



## Estudio vibracional de $Au_n$ y $Ag_n$ ( $n=2-4$ ) mediante DFT

ALFREDO TLAHUICE FLORES\*, EDUARDO PÉREZ TIJERINA\*, SERGIO MEJÍA ROSALES\*



Con el estudio de la materia cuyas dimensiones son del orden de pocos átomos se dio inicio a la nanotecnología. El interés en el estudio de los sistemas nanométricos se debe a la presencia de nuevas propiedades, las cuales no tienen símil en el bulto. Aunado a lo anterior, se ha encontrado que los *clusters* (conglomerados) presentan arreglos muy diferentes a los encontrados en el sólido cristalino.<sup>1</sup>

El oro (Au) y la plata (Ag) son denominados *metales nobles* debido a su poca reactividad, que se atribuye a sus configuraciones electrónicas, las cuales tienen una capa *d* cerrada y un electrón *s* de valencia: Au: Xe (5d)<sup>10</sup> (6s)<sup>1</sup> y Ag: Kr (4d)<sup>10</sup> (5s),<sup>1</sup> respectivamente. Sin embargo, cuando sus dimensiones disminuyen, se ha encontrado una reactividad mejorada. En el caso del Au se sabe que los tamaños pequeños favorecen la oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono.<sup>2</sup>

Se ha determinado con anterioridad que el Au, debido a los llamados *efectos relativistas*, opta por formar estructuras planas, preferencialmente en aquellas estructuras que poseen entre 1 y 14 átomos para el caso de las especies de Au aniónicas, y de 1 a 7 ó 9 átomos para el caso de las Au catiónicas.<sup>3</sup>

Experimentalmente, los *clusters* metálicos, libres de otros grupos químicos, son estudiados comúnmente en estado gaseoso o depositados en matrices de gases inertes y son caracterizados mediante técnicas

de espectroscopía de masa y otras técnicas, donde podemos incluir la espectroscopía infrarroja (IR) y Raman.

Teóricamente, los cálculos computacionales resultan de gran utilidad en la caracterización y predicción de estos sistemas. Cuando se estudian *clusters* metálicos, la teoría del funcional de la densidad (DFT) ha probado ser una buena herramienta en la predicción de su estructura, además de sus propiedades vibracionales y electrónicas. En estos estudios se debe considerar la carga eléctrica que portan, porque no siempre las especies neutras, catiónicas o aniónicas presentan el mismo tipo de estructura molecular, siendo muy común que se presente una deformación de la estructura neutra al ganar o perder electrones. Lo anterior se denomina *Deformación de Jahn-Teller*, y su origen se debe a que a través de ella el sistema adquiere estabilidad energética.

Para el caso del tetrámero de plata, se ha reportado con anterioridad que el catión  $Ag_4^+$  tiene una simetría tetraédrica y es el responsable de ciertas vibraciones en el rango 60-160cm<sup>-1</sup> encontradas en un electrodo de plata.<sup>4</sup>

En este trabajo se presentan los espectros calculados IR y Raman para *clusters* de Au y Ag neutros o con carga, constituidos de 2, 3 y 4 átomos; además de una serie de cálculos de longitudes de enla-

\* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL.  
Contacto: atlahuice@cfm.uanl.mx

ce, diferencias HOMO-LUMO (*gap*) y potenciales de ionización, con el fin de determinar sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales.

En los siguientes apartados se describen las estructuras iniciales, el modelo utilizado para los cálculos, se discuten los resultados obtenidos y su comparación con resultados experimentales y cálculos de otros investigadores. Finalmente, al estudiar *clusters* de cuatro átomos de plata, se discuten los resultados obtenidos y se comparan con lo reportado previamente por D. Roy *et al.*

### Estructuras iniciales

Existen en la literatura reportes sobre las estructuras más estables que asumen los *clusters* de Au y Ag. Entre dichas estructuras reportadas para el caso del dímero sólo existe la lineal ( $D_{\infty h}$ ). El trímero presenta estructuras tanto lineal ( $D_{\infty h}$ ) como triangular ( $D_{3h}$  y  $C_{2v}$ ). El  $Ag_4$  presenta estructuras lineal, triangular con un átomo unido a uno de sus vértices ( $C_{2v}$ ), romboedral ( $D_{2h}$ ) y tetraedral ( $T_d$ ).<sup>5,7</sup> En la figura 1 se muestran las estructuras iniciales empleadas en este estudio.

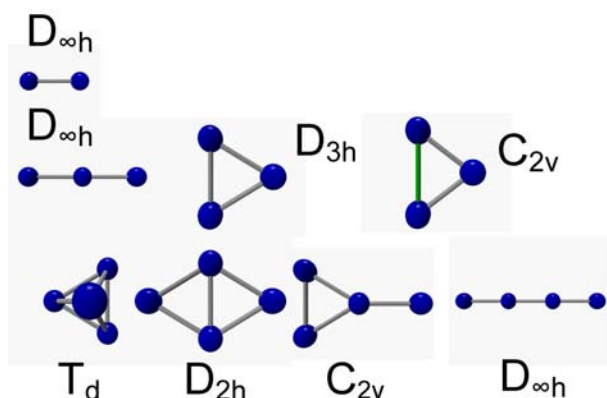


Fig. 1. Estructuras iniciales con vista en perspectiva de los clusters de Ag y Au.

### El modelo

El cálculo de los modos vibracionales y longitudes de enlace se realizó empleando un algoritmo que implementa los principios de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).<sup>8,9</sup> En ésta se describe un sistema de  $n$  electrones interactuantes mediante la densidad electrónica ( $\bar{n}$ ), de manera que se supone que la energía total del sistema en el estado base

está dado por la siguiente expresión:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]; \quad (1.1)$$

aquí,  $T_s[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{ne}[\rho]$  representa la energía potencial de interacción núcleo-electrón,  $J[\rho]$  es la interacción coulombica entre pares de electrones, y  $E_{xc}[\rho]$  incluye todas las interacciones a muchos cuerpos, en particular las de intercambio y correlación. Desde su postulado original, Kohn propuso que, de conocer con certeza el término de correlación-intercambio, podríamos conocer con exactitud las propiedades del sistema en estudio, en su estado base.<sup>7,8</sup>

La optimización de las estructuras iniciales, así como el cálculo posterior de las vibraciones, se realizaron empleando una base de potencial de core efectivo (ECP) denominada LANL2DZ, que en el caso de la plata describe los 28 electrones cercanos al núcleo o del *core* con un pseudopotencial, y los restantes 19 electrones con una base menor.

Para el caso del funcional de correlación-intercambio, se usa PBE1PBE, el cual ha mostrado ser acertado en sus predicciones.<sup>5</sup> Durante el cálculo de las integrales, implícitas en los términos de la expresión 1.1, se emplea una malla (grid) ultrafina (con 99 590 puntos), con el fin de evitar errores. La aproximación al término de correlación-intercambio se da mediante la aproximación del gradiente de la densidad (GGA).

Todo lo antes mencionado está integrado dentro del programa *Gaussian 03*<sup>10</sup>. Durante la visualización de los resultados se usó el programa *Gaussview*.<sup>10</sup>

## Resultados y discusión

### Longitudes de enlace, frecuencias vibracionales, potenciales de ionización y *gaps*

#### I. Dímeros de Ag y Au.

En general, el número de frecuencias vibracionales está dado por  $3n-5$  para el caso de las estructuras lineales; y por  $3n-6$  para el caso de los ciclos o estructuras cerradas, donde  $n$  es el número de átomos que constituyen el *cluster*.

La geometría de los dímeros neutros de Ag y Au

es lineal (grupo puntual  $D_{\infty h}$ ) y ésta no cambia tanto para el caso de los aniones como el de los cationes. Por otra parte, las multiplicidades el espín de los *clusters* neutros y cargados son de *singulete*; los aniones y los cationes presentan multiplicidades de *doblete*.

Para los dímeros neutros  $Au_2$  y  $Ag_2$  se tiene un solo modo vibracional en  $172.5006\text{ cm}^{-1}$  y  $182.9929\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, el cual es solamente activo en Raman y corresponde a un movimiento simétrico de expansión-contracción. El modo en  $172.5006\text{ cm}^{-1}$  y su frecuencia de vibración, para el dímoro de  $Au_2$ , está de acuerdo con el reportado por Jinlan Wang *et al.*

En las tablas I y II se dan las longitudes de enlace, además de las frecuencias vibracionales de los *clusters* de  $Ag_2$  y  $Au_2$ , respectivamente.

Tabla I. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de  $Ag_2$  con simetría  $D_{\infty h}$ .

Cluster $Ag_2$	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $cm^{-1}$
Catión	2.787	125.5916
Neutro	2.5929	182.9929
Anión	2.7443	130.6434

Tabla II. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de  $Au_2$  con simetría  $D_{\infty h}$ .

Cluster $Au_2$	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $cm^{-1}$
Catión	2.6751	133.7188
Neutro	2.5431	172.5006
Anión	2.6879	126.7961

Experimentalmente, la frecuencia del dímoro  $Ag_2$  neutro se tiene en  $192\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el  $Au_2$  presenta una frecuencia en  $191\text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia de  $Ag_2$  calculada en este artículo se desvía poco de los valores experimentales.

Sin embargo, como es de esperarse, la frecuencia vibracional calculada de  $Au_2$  presenta mayor discrepancia con la experimental, debido a la conocida necesidad de incluir *correcciones relativistas* en el caso del oro. Dicha consideración de los efectos relativistas, produciría un enlace más corto en el caso del dímoro de Au. Para una comparación de las frecuencias calculadas mediante otros métodos, se invita al lector a consultar la referencia 12.

Otros parámetros para comparar son las longitudes de enlace de los dímeros. Experimentalmente para  $Ag_2$  y  $Au_2$  neutros éstas son  $2.48\text{Å}$  y  $2.47\text{Å}$ , respectivamente. Las aquí calculadas se desvían aproximadamente  $0.1\text{Å}$ , con respecto a las longitudes de enlace experimentales.

Los espectros Raman para los *clusters*  $Au_2$  y  $Ag_2$ , tanto para las especies neutras, catiónicas y aniónicas lucen diferentes. Para el caso del anión de  $Au_2$  se encuentra que la intensidad del pico es muy pequeña, comparada con las intensidades de los picos de la especie neutra y catiónica; de manera que para su representación en la figura 3 se tuvo que multiplicar su intensidad por un factor de 100.

En el caso del dímoro  $Ag_2$  se encuentra que la intensidad del pico, en el espectro Raman, es mayor para el anión, mientras que en el caso del dímoro  $Au_2$ , la mayor intensidad la tiene el *cluster* neutro.

La diferencia Homo-Lumo (*gap*) para el dímoro  $Ag_2$  neutro es de  $3.24\text{ eV}$ , y para el  $Au_2$  de  $3.70\text{ eV}$ . El potencial de ionización se define como la cantidad de energía que se requiere para remover un electrón de la molécula y se calcula mediante la diferencia de energía entre el catión y la especie neutra.

El potencial de ionización calculado para  $Ag_2$  es de  $7.457\text{ eV}$ , mientras que para  $Au_2$  es  $9.2616\text{ eV}$ . En las figuras 2 y 3 se muestran los espectros Raman calculados para los dímeros  $Ag_2$  y  $Au_2$ .

## II. Trímeros de Ag y Au

Para ambas estructuras neutras de  $Ag_3$  y  $Au_3$ , durante la etapa de relajación se obtiene una simetría

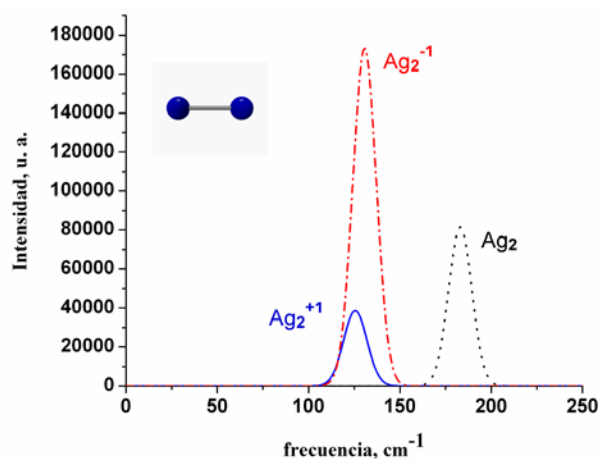


Fig. 2. Espectros Raman de  $Ag_2$  neutro, catiónico y aniónico.

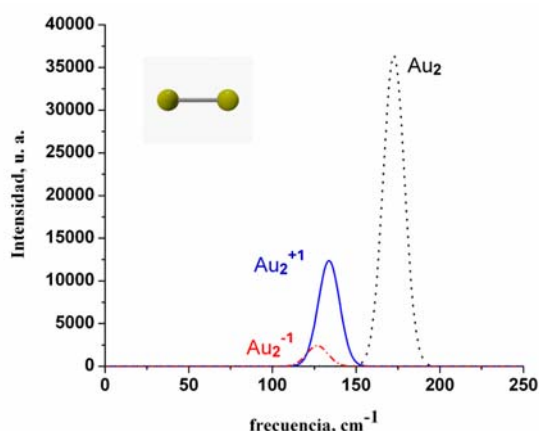


Fig. 3. Espectros Raman de Au<sub>2</sub> neutro, catiónico y aniónico. La intensidad del anión se multiplicó por 100.

$C_{2v}$ , partiendo de una estructura inicial con simetría  $C_s$ . La estructura  $C_{2v}$  tiene a los átomos sobre los vértices de un triángulo isósceles.

En el Au<sub>3</sub> neutro, la estructura tipo triángulo isósceles, presenta dos ángulos de 55.5968 y uno de 68.8062 grados y un modo vibracional en 158.2942 cm<sup>-1</sup>, el cual es casi un modo de expansión-contracción. Por otra parte, el potencial de ionización calculado para Au<sub>3</sub> neutro es de 6.96831 eV.

En el caso del Ag<sub>3</sub> neutro, los ángulos presentes son uno de 71.93879 y dos de 54.03061 grados, además el potencial de ionización es de 5.5457 eV.

En cuanto a la multiplicidad del espín para capa abierta es de *doblete* en ambos trímeros Ag<sub>3</sub> y Au<sub>3</sub>. Los espectros IR y Raman para los Ag<sub>3</sub> y Au<sub>3</sub> neutros presentan algunos picos en común, respectivamente (ver figuras 4 a 7).

Para los cationes Ag<sub>3</sub><sup>+1</sup> y Au<sub>3</sub><sup>+1</sup> se encuentra simetría  $D_{3h}$  (forma de triángulo equilátero) y para los aniones Ag<sub>3</sub><sup>-1</sup> y Au<sub>3</sub><sup>-1</sup> simetría  $D_{3h}$  o lineal. En ambos tipos de iones, la multiplicidad del espín es *singlete*.

Los trímeros aniónicos lineales Ag<sub>3</sub><sup>-1</sup> y Au<sub>3</sub><sup>-1</sup> tienen cuatro modos normales de vibración, y presentan máximos mutuamente excluyentes en los espectros IR y Raman, respectivamente; lo que significa que dichos picos no coinciden en las mismas frecuencias (figuras 4-7). Para Au<sub>3</sub><sup>-1</sup> se tiene el máximo en el IR en 176.5736 cm<sup>-1</sup>, y dicho modo corresponde a un modo de expansión-contracción asimétrico; en Raman se tiene un modo simétrico

de expansión-contracción en 105.9670 cm<sup>-1</sup>.

Para Ag<sub>3</sub><sup>-1</sup> el máximo en el espectro IR se tiene en 170.2410 cm<sup>-1</sup>. Mientras que el máximo en Raman está en 103.3114 cm<sup>-1</sup>. Como se mencionó antes, el modo activo en Raman es simétrico, y el activo en IR es no simétrico.

En el caso de los trímeros catiónicos Ag<sub>3</sub><sup>+1</sup> y Au<sub>3</sub><sup>+1</sup> se encontró que las estructuras en el mínimo de la superficie potencial tenían una simetría  $D_{3h}$  o de triángulo equilátero. El número de modos vibracionales fue de 3, tanto para los clusters Ag<sub>3</sub><sup>+1</sup> y Au<sub>3</sub><sup>+1</sup>, siendo 2 de éstos degenerados. Los espectros IR y Raman coinciden en algunos picos, diferenciando sólo en su intensidad (figuras 4-7).

En las tablas III y IV se pueden encontrar las frecuencias, además de las longitudes de enlace para los clusters neutros, aniónicos y catiónicos de Ag<sub>3</sub> y Au<sub>3</sub>. Debe mencionarse que las longitudes de enlace para el Ag<sub>3</sub> aniónico y catiónico están de acuerdo con las encontradas por Zhao *et al.*<sup>6</sup>

### III. Ag<sub>4</sub> y Au<sub>4</sub>

El número de modos vibracionales para los tetrámeros de simetría  $D_{2h}$  es de 6. Las estructuras

Tabla III. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de Ag<sub>3</sub>.

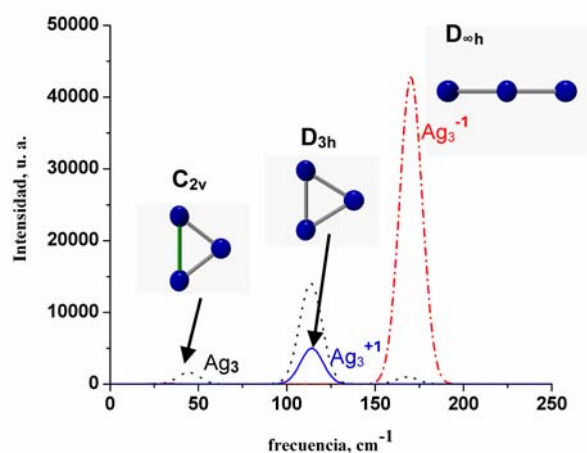
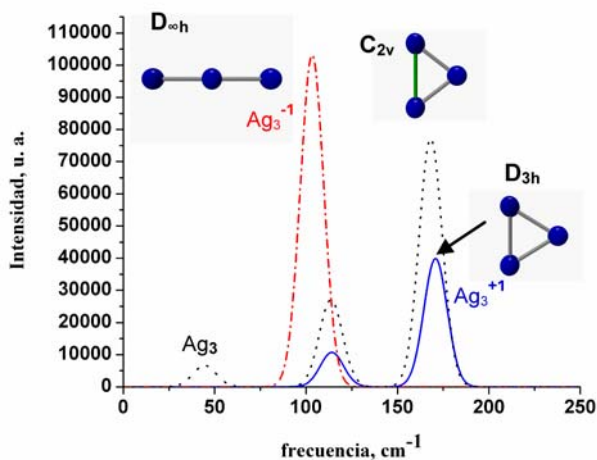
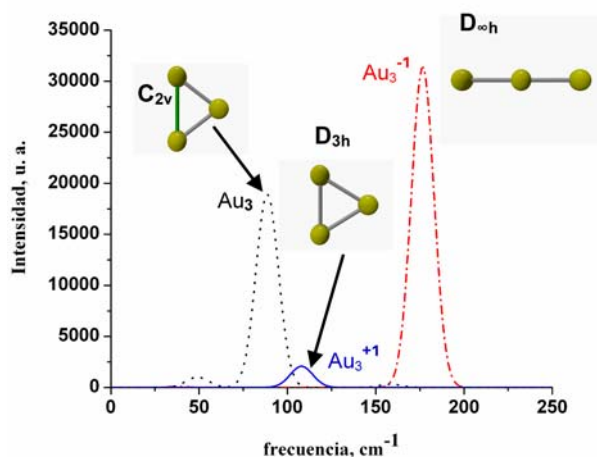
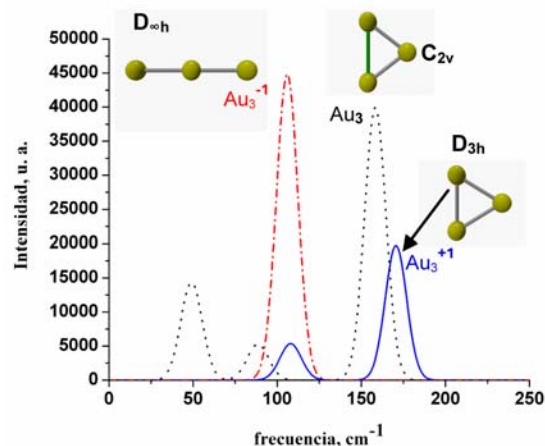
Cluster Ag <sub>3</sub>	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, cm <sup>-1</sup>
Catión ( $D_{3h}$ )	2.7327	114.1728 (2), 170.8176 (*)
Neutro ( $C_{2v}$ )	3.13501, 2.66876 (2)	44.5426, 113.6377, 168.1755 (*)
Anión ( $D_{3h}$ )	2.6984	31.7982 (2), 70.2410, 103.3114 (*)

Entre paréntesis se da la degeneración, además de mostrar con asterisco el modo breathing simétrico

Tabla IV. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de Au<sub>3</sub>.

Cluster Au <sub>3</sub>	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, cm <sup>-1</sup>
Catión ( $D_{3h}$ )	2.6705	108.0444 (2), 170.5820 (*)
Neutro ( $C_{2v}$ )	2.63813 (2), 2.98115	49.0785, 88.5970, 158.2942 (*)
Anión ( $D_{3h}$ )	2.6183	37.0457(2), 105.9670 (*), 176.5736

Entre paréntesis se da la degeneración, además de mostrar con asterisco el modo breathing simétrico


 Fig. 4. Espectros IR de  $Ag_3$  neutro, catiónico y aniónico.

 Fig. 5. Espectros Raman de  $Ag_3$  neutro, catiónico y aniónico.

 Fig. 6. Espectros Raman de  $Au_3$  neutro, catiónico y aniónico.

 Fig. 7. Espectros Raman de  $Au_3$  neutro, catiónico y aniónico.

relajadas presentan dos tipos de longitudes de enlace. Para los clusters  $Ag_4$  y  $Au_4$ , se encuentra que la estructura bidimensional con simetría  $D_{2h}$  se mantiene para los clusters neutros, sus cationes y sus aniones. Las multiplicidades para los clusters neutros son *singletes* y para los aniones y cationes *dobletes*.

El modo vibracional de expansión-contracción (*Breathing*) para  $Ag_4$  neutro está en  $181.8635 \text{ cm}^{-1}$  y es inactivo en IR. En las tablas V y VI se muestran las longitudes de enlace y las frecuencias obtenidas para los tetrámeros de Ag y Au. Además se indican con asterisco los modos de expansión-contracción simétricos.

La diferencia Homo-Lumo de  $Au_4$  y  $Ag_4$  neutros con simetría  $D_{2h}$  es de 2.30 eV y 1.95 eV, respectivamente. Además, el potencial de ionización para  $Ag_4$  y  $Au_4$  con simetría  $D_{2h}$  es 6.224 eV y 7.79 eV, respectivamente.

 Tabla V. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de  $Ag_4$  con simetría  $D_{2h}$ .

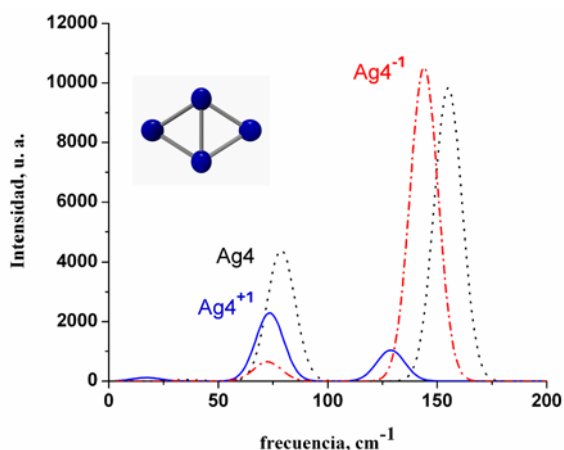
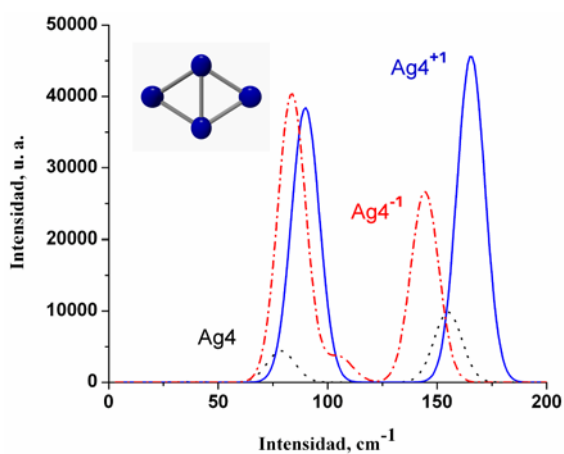
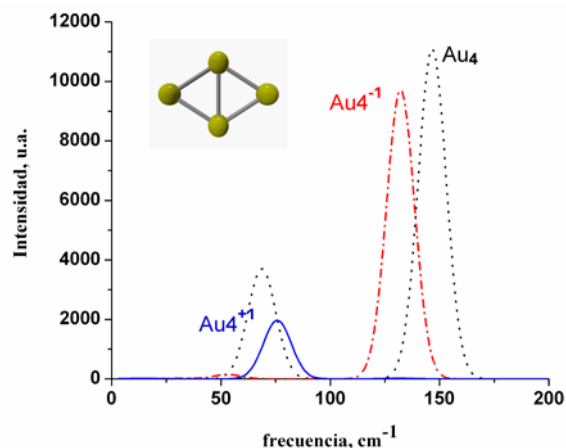
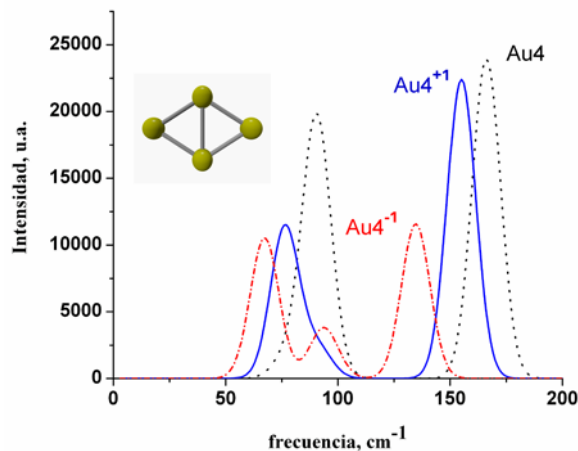
Cluster	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $\text{cm}^{-1}$
Catión ( $D_{2h}$ )	2.8166, 2.698	17.1092, 73.4671, 88.6062, 90.1919, 128.7725, 165.4494 (*)
Neutro ( $D_{2h}$ )	2.7892, 2.6425	35.8471, 78.2923, 78.7193, 103.5193, 154.9757, 181.8635 (*)
Anión ( $D_{2h}$ )	2.7808, 2.8403	33.2497, 72.4463, 83.6121, 105.0470, 143.9832, 144.4017 (*)

Entre paréntesis se muestra con asterisco el modo *breathin*f simétrico

Tabla VI. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas de  $Au_4$  con simetría  $D_{2h}$ .

Cluster $Au_4$	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $cm^{-1}$
Catión ( $D_{2h}$ )	2.7265, 2.7058	14.1954, 75.7984, 76.3760, 90.9382, 131.2656, 155.0210 (*)
Neutro ( $D_{2h}$ )	2.7321, 2.6373	32.7545, 68.7067, 77.5761, 90.5566, 146.6460, 166.1330 (*)
Anión ( $D_{2h}$ )	2.7391, 2.8297	31.3090, 52.9953, 67.2950, 93.7965, 132.1526, 134.6986 (*)

Entre paréntesis se muestra con asterisco el modo breathing simétrico


 Fig. 8. Espectros IR de  $Ag_4$  neutro, catiónico y aniónico con simetría  $D_{2h}$ .

 Fig. 9. Espectros Raman de  $Ag_4$  neutro, catiónico y aniónico con simetría  $D_{2h}$ .

 Fig. 10. Espectros IR de  $Au_4$  neutro, catiónico y aniónico con simetría  $D_{2h}$ .

 Fig. 11. Espectros Raman de  $Au_4$  neutro, catiónico y aniónico con simetría  $D_{2h}$ .

Los aniones  $Ag_4^{-1}$  presentan simetrías  $T_d$ ,  $C_{2v}$  y  $D_{2h}$ . Mientras que  $Au_4^{-1}$  lineal ( $D_{2h}$ ) presentó frecuencias imaginarias o negativas, lo cual indicó que no se trataba de un mínimo en la superficie potencial.

Las simetrías  $C_{2v}$  y  $T_d$  para  $Ag_4^{-1}$  y  $Au_4^{-1}$  presentan picos que son activos tanto en Raman como en IR, pero de diferentes intensidades.

El isómero de simetría  $T_d$  para  $Ag_4^{-1}$  presentó mayor intensidad en Raman que en IR, alrededor de  $99.53\text{ cm}^{-1}$ , de manera que, para hacer visible su pico en el espectro IR en la figura 12, se tuvo que multiplicar su intensidad por un factor de 100.

Cualitativamente, los espectros IR y Raman para  $Au_4^{-1}$  con simetrías  $C_{2v}$  y  $T_d$  son parecidos a los de  $Ag_4$ , de manera que no se dan dichos espectros.

Tabla VII. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas del anión de  $Ag_4^-$ .

Cluster $Ag_4^{-1}$	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $cm^{-1}$
$T_d$	2.8507	73.2966 (2), 99.5285 (3), 147.5227 (*)
$C_{2v}$	2.6738, 2.7997, 2.7998	22.6834, 31.6308, 83.2188, 87.4233. 125.0313, 175.5904
$D_{\infty h}$	2.7563, 2.697	12.6441, 12.6444, 25.6142, 25.6143, 74.3613 (*), 138.8395, 169.9513

Entre paréntesis se da la degeneración y también el modo breathing.

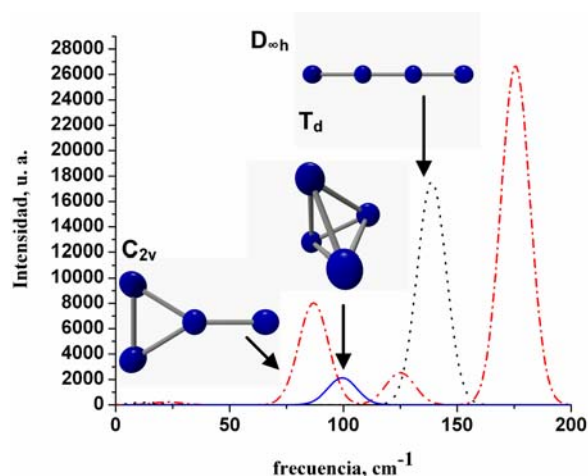


Fig. 12. Espectros IR para los isómeros del anión  $Ag_4^{-1}$ . El isómero  $T_d$  con su intensidad multiplicada por 100.

## Conclusiones

En este trabajo se han presentado los espectros IR y Raman de 24 *clusters* metálicos (incluyendo neutros, cationes y aniones) de Ag y Au, los cuales pueden ser usados para determinar sus tipos de estructura, al compararlos con los obtenidos en un experimento. Se han discutido los resultados obtenidos, así como su comparación tanto en datos experimentales y teóricos existentes en la bibliografía, encontrando muy buen acuerdo con ellos. En la discusión se ha incluido la simetría, lo cual se ha reflejado en el número y degeneración de las frecuencias vibracionales aquí reportados.

Se ha encontrado que el tetrámero catiónico de plata ( $Ag_4^{+1}$ ) más estable presenta una simetría  $D_{2h}$ ,

Tabla VIII. Longitudes de enlace y frecuencias vibracionales calculadas para el anión de  $Au_4^-$ .

Cluster $Au_4^{-1}$	Longitud de enlace, Å	Frecuencias, $cm^{-1}$
$T_d$	2.8366	57.9269 (2), 84.7857 (3), 133.8271 (*)
$C_{2v}$	2.6028, 2.7431, 2.7547	17.9966, 35.6774, 76.7684, 76.9776, 119.0062, 174.3287

Entre paréntesis se da la degeneración y también el modo breathing.

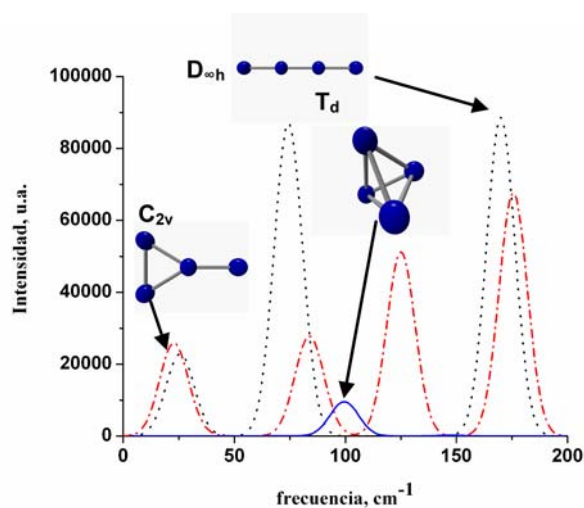


Fig. 13. Espectros Raman para los isómeros del anión  $Ag_4^{-1}$ .

cuyas vibraciones están aproximadamente en el rango que va de  $17cm^{-1}$  a  $165 cm^{-1}$ , y no se obtiene la simetría  $T_d$  como fue reportado por D. Roy *et al.*

Lo anterior puede ser atribuido a que la simetría  $T_d$  fue observada en *clusters* depositados sobre una superficie, y en este trabajo se considera que el *cluster* está libre de interacciones. Lo anterior nos lleva a considerar como un estudio posterior, la influencia que tiene el sustrato sobre el *cluster* depositado.

Finalmente, se debe mencionar que este tipo de cálculos teóricos son necesarios para complementar los estudios que se hacen en el laboratorio, cuyas técnicas de análisis incluyen la espectroscopía infrarroja (IR) y Raman.

## Resumen

En este trabajo se presentan los espectros vibracionales IR y Raman para *clusters* metálicos de

Ag y Au constituidos por 2, 3 y 4 átomos. En total se estudian los espectros de 24 estructuras. Además se determinan las propiedades electrónicas como son gap y potencial de ionización, encontrando buen acuerdo con los existentes en la literatura. Los resultados anteriores pueden ser empleados para determinar el tipo de estructura que presentan estos clusters al compararse con resultados experimentales.

**Palabras clave:** DFT, Raman, IR, Clusters, Metales.

### Abstract

In this report we addressed the IR and Raman spectra for Ag<sub>n</sub> y Au<sub>n</sub> clusters, being n=2, 3, and 4. The spectra for 24 metallic structures were obtained. Moreover we calculated gap and ionization potential, showing good agreement with the previous results. All of these results can be used to determine the observed structure in cluster experiments.

**Keywords:** DFT, Raman, IR, Clusters, Metals.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología de Nuevo León, a través del proyecto *Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados con aplicaciones en energía y salud*, del Conacyt, con el proyecto de Ciencia Básica 43772, y del Paicyt, a través del proyecto CA1267-06.

### Referencias

1. Oliver D. Haberlen, Sai-Cheong Chung, Mauro Stener, and Notker Rosch. (1997). From clusters to Bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au<sub>n</sub>, n=6,...,147. *J. Chem. Phys.* 106, 5189.
2. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima. *J. Catal* 128 378 (1991).
3. Eva M. Fernández, José M. Soler, Ignacio Garzón y Luis C. Balbás. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Phys. Rev. B.* 70, 165403 (2004).
4. D. Roy And T. E. Furtak. (1986). Vibrational characteristics of silver clusters in surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. B.* 34, 5111.
5. Vlasta Bonacic-Koutecky, Jaroslav Burda, Roland Mitric and Maofa Ge, Giuseppe Zampella and Piercarlo Fantucci. (2002). Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver-gold clusters: Comparison with pure gold and silver clusters. *J. Chem. Phys* 117, 3120.
6. Shuang Zhao et. al. (2006). Is the uniform electron gas limit important for small Ag clusters?. Assessment of different density functionals for Ag<sub>n</sub> (n?4). *J. Chem. Phys.* 124, 184102-1.
7. Z.F. Liu, W.L. Yim, J.S. Tse, and J. Hafner. (2000). Ab initio molecular dynamics study on Ag<sub>n</sub> (n=4,5,6). *Eur. Phys. J. D.* 10, 105.
8. P. Hohenberg and W. Kohn. (1964). Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, 3B, B864- B871.
9. W. Kohn and L. J. Sham. (1965). Self-Consistent equations Including Exchange and correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133-A1138.
10. Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. <http://www.gaussian.com>
11. GaussView, Version 3.09, Roy Dennington II, Todd Keith, John Millam, Ken Eppinnett, W. Lee Hovell, and Ray Gilliland, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.
12. Jinlan Wang, Guanghou Wang and Jijun Zhao. (2002). Density-functional study of Au<sub>n</sub> (n=2-20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Phys. Rev. B.* 66, 035418.
13. Rene Fournier, *J. Chem. Phys.* 115, 2165 (2001).

Recibido: 17 de julio de 2007  
Aceptado: 03 de septiembre de 2007