejora sistemáticamente la precisión incrementando el parámetro  $E_c$  (energía de corte)
- Para cálculos estándar (50-100 átomos),  $N_{pw}$  es del orden de  $10^4$ – $10^5$
- Las ecuaciones Kohn-Sham quedan en la forma:  

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{ik} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$
- Las diversas contribuciones a la energía y potencial se calculan bien en espacio real, bien en recíproco, pasando de una a otra a través de Transformadas Rápidas de Fourier (FFT's)

## Implementación práctica: Base de ondas planas

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- El número de ondas planas se determina a partir de:  
 $N_{pw} = VE_c^{3/2}/6\pi^2$  (siendo V el volumen de la supercelda)
- Dado que el conjunto base es completo, se mejora sistemáticamente la precisión incrementando el parámetro  $E_c$  (energía de corte)
- Para cálculos estándar (50-100 átomos),  $N_{pw}$  es del orden de  $10^4$ – $10^5$
- Las ecuaciones Kohn-Sham quedan en la forma:  

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{ik} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$
- Las diversas contribuciones a la energía y potencial se calculan bien en espacio real, bien en recíproco, pasando de una a otra a través de Transformadas Rápidas de Fourier (FFT's)

# Implementación práctica: Base de ondas planas

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- El número de ondas planas se determina a partir de:  
 $N_{pw} = VE_c^{3/2} / 6\pi^2$  (siendo V el volumen de la supercelda)
- Dado que el conjunto base es completo, se mejora sistemáticamente la precisión incrementando el parámetro  $E_c$  (energía de corte)
- Para cálculos estándar (50-100 átomos),  $N_{pw}$  es del orden de  $10^4$ – $10^5$
- Las ecuaciones Kohn-Sham quedan en la forma:  
$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{i\mathbf{k}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$
- Las diversas contribuciones a la energía y potencial se calculan bien en espacio real, bien en recíproco, pasando de una a otra a través de Transformadas Rápidas de Fourier (FFT's)

# Implementación práctica: Base de ondas planas

- Geometría de superceldas permite expandir los orbitales Kohn-Sham en una base de ondas planas:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- El número de ondas planas se determina a partir de:  
 $N_{pw} = VE_c^{3/2} / 6\pi^2$  (siendo V el volumen de la supercelda)
- Dado que el conjunto base es completo, se mejora sistemáticamente la precisión incrementando el parámetro  $E_c$  (energía de corte)
- Para cálculos estándar (50-100 átomos),  $N_{pw}$  es del orden de  $10^4$ – $10^5$
- Las ecuaciones Kohn-Sham quedan en la forma:  
$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{i\mathbf{k}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$
- Las diversas contribuciones a la energía y potencial se calculan bien en espacio real, bien en recíproco, pasando de una a otra a través de Transformadas Rápidas de Fourier (FFT's)

# Implementación práctica: Cálculo de la energía

La energía total se calcula como suma de varias contribuciones:

$$E = E_k + E_{xc} + E_H + E_{e-i} + E_{i-i}$$

● Cinética:  $E_k = \frac{1}{2} \Omega \sum_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} f_{i,\mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2$

● Hartree:  $E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) = \Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2}$

● Electrón-ión:  $E_i = \Omega \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \sum_s \sum_l V_s^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l^s)$  (parte local)  
 $+ \sum_{i,\mathbf{k}} \sum_{s,l} \sum_{lm} f_{i,\mathbf{k}} \frac{|\sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \xi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]|^2}{\langle R_l | \delta V_l | R_l \rangle}$  (parte no local)

● Ión-ión:  $E_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{s,t} \sum_{I,J} Z_I^s Z_J^t \left\{ \sum_{\mathbf{I}} \frac{\text{erfc}(\eta |\mathbf{I} + \mathbf{R}_I^s - \mathbf{R}_J^t|)}{|\mathbf{I} + \mathbf{R}_I^s - \mathbf{R}_J^t|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{st} \delta_{IJ} \right.$   
 $\left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \cos[(\mathbf{R}_I^s - \mathbf{R}_J^t) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}$  (método de Ewald)

# Implementación práctica: Cálculo de la energía

La energía total se calcula como suma de varias contribuciones:

$$E = E_k + E_{xc} + E_H + E_{e-i} + E_{i-i}$$

- Cinética:  $E_k = \frac{1}{2} \Omega \sum_{i, \mathbf{k}, \mathbf{G}} f_{i, \mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}}|^2$

- Hartree:  $E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) = \Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2}$

- Electrón-ión:  $E_i = \Omega \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \sum_s \sum_l V_s^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l^s)$  (parte local)  
 $+ \sum_{i, \mathbf{k}} \sum_s \sum_{l, m} f_{i, \mathbf{k}} \frac{|\sum_{\mathbf{G}} C_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}} \xi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]|^2}{\langle R_l | \delta V_l | R_l \rangle}$  (parte no local)

- Ión-ión:  $E_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{s, t} \sum_{l, j} Z_l^s Z_j^t \left\{ \sum_{\mathbf{I}} \frac{\text{erfc}(\eta |\mathbf{I} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|)}{|\mathbf{I} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{st} \delta_{lj} \right.$   
 $\left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \cos[(\mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}$  (método de Ewald)

# Implementación práctica: Cálculo de la energía

La energía total se calcula como suma de varias contribuciones:

$$E = E_k + E_{xc} + E_H + E_{e-i} + E_{i-i}$$

- Cinética:  $E_k = \frac{1}{2} \Omega \sum_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} f_{i,\mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2$

- Hartree:  $E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) = \Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2}$

- Electrón-ión:  $E_i = \Omega \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \sum_s \sum_l V_s^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l^s)$  (parte local)  
 $+ \sum_{i,\mathbf{k}} \sum_{s,l} \sum_{lm} f_{i,\mathbf{k}} \frac{|\sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \xi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]|^2}{\langle R_l | \delta V_l | R_l \rangle}$  (parte no local)

- Ión-ión:  $E_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{s,t} \sum_{l,j} Z_l^s Z_j^t \left\{ \sum_{\mathbf{I}} \frac{\text{erfc}(\eta |\mathbf{I} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|)}{|\mathbf{I} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{st} \delta_{lj} \right.$   
 $\left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \cos[(\mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}$  (método de Ewald)

# Implementación práctica: Cálculo de la energía

La energía total se calcula como suma de varias contribuciones:

$$E = E_k + E_{xc} + E_H + E_{e-i} + E_{i-i}$$

- Cinética:  $E_k = \frac{1}{2} \Omega \sum_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} f_{i,\mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2$
- Hartree:  $E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) = \Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2}$
- Electrón-ión:  $E_i = \Omega \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \sum_s \sum_l V_s^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l^s)$  (parte local)  
 $+ \sum_{i,\mathbf{k}} \sum_{s,l} \sum_{lm} f_{i,\mathbf{k}} \frac{|\sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \xi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]|^2}{\langle R_l | \delta V_l | R_l \rangle}$  (parte no local)
- Ión-ión:  $E_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{s,t} \sum_{l,j} Z_l^s Z_j^t \left\{ \sum_{\mathbf{l}} \frac{\text{erfc}(\eta |\mathbf{l} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|)}{|\mathbf{l} + \mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{st} \delta_{lj} \right.$   
 $\left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \cos[(\mathbf{R}_l^s - \mathbf{R}_j^t) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}$  (método de Ewald)



# Implementación práctica: Convergencia

## ● Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

## ● Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

- Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

- Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

- Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

- Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

- Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- **Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad**

- Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

## ● Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

## ● Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

- Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

- Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Convergencia

- Funciones de onda:

- Se calcula la variación de la energía respecto a coeficientes  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$
- Se optimizan mediante técnicas de minimización iterativa (Algoritmo Modificado de Broyden, Car Parrinello, etc...)
- Evolución sujeta a restricciones de ortonormalidad

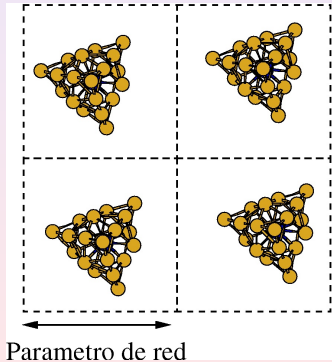
- Geometría:

- Se utilizan técnicas análogas (Gradientes Conjugados, BFGS) para calcular la geometría de mínima energía
- Fuerzas calculadas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman:

$$F_I = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle$$

# Implementación práctica: Superceldas

Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



- Agregados aislados:

- El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas

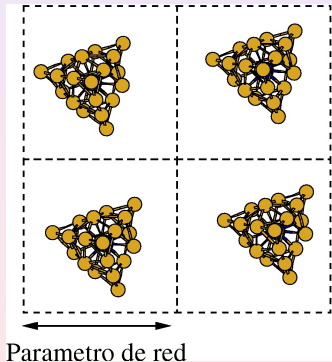
- Agregados soportados:

- Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
- Elección de grosor de la "rebanada" superficial
- Suficiente espacio vertical



# Implementación práctica: Superceldas

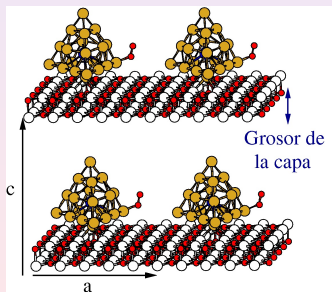
Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



- Agregados aislados:
  - El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas
- Agregados soportados:
  - Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
  - Elección de grosor de la “rebanada” superficial
  - Suficiente espacio vertical

# Implementación práctica: Superceldas

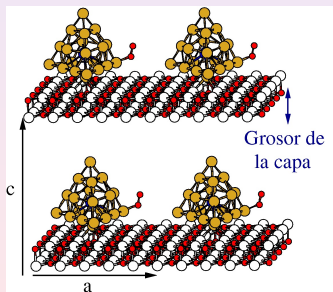
Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



- Agregados aislados:
- El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas
- Agregados soportados:
- Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
- Elección de grosor de la “rebanada” superficial
- Suficiente espacio vertical

# Implementación práctica: Superceldas

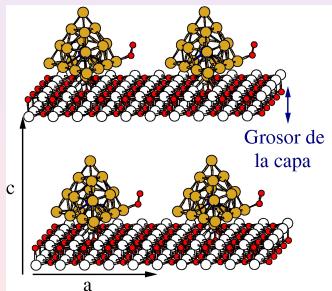
Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



- Agregados aislados:
- El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas
- Agregados soportados:
- Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
- Elección de grosor de la “rebanada” superficial
- Suficiente espacio vertical

# Implementación práctica: Superceldas

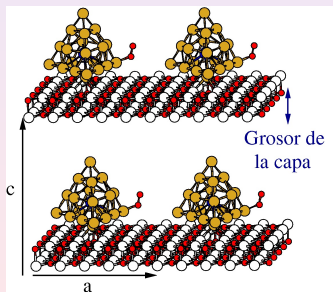
Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



- Agregados aislados:
- El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas
- Agregados soportados:
- Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
- Elección de grosor de la “rebanada” superficial
- Suficiente espacio vertical

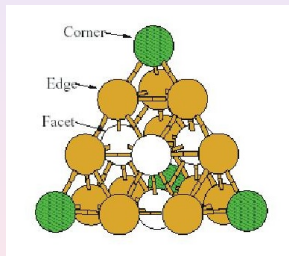
# Implementación práctica: Superceldas

Se puede tratar un amplio número de sistemas con el mismo método:



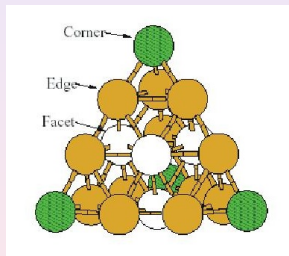
- Agregados aislados:
- El parámetro de red debe ser suficientemente grande para minimizar interacciones mutuas
- Agregados soportados:
- Celda superficial suficientemente grande para minimizar interacciones
- Elección de grosor de la “rebanada” superficial
- Suficiente espacio vertical

# Introducción



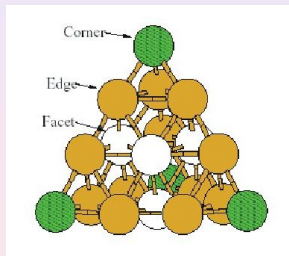
- Agregado doblemente “mágico”:

# Introducción



- Agregado doblemente “mágico”:
- 1.- 20  $e^-$  cierra en el modelo del jellium
- 2.- Simetría  $T_d$  también favorece el cierre de capas
- Salto de energía de 1.77 eV entre HOMO y LUMO <sup>a</sup>

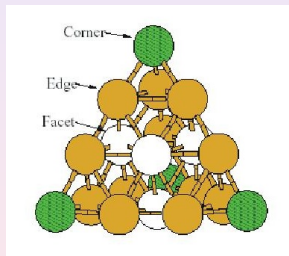
# Introducción



- Agregado doblemente “mágico”:
- 1.-  $20 e^-$  cierra en el modelo del jellium
- 2.- Simetría  $T_d$  también favorece el cierre de capas
- Salto de energía de 1.77 eV entre HOMO y LUMO <sup>a</sup>



# Introducción



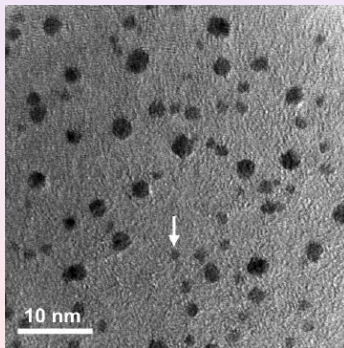
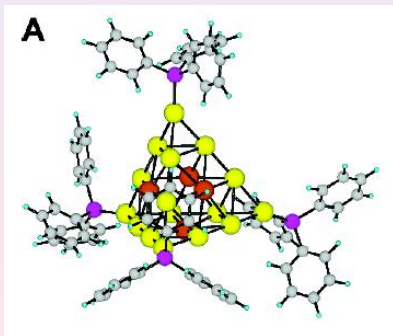
- Agregado doblemente “mágico”:
- 1.- 20  $e^-$  cierra en el modelo del jellium
- 2.- Simetría  $T_d$  también favorece el cierre de capas
- Salto de energía de 1.77 eV entre HOMO y LUMO <sup>a</sup>

<sup>a</sup>J. Li et al, Science **299**, 864 (2003)

# Introducción

Recientemente sintetizado en grandes cantidades (protegido por ligandos)

H. F. Zhang et al., J. Phys. Chem. B **108**, 12259 (2004)



# Introducción

## Varias cuestiones de índole práctico por resolver:

- ¿Se mantiene la estructura tetraédrica estable para el agregado soportado?
- ¿Cómo cambian sus propiedades electrónicas en ése caso?
- ¿Cómo influyen éstas en su actividad catalítica (para oxidación de CO, por ejemplo)?
- ¿Cómo mejorar la actividad? → Introducción de dopantes

# Introducción

## Varias cuestiones de índole práctico por resolver:

- ¿Se mantiene la estructura tetraédrica estable para el agregado soportado?
- ¿Cómo cambian sus propiedades electrónicas en ése caso?
- ¿Cómo influyen éstas en su actividad catalítica (para oxidación de CO, por ejemplo)?
- ¿Cómo mejorar la actividad? → Introducción de dopantes

# Introducción

## Varias cuestiones de índole práctico por resolver:

- ¿Se mantiene la estructura tetraédrica estable para el agregado soportado?
- ¿Cómo cambian sus propiedades electrónicas en ése caso?
- ¿Cómo influyen éstas en su actividad catalítica (para oxidación de CO, por ejemplo)?
- ¿Cómo mejorar la actividad? → Introducción de dopantes

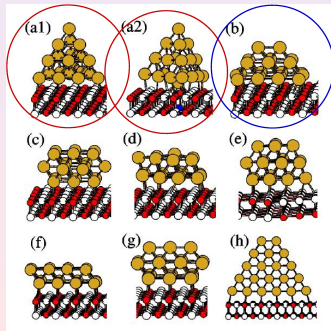
# Introducción

## Varias cuestiones de índole práctico por resolver:

- ¿Se mantiene la estructura tetraédrica estable para el agregado soportado?
- ¿Cómo cambian sus propiedades electrónicas en ése caso?
- ¿Cómo influyen éstas en su actividad catalítica (para oxidación de CO, por ejemplo)?
- ¿Cómo mejorar la actividad? → Introducción de dopantes

# Estabilidad de la estructura

Se compara la estabilidad de diversas estructuras razonables:



La mayor adhesión del isómero (b) no compensa la pérdida de estabilidad por distorsión del tetraedro

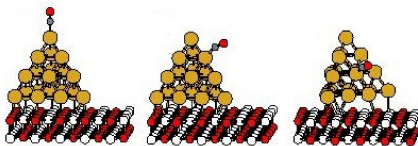
	Isomer							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Perfect MgO support								
$\Delta E_{\text{uns}}$	0.0	2.70	2.90	1.76	1.66	3.33	2.89	2.08
$\Delta E_{\text{sup}}$	0.0	1.16	2.40	2.01	2.10	2.37	1.65	1.47
$E_{\text{adh}}$	1.97	3.51	2.48	1.71	1.53	2.93	3.21	2.57
F <sup>+</sup> -center								
$\Delta E_{\text{sup}}$	0.0	0.20	1.79	1.71	1.48	1.46	0.87	1.06
$E_{\text{adh}}$	3.44	5.94	4.54	3.48	3.62	5.31	5.46	4.46

# Absorción de $\text{CO}$ y $\text{O}_2$

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$\text{CO}$ -apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
$\text{CO}$ -edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
$\text{CO}$ -facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
$\text{O}_2$ -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
$\text{O}_2$ -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
$\text{O}_2$ -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup>  $\text{O}_2$ -edge-edge and  $\text{O}_2$ -facet-edge represent configurations where  $\text{O}_2$  bridges two Au atoms.

(a)- $\text{Au}_{20}$  (b)- $\text{Au}_{20}^-$  (c)- $\text{Au}_{20}/\text{MgO}$   
(d)- $\text{Au}_{20}/\text{MgO-F}^+$  (e)- $\text{Au}_{20}/\text{MgO-F}$  (f)- $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$



$\text{CO}$ -apex

$\text{CO}$ -edge

$\text{CO}$ -facet

## Resultados

- **Apreciable enlace de  $\text{CO}$ , que prefiere vértices**
- $\text{Au}_{20}$  inerte para absorción de  $\text{O}_2$
- $\text{Au}_{20}^-$  muy activo
- Carga extra proporcionada por el centro  $\text{F}$  de  $\text{MgO}$  no activa  $\text{O}_2$

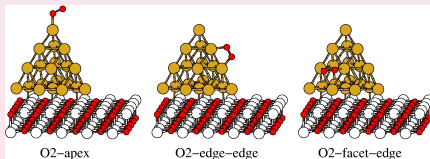


# Absorción de CO y O<sub>2</sub>

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
O <sub>2</sub> -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
O <sub>2</sub> -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
O <sub>2</sub> -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-edge-edge and O<sub>2</sub>-facet-edge represent configurations where O<sub>2</sub> bridges two Au atoms.

(a)–Au<sub>20</sub>      (b)–Au<sub>20</sub><sup>−</sup>      (c)–Au<sub>20</sub>/MgO  
(d)–Au<sub>20</sub>/MgO-F<sup>+</sup>   (e)–Au<sub>20</sub>/MgO-F   (f)–Na<sub>1</sub>Au<sub>20</sub>



## Resultados

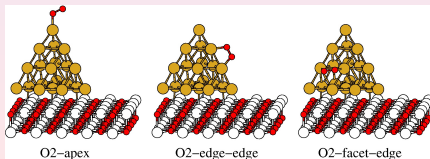
- Apreciable enlace de CO, que prefiere vértices
- Au<sub>20</sub> inerte para absorción de O<sub>2</sub>
- Au<sub>20</sub><sup>−</sup> muy activo
- Carga extra proporcionada por el centro F de MgO no activa O<sub>2</sub>

# Absorción de CO y O<sub>2</sub>

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
O <sub>2</sub> -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
O <sub>2</sub> -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
O <sub>2</sub> -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-edge-edge and O<sub>2</sub>-facet-edge represent configurations where O<sub>2</sub> bridges two Au atoms.

(a)-Au<sub>20</sub> (b)-Au<sub>20</sub><sup>-</sup> (c)-Au<sub>20</sub>/MgO  
(d)-Au<sub>20</sub>/MgO-F<sup>+</sup> (e)-Au<sub>20</sub>/MgO-F (f)-Na<sub>1</sub>Au<sub>20</sub>



## Resultados

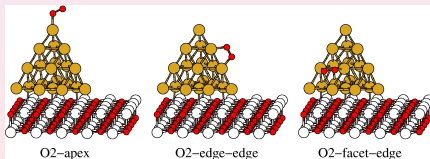
- Apreciable enlace de CO, que prefiere vértices
- Au<sub>20</sub> inerte para absorción de O<sub>2</sub>
- Au<sub>20</sub><sup>-</sup> muy activo
- Carga extra proporcionada por el centro F de MgO no activa O<sub>2</sub>

# Absorción de CO y O<sub>2</sub>

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
O <sub>2</sub> -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
O <sub>2</sub> -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
O <sub>2</sub> -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-edge-edge and O<sub>2</sub>-facet-edge represent configurations where O<sub>2</sub> bridges two Au atoms.

(a)–Au<sub>20</sub> (b)–Au<sub>20</sub><sup>–</sup> (c)–Au<sub>20</sub>/MgO  
(d)–Au<sub>20</sub>/MgO–F<sup>+</sup> (e)–Au<sub>20</sub>/MgO–F (f)–Na<sub>1</sub>Au<sub>20</sub>

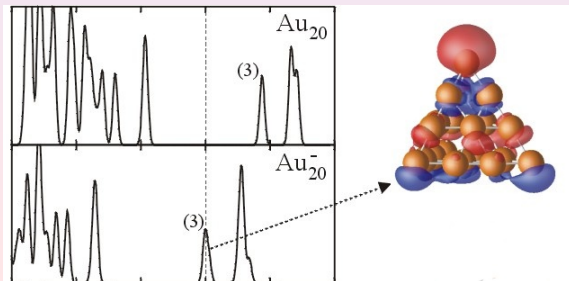


## Resultados

- Apreciable enlace de CO, que prefiere vértices
- Au<sub>20</sub> inerte para absorción de O<sub>2</sub>
- Au<sub>20</sub><sup>–</sup> muy activo
- Carga extra proporcionada por el centro F de MgO no activa O<sub>2</sub>

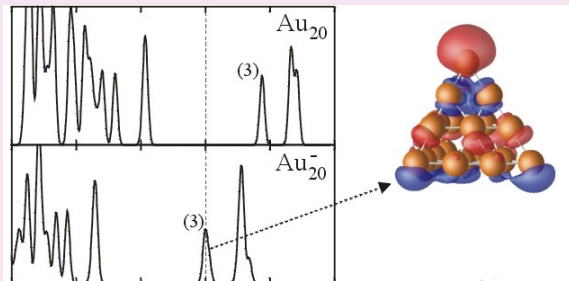
# Análisis de la estructura electrónica

- $\text{Au}_{20}$  posee un amplio HOMO-LUMO “gap”
- La carga extra para  $\text{Au}_{20}^-$  se concentra en el LUMO, inestable y concentrado en los vértices  $\rightarrow$  Fácil transferencia a  $\text{O}_2$
- En el caso  $\text{MgO-F}^+$ , el LUMO se estabiliza y se concentra en el defecto, por lo que no resulta factible la transferencia de carga al  $\text{O}_2$



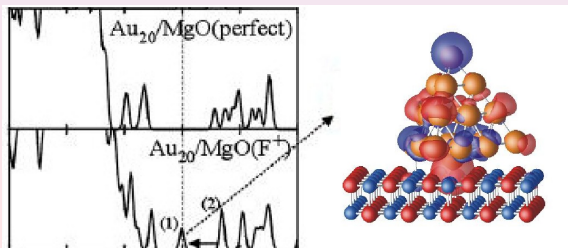
# Análisis de la estructura electrónica

- $\text{Au}_{20}$  posee un amplio HOMO-LUMO “gap”
- La carga extra para  $\text{Au}_{20}^-$  se concentra en el LUMO, inestable y concentrado en los vértices  $\rightarrow$  Fácil transferencia a  $\text{O}_2$
- En el caso  $\text{MgO-F}^+$ , el LUMO se estabiliza y se concentra en el defecto, por lo que no resulta factible la transferencia de carga al  $\text{O}_2$

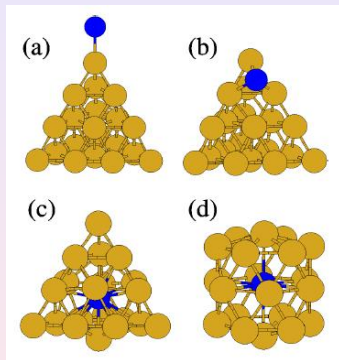


# Análisis de la estructura electrónica

- $\text{Au}_{20}$  posee un amplio HOMO-LUMO “gap”
- La carga extra para  $\text{Au}_{20}^-$  se concentra en el LUMO, inestable y concentrado en los vértices  $\rightarrow$  Fácil transferencia a  $\text{O}_2$
- En el caso  $\text{MgO-F}^+$ , el LUMO se estabiliza y se concentra en el defecto, por lo que no resulta factible la transferencia de carga al  $\text{O}_2$



# Agregado dopado: $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$

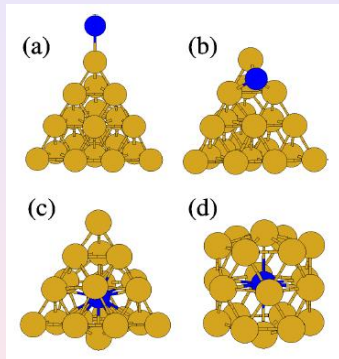


## Resultados

- **Modo alternativo de cargar  $\text{Au}_{20}$ : doparlo con alcalino**
- Se estudian diversas alternativas para H, Li, Na y K
- Se prefieren isómeros endoédricos para Na
- Dos isómeros competitivos, dependiendo del estado de carga

Dopant	(a)	(b)	(c)	(d)
H	0.0	0.42	0.85	–
Li	0.08	0.0	0.41	–
Na	0.90	0.49	0.0	0.52
Na (cation)	–	0.63	0.59	0.0
K	–	0.0	1.39	0.98

# Agregado dopado: $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$



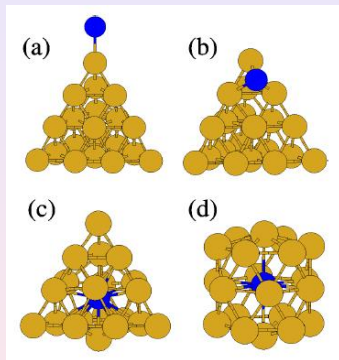
## Resultados

- Modo alternativo de cargar  $\text{Au}_{20}$ : doparlo con alcalino
- Se estudian diversas alternativas para H, Li, Na y K
- Se prefieren isómeros endoédricos para Na
- Dos isómeros competitivos, dependiendo del estado de carga

Dopant	(a)	(b)	(c)	(d)
H	0.0	0.42	0.85	–
Li	0.08	0.0	0.41	–
Na	0.90	0.49	0.0	0.52
Na (cation)	–	0.63	0.59	0.0
K	–	0.0	1.39	0.98



# Agregado dopado: $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$

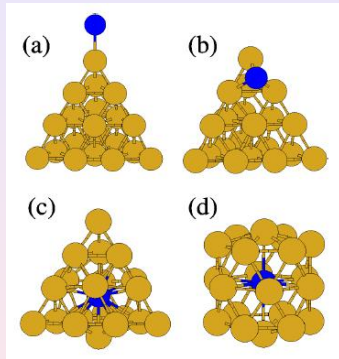


## Resultados

- Modo alternativo de cargar  $\text{Au}_{20}$ : doparlo con alcalino
- Se estudian diversas alternativas para H, Li, Na y K
- Se prefieren isómeros endoédricos para Na
- Dos isómeros competitivos, dependiendo del estado de carga

Dopant	(a)	(b)	(c)	(d)
H	0.0	0.42	0.85	–
Li	0.08	0.0	0.41	–
Na	0.90	0.49	0.0	0.52
Na (cation)	–	0.63	0.59	0.0
K	–	0.0	1.39	0.98

# Agregado dopado: $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$



## Resultados

- Modo alternativo de cargar  $\text{Au}_{20}$ : doparlo con alcalino
- Se estudian diversas alternativas para H, Li, Na y K
- Se prefieren isómeros endoédricos para Na
- **Dos isómeros competitivos, dependiendo del estado de carga**

Dopant	(a)	(b)	(c)	(d)
H	0.0	0.42	0.85	–
Li	0.08	0.0	0.41	–
Na	0.90	0.49	0.0	0.52
Na (cation)	–	0.63	0.59	0.0
K	–	0.0	1.39	0.98

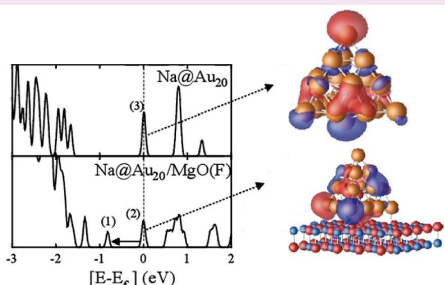
# Absorción de $\text{O}_2$ en $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
$\text{O}_2$ -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
$\text{O}_2$ -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
$\text{O}_2$ -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup>  $\text{O}_2$ -edge-edge and  $\text{O}_2$ -facet-edge represent configurations where  $\text{O}_2$  bridges two Au atoms.

## Resultados

- $\text{O}_2$  se adsorbe en  $\text{Na@Au}_{20}$
- Análoga estructura electrónica de  $\text{Na@Au}_{20}$  y  $\text{Au}_{20}^-$
- Se activan sitios “cara”
- La actividad se mantiene para  $\text{Na@Au}_{20}$  en  $\text{MgO-F}^+$



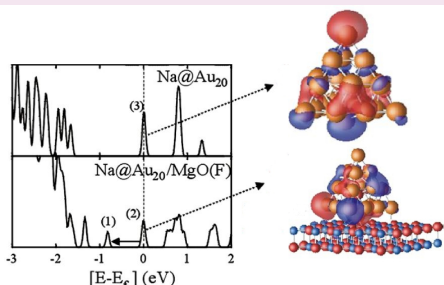
# Absorción de O<sub>2</sub> en Na<sub>1</sub>Au<sub>20</sub>

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
O <sub>2</sub> -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
O <sub>2</sub> -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
O <sub>2</sub> -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-edge-edge and O<sub>2</sub>-facet-edge represent configurations where O<sub>2</sub> bridges two Au atoms.

## Resultados

- O<sub>2</sub> se adsorbe en Na@Au<sub>20</sub>
- Análoga estructura electrónica de Na@Au<sub>20</sub> y Au<sub>20</sub><sup>-</sup>
- Se activan sitios “cara”
- La actividad se mantiene para Na@Au<sub>20</sub> en MgO-F<sup>+</sup>



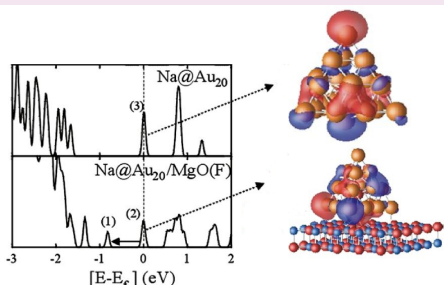
# Absorción de O<sub>2</sub> en Na<sub>1</sub>Au<sub>20</sub>

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
O <sub>2</sub> -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
O <sub>2</sub> -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
O <sub>2</sub> -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-edge-edge and O<sub>2</sub>-facet-edge represent configurations where O<sub>2</sub> bridges two Au atoms.

## Resultados

- O<sub>2</sub> se adsorbe en Na@Au<sub>20</sub>
- Análoga estructura electrónica de Na@Au<sub>20</sub> y Au<sub>20</sub><sup>-</sup>
- Se activan sitios “cara”
- La actividad se mantiene para Na@Au<sub>20</sub> en MgO-F<sup>+</sup>



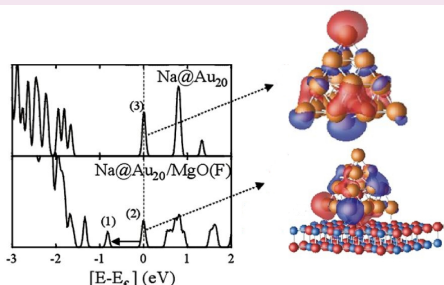
# Absorción de $\text{O}_2$ en $\text{Na}_1\text{Au}_{20}$

Configuration	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
CO-apex	0.84	1.21	0.83	0.92	0.79	1.05
CO-edge	0.54	0.56	0.54	0.49	0.60	0.45
CO-facet	0.38	0.36	0.38	0.16	0.20	0.65
$\text{O}_2$ -apex	0.15	1.14	0.22	0.36	0.26	0.53
$\text{O}_2$ -edge-edge <sup>a</sup>	0.0	0.78	0.0	0.05	0.04	0.01
$\text{O}_2$ -facet-edge <sup>a</sup>	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.36

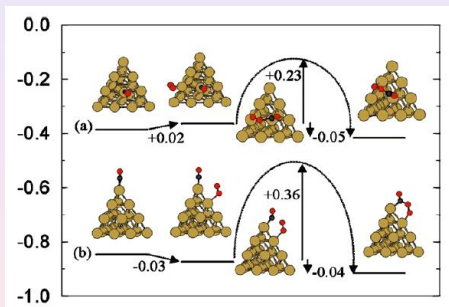
<sup>a</sup>  $\text{O}_2$ -edge-edge and  $\text{O}_2$ -facet-edge represent configurations where  $\text{O}_2$  bridges two Au atoms.

## Resultados

- $\text{O}_2$  se adsorbe en  $\text{Na@Au}_{20}$
- Análoga estructura electrónica de  $\text{Na@Au}_{20}$  y  $\text{Au}_{20}^-$
- Se activan sitios “cara”
- La actividad se mantiene para  $\text{Na@Au}_{20}$  en  $\text{MgO-F}^+$



# Reacción $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

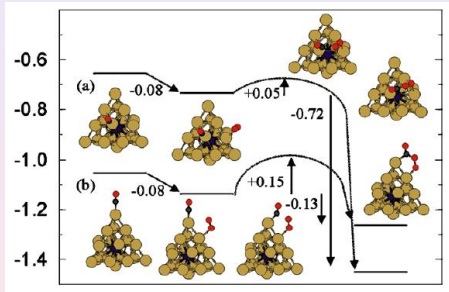


(Energías en eV)

## Resultados

- Débil absorción de reactivos y altas barreras en  $\text{Au}_{20}$
- Mayor absorción y menores barreras en  $\text{Na@Au}_{20}\text{-T}_d$
- Incluso mayor reactividad del isómero cuasi-esférico de  $\text{Na@Au}_{20}$

# Reacción CO + O<sub>2</sub> -> CO<sub>2</sub>



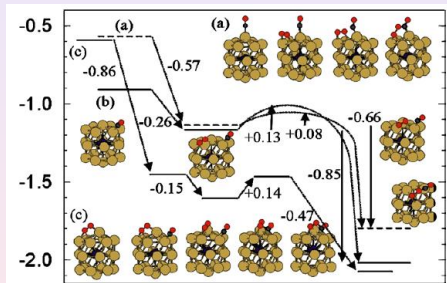
(Energías en eV)

## Resultados

- Débil absorción de reactivos y altas barreras en Au<sub>20</sub>
- Mayor absorción y menores barreras en Na@Au<sub>20</sub>-T<sub>d</sub>
- Incluso mayor reactividad del isómero cuasi-esférico de Na@Au<sub>20</sub>



# Reacción $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$



(Energías en eV)

## Resultados

- Débil absorción de reactivos y altas barreras en  $\text{Au}_{20}$
- Mayor absorción y menores barreras en  $\text{Na@Au}_{20}\text{-T}_d$
- Incluso mayor reactividad del isómero cuasi-esférico de  $\text{Na@Au}_{20}$

# Conclusiones

- La estructura tetraédrica es extremadamente robusta, no disminuyendo demasiado su estabilidad relativa en presencia de defectos superficiales. Ello se explica por la gran diferencia en energía con respecto a otros isómeros
- El potencial de Madelung del soporte (MgO) impide que electrones de defectos (vacantes de oxígeno  $\equiv$  centros F y  $\text{F}^+$ ) puedan ser transferidos a la molécula de  $\text{O}_2$  al absorberse (lo mismo ha sido encontrado para agregados más pequeños) <sup>a</sup>
- Fuerte tendencia del sodio a situarse como dopante endohédrico, lo cual sugiere que pueda ser factible crecer agregados de éste tipo a partir de una "semilla" de Na sobre la que crecería el agregado de oro. Además, es de esperar que el catión  $\text{Na}@\text{Au}_{20}^+$  sea especialmente abundante, dado su número mágico de  $e^-$  (20)
- Se ha comprobado la alta actividad de tal agregado en cualquiera de sus dos isómeros competitivos, con fuerte absorción de CO y  $\text{O}_2$  y mínimas barreras de energía para la reacción

---

<sup>a</sup>L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005)

# Conclusiones

- La estructura tetraédrica es extremadamente robusta, no disminuyendo demasiado su estabilidad relativa en presencia de defectos superficiales. Ello se explica por la gran diferencia en energía con respecto a otros isómeros
- El potencial de Madelung del soporte (MgO) impide que electrones de defectos (vacantes de oxígeno  $\equiv$  centros F y  $\text{F}^+$ ) puedan ser transferidos a la molécula de  $\text{O}_2$  al absorberse (lo mismo ha sido encontrado para agregados más pequeños) <sup>a</sup>
- Fuerte tendencia del sodio a situarse como dopante endohédrico, lo cual sugiere que pueda ser factible crecer agregados de éste tipo a partir de una "semilla" de Na sobre la que crecería el agregado de oro. Además, es de esperar que el catión  $\text{Na}@\text{Au}_{20}^+$  sea especialmente abundante, dado su número mágico de  $e^-$  (20)
- Se ha comprobado la alta actividad de tal agregado en cualquiera de sus dos isómeros competitivos, con fuerte absorción de CO y  $\text{O}_2$  y mínimas barreras de energía para la reacción

<sup>a</sup>L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005)

# Conclusiones

- La estructura tetraédrica es extremadamente robusta, no disminuyendo demasiado su estabilidad relativa en presencia de defectos superficiales. Ello se explica por la gran diferencia en energía con respecto a otros isómeros
- El potencial de Madelung del soporte (MgO) impide que electrones de defectos (vacantes de oxígeno  $\equiv$  centros F y  $\text{F}^+$ ) puedan ser transferidos a la molécula de  $\text{O}_2$  al absorberse (lo mismo ha sido encontrado para agregados más pequeños) <sup>a</sup>
- Fuerte tendencia del sodio a situarse como dopante endohédrico, lo cual sugiere que pueda ser factible crecer agregados de éste tipo a partir de una “semilla” de Na sobre la que crecería el agregado de oro. Además, es de esperar que el catión  $\text{Na}@\text{Au}_{20}^+$  sea especialmente abundante, dado su número mágico de  $e^-$  (20)
- Se ha comprobado la alta actividad de tal agregado en cualquiera de sus dos isómeros competitivos, con fuerte absorción de CO y  $\text{O}_2$  y mínimas barreras de energía para la reacción

---

<sup>a</sup>L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005)

# Conclusiones

- La estructura tetraédrica es extremadamente robusta, no disminuyendo demasiado su estabilidad relativa en presencia de defectos superficiales. Ello se explica por la gran diferencia en energía con respecto a otros isómeros
- El potencial de Madelung del soporte (MgO) impide que electrones de defectos (vacantes de oxígeno  $\equiv$  centros F y  $\text{F}^+$ ) puedan ser transferidos a la molécula de  $\text{O}_2$  al absorberse (lo mismo ha sido encontrado para agregados más pequeños) <sup>a</sup>
- Fuerte tendencia del sodio a situarse como dopante endohédrico, lo cual sugiere que pueda ser factible crecer agregados de éste tipo a partir de una “semilla” de Na sobre la que crecería el agregado de oro. Además, es de esperar que el catión  $\text{Na}@\text{Au}_{20}^+$  sea especialmente abundante, dado su número mágico de  $e^-$  (20)
- Se ha comprobado la alta actividad de tal agregado en cualquiera de sus dos isómeros competitivos, con fuerte absorción de CO y  $\text{O}_2$  y mínimas barreras de energía para la reacción

---

<sup>a</sup>L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005)

# Introducción

## Objetivos del trabajo:

- Entender las implicaciones de la hibridación s-d en el agregado en sus propiedades catalíticas; para ello se toma el átomo de hidrógeno como “sonda” y se evalúa la dependencia espacial de la reactividad a lo largo del agregado
- Interpretar los resultados en términos de la teoría de orbitales frontera (funciones de Fukui)
- Evaluar efectos de la direccionalidad del enlace:
  - Interacción Au-Au
  - Interacción Au-óxido de metal de transición ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )

# Introducción

## Objetivos del trabajo:

- Entender las implicaciones de la hibridación s-d en el agregado en sus propiedades catalíticas; para ello se toma el átomo de hidrógeno como “sonda” y se evalúa la dependencia espacial de la reactividad a lo largo del agregado
- Interpretar los resultados en terminos de la teoría de orbitales frontera (funciones de fukui)
- Evaluar efectos de la direccionalidad del enlace:
  - Interacción Au-Au
  - Interacción Au-óxido de metal de transición ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )

# Introducción

## Objetivos del trabajo:

- Entender las implicaciones de la hibridación s-d en el agregado en sus propiedades catalíticas; para ello se toma el átomo de hidrógeno como “sonda” y se evalúa la dependencia espacial de la reactividad a lo largo del agregado
- Interpretar los resultados en términos de la teoría de orbitales frontera (funciones de Fukui)
- **Evaluar efectos de la direccionalidad del enlace:**
  - Interacción Au-Au
  - Interacción Au-óxido de metal de transición ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )



# Introducción

## Objetivos del trabajo:

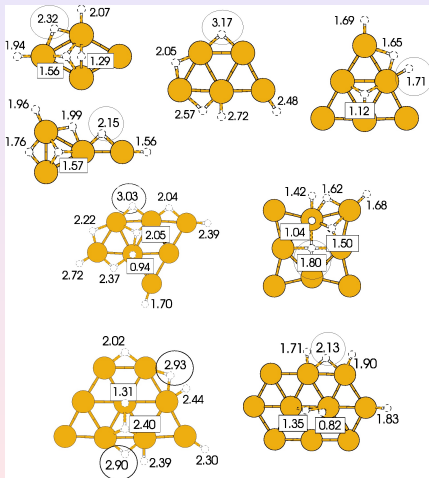
- Entender las implicaciones de la hibridación s-d en el agregado en sus propiedades catalíticas; para ello se toma el átomo de hidrógeno como “sonda” y se evalúa la dependencia espacial de la reactividad a lo largo del agregado
- Interpretar los resultados en términos de la teoría de orbitales frontera (funciones de Fukui)
- Evaluar efectos de la direccionalidad del enlace:
  - **Interacción Au-Au**
  - Interacción Au-óxido de metal de transición ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )

# Introducción

## Objetivos del trabajo:

- Entender las implicaciones de la hibridación s-d en el agregado en sus propiedades catalíticas; para ello se toma el átomo de hidrógeno como “sonda” y se evalúa la dependencia espacial de la reactividad a lo largo del agregado
- Interpretar los resultados en términos de la teoría de orbitales frontera (funciones de Fukui)
- Evaluar efectos de la direccionalidad del enlace:
  - Interacción Au-Au
  - Interacción Au-óxido de metal de transición ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )

# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



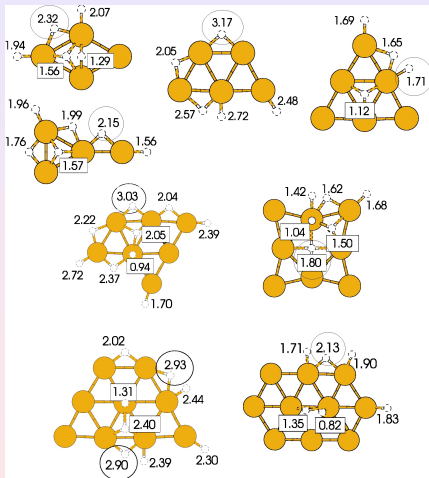
OJO! compilación de resultados;  
sólo UN átomo de hidrógeno se absorbe

## Resultados

- Estructuras tomadas de trabajos anteriores <sup>a</sup>
- Se prefieren posiciones “puente” Au-H-Au, siempre en la periferia del agregado
- Enlaces muy débiles en dirección perpendicular al plano
- Carácter especial de  $\text{Au}_8$ : agregado “hueco”

<sup>a</sup> L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005); F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



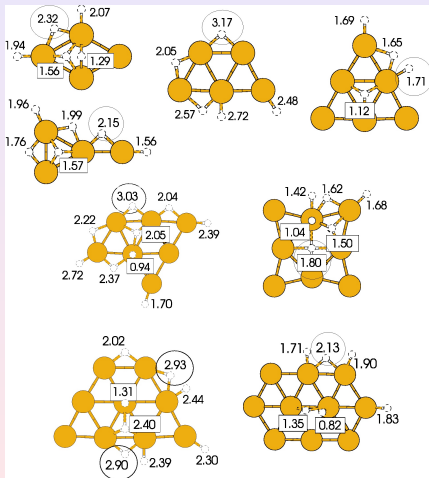
OJO! compilación de resultados;  
sólo UN átomo de hidrógeno se absorbe

## Resultados

- Estructuras tomadas de trabajos anteriores <sup>a</sup>
- Se prefieren posiciones “puente” Au-H-Au, siempre en la periferia del agregado
- Enlaces muy débiles en dirección perpendicular al plano
- Carácter especial de  $\text{Au}_8$ : agregado “hueco”

<sup>a</sup> L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005); F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



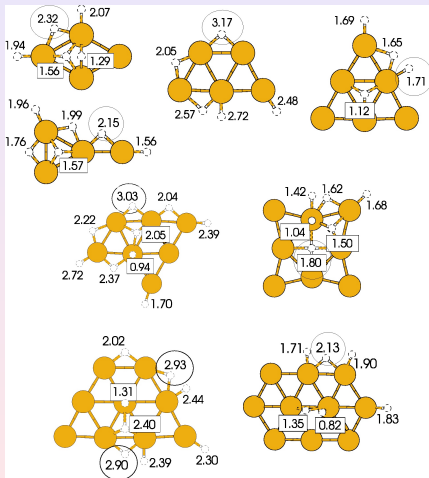
OJO! compilación de resultados;  
sólo UN átomo de hidrógeno se absorbe

## Resultados

- Estructuras tomadas de trabajos anteriores <sup>a</sup>
- Se prefieren posiciones “puente” Au-H-Au, siempre en la periferia del agregado
- Enlaces muy débiles en dirección perpendicular al plano
- Carácter especial de  $\text{Au}_8$ : agregado “hueco”

<sup>a</sup> L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005); F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



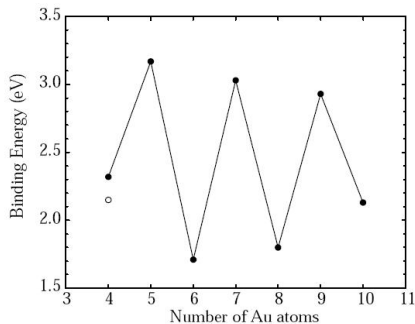
OJO! compilación de resultados;  
sólo UN átomo de hidrógeno se absorbe

## Resultados

- Estructuras tomadas de trabajos anteriores <sup>a</sup>
- Se prefieren posiciones “puente” Au-H-Au, siempre en la periferia del agregado
- Enlaces muy débiles en dirección perpendicular al plano
- **Carácter especial de  $\text{Au}_8$ : agregado “hueco”**

<sup>a</sup> L.M. Molina y B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005); F. Furche et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002)

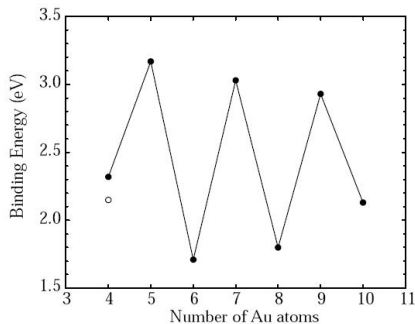
# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



## Resultados

- Marcados efectos par-impar en la energía de absorción del hidrógeno
- Se explican por el carácter de capa abierta ó cerrada del agregado tras la reacción con el hidrógeno

# Resultados: $\text{H}/\text{Au}_n$



## Resultados

- Marcados efectos par-impar en la energía de absorción del hidrógeno
- Se explican por el carácter de capa abierta ó cerrada del agregado tras la reacción con el hidrógeno



# Funciones de Fukui

- La función de Fukui  $f(\vec{r})$  se define como la respuesta del potencial químico a cambios en el potencial (ó, equivalentemente, la variación de la densidad con el número de electrones):

$$f(\vec{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial N} \right]_v$$

- Se definen las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  como las respuestas de  $n(\vec{r})$  a un cambio de  $N$  a  $N + dN$  y de  $N$  a  $N - dN$ , respectivamente
- Regiones con valores altos de  $f^+(\vec{r})$  estabilizan absorción de carga (enlace de nucleófilos), mientras que valores altos de  $f^-(\vec{r})$  favorecen la donación de carga (enlace de electrófilos)
- En la práctica, se calculan como:

$$f^+(\vec{r}) = n_{v,N+1}(\vec{r}) - n_{v,N}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) = n_{v,N}(\vec{r}) - n_{v,N-1}(\vec{r})$$

- Con pequeña distorsión de los orbitales para sistemas ionizados, se tiene aproximadamente:

$$f^+(\vec{r}) \approx n_{LUMO}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) \approx n_{HOMO}(\vec{r})$$

# Funciones de Fukui

- La función de Fukui  $f(\vec{r})$  se define como la respuesta del potencial químico a cambios en el potencial (ó, equivalentemente, la variación de la densidad con el número de electrones):

$$f(\vec{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial N} \right]_v$$

- Se definen las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  como las respuestas de  $n(\vec{r})$  a un cambio de  $N$  a  $N + dN$  y de  $N$  a  $N - dN$ , respectivamente
- Regiones con valores altos de  $f^+(\vec{r})$  estabilizan absorción de carga (enlace de nucleófilos), mientras que valores altos de  $f^-(\vec{r})$  favorecen la donación de carga (enlace de electrófilos)
- En la práctica, se calculan como:

$$f^+(\vec{r}) = n_{v,N+1}(\vec{r}) - n_{v,N}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) = n_{v,N}(\vec{r}) - n_{v,N-1}(\vec{r})$$

- Con pequeña distorsión de los orbitales para sistemas ionizados, se tiene aproximadamente:

$$f^+(\vec{r}) \approx n_{LUMO}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) \approx n_{HOMO}(\vec{r})$$

# Funciones de Fukui

- La función de Fukui  $f(\vec{r})$  se define como la respuesta del potencial químico a cambios en el potencial (ó, equivalentemente, la variación de la densidad con el número de electrones):

$$f(\vec{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial N} \right]_v$$

- Se definen las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  como las respuestas de  $n(\vec{r})$  a un cambio de  $N$  a  $N + dN$  y de  $N$  a  $N - dN$ , respectivamente
- Regiones con valores altos de  $f^+(\vec{r})$  estabilizan absorción de carga (enlace de nucleófilos), mientras que valores altos de  $f^-(\vec{r})$  favorecen la donación de carga (enlace de electrófilos)

- En la práctica, se calculan como:

$$f^+(\vec{r}) = n_{v,N+1}(\vec{r}) - n_{v,N}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) = n_{v,N}(\vec{r}) - n_{v,N-1}(\vec{r})$$

- Con pequeña distorsión de los orbitales para sistemas ionizados, se tiene aproximadamente:

$$f^+(\vec{r}) \approx n_{LUMO}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) \approx n_{HOMO}(\vec{r})$$

# Funciones de Fukui

- La función de Fukui  $f(\vec{r})$  se define como la respuesta del potencial químico a cambios en el potencial (ó, equivalentemente, la variación de la densidad con el número de electrones):

$$f(\vec{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial N} \right]_v$$

- Se definen las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  como las respuestas de  $n(\vec{r})$  a un cambio de  $N$  a  $N + dN$  y de  $N$  a  $N - dN$ , respectivamente
- Regiones con valores altos de  $f^+(\vec{r})$  estabilizan absorción de carga (enlace de nucleófilos), mientras que valores altos de  $f^-(\vec{r})$  favorecen la donación de carga (enlace de electrófilos)

- En la práctica, se calculan como:**

$$f^+(\vec{r}) = n_{v,N+1}(\vec{r}) - n_{v,N}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) = n_{v,N}(\vec{r}) - n_{v,N-1}(\vec{r})$$

- Con pequeña distorsión de los orbitales para sistemas ionizados, se tiene aproximadamente:

$$f^+(\vec{r}) \approx n_{LUMO}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) \approx n_{HOMO}(\vec{r})$$

# Funciones de Fukui

- La función de Fukui  $f(\vec{r})$  se define como la respuesta del potencial químico a cambios en el potencial (ó, equivalentemente, la variación de la densidad con el número de electrones):

$$f(\vec{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial N} \right]_v$$

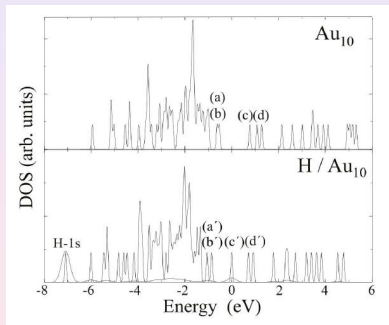
- Se definen las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  como las respuestas de  $n(\vec{r})$  a un cambio de  $N$  a  $N + dN$  y de  $N$  a  $N - dN$ , respectivamente
- Regiones con valores altos de  $f^+(\vec{r})$  estabilizan absorción de carga (enlace de nucleófilos), mientras que valores altos de  $f^-(\vec{r})$  favorecen la donación de carga (enlace de electrófilos)
- En la práctica, se calculan como:

$$f^+(\vec{r}) = n_{v,N+1}(\vec{r}) - n_{v,N}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) = n_{v,N}(\vec{r}) - n_{v,N-1}(\vec{r})$$

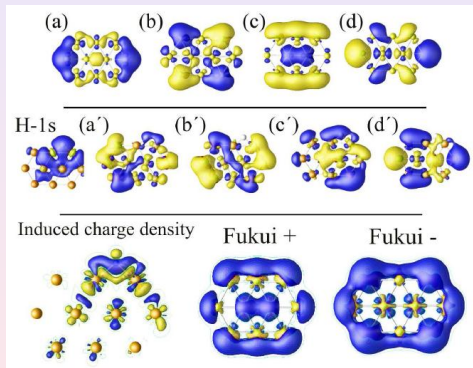
- Con pequeña distorsión de los orbitales para sistemas ionizados, se tiene aproximadamente:

$$f^+(\vec{r}) \approx n_{\text{LUMO}}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad f^-(\vec{r}) \approx n_{\text{HOMO}}(\vec{r})$$

# Resultados: Estructura electrónica Au<sub>10</sub>

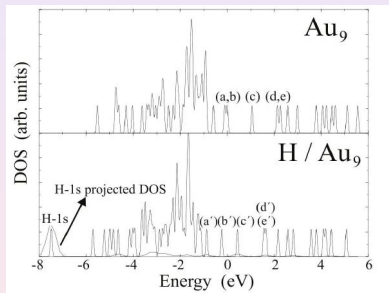


Se forma un ión H<sup>-</sup> apantallado tras la hibridación con los orbitales Au-5d; se transfiere un electrón a los orbitales frontera

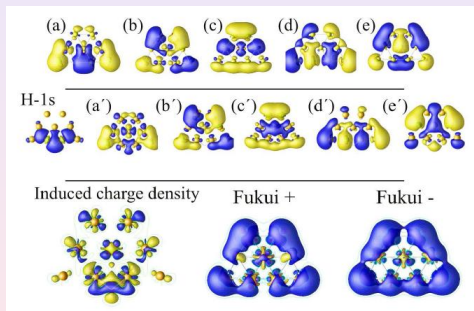


Concentración de los orbitales frontera (y de las funciones de fukui) en la periferia del agregado

# Resultados: Estructura electrónica $Au_9$

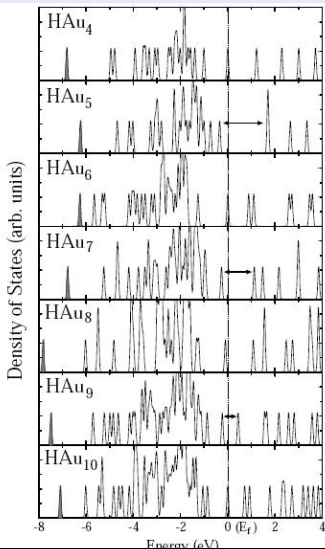


Análogos efectos para  $Au_9$ , con la diferencia de que se ocupa el HOMO, en lugar del LUMO



Se obtiene un sistema de capa cerrada, lo que explica la mayor energía de absorción

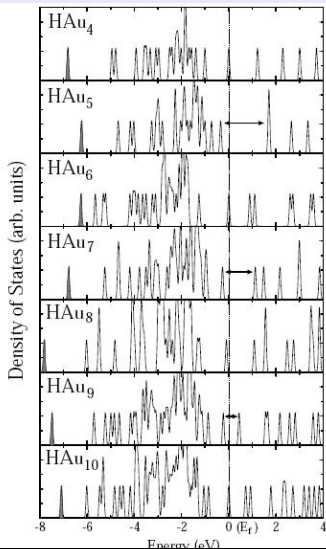
# Resultados: Densidades de Estados



- En todos los casos, se encuentra un estado a energías profundas de carácter H-1s
- Según la paridad, se tienen sistemas de capa abierta ó cerrada
- Nótese el amplio “salto” HOMO-LUMO para H/Au<sub>5</sub>, electrónica (y estructuralmente) muy similar a Au<sub>6</sub>

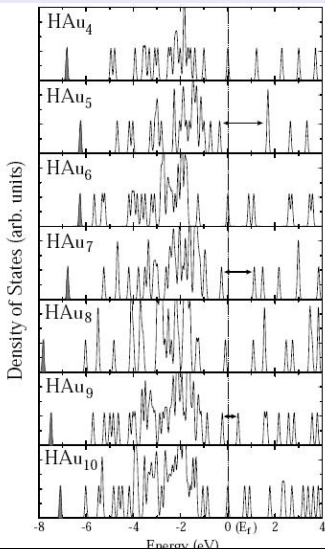


# Resultados: Densidades de Estados



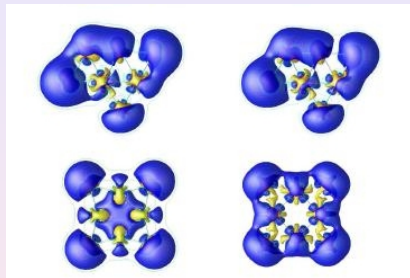
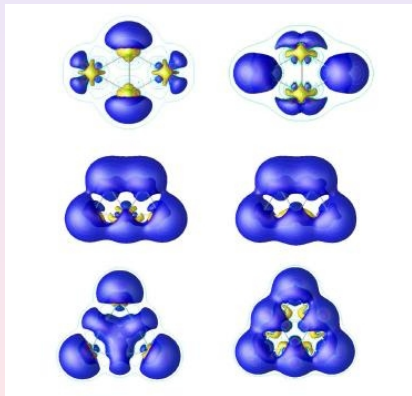
- En todos los casos, se encuentra un estado a energías profundas de carácter H-1s
- Según la paridad, se tienen sistemas de capa abierta ó cerrada
- Nótese el amplio “salto” HOMO-LUMO para H/Au<sub>5</sub>, electrónica (y estructuralmente) muy similar a Au<sub>6</sub>

# Resultados: Densidades de Estados



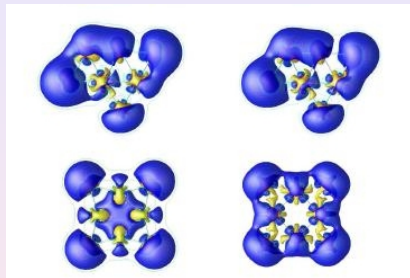
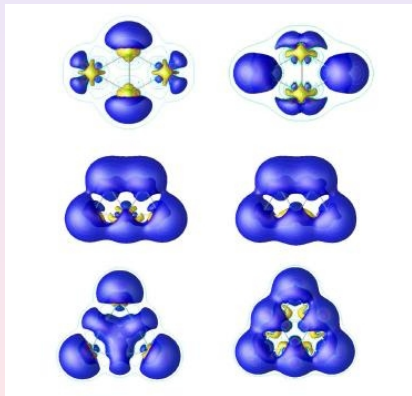
- En todos los casos, se encuentra un estado a energías profundas de carácter H-1s
- Según la paridad, se tienen sistemas de capa abierta ó cerrada
- **Nótese el amplio “salto” HOMO-LUMO para H/Au<sub>5</sub>, electrónica (y estructuralmente) muy similar a Au<sub>6</sub>**

# Resultados: Funciones de Fukui



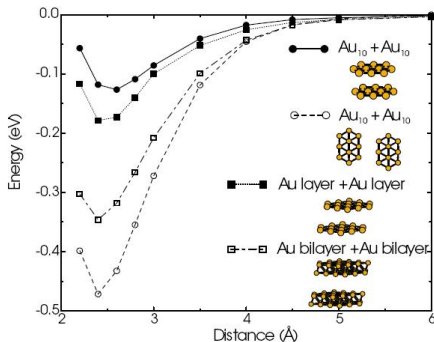
- Izqda:  $f^+(\vec{r})$ , Derecha:  $f^-(\vec{r})$   
para  $\text{Au}_4$ — $\text{Au}_8$
- Mismos resultados que para  $\text{Au}_9$   
y  $\text{Au}_{10}$ : alta concentración en la  
periferia

# Resultados: Funciones de Fukui



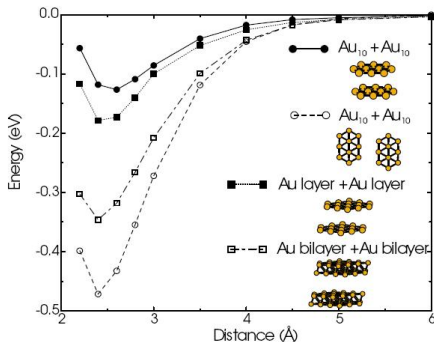
- Izqda:  $f^+(\vec{r})$ , Derecha:  $f^-(\vec{r})$   
para  $\text{Au}_4 - \text{Au}_8$
- Mismos resultados que para  $\text{Au}_9$   
y  $\text{Au}_{10}$ : alta concentración en la  
periferia

# Resultados: Interacción Au-Au



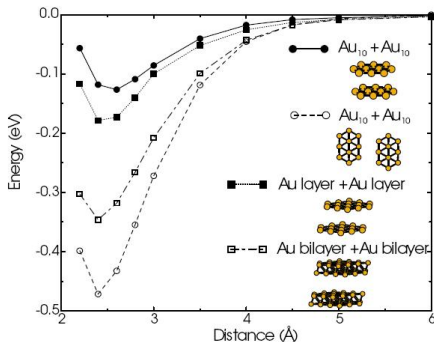
- Se evalúa la energía de interacción por enlace Au-Au para diversos sistemas que se aproximan según el plano del agregado ó perpendicularmente a él
- Mucha más alta reactividad a lo largo de la “periferia”
- El carácter inerte en la dirección perpendicular desaparece al pasar a sistemas multicapa

# Resultados: Interacción Au-Au



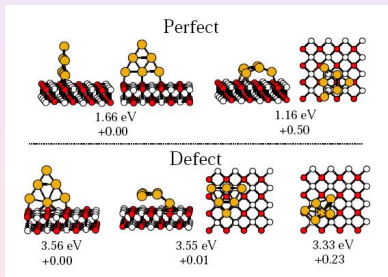
- Se evalúa la energía de interacción por enlace Au-Au para diversos sistemas que se aproximan según el plano del agregado ó perpendicularmente a él
- Mucha más alta reactividad a lo largo de la “periferia”**
- El carácter inerte en la dirección perpendicular desaparece al pasar a sistemas multicapa

# Resultados: Interacción Au-Au



- Se evalúa la energía de interacción por enlace Au-Au para diversos sistemas que se aproximan según el plano del agregado ó perpendicularmente a él
- Mucha más alta reactividad a lo largo de la “periferia”
- El carácter inerte en la dirección perpendicular desaparece al pasar a sistemas multicapa

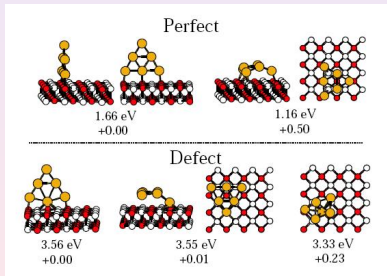
# Resultados: Interacción Au-óxido



- La conformación del catalizador soportado puede ser clave a la hora de determinar su reactividad
- Se comparan diversas posibilidades: 2D-perpendicular, 2D-horizontal y 3D, tanto para un óxido perfecto como para uno con defectos (vacantes de oxígeno)
- Debido a la alta actividad de la periferia del agregado, la conf. perpendicular es igual ó más estable que la horizontal. Isómeros 3D suelen ser más inestables debido al coste de distorsión de la estructura

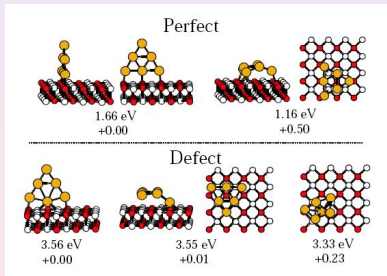


# Resultados: Interacción Au-óxido



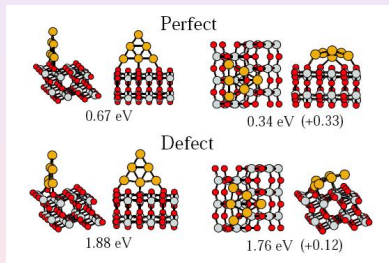
- La conformación del catalizador soportado puede ser clave a la hora de determinar su reactividad
- Se comparan diversas posibilidades: 2D-perpendicular, 2D-horizontal y 3D, tanto para un óxido perfecto como para uno con defectos (vacantes de oxígeno)
- Debido a la alta actividad de la periferia del agregado, la conf. perpendicular es igual ó más estable que la horizontal. Isómeros 3D suelen ser más inestables debido al coste de distorsión de la estructura

# Resultados: Interacción Au-óxido



- La conformación del catalizador soportado puede ser clave a la hora de determinar su reactividad
- Se comparan diversas posibilidades: 2D-perpendicular, 2D-horizontal y 3D, tanto para un óxido perfecto como para uno con defectos (vacantes de oxígeno)
- Debido a la alta actividad de la periferia del agregado, la conf. perpendicular es igual ó más estable que la horizontal. Isómeros 3D suelen ser más inestables debido al coste de distorsión de la estructura

# Resultados: Interacción Au-óxido

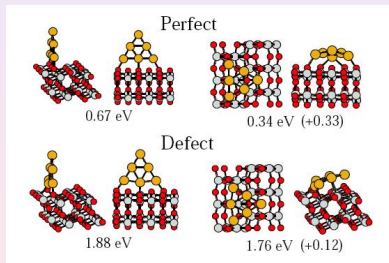


## ● Análogos resultados para anatasa- $\text{TiO}_2$

- Se reproducen observaciones experimentales recientes (dispersión de rayos X, Vajda y colab.)<sup>a</sup> que constatan metaestabilidad de éstas conformaciones perpendiculares

<sup>a</sup>S. Vajda et al., Topics in Catalysis **39**, 161 (2006)

# Resultados: Interacción Au-óxido



- Análogos resultados para anatasa- $\text{TiO}_2$
- Se reproducen observaciones experimentales recientes (dispersión de rayos X, Vajda y colab.)<sup>a</sup> que constatan metaestabilidad de éstas conformaciones perpendiculares

<sup>a</sup>S. Vajda et al., Topics in Catalysis **39**, 161 (2006)

