

## ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE CÚMULOS DE ORO Y ORO-PLATA USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD CONCEPTUAL

Javier D. Guzmán<sup>1</sup>, Adolfo E. Ensuncho<sup>1</sup>, Jesús M. López\*<sup>1</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió teóricamente la reactividad química de cúmulos de oro ( $Au_n$ ;  $n = 4, 5$  y  $6$ ) y cúmulos de oro-plata ( $Au_nAg$ ) al nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ, usando descriptores globales y locales de la reactividad con el fin de analizar el comportamiento reactivo de estos sistemas metálicos. Se encontró que el tamaño y la inclusión de un átomo de plata tienen influencia sobre la reactividad de los cúmulos estudiados. También se observó que la posición que ocupa el átomo de plata en el cúmulo afecta la reactividad, siendo alta cuando este se encuentra en los bordes del cúmulo y baja cuando ocupa una posición central. **Palabras clave:** Cúmulos de oro, cálculos DFT, descriptores globales y locales de la reactividad

### CHEMICAL REACTIVITY OF GOLD CLUSTERS AND GOLD-SILVER CLUSTERS BY CONCEPTUAL DFT

#### ABSTRACT

In the present work was studied theoretically the chemical reactivity of gold clusters ( $Au_n$ ;  $n = 4, 5$  y  $6$ ) and gold-silver clusters ( $Au_nAg$ ;  $n = 4, 5$  y  $6$ ) at B3LYP/LANL2DZ level of theory using global and local reactivity descriptors in order to analyze reactive behavior of these metallic systems. It was found that the size and doped with silver atom, influence the reactivity of the clusters studied. Also was found that the position of the silver atom in the cluster affects reactivity, being high when this is in the edges of the cluster and low when it occupies a central position.

**Key words:** Gold clusters, DFT calculations, global and local reactivity descriptors.

#### INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la actividad catalítica de pequeños cúmulos de oro frente a la oxidación de monóxido de carbono<sup>1</sup> ha motivado muchos estudios sobre la síntesis y propiedades de estos sistemas metálicos, con el fin de encontrar catalizadores más estables y selectivos<sup>2</sup>. Asimismo, mediante estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM, por su sigla en inglés), se ha demostrado la elevada actividad catalítica de partículas de oro soportadas sobre óxido de hierro en la oxidación de CO<sup>3</sup>. También, a través de cálculos *ab-initio* se ha mostrado que el cúmulo conformado por ocho átomos de oro ( $Au_8$ ) puede catalizar la oxidación de CO cuando se encuentra soportado sobre óxido de magnesio<sup>4</sup>. Por lo tanto, la investigación teórica y experimental de estos sistemas metálicos resulta interesante. Por otra parte, la reactividad de los cúmulos de oro puede aumentarse mediante la acción de un agente dopante, ya que éste induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Química Computacional, Universidad de Córdoba, Cra 6 #76-103, Montería-Colombia. jmanuellopez@correo.unicordoba.edu.co

y reorganización de la geometría<sup>5</sup>. Entre estos agentes dopantes, la plata presenta notables propiedades debido a que su estructura electrónica es similar a la de oro; de ahí que, el estudio de cúmulos oro-plata ha llamado la atención de la comunidad científica hasta ahora<sup>6</sup>.

Así, por ejemplo, se ha llevado a cabo estudios combinados de espectroscopia fotoelectrónica (PES, por su sigla en inglés) y la teoría del funcional de la densidad (DFT, por su siglas en inglés) sobre cúmulos de oro aniónicos dopados con plata  $Au_nAg^-$ , cuyos resultados mostraron una geometría plana con menor número de cambios estructurales para ciertos tamaños de cúmulos ( $n = 8, 9$ )<sup>7</sup> así como también mayores cambios estructurales para cúmulos de otros tamaños como  $Au_{11}^-$ , el cual presentó una geometría plana; mientras que  $Au_{10}Ag^-$ , presentó una geometría tridimensional, con el átomo de plata ubicado en un sitio de baja coordinación<sup>7</sup>.

De lo anterior, es claro que el dopante induce cambios en la densidad de carga con lo cual puede influir sobre la estructura, propiedades ópticas y la reactividad del cúmulo de oro<sup>6</sup>. Si bien, en la literatura científica existe abundante información teórica y experimental sobre la geometría y la estructura electrónica de estos cúmulos de oro y oro-plata, hay pocos reportes de la reactividad química de estos sistemas metálicos haciendo uso de descriptores mecanocuánticos de la reactividad química definidos en la DFT<sup>8</sup>. De modo que, el análisis de la reactividad de cúmulos de oro y oro-plata permite mejorar nuestra comprensión de su comportamiento reactivo y catalítico. Por ello, en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio computacional de la reactividad de los cúmulos de oro ( $Au_n$ ,  $n = 4, 5$  y  $6$ ) y oro-plata ( $Au_nAg$ ,  $n = 4, 5$  y  $6$ ), para obtener información valiosa que oriente el diseño de nuevos catalizadores basados en oro.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El método DFT, se ha utilizado para entender la reactividad química y la selectividad de sitio de los sistemas moleculares. Las ecuaciones básicas de la DFT, se obtienen a través de la minimización del funcional de energía de la densidad electrónica  $E[\rho]$  con la restricción de que el número de electrones ( $N$ ) permanezca constante, conduciendo a la expresión siguiente<sup>9</sup>:

$$\delta(E - \mu \int \rho(r) dr) \quad (1)$$

donde,  $\int \rho(r) dr = N$  y  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange, el cual corresponde al potencial químico electrónico y que, además, está relacionado con el concepto de electronegatividad de Pauling ( $\chi = -\mu$ ). Resolviendo variacionalmente la ecuación 1, se alcanza la ecuación de Euler-Lagrange siguiente:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2)$$

donde,  $v(r)$ , es el potencial externo y  $F[\rho(r)]$ , es el funcional universal, que contiene la energía cinética, la energía de repulsión electrón-electrón y la energía de correlación e intercambio, respectivamente. El potencial químico ( $\mu$ ) y la dureza ( $\eta$ ) pueden definirse como la primera y segunda derivada de la energía  $E$  con respecto al número total de electrones a potencial externo  $v(r)$  constante:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} ; \quad \eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (3)$$

Físicamente, el potencial químico electrónico, corresponde a la capacidad de un sistema para donar electrones, de tal modo que la transferencia de electrones entre reactantes fluye desde el potencial más alto hacia el más bajo, mientras que la dureza puede ser entendida como la resistencia a la transferencia de carga del sistema. Para efectos prácticos, en muchas aplicaciones numéricas el potencial químico electrónico y la dureza se calculan mediante la energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE), respectivamente, como se muestra en las siguientes ecuaciones<sup>10</sup>.

$$\mu = -\frac{1}{2}(EI + AE) \quad (4a)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(EI - AE) \quad (4b)$$

Por otro lado, las expresiones 4a y 4b, se pueden calcular en términos de las energías orbitales basadas en la aproximación de diferencias finitas a tres puntos y el teorema de Koopmans:

$$\mu = -\frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}) \quad (5a)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) \quad (5b)$$

donde,  $\varepsilon_{LUMO}$  y  $\varepsilon_{HOMO}$ , son las energías de los orbitales moleculares más bajo ocupado y más alto desocupado, respectivamente (HOMO y LUMO, por sus siglas en inglés). La suavidad ( $S$ ), es el inverso de la dureza y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química. Las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácilmente que las moléculas duras y por ende, son más reactivas. En general, se puede decir que el incremento en la suavidad se asocia con el incremento de la reactividad química mientras que la dureza está relacionada con la disminución de la reactividad química. Se define como:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (6)$$

El concepto de electrofilidad global ( $W$ ), fue introducido por Parr y colaboradores<sup>11</sup> para medir la estabilización de la energía cuando el sistema adquiere carga electrónica adicional proveniente de los alrededores. Se calcula mediante:

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

Los descriptores  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $W$  y  $S$  muestran la reactividad de las moléculas como un todo; sin embargo, para estudiar la reactividad y selectividad de sitio es necesario el uso de descriptores locales de la reactividad. Los descriptores locales como la función de Fukui (FF), la blandura local ( $s(r)$ ) y la filidad ( $\omega_k^+$ ) son propiedades que explican la selectividad en una región de una molécula. La FF, se define como:

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (8)$$

La ecuación anterior presenta un problema de discontinuidad en átomos y moléculas cuando se combina con la aproximación de diferencias finitas dando lugar a tres aproximaciones de la FF como son:

$$f^+(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (9a)$$

$$f^-(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (9b)$$

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [f^+(r) + f^-(r)] \quad (9c)$$

De modo que, en un punto  $r$  del espacio,  $f^+(r)$ , mide la reactividad de un ataque nucleofílico,  $f^-(r)$  mide la reactividad para un ataque electrofílico y  $f^0(r)$  describe el ataque por un radical. Esta última se obtiene como el promedio aritmético de FF para el ataque nucleofílico y electrofílico, respectivamente. Para efectos prácticos la cuantificación de la FF es posible, a través de un esquema de condensación sobre una región atómica de la molécula, empleando procedimientos de análisis de población, dando lugar a las siguientes ecuaciones:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (10a)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (10b)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (10c)$$

donde,  $q_k(N+1)$ ,  $q_k(N-1)$  y  $q_k(N)$  denotan la población electrónica del átomo  $k$ , en la especie aniónica, cationica y neutra respectivamente. Kolandaivel y colaboradores definieron el descriptor atómico<sup>12</sup>:

$$(sf)_k^\alpha = (f_k^\alpha)^2 S \quad (13)$$

donde,  $\alpha = +/-/0$ , se refiere al ataque nucleofílico, electrofílico y radical respectivamente. Recientemente López y colaboradores definieron el descriptor atómico de filicidad<sup>13</sup>:

$$(\omega f)_k^\alpha = (f_k^\alpha)^2 W \quad (14)$$

donde,  $\alpha = +/-/0$ , se refieren al ataque nucleofílico, electrofílico y radical respectivamente.

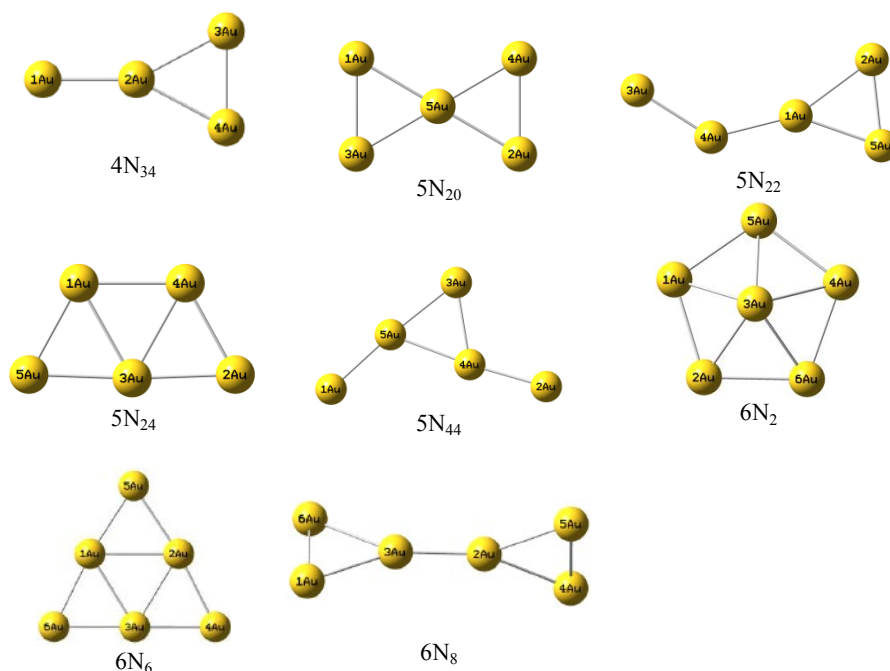
### DETALLES COMPUTACIONALES

Para la generación de los diferentes cúmulos de oro-metálico y oro-plata se utilizó el programa ASCEC<sup>14</sup>, siguiendo una ruta de enfriamiento con una temperatura inicial de 500K con un decrecimiento de 5% y un total de 300 temperaturas dejando evolucionar el sistema en una caja de 8Å de longitud y evaluando la energía cuántica con el nivel de teoría HF/LANL2DZ.

Posteriormente, los cúmulos generados se optimizaron por métodos analíticos mediante técnicas que siguen el gradiente al nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ. La reactividad se determinó mediante descriptores globales y locales usando las ecuaciones 5a, 5b, 6, 7, 10a, 10b, y 14, respectivamente.

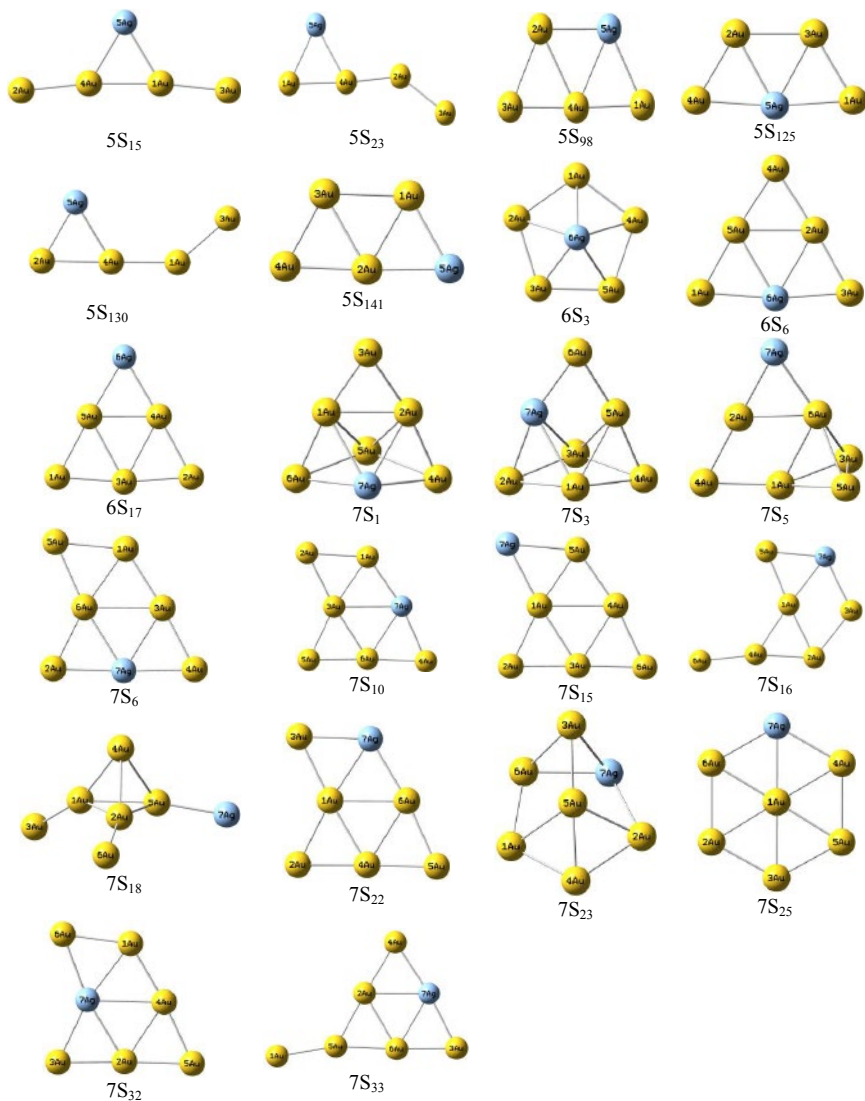
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se presenta los motivos geométricos optimizados al nivel B3LYP/LANL2DZ para los cúmulos de oro y oro-plata.



**Figura 1.** Motivos geométricos para los cúmulos de oro optimizados al nivel B3LYP/LANL2DZ

Las geometrías de equilibrio mostradas en las figuras 1 y 2 se designaron como  $xN_i$  y  $xSi$ , respectivamente, siendo  $x$  el número de átomos,  $N$  y  $S$  las geometrías de los cúmulos ( $N$  para los cúmulos de oro y  $S$  para los cúmulos oro-plata), y el subíndice  $i$  que indica un arreglo geométrico en particular, generado por el programa ASCEC



**Figura 2.** Motivos geométricos para los cúmulos de oro-plata al nivel B3LYP/LANL2DZ

En la tabla 1, se presenta los descriptores globales calculados en fase gaseosa para los cúmulos de oro usando la base LANL2DZ y el método B3LYP.

**Tabla 1.** Descriptores globales para los cúmulos de oro ( $Au_n$ ,  $n = 4, 5$  y  $6$ )

Sistema	Cúmulo	Descriptores Globales				gap <sup>HOMO-LUMO</sup> (eV)
		$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	W(eV)	S(eV)	
Au <sub>4</sub>	4N <sub>34</sub>	-5,347	0,966	14,798	0,518	1,932
	5N <sub>20</sub>	-4,640	0,721	14,925	0,693	1,442
	5N <sub>22</sub>	-5,184	1,429	9,405	0,350	2,857
Au <sub>5</sub>	5N <sub>24</sub>	-5,061	0,571	22,414	0,875	1,143
	5N <sub>32</sub>	-4,653	1,252	8,649	0,399	2,503
	5N <sub>44</sub>	-5,116	1,333	9,814	0,375	2,667
Au <sub>6</sub>	6N <sub>2</sub>	-5,007	1,469	8,530	0,340	2,939
	6N <sub>6</sub>	-5,143	1,714	7,714	0,292	3,429
	6N <sub>8</sub>	-4,912	0,884	13,639	0,565	1,769

De la tabla 1, se observa que los cúmulos con mayor estabilidad correspondieron a 5N<sub>22</sub> (Au<sub>5</sub>) y 6N<sub>6</sub> (Au<sub>6</sub>), lo cual está de acuerdo con el principio de máxima dureza. La estructura más estable tiene la máxima dureza. Por otro lado, se observa que con el aumento del tamaño del cúmulo el gap HOMO-LUMO tiende a disminuir. Con respecto al índice de electrofilidad global ( $W$ ) el cual es un índice de reactividad que mide la capacidad de un sistema a recibir electrones provenientes de los alrededores, se puede notar que los cúmulos 5N<sub>20</sub> y 5N<sub>24</sub> son más propensos a recibir electrones, ya que la interacción entre el CO y el cúmulo de oro implica una transferencia de electrones desde CO hacia el cúmulo metálico, de modo que, el aumento de la reactividad en 5N<sub>20</sub> y 5N<sub>24</sub> es clave para aumentar la actividad catalítica en la oxidación de CO.

De lo anterior, es claro que el cálculo teórico de la reactividad puede mejorar nuestra comprensión del comportamiento químico de estos sistemas frente a la catálisis de CO y con ello proponer nuevos catalizadores basados en oro con propiedades catalíticas más eficientes. Ahora bien, es un hecho experimental conocido que el dopado de cúmulos de oro con átomos de plata aumenta su actividad catalítica; por ello en este trabajo también se calculó los descriptores de la reactividad para los cúmulos de oro-plata.

En la tabla 2, se muestra los valores de los índices globales de reactividad, tales como: el potencial químico electrónico, la dureza, el índice de electrofilidad, la suavidad global y el gap HOMO-LUMO, respectivamente. Los cúmulos 5S<sub>130</sub>, 6S<sub>3</sub> y 7S<sub>25</sub>, presentaron los mayores valores de W y S, por lo cual corresponden a las estructuras de mayor reactividad. Los cúmulos 6S<sub>3</sub> y 7S<sub>25</sub>, presentaron geometrías pentagonales y hexagonales siendo la geometría hexagonal la más reactiva. En el motivo geométrico hexagonal (figura 2, cúmulo 7S<sub>25</sub>) el átomo de plata se ubica en uno de los bordes del hexágono, mientras que en el cúmulo 6S<sub>3</sub> el átomo de plata ocupa una posición central en la estructura, lo cual deja en evidencia que para aumentar la reactividad del cúmulo oro-plata es preciso que el átomo de plata se ubique en

los bordes del cúmulo y no en el centro. Con respecto a los valores gap HOMO-LUMO (tabla 2), disminuyen con el incremento del tamaño del cúmulo, lo cual es consistente con el hecho de que los orbitales moleculares se forman mediante el solapamiento de más y más orbitales atómicos de tal manera que los niveles de energía se van aproximando progresivamente<sub>15</sub>.

**Tabla 2.** Descriptores globales para los cúmulos oro-plata al nivel B3LYP/LANL2DZ

Sistema	Cúmulo	Descriptores Globales				gap <sup>HOMO-LUMO</sup> (eV)
		$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$W$ (eV)	$S$ (eV)	
Au <sub>4</sub> Ag	5S <sub>15</sub>	-4,786	1,206	9,491	0,414	2,413
	5S <sub>23</sub>	-4,677	0,847	12,907	0,590	1,695
	5S <sub>98</sub>	-4,437	1,189	8,277	0,420	2,378
	5S <sub>125</sub>	-4,503	1,257	8,066	0,398	2,514
	5S <sub>130</sub>	-4,695	0,831	13,264	0,602	1,662
Au <sub>5</sub> Ag	5S <sub>141</sub>	-4,379	1,149	8,347	0,435	2,298
	6S <sub>3</sub>	-4,900	1,469	8,175	0,340	2,937
	6S <sub>6</sub>	-5,104	1,764	7,383	0,283	3,528
Au <sub>6</sub> Ag	6S <sub>17</sub>	-4,797	1,622	7,092	0,308	3,244
	7S <sub>1</sub>	-4,247	0,799	11,290	0,626	1,598
	7S <sub>3</sub>	-4,431	0,925	10,614	0,541	1,850
	7S <sub>5</sub>	-4,230	0,903	9,908	0,554	1,805
	7S <sub>6</sub>	-4,631	1,133	9,467	0,441	2,266
	7S <sub>10</sub>	-4,566	1,045	9,975	0,478	2,090
	7S <sub>15</sub>	-4,329	0,899	10,421	0,556	1,798
	7S <sub>16</sub>	-4,723	1,132	9,851	0,442	2,265
	7S <sub>18</sub>	-4,966	1,133	10,878	0,441	2,267
	7S <sub>22</sub>	-4,502	1,116	9,079	0,448	2,232
	7S <sub>23</sub>	-4,417	0,890	10,963	0,562	1,780
	7S <sub>25</sub>	-4,450	0,634	15,620	0,789	1,268
	7S <sub>32</sub>	-4,649	1,245	8,675	0,401	2,491
	7S <sub>33</sub>	-5,106	0,991	13,156	0,505	1,982

### Descriptores locales de la reactividad

Se calculó los descriptores locales de la reactividad solamente para los motivos geométricos 4N<sub>34</sub>, 5N<sub>32</sub>, 6N<sub>6</sub>, 5S<sub>125</sub>, 6S<sub>6</sub> y 7S<sub>32</sub>, los cuales corresponden a los mínimos globales encontrados con el programa ASCEC (figuras 1 y 2).

Los descriptores locales calculados en este trabajo correspondieron a las funciones de Fukui para el ataque nucleofílico ( $f^+k$ ) y ataque electrofílico ( $f^-k$ ), respectivamente. También, se determinó los descriptores atómicos de filidad para el ataque nucleofílico ( $(wf)^+k$ ) y electrofílico ( $(wf)^-k$ ), respectivamente. Como se observa en las tablas 3 y 4, los valores calculados para  $(wf)^+k$ , y  $(wf)^-k$ , fueron mayores para el descriptor atómico de filidad que representa el ataque nucleofílico, indicando la capacidad de los diferentes sitios en el cúmulo para aceptar electrones. Además, en la tabla 3, conforme aumenta el tamaño del cúmulo, los valores de  $(wf)^+k$ , y  $(wf)^-k$ , disminuyen. En los cúmulos oro-plata (tabla 4), es evidente que el átomo de plata aumenta la reactividad de los diferentes sitios atómicos en el cúmulo, ya que los valores de  $(wf)^+k$ , y  $(wf)^-k$  son más altos que en los cúmulos de oro, lo cual básicamente



es debido a que el átomo de plata induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos y reorganización de la geometría<sup>5</sup>.

**Tabla 3.** Descriptores locales para los cúmulos de oro ( $Au_n$ ,  $n = 4, 5$  y  $6$ )

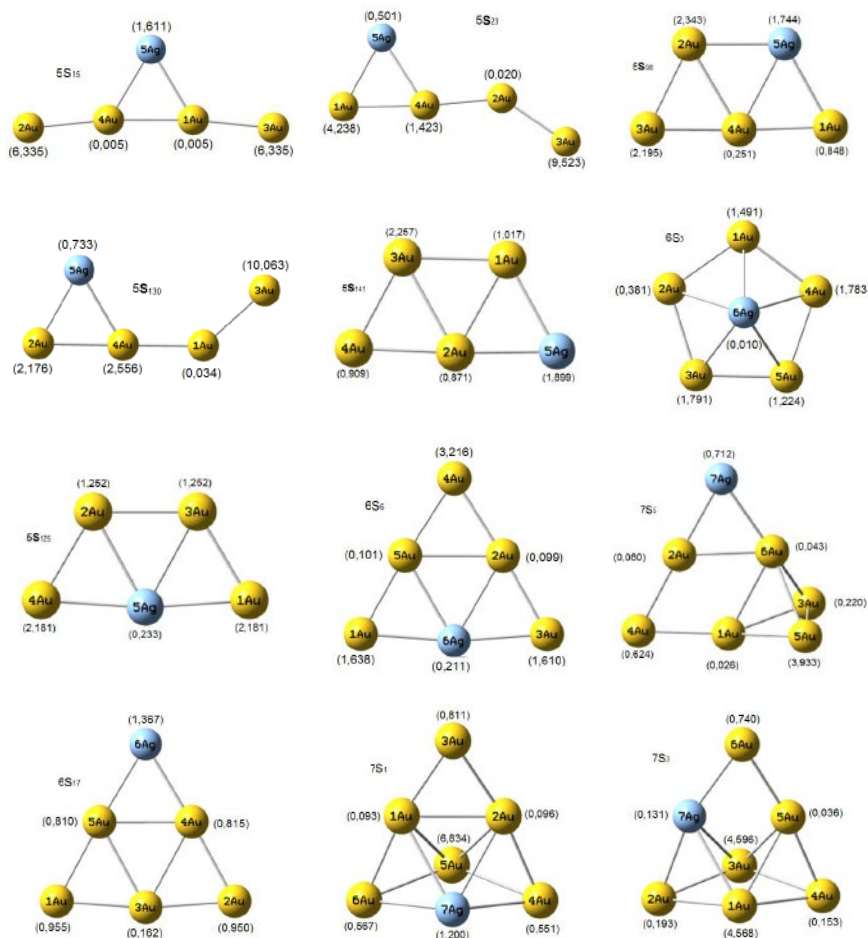
Cúmulo	átomo	$f_k^+$	$f_k^-$	$(wf)^+_k$ (eV)	$(wf)^-_k$ (eV)
4N <sub>34</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,791	-0,554	9,259	4,542
	Au <sub>2</sub>	-0,064	-0,126	0,061	0,235
	Au <sub>3</sub>	-0,572	-0,162	4,842	0,388
	Au <sub>4</sub>	-0,572	-0,163	4,842	0,393
5N <sub>32</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,456	-0,223	1,798	0,430
	Au <sub>2</sub>	-0,432	-0,216	1,614	0,404
	Au <sub>3</sub>	-0,222	-0,121	0,426	0,127
	Au <sub>4</sub>	-0,456	-0,223	1,798	0,430
	Au <sub>5</sub>	-0,432	-0,216	1,614	0,404
6N <sub>6</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,130	-0,047	0,130	0,017
	Au <sub>2</sub>	-0,134	-0,050	0,139	0,019
	Au <sub>3</sub>	-0,210	-0,148	0,340	0,169
	Au <sub>4</sub>	-0,464	-0,203	1,661	0,318
	Au <sub>5</sub>	-0,599	-0,347	2,768	0,929
	Au <sub>6</sub>	-0,463	-0,206	1,654	0,327

Como se observa en las tablas 3 y 4, los valores calculados para  $(wf)^+_k$ , fueron mayores que los obtenidos para  $(wf)^-_k$ , indicando con ello la capacidad de los diferentes sitios atómicos en los cúmulos para aceptar electrones. Además, en la tabla 3, se observa que a medida que aumenta el tamaño del cúmulo los valores de  $(wf)^+_k$ , y  $(wf)^-_k$ , disminuyen. Este resultado es consistente con algunos reportes experimentales donde se ha mostrado que la reactividad de las nanopartículas de oro disminuye conforme aumenta su tamaño<sup>16</sup>.

**Tabla 4.** Descriptores locales para los cúmulos de oro-plata ( $Au_n Ag$ ,  $n = 4, 5$  y  $6$ )

Cúmulo	átomo	$f_k^+$	$f_k^-$	$(wf)^+_k$ (eV)	$(wf)^-_k$ (eV)
5S <sub>125</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,520	-0,278	2,181	0,623
	Au <sub>2</sub>	-0,394	-0,183	1,252	0,270
	Au <sub>3</sub>	-0,394	-0,183	1,252	0,270
	Au <sub>4</sub>	-0,520	-0,278	2,181	0,623
	Ag <sub>5</sub>	-0,170	-0,076	0,233	0,047
6S <sub>6</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,471	-0,248	1,638	0,454
	Au <sub>2</sub>	-0,116	-0,029	0,099	0,006
	Au <sub>3</sub>	-0,467	-0,245	1,610	0,443
	Au <sub>4</sub>	-0,660	-0,356	3,216	0,936
	Au <sub>5</sub>	-0,117	-0,029	0,101	0,006
	Ag <sub>6</sub>	-0,169	-0,093	0,211	0,064
7S <sub>32</sub>	Au <sub>1</sub>	-0,242	-0,134	0,508	0,156
	Au <sub>2</sub>	-0,070	-0,038	0,043	0,013
	Au <sub>3</sub>	-0,237	-0,127	0,487	0,140
	Au <sub>4</sub>	-0,281	-0,105	0,685	0,096
	Au <sub>5</sub>	-0,470	-0,253	1,916	0,555
	Au <sub>6</sub>	-0,741	-0,384	4,763	1,279
	Ag <sub>7</sub>	0,042	0,042	0,015	0,015

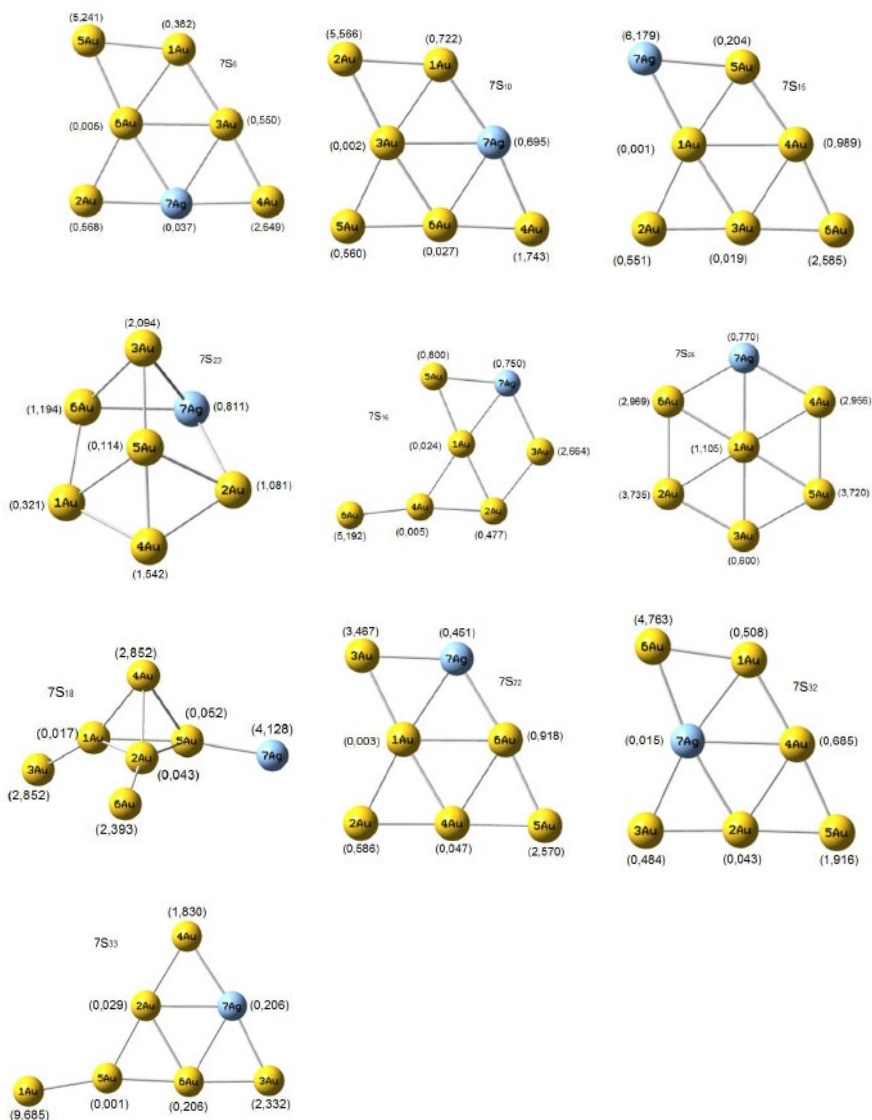
Con respecto a la inclusión del átomo de plata en los cúmulos de oro (tabla 4), se observa un aumento en la reactividad del cúmulo, ya que los valores de  $(\omega f)^+k$ , y  $(\omega f)k$  son más altos que en los cúmulos sin el átomo de plata, lo cual se debe a que el átomo de plata induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos y reorganización de la geometría. En las figuras 3a y 3b, se observa que el poder de aceptación electrónico local está relacionado directamente con la ubicación y el número de coordinación del átomo de plata en el cúmulo metálico.



**Figura 3a.** Motivos geométricos de los cúmulos oro-plata. En paréntesis se presentan los valores de  $(\omega f)^+k$ .

Así, por ejemplo, en todos los cúmulos (figuras 3a y 3b), se observa que si el átomo de plata tiene un número de coordinación bajo (forma dos enlaces) y se ubica en los bordes del cúmulo la reactividad local de los átomos de oro aumenta (especialmente en aquellos átomos de oro que no están directamente unidos al átomo plata); mientras que si el número

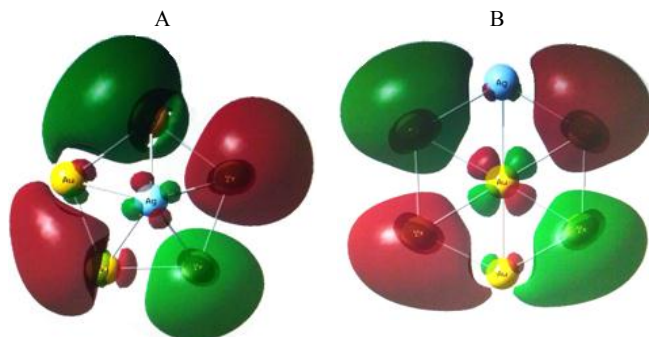
de coordinación es alto, el poder de aceptación de electrones en los átomos de oro disminuye (por ejemplo, cúmulos 7S1, 7S3). No obstante, aunque el átomo de plata tenga un número de coordinación bajo en los cúmulos oro-plata de mayor tamaño, la reactividad local disminuye.



**Figura 3b.** . Motivos geométricos de los cúmulos oro-plata. En paréntesis se presentan los valores de  $(wf)^+k$ .

Como se muestra en la figura 4, la contribución del orbital LUMO es significativa en los átomos de oro ubicados en los bordes del cúmulo indicando su capacidad de aceptación de

los electrones. Esto se puede observar en los diagramas de contorno para el orbital LUMO en los cúmulos  $6S_3$  y  $7S_{25}$ .



**Figura 4.** . Superficie del orbital molecular LUMO para los cúmulos  $6S_3$  y  $7S_{25}$  calculado al nivel B3LYP/LANL2DZ con un valor de iso-superficie de  $0,02 \text{ e}^-/\text{ua}^3$

### CONCLUSIONES

El cálculo de los índices globales y locales de la reactividad permitió analizar el comportamiento reactivo de los diferentes cúmulos de oro y oro-plata investigados.

Se encontró que el tamaño del cúmulo y la inclusión de un átomo de plata influyen en la reactividad de éste, como fue mostrado por los descriptores globales de la reactividad calculados. La reactividad a nivel local (funciones de *Fukui* y los descriptores atómicos de filidad) mostró que la inclusión del átomo de plata aumenta la reactividad de los átomos de oro (sitios reactivos).

También se observó que la posición del átomo de plata en el cúmulo afecta la reactividad del mismo, siendo alta cuando el átomo de plata se encuentra en los bordes del cúmulo y baja cuando ocupa una posición central. Este resultado da luces sobre el diseño de catalizadores basados en oro, ya que proporciona el conocimiento de su geometría, estructura electrónica y la reactividad, respectivamente. Los valores del descriptor local  $(wf)^+k$  fueron más altos que los obtenidos con  $(wf)^-k$  indicando con ello la susceptibilidad de los cúmulos de oro y oro-plata a interacciones de tipo nucleofílicas.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. C. Zhang, B. Yoon, U. Landman. Predicted Oxidation of CO Catalyzed by Au Nanoclusters on a Thin Defect-Free MgO Film Supported on a Mo(100) Surface. *J. Am. Chem. Soc.*; 2007; 129: 2228.
2. J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 2011; 108: 937.
3. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett, et. al. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A*; 1999; 103: 9573.
4. M. Homberger, U. Simon. On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine. *Phil. Trans. R. Soc. A*; 2010; 368: 1405.
5. N.S. Phala, G. Klatt, E. Steen. A DFT study of hydrogen and carbon monoxide chemisorption onto small gold clusters. *Chem. Phys. Lett*; 2004; 395: 33.
6. J. David, D. Guerra, C.Z. Hadad, A. Restrepo. Structural Characterization of the (Methanol)<sub>4</sub> Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A*; 2010; 114: 10726.
7. P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, M.M. Kappes. Structures of mixed gold-silver cluster cations (Ag<sub>m</sub>Au<sub>n</sub>, m + n < 6): Ion mobility measurements and density-functional calculations. *J. Chem. Phys.*; 2003; 120: 677.
8. A.H. Larsen, J. Kleis, K.S. Thygesen, J.K. Nørskov, K.W. Jacobsen. Electronic shell structure and chemisorption on gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*; 2011; 84: 245429.
9. H. Chermette. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *J. Comput. Chem.*; 1999; 20: 129.
10. J.L. Moncada, G.S. Morán. Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). *Quim. Nova*; 2008; 31: 1255.
11. R.G. Parr, L.V. Szentpály, S. Liu. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.*; 1999; 121: 1922.
12. P. Kolandaivel, G. Praveena, P. Selvarengan. Study of atomic and condensed atomic indices for reactive sites of molecules. *J. Chem. Sci.*; 2005; 117: 591.
13. J.M. López, A.E. Ensuncho, J.R. Robles. Descriptores Globales y Locales de la Reactividad para el Diseño de Nuevos Fármacos Anticancerosos Basados en Cisplatino(II). *Quim Nova*; 2013; 36: 1308.
14. J.F. Pérez, E. Flórez, C.Z. Hadad, P. Fuentealba, A. Restrepo. Stochastic search of the

- quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. *J. Phys. Chem. A*; 2008; 112: 5749.
15. N. Nilius, T.M. Wallis, W. Ho. Development of one-dimensional band structure in artificial gold chains. *Science*; 2002; 297: 1853.
  16. J. De Haeck, N. Veldeman, P. Claes, E. Janssens, M. Andersson, P. Lievens. Carbon monoxide adsorption on silver doped gold clusters. *J. Phys. Chem. A*; 2011, 115: 2103.