



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTRÓNICAS DE NANOCÚMULOS DE  
NÍQUEL-PLATINO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Físico**

P R E S E N T A :

**Yaxk'in Ú Kan Coronado González**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Luis Antonio Pérez López**

2007





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Hoja de Datos del Jurado.

1. Datos del alumno  
Apellido paterno: Coronado  
Apellido materno: González  
Nombre(s): Yaxk'in Ú Kan  
Teléfono: 57 44 63 07  
Universidad: Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad: Facultad de Ciencias  
Carrera: Física  
Número de cuenta: 300179251
2. Datos del Tutor  
Grado: Dr.  
Nombre(s): Luis Antonio  
Apellido paterno: Pérez  
Apellido materno: López
3. Datos del sinodal 1  
Grado: Dr.  
Nombre(s): Luis Antonio  
Apellido paterno: Pérez  
Apellido materno: López
4. Datos del sinodal 2  
Grado: Dr.  
Nombre(s): Miguel  
Apellido paterno: Cruz  
Apellido materno: Irisson
5. Datos del sinodal 3  
Grado: Dra.  
Nombre(s): Vicenta  
Apellido paterno: Sánchez  
Apellido materno: Morales
6. Datos del sinodal 4  
Grado: Dr.  
Nombre(s): Ignacio Luis  
Apellido paterno: Garzón  
Apellido materno: Sosa
7. Datos del sinodal 5  
Grado: Dr.  
Nombre(s): Jorge Alejandro  
Apellido paterno: Reyes  
Apellido materno: Esqueda

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios Profesionales



**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales**  
**Facultad de Ciencias**  
**P r e s e n t e .**

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

**"Propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos de níquel-platino"**

realizado por **Coronado González Yaxk'in Ú Kan**, con número de cuenta **300179251**, quien opta por titularse en la opción de **Tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Tutor(a)			
Propietario	Dr.	Luis Antonio Pérez López	<i>Luis Antonio Pérez López</i>
Propietario	Dr.	Miguel Cruz Irisson	<i>[Signature]</i>
Propietario	Dra.	Vicenta Sánchez Morales	<i>[Signature]</i>
Suplente	Dr.	Ignacio Luis Garzón Sosa	<i>[Signature]</i>
Suplente	Dr.	Jorge Alejandro Reyes Esqueda	<i>[Signature]</i>

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F., a 31 de octubre del 2007.  
**LA COORDINADORA DEL COMITÉ DE TITULACION  
DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA**

*Alicia Zarzosa Pérez*  
**M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Señor sindodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

## **DEDICATORIA:**

A mis padres: Jorge Coronado y Florencia González.

A mis hermanas, Laura Yatzibeth y Lucila Isabel

A mis todos mis familiares que me apoyaron en este trayecto

A mi primo Ricardo Carrasco

A mis grandes amigos y compañeros de la Facultad de Ciencias:

Alejandro Radillo, Antonio Vázquez, Ata Kramer, Carolina Alfaro,

Fernando de Samaniego, Gustavo Armendáriz, Jessica Juárez, José Barrios,

Juan Carlos Cajas, Leonid Serkin, Heinrich Terborg, Mónica Dávila, Paco Rodríguez,

Roberto Romero, Teresa Zamora y todos los que me acompañaron en este trayecto.

A la institución a la que pertenecer es un orgullo: la UNAM.

A la que tanto nos ha enseñado: la Facultad de Ciencias.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mis padres, mis hermanas, así como a todos mis familiares que me apoyaron en el largo de este camino hacia el conocimiento, en cual siempre me impulsaron en la búsqueda de respuestas.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Antonio Pérez López, por su paciencia y por el apoyo incondicional que me ha brindado al realizar mi tesis, enseñándome que el éxito se encuentra realizando siempre un buen trabajo, y brindándome su gran amistad.

Agradezco también al CONACyT, por el apoyo atorgado por medio del proyecto 43414-F sin el cual me hubiera sido imposible concluir mi tesis.

Asimismo, agradezco al Instituto de Física de la UNAM que, como estudiante asociado, me permitió disponer de sus servicios e instalaciones, durante la elaboración de esta tesis.

Al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA-UNAM) por permitir el uso de la computadora Bakliz donde parte de los cálculos presentados en esta tesis fueron realizados.

Quiero también agradecer a la UNAM y, en especial, a la Facultad de Ciencias, quienes durante la carrera me han develado la belleza, simpleza y abstracción de la naturaleza expresada en el pensamiento humano como ciencia. Me siento orgulloso de haber sido parte de una institución que no tiene igual.

## ÍNDICE

RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS	6
1.1 Nanocúmulos homogéneos y heterogéneos	6
1.1.1 Nanocúmulos de níquel	8
1.1.2 Nanocúmulos de platino	9
1.1.3 Nanocúmulos de níquel-platino	9
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	12
2.1 Potenciales Semiempíricos	12
2.1.1 Potencial de Gupta	13
2.2 Métodos de optimización global	14
2.2.1 Algoritmos genéticos	15
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad	18
2.3.1 Aproximación Born – Oppenheimer	18
2.3.2 Los teoremas de Hohenberg y Kohn	19
2.3.3 Ecuaciones de Kohn y Sham	20
2.3.4 Funcionales de intercambio y correlación	22
2.3.5 Aproximación del gradiente generalizado	23
2.3.5 Pseudopotenciales	23
2.3.6 Fuerzas interatómicas	24
2.3.6 El código SIESTA	24
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	26
3.1 Propiedades estructurales y electrónicas de $(\text{NiPt})_n$ .	27
3.2 Propiedades estructurales y electrónicas de $(\text{NiPt}_3)_n$ y $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$ .	44
3.3 Adsorción de CO en nanocúmulos de Ni-Pt.	49
CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	53

## RESUMEN

En esta tesis se presenta un estudio teórico sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de los nanocúmulos bimetálicos del tipo  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_m$ ,  $(\text{NiPt}_3)_m$ , y  $(\text{NiPt})_n$  con  $m=4-6$  y  $n=2-20$ .

Los isómeros más estables de los cúmulos, para cada una de estas composiciones y tamaños, se obtuvieron por medio del potencial semiempírico de muchos cuerpos de Gupta y un algoritmo genético. Estas estructuras fueron a su vez relajadas usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

Se observó que, en general, el ordenamiento de energías de los isómeros más estables predichos por DFT-GGA no concuerda con el obtenido a partir del potencial de Gupta.

Para los isómeros de menor energía de cada tamaño y composición estudiados, se obtuvieron los histogramas de estados electrónicos y distancias interatómicas, así como las distancias de los átomos al centro de masas del cúmulo, con el fin de analizar la segregación atómica en estos sistemas.

Para los cúmulos del tipo  $(\text{NiPt})_n$  estudiados, se observó cierta segregación en la que el núcleo del cúmulo está formado por átomos de níquel mientras que los átomos de platino son segregados a la superficie del mismo. Más aún, para estos nanocúmulos se obtuvieron las estructuras de tamaño  $n$  con mayor estabilidad relativa con respecto a sus vecinos de tamaño  $n+1$  y  $n-1$ , así como la brecha HOMO-LUMO como función de  $n$ . Asimismo, para los isómeros más estables del tipo  $(\text{NiPt}_3)_m$  se observó que el núcleo siempre está formado por átomos de platino mientras que los átomos de níquel tienden a segregarse a la superficie. Por el contrario, para los isómeros más estables del tipo  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_m$  se encontró que el núcleo del cúmulo siempre está formado por átomos de níquel y que no existe una clara tendencia de segregación de los átomos de Pt.

Finalmente, se realizó un estudio de la adsorción de CO en cúmulos bimetálicos compuestos por 20 átomos con las tres diferentes composiciones mencionadas, por medio del formalismo de DFT.



## INTRODUCCIÓN

Durante la última década, las nanociencias han constituido uno de los campos con mayor desarrollo de la física teórica, experimental y computacional, debido a las aplicaciones potenciales y al surgimiento de novedosas técnicas para manipular la materia a escala nanométrica [Nalwa, 2004].

Las nanociencias abarcan no sólo el campo de la física sino también la química, la ingeniería y la biología y su propósito es el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de objetos con un tamaño de 1 a 100nm. Por otra parte, la nanotecnología comprende el control y manipulación de dichos objetos para su uso en dispositivos. Uno de los primeros en comprender los alcances potenciales de la nanotecnología fue Richard Feynman, como consta en el célebre discurso que dio en el Instituto Tecnológico de California, el 29 de diciembre de 1959, y en el cual propone la posibilidad de la manipulación de materiales átomo por átomo, así como algunas de sus aplicaciones inmediatas en campos como la biología, la electrónica y la computación [Feynman, 1959].

En 1981 se dieron los primeros pasos hacia el desarrollo de la nanotecnología con el invento del microscopio de efecto túnel (SMT) [Gred y Heinrich, 1987] que permite la manipulación de átomos de materiales inorgánicos eléctricamente conductores. En ese mismo año se publica el primer artículo de nanotecnología escrito por Eric Drexler [Drexler, 1981] y cinco años más tarde se publica un libro acerca de las posibilidades de la nanotecnología en el futuro y el desarrollo inminente de esta área [Drexler, 1986].

El desarrollo explosivo de la nanociencia comenzó con el descubrimiento de nanoestructuras de carbono en forma de balón de fútbol (fullerenos), realizado por Kroto y colaboradores en 1985 [Kroto *et al.*, 1985]. Años más tarde, en 1991, se descubrieron otras nanoestructuras de carbono con forma tubular [Ijima, 1991], dando lugar a la ingeniería de materiales a nivel nanométrico. Un nanotubo de carbono puede considerarse como una hoja de grafeno enrollada para formar un cilindro con un diámetro de tamaño nanométrico, cuyos extremos tienen como tapas a estructuras del tipo fullereno. Estas estructuras tienen extraordinarias propiedades mecánicas y de transporte eléctrico. Su conductividad es muy sensible a la estructura atómica, particularmente a su diámetro y a su quiralidad. Un pequeño cambio en esta última puede hacer que el nanotubo tenga un comportamiento metálico o semiconductor. Este comportamiento, excepcional para un elemento, podría conducir al nacimiento de la nanoelectrónica molecular. Por otra parte, la extraordinaria rigidez que presentan los nanotubos de carbono (con un módulo de Young de más de 1.2 TPa) [Lourie, *et al.*, 1998] y su baja densidad, los hacen útiles para el reforzamiento de materiales. Por lo tanto, actualmente los nanotubos de carbono tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde pantallas de plasma hasta blindajes de autos.

El estudio de materiales nanométricos no se limita a los fullerenos y nanotubos de carbono, sino que se extiende a todos los elementos y moléculas con los cuales es posible formar agregados atómicos de tamaño nanométrico.

De entre todas las posibles nanoestructuras, cabe destacar a los nanocúmulos. Estos son agregados de tamaño nanométrico formados por unos pocos hasta algunos miles de átomos o moléculas, de uno, dos o más especies diferentes. Estos sistemas constituyen

un nuevo tipo de material que tiene propiedades distintas a las moléculas discretas o a la materia macroscópica, y sus propiedades físicas, tales como estructura geométrica y electrónica, energía de amarre y temperatura de fusión, varían significativamente en función del tamaño [Jortner, 1992]. Los cúmulos más grandes, compuestos por varios miles de partículas, tienen un comportamiento que varía de manera más suave con el tamaño. En contraste con las moléculas, los nanocúmulos no tienen un tamaño o composición fijos y para un tamaño dado, presentan una gran variedad de morfologías. Los nanocúmulos pueden ser homogéneos, es decir compuestos de una sola especie de átomo o molécula, o heterogéneos.

De entre la gran diversidad de nanocúmulos heterogéneos, cabe destacar a los nanocúmulos bimetálicos, también llamados nanoaleaciones y que están compuestos por dos elementos metálicos. Estos cúmulos se caracterizan por el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden controlarse variando no solamente su tamaño y geometría (como ocurre con los nanocúmulos homogéneos), sino también variando su composición, abriendo el camino para una gran variedad de aplicaciones potenciales. Por ejemplo, cambiando las estructuras y composiciones de ciertas nanoaleaciones es posible modificar dramáticamente sus actividades catalíticas. Más aún, los catalizadores bimetálicos presentan generalmente un mucho mejor desempeño que los catalizadores monometálicos [Díaz, 2005]. Estos cúmulos de aleaciones también son interesantes, porque presentan estructuras y propiedades distintas a las de los cúmulos de elementos puros. Inclusive, existen ejemplos de pares de elementos, como el hierro y la plata, que son inmiscibles en bulto pero se mezclan fácilmente en cúmulos finitos [Andrews, *et al.*, 1992].

Actualmente, se cuenta sólo con un número limitado de estudios teóricos sobre las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos bimetálicos. La mayoría de ellos se basan en el modelado de los enlaces metálicos mediante potenciales semi-empíricos de muchos cuerpos. Estos potenciales modelo contienen parámetros que se obtienen a través del ajuste de datos experimentales de dichas aleaciones en la fase bulto.

En este trabajo se realiza un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos bimetálicos de platino y níquel del tipo  $(\text{NiPt})_n$ , con  $n = 2, 3, 4, \dots, 20$ ;  $(\text{NiPt}_3)_n$  con  $n = 4, 5$  y  $6$ , y  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$ , con  $n = 4, 5$  y  $6$ . Para ello se obtiene, por medio de algoritmos genéticos, una distribución de las estructuras de mínima energía modeladas a partir del potencial semiempírico de Gupta, para cada tamaño y composición. Posteriormente, estas estructuras fueron reoptimizadas localmente por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés).

Esta tesis está organizada de la siguiente forma:

En el primer capítulo se hace una breve revisión teórico-experimental de las principales características de los nanocúmulos y las nanoaleaciones, destacando en particular los cúmulos de platino, de níquel y de platino-níquel.

En el segundo capítulo se presenta la metodología utilizada, haciendo un breve repaso

del potencial de muchos cuerpos de Gupta, de los principales métodos de optimización, con particular atención a los algoritmos genéticos, y de la teoría del funcional de la densidad.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y electrónicas de los diversos nanocúmulos de platino-níquel estudiados.

Finalmente, en la última sección se resumen las principales conclusiones de la presente investigación, así como sus posibles extensiones y áreas de aplicación.

# CAPITULO 1

## FUNDAMENTOS

### Nanocúmulos homogéneos y heterogéneos

Uno de los pilares principales en la nanotecnología son los nanocúmulos, que son los bloques de construcción de las nanociencias. Los nanocúmulos son agregados de átomos o moléculas de tamaño nanométrico, con un número de partículas constituyentes que va desde 10 hasta  $10^6$  [Castleman y Bowen, 1996]. En cada cúmulo las fuerzas que intervienen en los enlaces son diferentes dependiendo del tipo de partículas que lo forman pudiendo ser atracción coulombiana entre iones de cargas opuestas, interacción de van der Waals, enlaces químicos covalentes o metálicos. Cabe mencionar que para pequeños nanocúmulos metálicos, las fuerzas predominantes son los enlaces covalentes, en contraste con los electrones casi libres en un metal en bulto [Baletto y Ferrando, 2005]. De los diversos tipos de nanocúmulos, los metálicos son los que presentan una mayor complejidad e interés desde un punto de vista práctico. El término “cúmulos metálicos” se utiliza para designar un agregado de átomos de aquellos elementos que son metales en la fase bulto. Sin embargo, estos agregados presentan frecuentemente propiedades diferentes a las de los metales correspondientes. Un ejemplo muy sorprendente es el del oro, que en su fase bulto es químicamente inactivo, mientras que en forma de nanocúmulos soportados presenta una gran actividad catalítica en la oxidación del CO [Haruta, 1987].

El entendimiento de la evolución de las propiedades de los nanocúmulos metálicos con el tamaño, presenta un gran reto teórico ya que dichas propiedades varían de forma diferente, no solo entre diferentes clases de metales (alcalinos, de transición o nobles), sino también de un metal a otro dentro de la misma clase [Jellinek, 1999].

La investigación teórica y experimental de los nanocúmulos metálicos se ha enfocado principalmente en su geometría y propiedades electrónicas, térmicas y químicas. Los estudios teóricos están basados en técnicas de primeros principios (química cuántica, teoría del funcional de la densidad, o la combinación de ambos), o modelos (por ejemplo “jellium” y amarre fuerte) y potenciales semi-empíricos (Gupta, Sutton-Chen, etc.). La mayoría de los estudios actuales en nanocúmulos metálicos están enfocados a sistemas homogéneos o de una sola especie atómica, mientras que los nanocúmulos bimetalicos, constituidos por dos especies metálicas, han sido estudiados en menor grado. Esta escasez de estudios se debe, probablemente, a la complejidad en la modelación, ya que las interacciones entre átomos de diferentes especies es más difícil de modelar que la interacción entre átomos de la misma especie.

Otro aspecto importante que hay que considerar en el estudio de los nanocúmulos es la abundancia de formas estructurales. Mientras que en cúmulos homogéneos una diferencia en estructura significa una diferencia en el arreglo geométrico, en un cúmulo heterogéneo, pueden obtenerse diferentes estructuras al cambiar la distribución de los diferentes tipos de átomos en un mismo arreglo geométrico. Como resultado de esto, el número de formas estructurales en un cúmulo heterogéneo es considerablemente mayor que en un cúmulo homogéneo del mismo tamaño. Se acostumbra utilizar el término isómero para designar una configuración geométrica de un cúmulo y el término homotopo para denotar aquellas configuraciones que tienen la misma geometría pero

que difieren en la posición de los diferentes tipos de átomos en los sitios de dicha geometría. Por ejemplo, para un cúmulo bimetalico de tamaño  $N$ , compuesto por  $N_A$  y  $N_B$  átomos de las especies A y B, respectivamente, el número de homotopos asociados con una geometría dada son:  $N!/(N_A! N_B!)$ .

El estudio experimental de nanocúmulos comenzó en 1973 con la obtención de nanocúmulos de gases nobles [Raoult y Farges, 1973]. Asimismo, a principios de la década de los 80, se fabricaron fuentes que producían un haz de cúmulos metálicos libres de tamaño nanométrico [Sattler et al., 1980; Dietz et al., 1981]. La fabricación de cúmulos binarios fue posible gracias a los avances en bombas de ultra alto vacío que incorporan técnicas muy eficientes de selección de masa [Rousset et al., 1996; Cottancin et al., 2000; Binns, 2001].

Para obtener nanocúmulos de manera experimental primero hay que producir un vapor supersaturado del material. Esto se puede realizar ya sea calentando el bloque del material, o por la incidencia de un láser pulsado o un haz de iones en el blanco (material en bulto). De esta manera se obtiene un vapor caliente del material. Para la supersaturación de dicho vapor caliente, éste debe ser enfriado, lo cual puede hacerse de dos formas. Una consiste en una expansión supersónica, la cual provoca un enfriamiento adiabático y los cúmulos producidos se forman cerca del límite de evaporación del material denominándose “nanocúmulos calientes” [Anderson y Fenn, 1986]. Otro método consiste en que el vapor caliente se mezcla con un flujo frío de partículas de un gas inerte, el cual actúa como refrigerante al colisionar con las partículas. Este método es empleado en fuentes de agregados de gases inertes para producir cúmulos metálicos muy fríos [de Heer, 1993].

Los nanocúmulos tienen una gran variedad de aplicaciones, entre las cuales destacan las relacionadas con catálisis [Henry 1998] debido a su ventajosa razón de superficie a volumen. Además, presenta usos potenciales en nuevos materiales tales como recubrimientos poli-cromáticos en estructuras de vidrio, celdas de combustible, y en la biología, por ejemplo, los cúmulos de oro agregados a segmentos de ADN permitirían facilitar la lectura de secuencias genéticas [Alivisatos, 2001].

De entre la gran variedad de cúmulos existentes, cabe destacar a los cúmulos bimetalicos, comúnmente referidos como nanoaleaciones, y que en las últimas dos décadas han sido objeto de estudios teóricos y experimentales, debido a que sus propiedades físicas y químicas podrían controlarse, no sólo mediante el tamaño del cúmulo (como sucede en los cúmulos monometálicos), sino también mediante su composición, abriendo la posibilidad de una gran cantidad de aplicaciones potenciales. En particular, se ha demostrado que cambiando la estructura y composición química de ciertos nanocúmulos, uno puede variar dramáticamente su reactividad química [Molenbroek, *et al.* 2001].

Tal fenómeno se puede apreciar en la catálisis realizada por nanocúmulos bimetalicos, quienes generalmente ofrecen un mejor rendimiento que los catalizadores monometálicos. Las propiedades catalíticas de los cúmulos bimetalicos se derivan principalmente de la sinergia de las propiedades de los componentes metálicos y no siempre pueden entenderse como una simple “suma” de dichas propiedades. Existen dos modelos para explicar este comportamiento [Ponec, 2001]. En uno de ellos, el arreglo geométrico tiene efecto en sus propiedades catalíticas ya que uno de los metales puede

bloquear los sitios activos superficiales del otro metal y en consecuencia el tamaño y composición promedio de sitios activos varía. En otro modelo, las nuevas propiedades catalíticas son resultado de la modificación de la estructura electrónica del sistema debido a la combinación de diferentes elementos. En consecuencia, el estudio y la caracterización de las fases en los sistemas de nanocúmulos bimetálicos son de gran importancia para entender el comportamiento de los catalizadores bimetálicos.

## Nanocúmulos de níquel

Los nanocúmulos metálicos son ampliamente usados en catálisis comercial y procesos electrocatalíticos, ya que por lo general tienen un mejor rendimiento como catalizadores que los metales en bulto y por tal razón ha sido de gran interés estudiar sus propiedades estructurales, electrónicas y químicas. Tal ha sido el caso de la adsorción química de hidrógeno en nanocúmulos de níquel, los cuales presentan una mayor cantidad de sitios de enlace de hidrógeno que en su fase bulto [Upton T. H. , *et al.*, 1978]. Los cúmulos de níquel también han sido ampliamente estudiados en catálisis heterogénea de hidrogenación debido a su baja energía de hidrogenación, respecto a otros cúmulos metálicos [Derosa, *et. al.* 2001].

Adicionalmente, se han realizado estudios de la reacción de nanocúmulos de níquel de hasta 30 átomos con monóxido de carbono (CO) en soportes de películas de óxido de magnesio [Heiz, 1998] y óxido de titanio [Aizawa, *et. al.*, 2002], presentándose fenómenos de enlace y desadsorción de acuerdo al tamaño de los cúmulos, con una actividad mucho mayor a otros cúmulos metálicos, ofreciendo posibilidades en la reducción de contaminantes tóxicos.

Existe una variedad de estudios teóricos sobre cúmulos de níquel que combinan diferentes métodos. Por ejemplo, se ha empleado un potencial semiempírico junto con la técnica de Monte Carlo para estudiar los nanocúmulos  $Ni_n$  ( $n=2-13$ ) y las propiedades de punto de fusión de  $Ni_7$  y  $Ni_7H$  [Curotto, *et al.*, 1998]. Asimismo, se ha utilizado el modelo de amarre fuerte junto con la técnica de dinámica molecular para estudiar las propiedades estructurales de cúmulos de Ni de hasta 10 átomos [Menon, *et al.*, 1994]. Más aún, usando la teoría del funcional de la densidad se han llevado a cabo estudios de cúmulos de níquel de unos cuantos átomos y se ha llegado a la conclusión que los isómeros más estables son no planares a partir de  $n \geq 4$  [Reuse y Khana, 1995]. Para  $n=7$ , los estudios realizados a partir de DFT indican que la bipirámide pentagonal y el octaedro con tapas tienen energías muy cercanas [Nayak, *et al.*, 1996]. Asimismo, para  $n=13$  se ha encontrado, a partir de DFT, que el estado base corresponde a un icosaedro distorsionado [Reuse, *et al.*, 1995b], lo cual concuerda con observaciones experimentales [Parks, *et al.*, 1994]. Asimismo, las observaciones experimentales revelan que los cúmulos con  $n$  entre 16 y 28 presentan estructuras con simetría local pentagonal, debido al empaquetamiento compacto de los átomos [Parks, *et al.*, 1995], mientras que las estructuras de los cúmulos de 38 y 39 átomos corresponden a un octaedro truncado [Parks, *et al.*, 1997], y a una bipirámide pentagonal central encapsulada por átomos [Parks, *et al.*, 1998], respectivamente. Estudios teóricos llevados a cabo mediante el potencial semi-empírico de Sutton Chen [Doye *et al.*, 1998] y amarre fuerte [Lathiotakis *et. al.*, 1996], junto con una optimización global, predicen

estructuras fcc e icosaedros para  $n=38$  y  $n=55$ , respectivamente. A tamaños mayores, la comparación de las diferentes estructuras por medio de diferentes potenciales semiempíricos muestran una transición de estructuras icosaedrales a decaedrales y de éstas a fcc [Cleveland y Landman, 1991; Mottet, *et al.* 2004].

### **Nanocúmulos de platino**

La importancia del estudio de las propiedades del platino en forma de nanocúmulos, se debe a su aplicación en catálisis, por ejemplo, en reacciones de reducción de contaminantes tóxicos en automóviles como el CO, NO e hidrocarburos. El platino, al igual que el níquel, también es considerado como uno de los mejores elementos en la catálisis heterogénea de hidrogenación, debido a su baja energía de hidrogenación, con respecto a otros cúmulos metálicos.

En comparación con otros sistemas, existen muy pocos estudios teóricos de estabilidad energética para nanocúmulos de Pt. Investigaciones recientes realizadas con DFT muestran que los isómeros más estables de 2 a 5 átomos de Pt tienen estructuras planas [Grönbeck y Andreoni, 2000; Yang, *et al.*, 1997]. Más aún, utilizando el método de átomos embebidos (EAM, Embedded Atom Method) y dinámica molecular, se encontró que para nanocúmulos de Pt con 13 y 55 átomos, los isómeros de mínima energía presentan baja simetría [Sachdev, *et al.* 1992]. Simulaciones posteriores, que hacen uso de potenciales semiempíricos, indican que para  $n=13$ , la estructura más estable corresponde a un icosaedro [Massen *et al.* 2004; Ferrando, *et al.* 2002; Doye *et al.* 1998]. Asimismo, para  $n=55$  algunos estudios realizados por medio de potenciales semiempíricos sugieren que la estructura de mínima energía tiene baja simetría [Doye y Wales, 1998; Massen, *et al.*, 2002], mientras que otros autores obtienen que la estructura más estable corresponde a un icosaedro [Baletto, *et al.*, 2002]. Por otra parte, estudios *ab initio* revelan que las estructuras de baja simetría en cúmulos de 13 átomos de Pt son más estables que el icosaedro y el cubo-octaedro [Yang, *et al.*, 1997]. Más aún, se ha encontrado que el cubo-octaedro es más estable que el icosaedro para dicho tamaño [Watari y Ohnishi, 1998]. Otros cálculos de DFT sugieren que la geometría más estable para  $n=13$  corresponde a una estructura con simetría  $D_{4h}$  (originada a partir de un cubo-octaedro) y que tiene menor energía que el ino-decaedro, y éste a su vez es más estable que el icosaedro y el cubo-octaedro [Fortunelli y Aprà, 2003]. Estos mismos autores encuentran que para  $n=55$  el orden de las estructuras más estables se invierte, y el icosaedro resulta tener una menor energía que el ino-decaedro y el cubo-octaedro. Otros estudios más recientes de DFT, muestran que las estructuras en forma de roseta, originadas a partir del desorden de uno o dos vértices del icosaedro de 55 átomos, tienen una energía aún menor que el icosaedro [Aprà, *et al.*, 2004]. Estos resultados indican que el platino tiende a adoptar estructuras de baja simetría cuando el número de átomos es igual a algún número mágico icosaedral [Harbola M. K., 1992].

### **Nanocúmulos de níquel-platino**

Los catalizadores bimetálicos han recibido una gran atención desde el punto de vista científico, debido a su empleo exitoso en procesos industriales desde los años 60'. Estos sistemas muestran una mejor actividad catalítica o selectividad y alta resistencia a la desactivación, comparada con los catalizadores monometálicos. Asimismo, existe

evidencia de una correlación entre la estructura de los catalizadores y sus propiedades catalíticas [Yang, *et. al.*, 2004; Aeyach, *et. al.*, 1984; Balbuena, *et. al.*, 2004], por lo que el estudio de dicha estructura resulta de gran importancia para el diseño de catalizadores más eficientes. Sin embargo, la caracterización experimental de dichos sistemas sigue siendo un gran reto [Arenas-Alatorre, *et al.*, 2002].

El platino y níquel por separado exhiben diferentes propiedades catalíticas y reductoras. Estos metales son activos en un gran número de reacciones químicas de importancia práctica como la hidrogenación, isomerización y reformación. Por otra parte, existen muchos trabajos experimentales llevados a cabo con sistemas de Ni-Pt [Schmid, *et. al.*, 1994; Weigand, *et. al.*, 1994; Gauthier, *et. al.*, 1995; Hebenstreit, *et. al.*, 1997; Varga y Schmid, 1999; Bertolini, 2000; Gauthier, *et. al.*, 1989]. Por ejemplo, se ha reportado que al agregar Ni a catalizadores de Pt, se incrementa la actividad y selectividad en la hidrogenación de crotonaldeído en fase gaseosa [Englisch, *et. al.*, 1997]. Más aún, estudios realizados en superficies cristalinas de aleaciones de Ni-Pt muestran que el enriquecimiento superficial depende de la orientación cristalográfica, así como de la reconstrucción superficial [Hebenstreit, *et. al.*, 1997; Gauthier, *et. al.*, 1989]. Por ejemplo, en  $Pt_xNi_{1-x}$  (100), con  $x=10$  y  $25$ , se encuentra un enriquecimiento de Pt en la capa externa [Schmid, *et. al.*, 1994; Weigand, *et. al.*, 1994; Hebenstreit, *et. al.*, 1997]. Estudios estructurales realizados con microscopio de efecto túnel (STM) y difracción de electrones de baja energía (LEED) en aleaciones  $Pt_{50}Ni_{50}$  (100), muestran superestructuras correspondientes a las reconstrucciones (12 x 1) y (19 x 1) con un significativo enriquecimiento de platino [Gauthier, *et. al.*, 1995]. Sin embargo, para el caso de las superficies  $Pt_xNi_{1-x}$  (100), las capas superiores siempre presentan enriquecimiento de níquel [Gauthier, *et. al.*, 1989].

La mayoría de los estudios experimentales realizados con el sistema Ni-Pt se enfocan a aleaciones en fase bulto y en forma de películas delgadas [Ponec y Bond, 1995]. Recientemente, se han reportado estudios experimentales sobre la preparación y caracterización de nanopartículas bimetalicas de Ni-Pt soportadas en dióxido de silicio [Arenas-Alatorre, *et al.*, 2002], así como de sus propiedades catalíticas [Kapteij, *et. al.*, 1996]. En particular, se reporta el siguiente orden en la actividad catalítica a 300K:  $Ni_{75}Pt_{25} > Ni_{25}Pt_{75} \approx Ni_{50}Pt_{50} > Pt$  para la descomposición de óxido nitroso ( $N_2O$ ) en atmósfera de hidrógeno [Arenas-Alatorre, *et al.*, 2005].

Por otra parte, existen muy pocos estudios teóricos sobre nanocúmulos de Ni-Pt, los cuales se enfocan principalmente en sus propiedades estructurales y catalíticas. La mayoría de estos estudios emplean potenciales semiempíricos del tipo “átomo embebido” junto con la técnica Monte Carlo. En el caso particular de cúmulos con las composiciones  $Pt_{75}Ni_{25}$  y  $Pt_{50}Ni_{50}$ , y número de átomos entre 586 y 4033, se obtuvo que las configuraciones más estables corresponden a estructuras octaedrales y cubo-octaedrales con energías muy parecidas. Más aún, estos cúmulos presentan una estructura tipo emparedado o por capas en la que la capa superficial y la tercera capa están enriquecidas por platino, mientras que la segunda capa presenta enriquecimiento de níquel [Wang, *et. al.*, 2004; Wang, *et. al.*, 2005].

Por otra parte, estudios realizados con DFT en cúmulos bimetalicos de sólo tres átomos sugieren que los sistemas de Ni-Pt presentan una mayor adsorción de O, OH y  $H_2O$ , así como una mejor electro-reducción de  $O_2$ , con respecto al Pt puro [Balbuena *et. al.*,



2004; Seminario, *et. al.*, 2005]. Asimismo, se observa segregación en los sistemas NiPt<sub>3</sub> donde prevalece una estructura por capas de la forma Pt-Ni-Pt [Mun, *et. al.*, 2005] como ocurre en los estudios realizados a partir de potenciales de “átomos embebidos”. Finalmente, cabe mencionar que se han realizado estudios de adsorción de CO en superficies Pt/Ni(1,1,1), la cual presenta una menor adsorción con respecto al Pt(1,1,1) y Ni(1,1,1) [Cabeza, *et. al.*, 1999]. Sin embargo, este tipo de estudios en nanocúmulos es muy incipiente por lo que resulta de gran interés llevar a cabo una investigación sistemática de sus propiedades estructurales y electrónicas, lo que eventualmente permitiría diseñar mejores catalizadores y descubrir los procesos involucrados en la nanocatálisis.

## CAPITULO 2 METODOLOGÍA

El estudio de las propiedades de los nanocúmulos metálicos constituye un gran reto debido a que presentan características intermedias entre la fase bulto y el régimen microscópico de átomos individuales.

El punto de partida para entender las propiedades de los nanocúmulos es el estudio de su estructura, esto es, dado un tamaño y una composición, cuál es la estructura más estable desde el punto de vista energético. Para ello, es necesario encontrar el mínimo global de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) del nanocúmulo. Esta tarea implica la construcción de un modelo para las interacciones entre los átomos que constituyen el nanocúmulo, y la subsecuente búsqueda de los isómeros más estables por medio de algún algoritmo de optimización global.

Para modelar las interacciones entre los átomos con un bajo costo computacional generalmente se recurre al empleo de potenciales semiempíricos de muchos cuerpos. Dichos potenciales contienen parámetros de ajuste a las propiedades experimentales del material (potenciales semiempíricos) [Cleri, *et al.*, 1993] o a cálculos de teoría del funcional de la densidad [Garzón, Kaplan, *et al.* 1998]. Para sistemas metálicos, se han propuesto una gran variedad de potenciales semiempíricos tales como el del método del átomo embebido [Daw y Baskes, 1984; Vorter, 1993], pegamento [Ercolessi *et al.*, 1988], amarre fuerte de segundo momento (potencial de Gupta) [Gupta, 1981; Cleri, *et al.*, 1993], potencial de Sutton Chen [Sutton y Chen, 1990], y potencial de medio efectivo [Jacobsen, *et al.*, 1987].

Estos métodos generalmente se combinan con búsquedas de optimización global tales como el método de Monte Carlo y algoritmos genéticos, con el fin de encontrar el mínimo global de la superficie de energía potencial.

Una manera más rigurosa de estudiar las propiedades de las nanopartículas, aunque a un costo computacional elevado, es a través de los llamados métodos *ab initio*, los cuales consideran de manera explícita la interacción entre los electrones de los átomos que constituyen estos sistemas. En particular, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad [Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965] han adquirido una gran popularidad debido a que, cuando han sido cuidadosamente probados, pueden dar resultados comparables a los experimentales con una gran precisión [Kohn, 1998].

En las siguientes secciones haremos una breve revisión de estos métodos.

### **Potenciales Semi-empíricos**

El uso de potenciales semi-empíricos permite estudiar las propiedades estructurales y termodinámicas de muchos metales de transición en su fase bulto [Cleri, *et al.*, 1993], con un costo computacional relativamente bajo. El uso de estos potenciales se ha extendido al estudio de nanocúmulos metálicos [Michaelian, *et al.*, 1999; Soler, *et al.*, 2000], aunque el valor de los parámetros empleados haya sido ajustado a las propiedades de los materiales en bulto. Esto ha permitido la optimización global de cúmulos de unas cuantas decenas de átomos, lo cual no es posible mediante cálculos *ab initio*. Las estructuras optimizadas de esta manera generalmente son una buena

aproximación inicial para posteriores cálculos mecánico-cuánticos más refinados [Garzón, *et al.*, 1998].

Como ya mencionamos, los potenciales semiempíricos contienen parámetros ajustados a las propiedades experimentales del material en cuestión; y para metales, estos potenciales deben contener un término de muchos cuerpos que es el responsable de una correcta relajación superficial [Desjonqueres y Spanjaard, 1998]. Para sistemas metálicos existen diversos tipos de potenciales semi-empíricos tales como el de átomos embebidos [Daw y Baskes, 1984; Voter, 1993], el de Sutton-Chen [Sutton y Chen, 1990], el de medio efectivo [Jacobsen, *et al.*, 1987] y el de Gupta [Gupta, 1981; Rosato, *et al.*, 1989]. Éste último es el que hemos utilizado en la presente tesis para realizar optimizaciones globales con el fin de obtener las estructuras iniciales para posteriores cálculos *ab initio*, por lo que se revisa a continuación.

### Potencial de Gupta.

Uno de los potenciales más usados para modelar cúmulos metálicos es el potencial de Gupta, el cual se puede derivar a partir de la expresión de Gupta [Gupta, 1981] para la energía de cohesión de un material en bulto. Dicha expresión se basa en en la aproximación del segundo momento de un hamiltoniano de amarre fuerte, dejando algunos parámetros para ajustar que dependen de las especies atómicas involucradas [Cleri F., *et al.*, 1993].

El potencial de Gupta ( $V_G$ ) contiene dos términos, uno repulsivo entre pares ( $V^r$ ) y uno atractivo ( $V^m$ ) de muchos cuerpos, que considera la suma sobre todos los átomos:

$$V_G = \sum_i^N \{ V^r(i) - V^m(i) \},$$

donde:

$$V^r(i) = \sum_{i \neq j}^N A(a,b) \exp \left( - p(a,b) \left( \frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1 \right) \right)$$

y

$$V^m(i) = \left[ \sum_{i \neq j}^N \xi^2(a,b) \exp \left( - 2q(a,b) \left( \frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1 \right) \right) \right]^{1/2}.$$

En estas últimas dos expresiones la suma se realiza sobre todos los átomos  $j$  distintos del átomo  $i$ . Asimismo,  $N$  es el número total de átomos en el cúmulo,  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$  y  $r_0$  son parámetros que se ajustan a partir de los valores experimentales de la energía de cohesión, los parámetros de la red y las constantes elásticas independientes para la estructura cristalina de referencia a temperatura 0K. Estos valores dependen del tipo de

especie del  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo átomo. Asimismo,  $r_{ij}$  denota la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ .

El parámetro  $p$  está relacionado con la compresibilidad del metal en bulto,  $r_0$  es la distancia a primeros vecinos entre los átomos  $a$  y  $b$  en la red,  $\xi$  es el parámetro de salto (*hopping*) efectivo entre los átomos  $a$  y  $b$ , y finalmente  $q$  es la dependencia de dicho salto con la distancia interatómica relativa.

Como ya mencionamos, los parámetros ( $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r_0$ ) toman diferentes valores dependiendo de las especies atómicas involucradas. En el caso de los nanocúmulos bimetalicos de Ni-Pt, los parámetros utilizados se indican en la siguiente tabla

Parámetro	Pt-Pt	Ni-Ni	Ni-Pt
$A$ [eV]	0.2975	0.0376	0.1058
$p$	10.612	16.999	13.805
$r_0$ [Å]	2.7747	2.491	2.633
$\xi$ [eV]	2.695	1.070	1.698
$q$	4.004	1.189	2.596

Los parámetros para las interacciones Ni-Ni y Pt-Pt [Cleri, F. *et al.*, 1993] fueron ajustados a partir de valores experimentales, mientras que los parámetros para las interacciones Ni-Pt fueron calculados mediante un promedio geométrico para  $A$  y  $\xi$ , y uno aritmético para  $p$ ,  $q$  y  $r_0$ , a partir de los valores correspondientes a los parámetros del Pt y Ni en la fase bulto.

A pesar de la utilidad mencionada para el potencial de muchos cuerpos de Gupta, en trabajos recientes como el de Fernández y colaboradores [Fernández, E. M. *et al.*, 2004] se menciona que el ordenamiento de los isómeros de más baja energía para configuraciones obtenidas mediante el potencial de Gupta no concuerda con el ordenamiento predicho por DFT. Ello se atribuye a la deficiencia inherente a los parámetros del potencial semi-empírico para poder describir los enlaces metálicos en la nanoaleación. No obstante, se menciona que hay ciertas propiedades estructurales, tales como el empaquetamiento icosaédrico en determinados casos y la segregación, en las que sí existe concordancia. Asimismo, se considera que los efectos de transferencia de carga en los cúmulos pueden ser responsables de las propiedades catalíticas de los mismos.

## Métodos de Optimización Global.

Los métodos de optimización global se basan en un algoritmo que busca el mínimo global de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). La complejidad computacional de dicha optimización se debe al crecimiento exponencial de mínimos conforme el tamaño del nanocúmulo aumenta.

A continuación se mencionan algunos de los métodos de optimización global más usados para explorar la PES de nanocúmulos:

-Los algoritmos genéticos, basados en el principio de evolución de Darwin así como la selección natural, asignan las coordenadas de los átomos del cúmulo a un cromosoma, el cual es mezclado en diferentes generaciones, y optimizado por selección natural (en este caso, minimización de energía de acuerdo con un potencial dado) [Holland, 1975; Michaelian, 1998; Johnston, 2003].

-Algoritmo de salto de cuenca [Doye y Wales, 1998; Li y Scheraga, 1987]. Esta técnica, además de usar algoritmos genéticos, también emplea simulación canónica de Monte Carlo a temperatura constante con el fin de pasar de una cuenca de mínimos a otra. Cabe mencionar que existen estudios que indican que este método y el anterior, tienen eficiencias comparables [Lai, *et al.*, 2002].

-Templado térmico simulado [Kirkpatrick, *et al.*, 1983; Biswas y Hamann, 1986; Freeman y Doll, 1996]. Con este método, el sistema se hace evolucionar a una temperatura elevada constante ya sea usando Montecarlo o dinámica molecular, para después enfriarlo lentamente. Este método es mucho más físico que los demás ya que asemeja el enfriamiento de una muestra en el laboratorio. Sin embargo, es mucho menos eficiente que los dos métodos anteriores ya que es muy probable que, al enfriar, el sistema quede atrapado en un mínimo local.

Actualmente se trata de combinar los diferentes algoritmos de optimización global, ya que presentan una gran variedad de ventajas como la optimización de cúmulos de gran tamaño compuestos por cientos de átomos

## **Los algoritmos genéticos**

En este trabajo se utilizó la técnica simbiótica de algoritmos genéticos (AG) [Michaelian, 1998] para realizar optimizaciones globales a partir del potencial de Gupta. En esta sección daremos una descripción más detallada del método de AG, el cual fue propuesto por primera vez por Holland [Holland J., 1975] para realizar búsquedas en espacios de parámetros multidimensionales. Este método se basa en el principio de evolución natural y emplea operadores análogos a los procesos evolutivos de cruce genético, mutación y selección natural.

Los AG son aplicados a una gran variedad de problemas, donde las variables a optimizar (genes) pueden ser encriptadas para formar cadenas (cromosoma), donde cada cadena representa una posible solución del problema. En un cálculo de AG típico, una población de individuos evoluciona durante cierto número de generaciones, que puede estar fijo o depender de algún criterio de convergencia. La población inicial generalmente corresponde a un conjunto de individuos generados al azar.

Los operadores utilizados en AG permiten explorar diferentes regiones del espacio de

parámetros de manera simultánea, así como mezclar la información de diferentes regiones del espacio de parámetros, es decir, si se tiene una población inicial donde los individuos representan una región del espacio de parámetros, y estos empiezan a cruzarse, la información “genética” se disemina por toda la población, permitiendo la búsqueda simultánea en diferentes regiones del espacio de parámetros.

La aptitud (*fitness*) de una cadena es un concepto muy importante para la operación de los AG y es la medida de la calidad de la solución que representa una cadena. En el caso de nanocúmulos, la aptitud está directamente relacionada con el valor de la energía potencial del cúmulo, por lo que un individuo (cadena) muy apto corresponde a las coordenadas atómicas de un cúmulo con energía potencial muy baja.

En el método de AG, las coordenadas de los  $n$  átomos de un cúmulo son generadas de manera aleatoria dentro de una esfera con un radio proporcional a  $n^{1/3}$ . Las coordenadas cartesianas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) de los  $n$  átomos se ordenan a lo largo de una cadena en el orden en el que fueron generadas. El siguiente paso es asignarle a cada cúmulo un valor de *fitness*, basado en la energía potencial total del cúmulo ( $V_{clus}$ ). Existen diferentes funciones *fitness* en la literatura, entre las que podemos mencionar:

El siguiente paso consiste en seleccionar a los padres para efectuar el apareamiento o cruza. Para ello, se toma un cúmulo aleatorio y se acepta para el apareamiento si dicho cúmulo tiene un valor de *fitness* mayor que un valor generado aleatoriamente entre 0 y 1. Si el candidato es rechazado para el apareamiento se repite el proceso con otro cúmulo. De esta manera, los cúmulos de menor energía o con valores mayores de *fitness* son seleccionados para el apareamiento, transmitiendo sus características estructurales a las siguientes generaciones [Darby, *et al*, 2002].

Una vez seleccionados los padres, las características estructurales se pueden entrecruzar de diferentes formas; por ejemplo, se escoge un plano arbitrario que pasa a través del centro de masa de cada cúmulo padre, se cortan los cúmulos padres por este plano y se empalman ambas mitades para generar un cúmulo hijo. Si el cúmulo hijo no contiene el número correcto de átomos, los cúmulos padre son trasladados a una distancia igual en direcciones opuestas a la normal del plano de corte, esto produce un cúmulo hijo que contiene el número correcto de átomos. Posteriormente las dos mitades se empalman formando un nuevo cúmulo, cuya energía se minimiza a menos que se seleccione para mutación [Daven y Ho., 1995]. Hay que señalar que la formación de un nuevo cúmulo debe mantener la composición, es decir, el número de átomos por especie debe conservarse [Darby, *et al*, 2002].

Otra operación que permite introducir nuevo material “genético” es la mutación. En los algoritmos genéticos, la mutación generalmente se realiza a partir de los cúmulos “hijos”. Algunos tipos de operadores de mutación se mencionan a continuación. En la mutación por **reemplazo**, se reemplaza un cúmulo seleccionado al azar por otro que es generado de manera aleatoria. En la mutación por **intercambio**, se permutan los átomos de un tipo por átomos de otro tipo sin perturbar la estructura del cúmulo. En la mutación por **desplazamiento**, una fracción de átomos se desplazan a nuevas posiciones aleatorias. Finalmente, en la mutación por **torsión**, la cúpula superior del cúmulo se gira

un cierto ángulo alrededor del eje z con respecto a la cúpula inferior [Massen, *et al.*, 2002]. Después de la mutación, el cúmulo se minimiza localmente.

Los cúmulos de energía más baja se seleccionan de entre los cúmulos padres, hijos y mutantes para la siguiente generación [Darby, *et al.*, 2002].

Además de los algoritmos genéticos convencionales, existe una variante que permite optimizar la búsqueda del mínimo global de la PES de un cúmulo de  $n$  átomos, y que se conoce como algoritmo simbiótico, el cual fue desarrollado por Karo Michaelian [Michaelian, 1998, 1998b]. En este método, se define una celda esférica que contenga  $m$  átomos ( $m \ll n$ ) y centrada en el primer átomo por orden de aparición en la configuración. Las variables correspondientes a las coordenadas de los átomos en esta celda se hacen evolucionar usando el método de algoritmos genéticos convencional descrito anteriormente habiendo definido una función de *fitness* local para la celda. El resto de los átomos fuera de la celda ( $n-m$  átomos) contribuyen a la energía total del sistema con un valor fijo, en esta primera aproximación. La evolución en la celda procede hasta que la mejor energía para la celda no cambia en cierto número de generaciones consecutivas. La mejor solución de la celda forma entonces una simbiosis con el resto del cúmulo y la cadena genética se actualiza si esta acción da una menor energía total para el cúmulo completo. En seguida, se define una segunda celda con el mismo radio y centrada en el segundo átomo por orden de aparición, repitiéndose los procesos de evolución y simbiosis. Después de completar este proceso para  $n$  celdas, el algoritmo se repite con la primer celda. El algoritmo simbiótico se continúa de esta manera hasta que la energía del cúmulo entero no varía. En este punto se efectúa una optimización local por gradientes conjugados para refinar la estructura [Michaelian, 1998].

## Teoría del funcional de la densidad

El problema de muchos cuerpos interactuantes no es soluble de manera exacta, por lo que es necesario hacer aproximaciones para calcular las propiedades de átomos, moléculas y sólidos; éstos últimos con un orden de  $10^{23}$  partículas interactuantes. Existen tres métodos para abordar el problema de muchos cuerpos interactuantes: aproximaciones empíricas (basadas en la obtención de alguna expresión algebraica a partir de los resultados experimentales), aproximaciones semi-empíricas (busca la descripción del material a nivel microscópico a partir de algunos parámetros experimentales) y cálculos “*ab initio*” o cálculos a primeros principios (basados en los principios de la mecánica cuántica, donde idealmente sólo se necesita especificar la posición y especie de cada átomo que forma al sistema). Este último método, en principio, podría predecir las propiedades de un sólido que aún no se haya estudiado experimentalmente, lo que daría lugar al diseño de materiales.

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), perteneciente a la familia de métodos “*ab initio*”, es una manera alternativa de resolver el problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica, cuya variable principal es la densidad electrónica del sistema a estudiar. El desarrollo de la teoría se formalizó en 1965 por Khon y Sham, con las ecuaciones autoconsistentes [Khon y Sham, 1965], a partir de la teoría de Hohenberg-Kohn [Hohenberg y Kohn, 1964], inspirada en el estudio de gases de electrones en el modelo de Thomas-Fermi. Realizaremos una breve reseña del desarrollo, así como las aproximaciones más comunes en este método.

Primero consideremos un sólido como una colección de cargas positivas (núcleos) y cargas negativas (electrones), las cuales interactúan eléctricamente. Para  $M$  núcleos y  $N$  electrones tenemos que el hamiltoniano exacto del sistema está dado por la energía cinética de los núcleos (primer término), electrones (segundo término), interacción coulombiana entre núcleos y electrones (tercer término), interacción coulombiana entre electrones (cuarto término) e interacción coulombiana entre los núcleos (quinto término):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

### Aproximación de Born-Oppenheimer

Como primera aproximación para resolver el problema de muchos cuerpos, se considera que los núcleos son estáticos, debido a que la masa de los electrones es mucho menor a la de los núcleos por un factor de 1800, esto implica que los electrones responderán de manera instantánea a los cambios en la posición de los núcleos, mientras que los cambios en la posición de los electrones casi no tendrán efectos en la posición de los núcleos. Esta aproximación implica transformar las variables  $\mathbf{R}_i$  en constantes, con lo que el término de energía cinética de los núcleos se hace cero, simplificando el hamiltoniano. Asimismo cabe destacar que la energía de interacción potencial entre núcleos es también una constante dentro de esta aproximación por lo que puede considerarse cero, quedando el hamiltoniano como sigue:



$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Esta aproximación ha servido de punto de partida para resolver el problema de muchos cuerpos en sólidos, sin embargo aún permanece insoluble en esta forma. Por ejemplo, considerando N electrones en el sistema, su función de onda depende de 3N variables, lo cual resulta imposible manejar para un sólido, donde  $N \approx 10^{23}$ . Una manera alternativa de abordar este problema se presenta a continuación.

### Teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría del funcional de la densidad surgió en los años 60's del siglo pasado a partir de los teoremas de Hohenberg, Sham y Kohn [Hohenberg y Kohn, 1964; Khon y Sham, 1965] expuestos a continuación:

- **Teorema 1:**

Existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica del estado base  $[\rho(\mathbf{r})]$  de un sistema de muchos electrones y el potencial externo, como consecuencia el valor de una observable en el estado base corresponde a un único funcional dependiente de la densidad electrónica del estado base del sistema.

La demostración se efectúa por reducción al absurdo.

Sea  $\rho(\mathbf{r})$  la densidad de carga electrónica del estado base de un sistema de N partículas interactuantes situadas en un potencial externo  $V(\mathbf{r})$ . Considérese que se tienen otro potencial externo  $V'(\mathbf{r})$ , que difiere del primero en más de una constante aditiva; pero es tal que da la misma densidad de carga electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Sabemos que la energía del estado base ( $E_0$ ) es una cota inferior, es decir:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] dr \end{aligned}$$

En esta desigualdad,  $\Psi$  y  $\Psi'$  son las funciones de onda del estado base del respectivo operador hamiltoniano  $H$  y  $H'$  con valores propios  $E_0$  y  $E_0'$ , respectivamente (es decir,  $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  y  $E_0' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ ). Dichas funciones de onda también serán diferentes entre sí debido a que  $V(\mathbf{r}) \neq V'(\mathbf{r})$ . Por otra parte, también tenemos la siguiente desigualdad:

$$\begin{aligned} E_0' &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi' \rangle = E_0' - \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] dr \end{aligned}$$

Sumando ambas desigualdades, se llega a que  $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$ , lo cual es absurdo. Por lo tanto, si comparten la misma densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , entonces tendrán el mismo potencial externo, resultando claro la unicidad del potencial externo una vez definida la densidad electrónica [Hohenberg y Kohn, 1964].

La implicación de regreso de este teorema también es válida (esto es, no hay dos potenciales externos que difieran en más de una constante aditiva tales que generen una misma densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ ). A esta propiedad se le suele denotar como invertibilidad

[Cottenier, S., 2002]. Además, una propiedad que se desprende de este teorema y que es útil más adelante, es que de la densidad de carga podemos seguir un camino que nos lleva a una única función de onda asociada (esquemáticamente tenemos que  $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow H_{edo\ base} \rightarrow \Psi_{edo\ base}$ ).

Por otra parte, resulta claro que la densidad electrónica puede obtenerse a partir de la función de onda integrando sobre las  $3(N-1)$  coordenadas de los  $N$  electrones del sistema, es decir,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N$$

## • Teorema 2

Puede definirse un funcional universal para la energía,  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , en términos de la densidad electrónica para cualquier potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . La densidad electrónica del estado base minimiza dicho funcional y, por lo tanto, corresponde a la energía del estado base del sistema (principio variacional).

La energía del estado base está definida como  $E_0 = E_v(\Psi) = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , donde  $\Psi$  es una función de onda normalizada del sistema. Por el primer teorema,  $\Psi$  resulta ser un funcional (operador cuyo argumento es una función y que, como salida, genera un número) de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, la energía del estado base se puede describir como  $E_0 = E_v[\rho] = \min_{\rho} E_v[\rho]$ . Pero si el sistema es no degenerado en el estado base, no puede haber más de una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  tal que  $E_v[\rho] = E_0$ . Esto es precisamente lo que enuncia el teorema [Hohenberg, P. *et al.*, 1964].

Por lo tanto, la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  resulta ser la variable que describe a un sistema de electrones interactuantes en el estado base. Además, toda variable observable es un funcional dependiente de  $\rho(\mathbf{r})$ , siendo uno de ellos la energía, cuyo mínimo, como se vio, corresponde a la  $\rho(\mathbf{r})$  del estado base y viceversa (al introducir  $\rho(\mathbf{r})$  del estado base se obtendrá el mínimo de energía). Es por eso que recibe también el nombre de variacional [Cottenier, S., 2002], dado que la densidad de carga del estado base se puede obtener minimizando la energía.

Estos dos teoremas son el fundamento de la teoría del funcional de la densidad (DFT), sin embargo en esta forma no permiten su aplicación ya que solo prueban la existencia y unicidad de las soluciones del problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica. Sin embargo el desconocimiento de dicho funcional universal constituye un nuevo problema. Un paso importante en la solución del problema fue dada por Khon y Sham en 1965 quienes reemplazaron el problema de muchos cuerpos de partículas interactuantes por un problema de partículas independientes en un campo externo efectivo como veremos a continuación.

## Ecuaciones de Khon y Sham.

En 1965, Khon y Sham supusieron que la densidad electrónica del estado base de un sistema de partículas interactuantes es igual a la de algún sistema de partículas independientes moviéndose en un potencial externo efectivo  $V_{eff}$ . Para ver como puede

hacerse esto, reescribamos:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

como:

$$E[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] + J[\rho] - J[\rho],$$

donde  $J[\rho] = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$  es el funcional de Hartree y  $T_s$  representa el funcional de energía cinética de electrones independientes. Además, definiendo la energía de intercambio y correlación como:  $E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ , se tiene que:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho].$$

Suponiendo que la densidad electrónica de los electrones independientes es la del problema real (esto es,  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ , con  $\varphi_i$  es la función de onda del  $i$ -ésimo electrón), tenemos la siguiente expresión para la energía

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \int V_{ext}(\mathbf{r}) |\varphi_i|^2 d\mathbf{r} + \int \frac{\sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{XC}$$

Por el 2º teorema de Hohenberg – Kohn tenemos que  $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \varphi_i} = 0$ . Así pues, llegamos a las siguientes ecuaciones

$$H_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i.$$

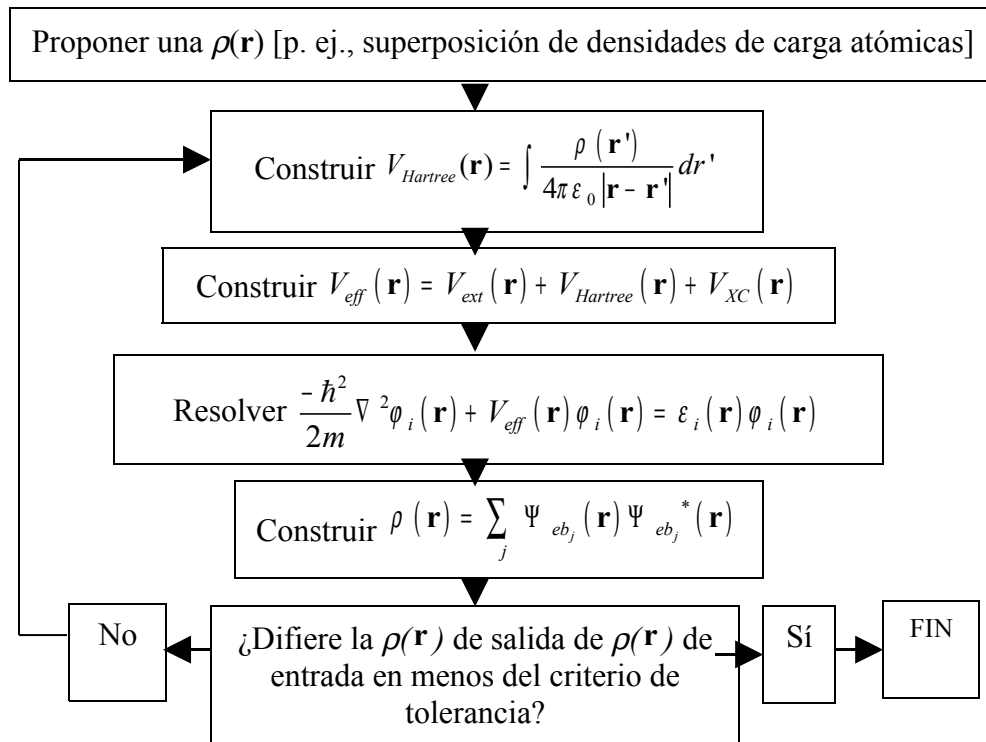
donde  $H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})$ ,  $V_{eff} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})$ ,  $V_{Hartree} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  y  $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ .

De esta manera, las  $\varphi_i$  que minimizan la energía satisfacen las  $N$  ecuaciones independientes presentadas arriba y que se conocen como ecuaciones autoconsistentes de Kohn y Sham. Son autoconsistentes ya que para poder calcular el  $V_{eff}$  es necesario conocer las  $\varphi_i$ . No obstante, aún queda el potencial  $V_{XC}$  como desconocido y es el que contiene toda la información de los efectos de intercambio y correlación. En la práctica, el valor de este potencial se obtiene mediante aproximaciones. Por ejemplo, para el modelo de un gas de electrones homogéneo (*jellium gas*) que consiste de un gas de electrones moviéndose en un fondo uniforme de carga positiva, dicho potencial se conoce de manera exacta. En este caso la densidad electrónica  $\rho$  es constante y  $E_{XC}(\rho) =$

$E_X(\rho) + E_C(\rho)$ , donde  $E_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho}{\pi}}$  y  $E_C$  se conoce numéricamente. De esta manera se

puede suponer que, en un problema dado, el sistema se comporta localmente como un “*jellium gas*” con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  lo que da lugar a la aproximación de densidad local o LDA.

En forma de diagrama [Sutton, A. P., 1994] (el cual es útil para fines del algoritmo usado por los programas de DFT), el problema se puede abordar de la siguiente manera:



Este es el procedimiento que siguen los programas de DFT, el cual realiza iteraciones hasta que la diferencia entre densidades electrónicas sucesivas sea menor que el criterio de tolerancia.

### Funcionales de intercambio y correlación.

Si se conociera el funcional universal de intercambio y correlación, las ecuaciones de Kohn y Sham resolverían el problema de muchos cuerpos de manera exacta teniendo como única aproximación a la de Born-Oppenheimer. Una de las aproximaciones más usadas para calcular dicho funcional es, como ya mencionamos, la aproximación de densidad local (LDA, *Local Density Approximation*), que postula que el funcional de intercambio y correlación está dado por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  está definida para un gas de electrones uniforme y cuyo valor se conoce de manera numérica. Este postulado resulta razonable dado que para una densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , ésta se puede dividir en partes infinitesimales, cada una con densidad constante. LDA resulta ser una excelente aproximación si se esperan variaciones pequeñas de la densidad electrónica en el sistema, por lo que para sistemas en los que la densidad electrónica puede cambiar de manera brusca, dicha aproximación no sería realista.

## Aproximación del gradiente generalizado

Otra aproximación utilizada para calcular el funcional de intercambio y correlación ( $E_{xc}$ ), es la del gradiente generalizado (GGA), la cual considera que la densidad de carga varía de manera continua de un punto a otro en contraste con LDA, la cual considera una densidad constante en la vecindad de un punto dado. Para el caso de GGA

suponemos que  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = V_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$ , esto es, el potencial de intercambio y

correlación depende no sólo de la densidad electrónica, sino también del gradiente de la misma. En la actualidad hay una gran diversidad de funcionales de intercambio y correlación, basados en esta aproximación [Koch y Holthausen, 2001]. Por lo que compete a este trabajo se utilizó el de Perdew-Buerke-Ernzerhof (PBE) [Perdew, J. P. *et al.*, 1996]. Se ha seleccionado GGA debido a la buena aproximación que brinda para metales de transición.

## Pseudopotenciales

En la teoría del funcional de la densidad, para cálculos que involucran muchos átomos y electrones, resulta usual emplear una aproximación más para facilitar la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham. En esta aproximación, se reemplaza el potencial coulombiano del núcleo así como los efectos de los electrones de coraza por un potencial iónico efectivo que actúa sobre los electrones de valencia, llamado pseudopotencial. Esta aproximación provee de un ahorro de tiempo, respecto a los cálculos tipo “*all electron*” que consideran a todos los electrones de manera explícita. La razón física para el empleo del pseudopotencial en los cálculos, radica en que los electrones cercanos al núcleo no participan en los enlaces químicos (lo cual de manera formal nos dice que las funciones de onda no varían cerca del núcleo al cambiar las composiciones químicas externas).

El pseudopotencial puede generarse a partir de un sólo cálculo atómico de tipo “*all electron*” calculando la contribución de todos los electrones para el átomo en cuestión, mediante el  $V_{xc}$ . De aquí se obtienen las funciones propias y valores propios para los electrones de valencia del átomo. Posteriormente, se propone un pseudopotencial, de tal forma que las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia correspondan a las funciones propias de onda reales a partir de cierto radio. Para ese trabajo se utilizó, como método de generación del pseudopotencial, el propuesto por Troullier y Martins [Troullier, N. *et al.*, 1991].

Finalmente, para la construcción de la función de onda ( $\phi_i$ ) u orbital de Kohn y Sham es necesario escoger una base  $\{\phi_n\}$ , tal que  $\phi_i = \sum_n C_n \phi_n$ . Dicha base puede escogerse como ondas planas o bien como combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) [Koch W. *et al.* 2001].

El código SIESTA [Soler *et al.*, 2002], por ejemplo, utiliza la expansión de las funciones de onda en pseudo-orbitales atómicos (PAO). Esto es, a partir del pseudopotencial se obtienen los pseudo-orbitales atómicos de los electrones de valencia. Dicho método se debe a Sankey y Niklewski [Sankey, O. F. *et al.*, 1989] y, además, fuerza a que los pseudo-orbitales atómicos sean de corto alcance, lo que se traduce en una reducción considerable de los cálculos involucrados. Así pues, la aproximación consiste en que los elementos de matriz correspondientes a orbitales alejados entre sí serán considerados nulos.

## Fuerzas Interatómicas

Como ya se mencionó, en cada ciclo de auto-consistencia se modifica la densidad de carga. No obstante, para obtener las coordenadas geométricas de la estructura de mínima energía (relajación geométrica), es necesaria la manipulación de las posiciones de los núcleos. Para esto es necesario saber la fuerza que actúa sobre cada uno de los átomos ya que en la configuración de mínima energía dicha fuerza debe ser, idealmente, igual a cero o bien, en la práctica, menor a cierto valor de tolerancia. De esta manera la energía se puede minimizar por medio de la técnica de Gradiente conjugado CG [Payne, M. C. *et al.*, 1992; Soler, J. M. *et al.*, 2002].

Las fuerzas involucradas se calculan a partir del teorema de Hellmann-Feynman [Martin, R. M., 2004]

$$F_i = \frac{\delta E_T}{\delta R_i},$$

donde  $E_T$  es la energía total del sistema y  $R_i$  es la posición del  $i$ -ésimo núcleo. Nótese que en cada paso de CG se resuelven las ecuaciones de Kohn y Sham para las coordenadas de los núcleos dadas, y todo este ciclo ha de repetirse hasta que las fuerzas interatómicas estén por debajo del valor propuesto.

### El código SIESTA.

El código SIESTA [Soler *et al.*, 2002] está basado en el uso de DFT, y puede emplear tanto funcionales LDA [Payne M. *et al.*, 1992] como GGA [Perdew, J. P. *et al.*, 1996]. Los electrones de la coraza interna se reemplazan por pseudopotenciales [Troullier *et al.*, 1991] que conservan la norma, factorizados en la forma propuesta por Kleinman-Bylander [Kleinman y Bylander, 1982], incluyendo efectos escalares relativistas y correcciones no lineales de coraza [Louie *et al.*, 1982]. Las funciones de onda de una partícula se expresan mediante una base de orbitales atómicos (LCAO) sin constricciones en su forma radial (los cuales son tratadas numéricamente), o en el tamaño de la base, permitiendo el uso de orbitales múltiple- $\zeta$ , de polarización, contraídos o difusos, etc.

Las fuerzas entre los átomos y el tensor de esfuerzos son obtenidos a partir del teorema de Hellmann-Feynman, incluyendo correcciones de Pulay; y pueden usarse para relajaciones estructurales o simulaciones de dinámica molecular de diversos tipos.

Las ecuaciones de DFT, se resuelven empleando el método del campo de ecuaciones auto-consistentes (SCF). Para un hamiltoniano, al resolver la ecuación de Schrödinger de una partícula se obtiene la energía y la matriz de densidad para el estado base. Esto puede hacerse ya sea diagonalizando la matriz correspondiente, o con un algoritmo de escalamiento lineal  $O(N)$  [Ordejón P., 1998 y Goedecker S., 1999].

Una vez obtenida la matriz de densidad, el procedimiento SCF continúa con el cálculo de una nueva matriz hamiltoniana. Los elementos de matriz de los diferentes términos del hamiltoniano de Kohn-Sham, son calculados de dos maneras diferentes [Sánchez-Portal *et al.*, 1997]. Los términos que involucran integrales sobre dos átomos son calculados *a priori* como función de la distancia entre los centros y almacenados en tablas, con el fin de interpolarlos después con bajo costo de tiempo y memoria. Los otros términos son calculados con ayuda de una rejilla uniforme de puntos en el espacio real. La finura de la rejilla se mide por la energía de la onda plana con menor longitud de onda que puede describirse por medio de dicha rejilla. El tiempo de cálculo de los elementos de matriz mencionados anteriormente tiene un escalamiento  $O(N)$  siempre y

cuando el intervalo de traslape entre los orbitales de la base sea finito. En SIESTA esto se consigue utilizando orbitales base que son cero después de un radio de corte [Artacho *et al.*, 1999].

## CAPITULO 3

### RESULTADOS

En este capítulo se resumen los principales resultados teóricos obtenidos en esta investigación sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos bimetálicos del tipo  $(\text{NiPt})_n$ , con  $n = 2-20$  y  $(\text{NiPt}_3)_m$  y  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_m$  con  $m = 4, 5$  y  $6$ . El primer paso para determinar las estructuras de más baja energía de nanocúmulos bimetálicos consiste en realizar una optimización global usando el potencial de muchos cuerpos de Gupta y un algoritmo genético simbiótico [Michaelian, K., 1998; Michaelian, K. *et al.*, 1999]. Estas optimizaciones globales proveen una distribución de isómeros de baja energía para una composición y un tamaño dados. Estos isómeros fueron a su vez optimizados localmente mediante un procedimiento de gradientes conjugados usando las fuerzas obtenidas a partir de un cálculo de DFT-GGA. Para ello se utilizó el código SIESTA [Soler, J. M. *et al.*, 2003], que emplea pseudopotenciales estándar relativistas que conservan la norma [Troullier, N. *et al.*, 1991] en su forma completamente no local [Kleinman, L. *et al.*, 1982]. Dichos pseudopotenciales fueron generados a partir de las configuraciones atómicas  $d^9 s^1$  de los electrones de valencia para los átomos de Ni y Pt. Los radios de coraza considerados (entiéndase por éstos aquellos que corresponden a la esfera de electrones que no son de valencia) se mencionan a continuación en unidades atómicas. Para Ni:  $s$  (2.05),  $p$  (2.05),  $d$  (2.05); y para Pt:  $s$  (2.35),  $p$  (2.50),  $d$  (1.24). Como bases se utilizaron combinaciones lineales de los pseudo-orbitales atómicos (PAO), lo que permite usar múltiples  $\zeta$  así como orbitales de polarización. Para restringir el rango de las bases de pseudo-orbitales, éstos son ligeramente excitados por un “desplazamiento de energía” (que en este caso fue de 0.01 Ry) y truncados en el nodo radial resultante. Para este trabajo se usaron bases  $s$ ,  $d$  doble  $\zeta$ , y orbitales  $p$  de polarización, con un radio de corte máximo de 6.81 Å para Pt y 7.33 Å para Ni. Las funciones base y la densidad electrónica se proyectaron en una malla uniforme en el espacio real para así poder calcular los potenciales de Hartree y de intercambio y correlación, así como los elementos de matriz. La finura de la malla está determinada por el parámetro de corte de energía (*energy cutoff*) de las ondas planas que pueden ser representadas en dicha malla sin deformación. En este trabajo se utilizó el valor de 150 Ry para el *energy cutoff*.

Se usó la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof [Perdew, J. P. *et al.*, 1996] y no se consideró polarización de espín. El cálculo de gradientes de densidad se hizo numéricamente [Balbás, L. C. *et al.*, 2001] utilizando la interpolación de Lagrange de cinco puntos para el conjunto discreto de puntos de la malla consistente con la forma discreta utilizada en SIESTA. Se realizó una relajación estructural sin restricciones mediante gradientes conjugados utilizando las fuerzas obtenidas por DFT [Balbás, L. C. *et al.*, 2001] para varias estructuras iniciales (típicamente 10 para cada configuración). Para los dímeros metálicos se obtuvieron distancias interatómicas de 2.357 Å y 2.12 Å para  $\text{Pt}_2$  y  $\text{Ni}_2$ , respectivamente. Asimismo, las energías de amarre por átomo obtenidas para  $\text{Pt}_2$  y  $\text{Ni}_2$  fueron 2.117 eV y 1.829 eV, respectivamente. Los datos experimentales para las distancias interatómicas de los dímeros son 2.33 Å [Airola, M. B. *et al.*, 2002] y 2.20 Å [Basch H. *et al.*, 1980] para  $\text{Pt}_2$  y  $\text{Ni}_2$ , respectivamente; mientras que las energías de amarre por átomo experimentales son de 1.57 eV [Taylor, S. *et al.*, 1988] y 1.04 eV [Nour E. M. *et al.*, 1987] para  $\text{Pt}_2$  y  $\text{Ni}_2$ , respectivamente. El error porcentual para las distancias interatómicas entre nuestros cálculos y el experimento resulta ser de 1.16% y 3.6% para el  $\text{Pt}_2$  y  $\text{Ni}_2$ , respectivamente. Por otra parte, se sabe que el error



entre la energía de los cálculos que utilizan aproximaciones XC y el experimento suele ser bastante considerable. No obstante, en el presente trabajo interesan los cambios relativos de las propiedades del cúmulo al variar su tamaño más que el valor absoluto de alguna propiedad en particular. Cabe señalar que en la fase de bulto a temperatura ambiente y presión atmosférica, tanto el platino como el níquel forman una red cúbica centrada en las caras con parámetros de red de 3.92 Å y 3.52 Å, y distancias entre primeros vecinos de 2.77 Å y 2.48 Å, respectivamente [Wyckoff, W. G., 1981; Pearson W. P., 1958]. Asimismo, las energías de amarre por átomo en la fase bulto del platino y del níquel son 5.852 eV y 4.435 eV, respectivamente [Kittel, C., 1996].

## Propiedades estructurales y electrónicas de (NiPt)<sub>n</sub>

Para los cúmulos de (NiPt)<sub>n</sub>, con  $n = 2, 3, \dots, 20$  se analizaron las estructuras de los isómeros de menor energía para cada caso obtenidos mediante el procedimiento descrito en la sección anterior. En la figura 1 se presentan las configuraciones geométricas correspondientes a los tres isómeros más estables, donde las esferas oscuras representan a los átomos de Pt y las esferas claras a los átomos de Ni. Las estructuras más estables son aquellas cuya energía de amarre ( $\Delta$ ) es mayor, donde  $\Delta$  se define como  $\Delta = E(m) - \sum n_i \varepsilon_i$ , donde  $E(m)$  es la energía total de la estructura con  $m$  átomos,  $n_i$  es el número de átomos de la especie  $i$ ,  $\varepsilon_i$  es la energía de un átomo de la especie  $i$  y la suma se realiza sobre el número de especies que hay en el cúmulo. En particular, para el caso de la composición 50% de átomos de Ni y 50% de átomos de Pt tenemos  $\Delta(2n) = E(2n) - n(E_{Pt} + E_{Ni})$ , donde  $E(2n)$  es la energía total del cúmulo con  $n$  átomos de Pt y  $n$  átomos de Ni, siendo  $E_{Pt}$  la energía de un átomo de platino y  $E_{Ni}$  la energía de un átomo de níquel. Las estructuras de menor energía presentaron los arreglos geométricos que se describen a continuación. Para  $n = 2$ , se tiene una estructura plana en forma de rombo con los átomos de Ni en el centro formando un enlace y los platinos en los extremos. Para  $n = 3$ , se tiene una pirámide de base trapezoidal constituida por 2 átomos de Pt y 2 átomos de Ni, y en el vértice un átomo de Ni. El átomo de Pt restante se encuentra sobre la cara formada por los tres átomos de Ni.

Para  $n = 4$ , se tiene que 4 átomos de Ni y 3 de Pt se agregan formando dos pirámides de base trapezoidal unidas por una cara triangular, mientras que el átomo de Pt restante se ubica justo sobre la arista donde convergen las dos pirámides.

Para  $n = 5, 6$  y  $7$  se tienen estructuras amorfas.

El caso  $n = 8$  presenta también una estructura amorfa, con un núcleo decaedro decaedro deformado constituido por 8 átomos de Ni y 5 de Pt; con un átomo de Pt situado sobre cada una de sus 3 caras trapezoidales.

En la estructura del isómero de mínima energía para  $n = 9$ , se aprecia un núcleo decaedro mucho más regular que en el caso anterior, formado por 9 átomos de Ni y 4 de Pt; y cuyas cinco caras cuadrangulares están cubiertas por 5 átomos de Pt.

En el caso  $n = 10$  se tiene una estructura amorfa con un núcleo decaedro bastante deformado constituido por 8 átomos de Ni y 5 de Pt.

Para la estructura  $n = 11$  también se presenta una configuración amorfa, mientras que en el caso de  $n = 12$ , se tiene una base conformada por dos estructuras octaedrales irregulares constituidas por 3 átomos de Pt y 6 de Ni. Además, en la parte superior los dos octaedros comparten un átomo de Ni con un icosaedro conformado por 7 átomos de Ni y 6 de Pt. Los 3 átomos de Pt restantes se ubican sobre 3 caras pentagonales de la estructura icosaedro.

La estructura con  $n = 13$  consiste de un icosaedro deformado constituido por 5 átomos de Pt y 8 de Ni, debajo del cual se encuentran dos octaedros formados por 3 átomos de Pt y

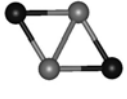

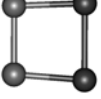
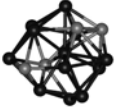
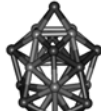
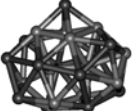
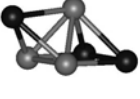


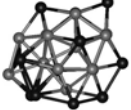
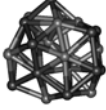
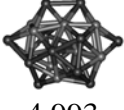



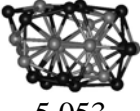
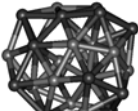
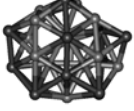
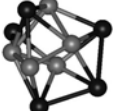
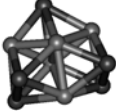
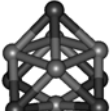
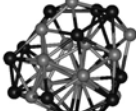
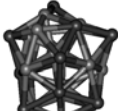
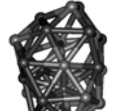
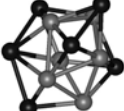
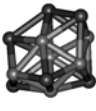
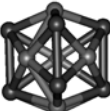
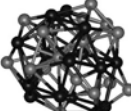
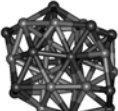
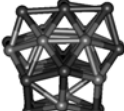
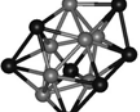
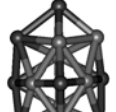
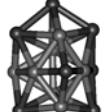
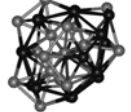
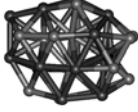
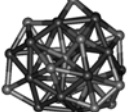
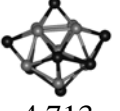

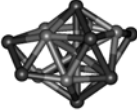
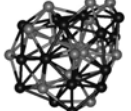
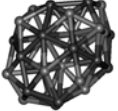
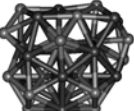

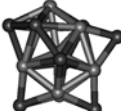
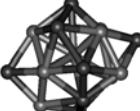
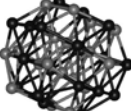
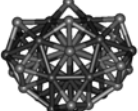
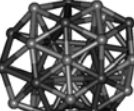
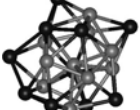
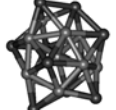
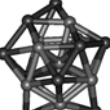
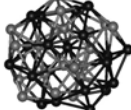
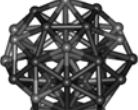
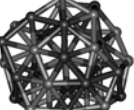
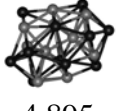


6 de Ni. Estas dos estructuras comparten un átomo de Ni. Los 5 átomos de Pt restantes se encuentran en el centro de cada una de las caras pentagonales de la estructura base.

Las estructuras correspondientes a  $n=14$  y  $n=15$ , tienen una forma amorfa con secciones icosaedrales en la parte externa de los nanocúmulos. Para  $n=16$ , se tiene una estructura base de dos icosaedros deformados entrelazados, en donde el vértice de uno corresponde al centro del otro, uno de los icosaedros está conformado por 11 átomos de Pt y 8 átomos de Ni, mientras que el segundo por 5 átomos de Pt y 8 átomos de Ni.

Las estructuras correspondientes a  $n=17$  y  $n=18$ , presentan configuraciones amorfas con secciones icosaedrales.

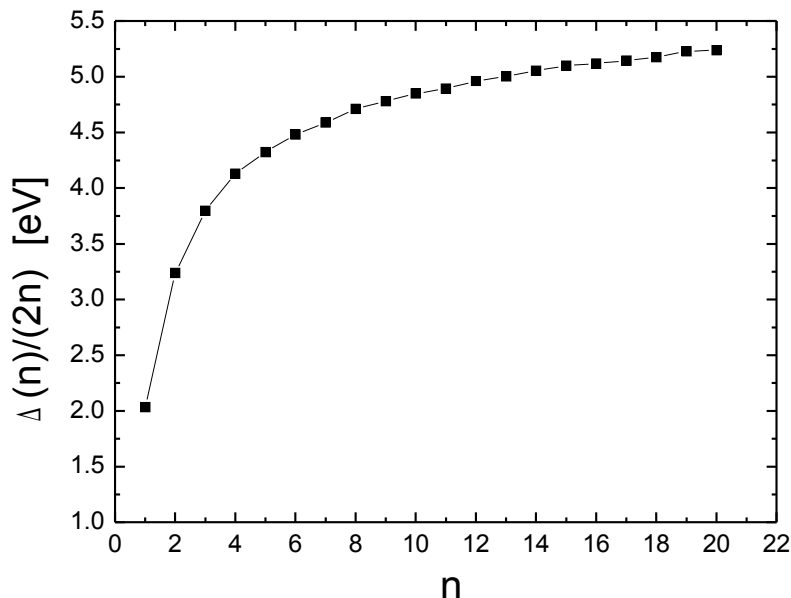
Uno de los casos más relevantes es  $n=19$ , el cual resulta ser un cubo-octaedro deformado. En el último caso,  $n=20$ , se tiene una configuración estructural amorfa con secciones icosaedrales.

Las estructuras descritas anteriormente corresponden a los isómeros de menor energía obtenidos por DFT. En la figura 1, también se presentan las otras dos configuraciones de menor energía obtenidas por DFT, con sus respectivas energías de amarre en eV para los isómeros  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=2-20$ , mostrando que las configuraciones de menor energía en general corresponden a estructuras asimétricas para tamaños de  $n=4$  a  $n=20$ .

Isómeros de menor energía y $\Delta$ en eV				Isómeros de menor energía y $\Delta$ en eV			
Ni <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	 3.237	 3.194	 3.060	Ni <sub>12</sub> Pt <sub>12</sub>	 4.961	 4.960	 4.959
Ni <sub>3</sub> Pt <sub>3</sub>	 3.796	 3.786	 3.786	Ni <sub>13</sub> Pt <sub>13</sub>	 5.003	 4.999	 4.993
Ni <sub>4</sub> Pt <sub>4</sub>	 4.128	 4.106	 4.075	Ni <sub>14</sub> Pt <sub>14</sub>	 5.053	 5.045	 5.043
Ni <sub>5</sub> Pt <sub>5</sub>	 4.324	 4.317	 4.317	Ni <sub>15</sub> Pt <sub>15</sub>	 5.101	 5.084	 5.081
Ni <sub>6</sub> Pt <sub>6</sub>	 4.483	 4.482	 4.482	Ni <sub>16</sub> Pt <sub>16</sub>	 5.118	 5.082	 5.078
Ni <sub>7</sub> Pt <sub>7</sub>	 4.588	 4.587	 4.584	Ni <sub>17</sub> Pt <sub>17</sub>	 5.144	 5.143	 5.135
Ni <sub>8</sub> Pt <sub>8</sub>	 4.713	 4.711	 4.691	Ni <sub>18</sub> Pt <sub>18</sub>	 5.175	 5.169	 5.164
Ni <sub>9</sub> Pt <sub>9</sub>	 4.785	 4.782	 4.782	Ni <sub>19</sub> Pt <sub>19</sub>	 5.229	 5.181	 5.178
Ni <sub>10</sub> Pt <sub>10</sub>	 4.852	 4.850	 4.849	Ni <sub>20</sub> Pt <sub>20</sub>	 5.239	 5.239	 5.226
Ni <sub>11</sub> Pt <sub>11</sub>	 4.895	 4.885	 4.884				

**Figura 1:** Isómeros de menor energía de (NiPt)<sub>n</sub> con n=2-20, obtenidos por DFT-GGA. El número en cada cuadro indica la correspondiente energía de amarre ( $\Delta$ ) por átomo en eV.

En la figura 2 se muestra la energía de amarre por átomo de los nanocúmulos  $(\text{NiPt})_n$  como función de  $n$  para  $n=1-20$ . Observéese que dicha energía es una función creciente de  $n$  y tiende a un valor alrededor de  $5.23\text{eV}$ , que corresponde a un valor intermedio entre las energías de amarre por átomo del Ni y Pt en su fase bulto.

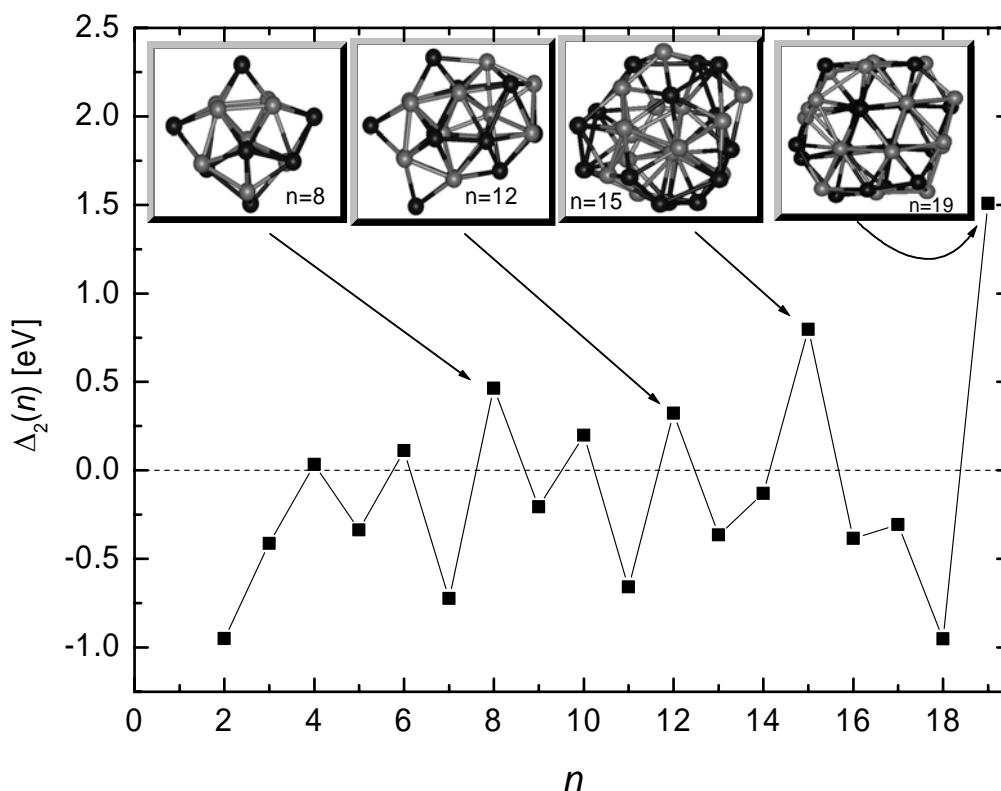


**Figura 2:** Energía de amarre ( $\Delta$ ) por átomo para  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=1-20$ .

Por otra parte, la estabilidad de las estructuras se estudió mediante la segunda diferencia de energías [ $\Delta_2(n)$ ], donde  $n$  se refiere al número de átomos de platino ó níquel en el cúmulo.  $\Delta_2(n)$  se calculó mediante la siguiente fórmula:

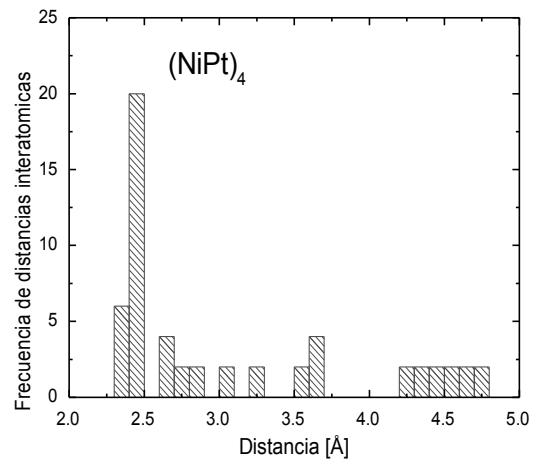
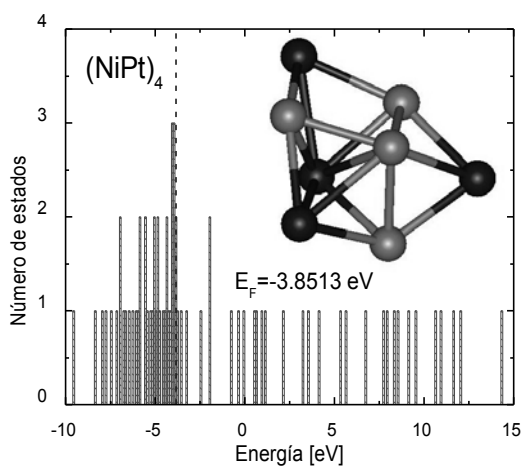
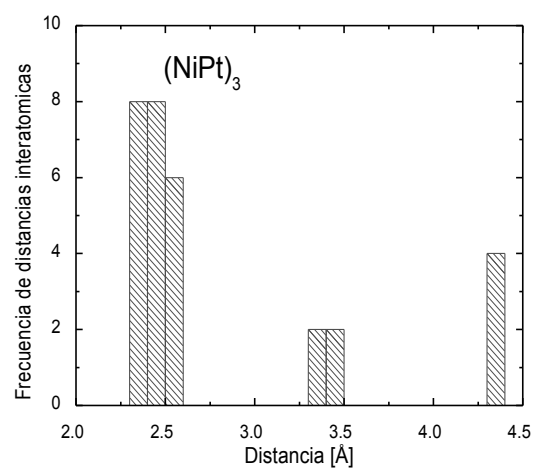
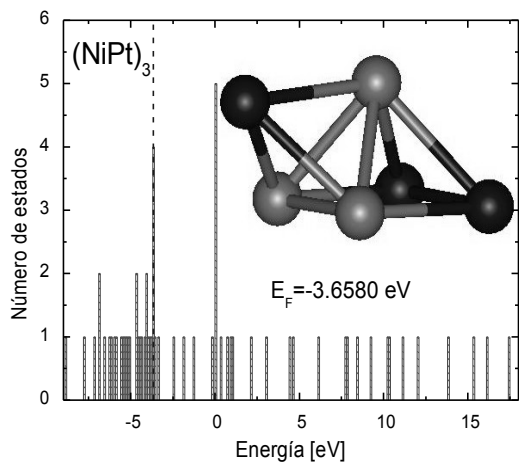
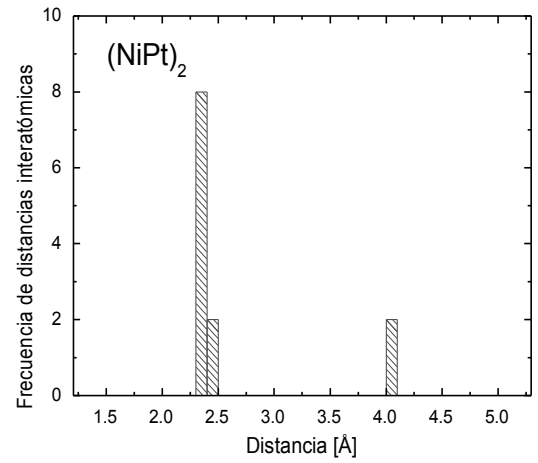
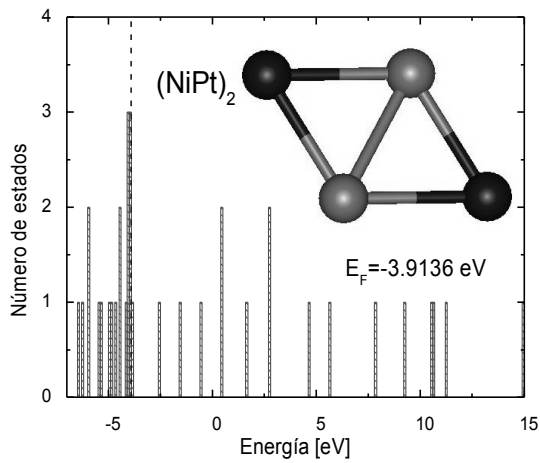
$$\Delta_2(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n).$$

Esta fórmula es una leve modificación de aquella usada previamente [Harbola, M. K., 1992; Knight, W. D., et al., 1984], dado que las estructuras vecinas, en este caso, se diferencian por dos átomos en vez de un sólo átomo.  $\Delta_2(n)$  es la energía de amarre relativa de un cúmulo de  $2n$  átomos con respecto a aquella de los cúmulos con  $2n+2$  y  $2n-2$  átomos (sus vecinos estructurales), y por lo tanto, los máximos relativos mostrados en la Figura 3 representan los cúmulos relativamente más estables. Éstos corresponden a los isómeros de  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=8, 12, 15$  y  $19$ .

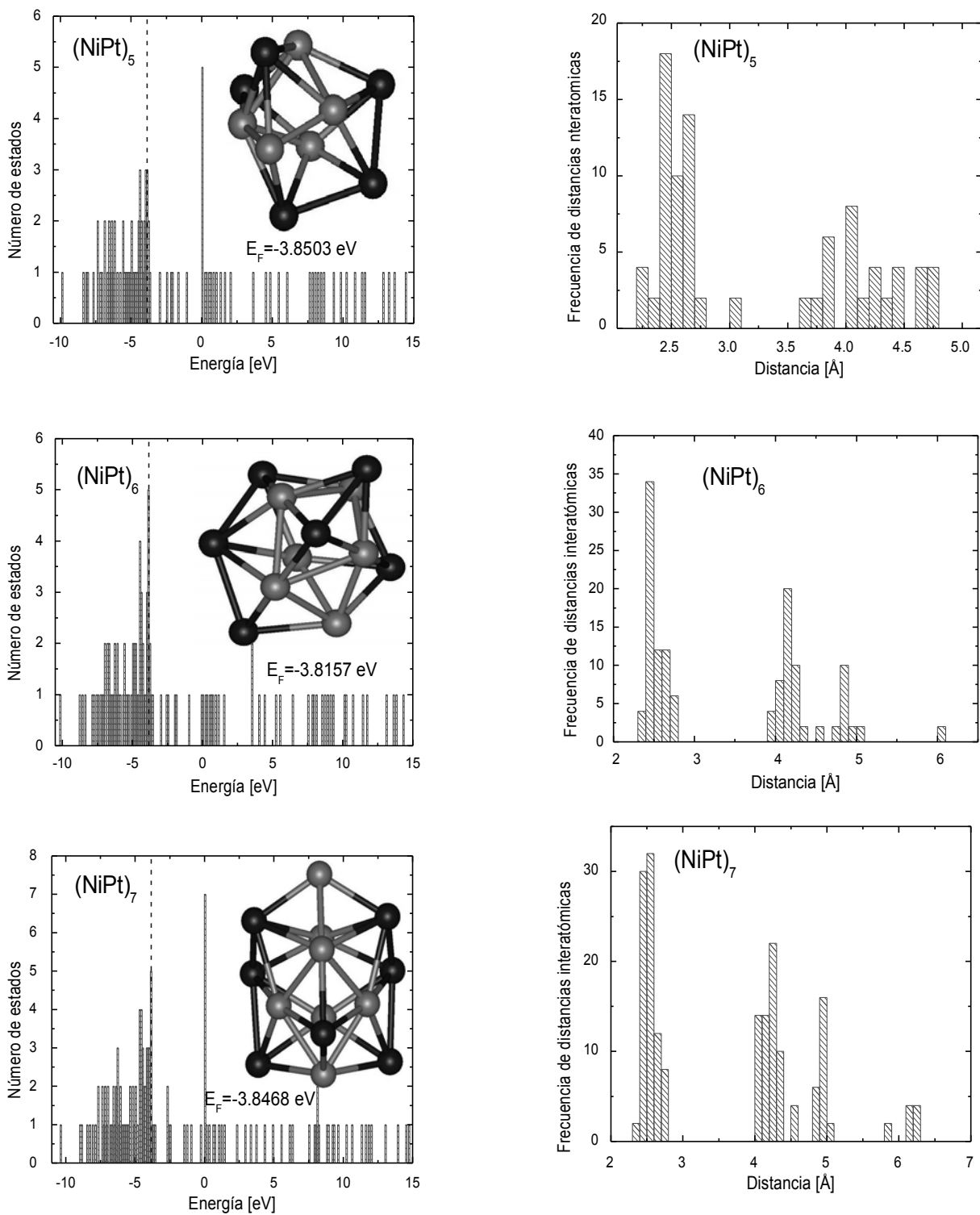


**Figura 3:** Segunda diferencia de energía ( $\Delta_2$ ) como función de  $n$ . Los picos más pronunciados corresponden a los isómeros más estables.

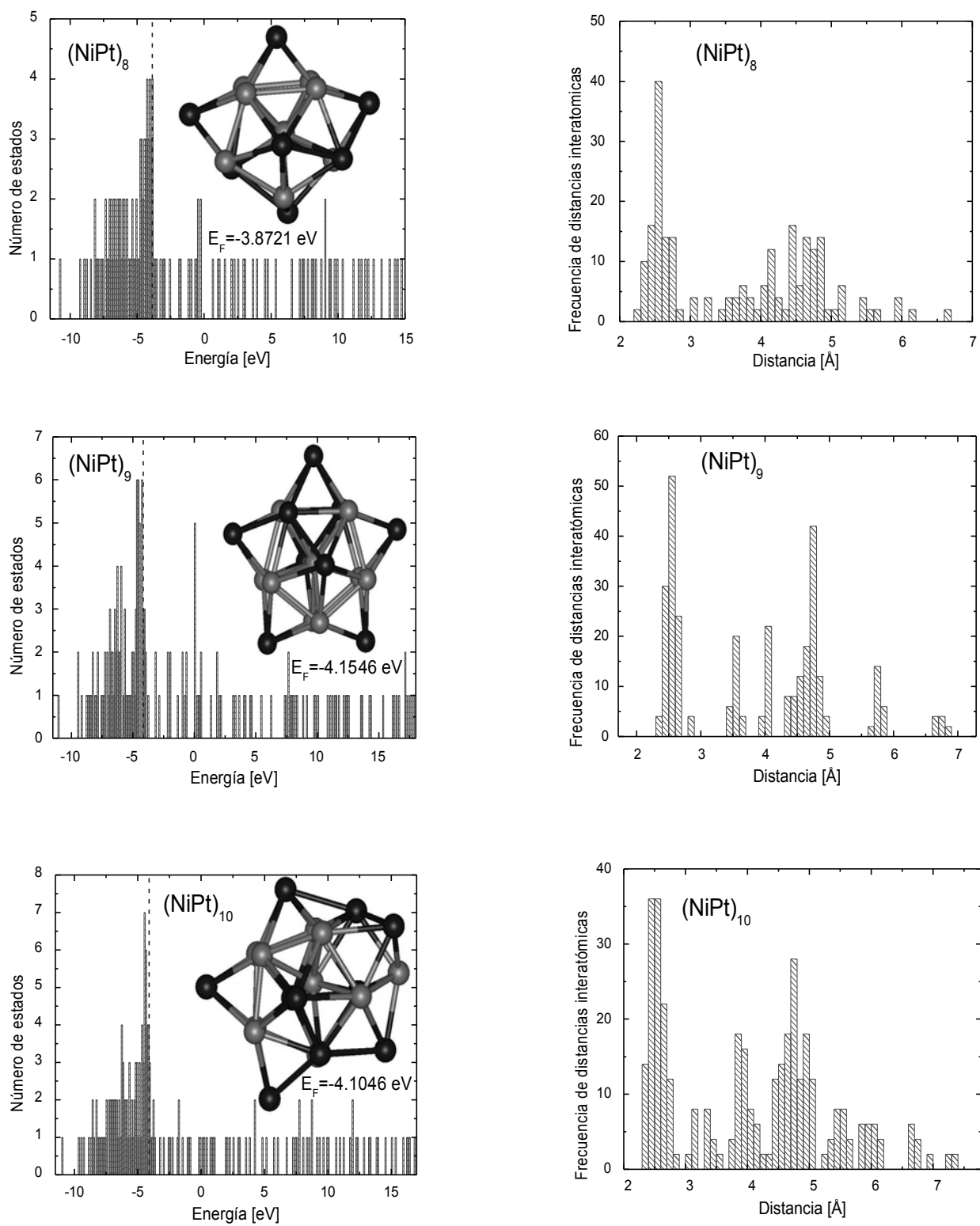
Con el fin de caracterizar de una forma sistemática a los isómeros de mínima energía para cada tamaño con la composición 50% de Pt y 50% de Ni, en las figuras 4 a 10 se presentan los histogramas de eigenvalores de la energía junto con una representación pictórica de la configuración geométrica correspondiente, en la que las esferas oscuras representan a los átomos de Pt y las esferas claras a los átomos de Ni. Más aún, en la columna derecha se muestra el correspondiente histograma de distancias interatómicas con el cual es posible caracterizar el empaquetamiento de los átomos en un cúmulo. En una estructura cristalina por ejemplo, el histograma de distancias interatómicas resulta tener de picos poco dispersos separados por distancias bien definidas. Este criterio es especialmente útil para cúmulos de gran tamaño en los que la contribución a los picos está dada por varios átomos. Por otra parte, para cúmulos muy pequeños no siempre brinda información útil debido a que el histograma para unos cuantos átomos siempre consistirá de picos separados, sin que esto necesariamente corresponda a una estructura muy simétrica.



**Figura 4:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía (NiPt)<sub>n</sub> con n=2, 3 y 4.

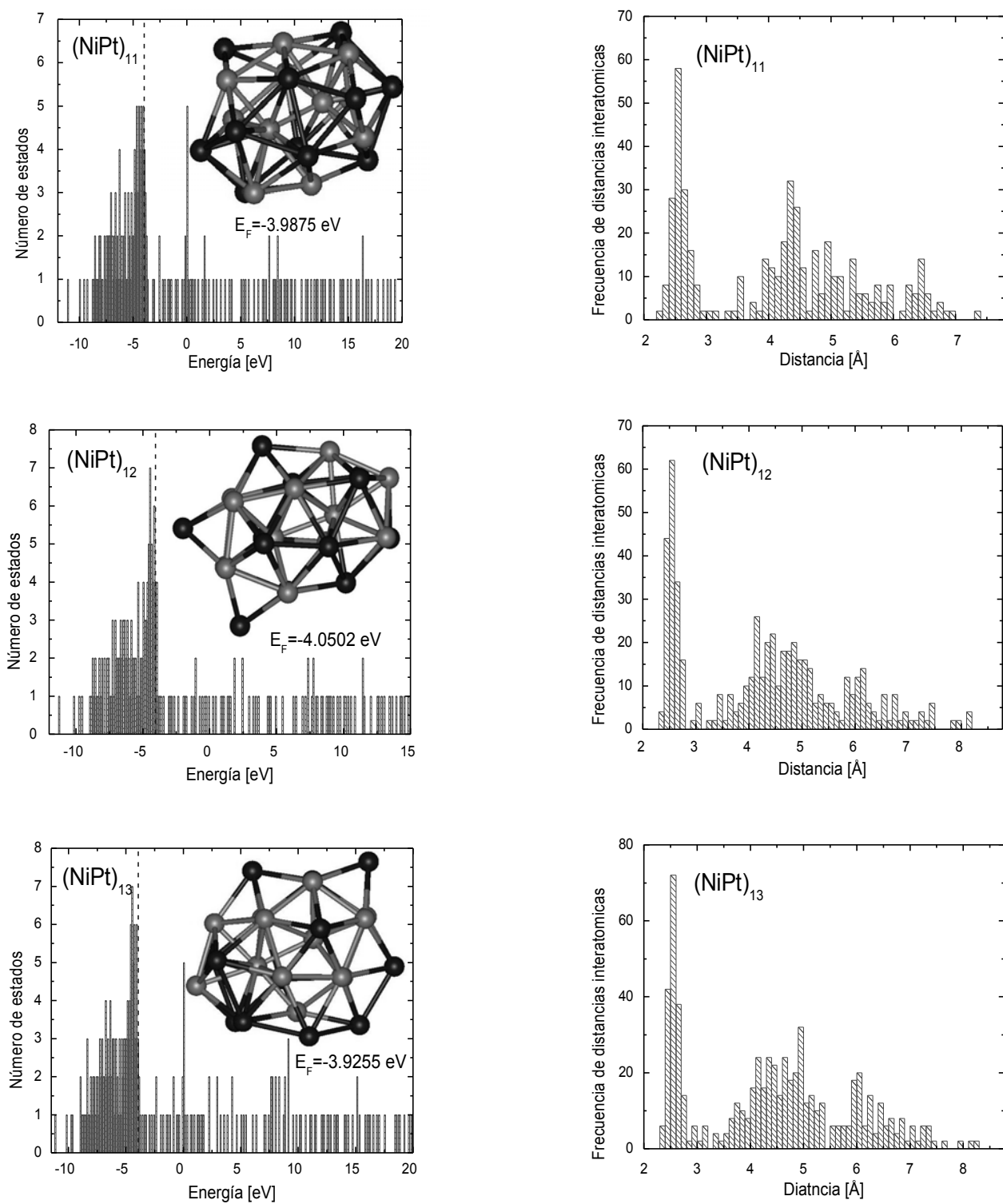


**Figura 5:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=5, 6$  y  $7$ .

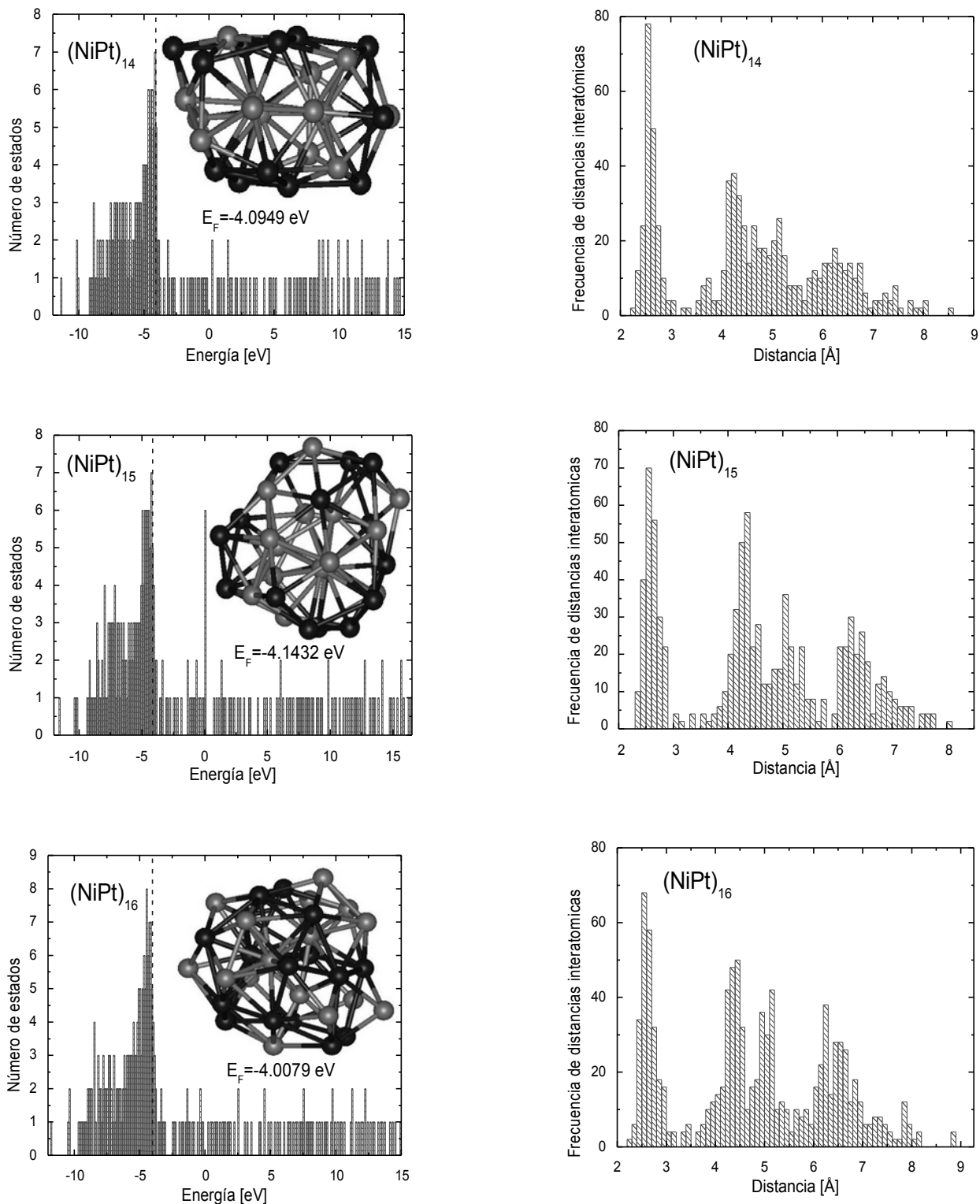


**Figura 6:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=8, 9$  y  $10$ .

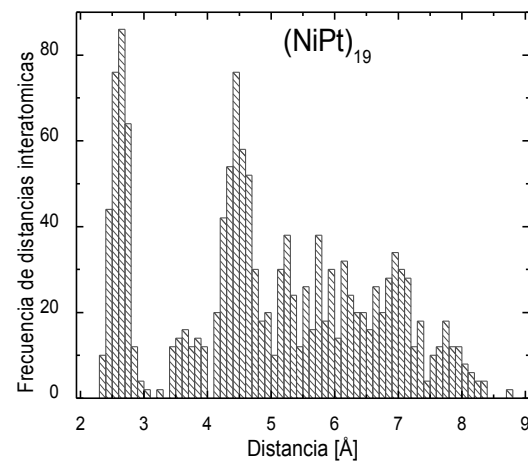
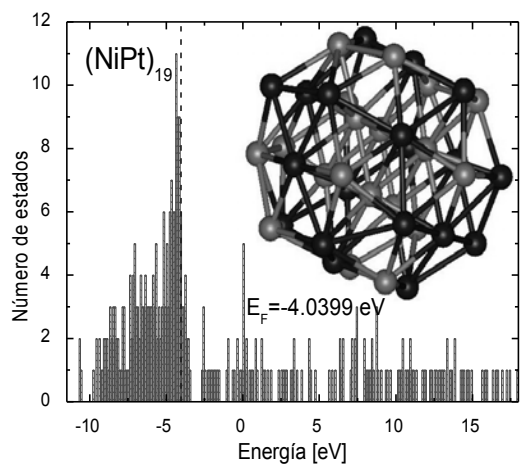
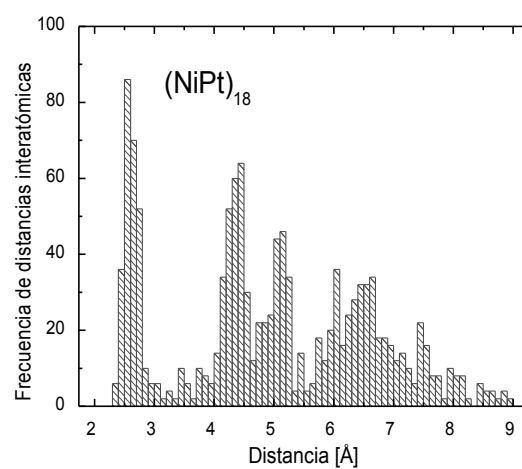
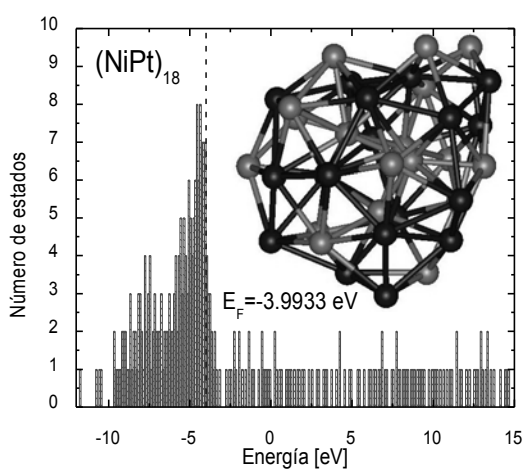
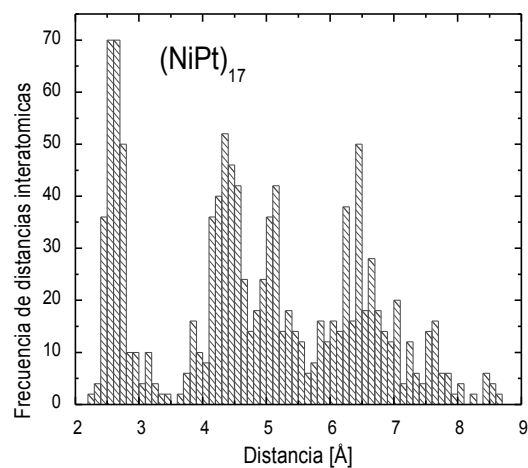
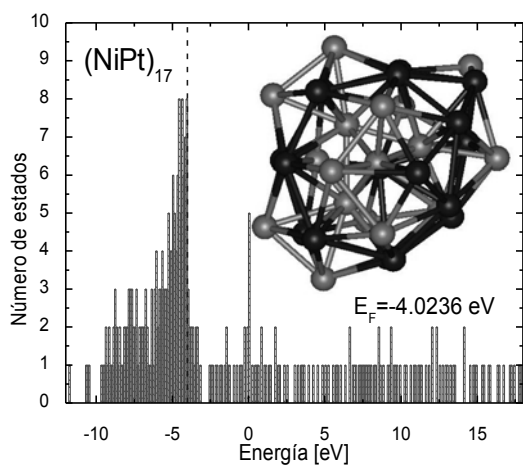




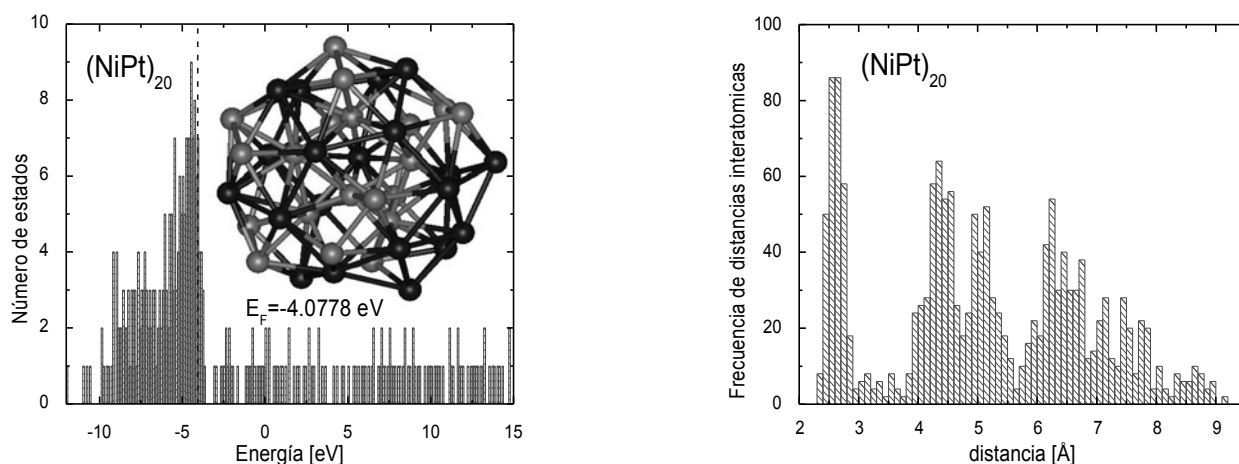
**Figura 7:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=11, 12$  y  $13$ .



**Figura 8:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{Ni Pt})_n$  con  $n=14, 15$  y  $16$ .



**Figura 9:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=17, 18$  y  $19$ .



**Figura 10:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=20$ .

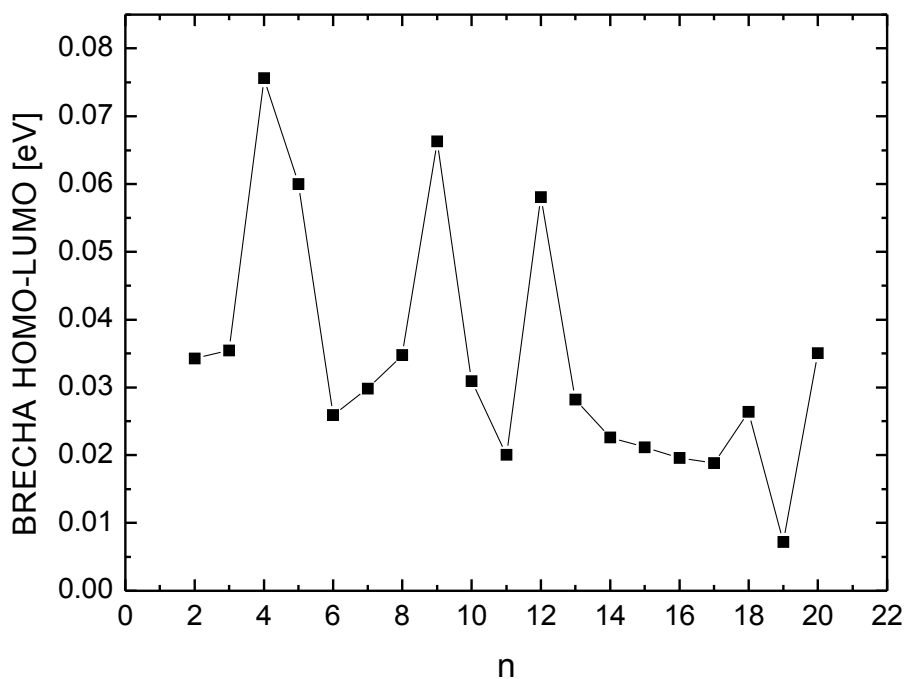
Los histogramas de distancias interatómicas permiten dar una descripción cuantitativa de las estructuras geométricas de los cúmulos. Como ya mencionamos, una característica general de estas estructuras es que las geometrías que presentan un alto grado de simetría mostrarán una distribución de distancias con mayor degeneración que las correspondientes a geometrías de baja simetría, en las cuales la distribución de distancias interatómicas se vuelve más ancha. Al analizar los histogramas de distancias interatómicas de los isómeros más estables obtenidos a partir de la Figura 3, podemos observar que sus estructuras no siempre son las más simétricas.

De la misma forma, el histograma de eigenvalores de energía refleja como las propiedades electrónicas del sistema dependen de la estructura geométrica de los isómeros. Si el cúmulo fuera homogéneo, una estructura de alta simetría espacial presentaría un histograma de eigenvalores de energía con alta degeneración, mientras que una geometría de baja simetría, tendría un histograma de eigenvalores de energía, con menor degeneración y mayor dispersión en el rango de energía correspondiente. En el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aún cuando la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución similar a la de distancias, como puede observarse en las figuras 4 – 10.

Los isómeros de mínima energía  $(\text{NiPt})_n$  que resultaron con estructuras geométricas más simétricas y que presentaron un empaquetamiento ordenado (esto bajo el criterio de picos pronunciados y de baja dispersión en el histograma de distancias interatómicas) correspondieron a  $n = 6, 7, 9$  y  $19$ .

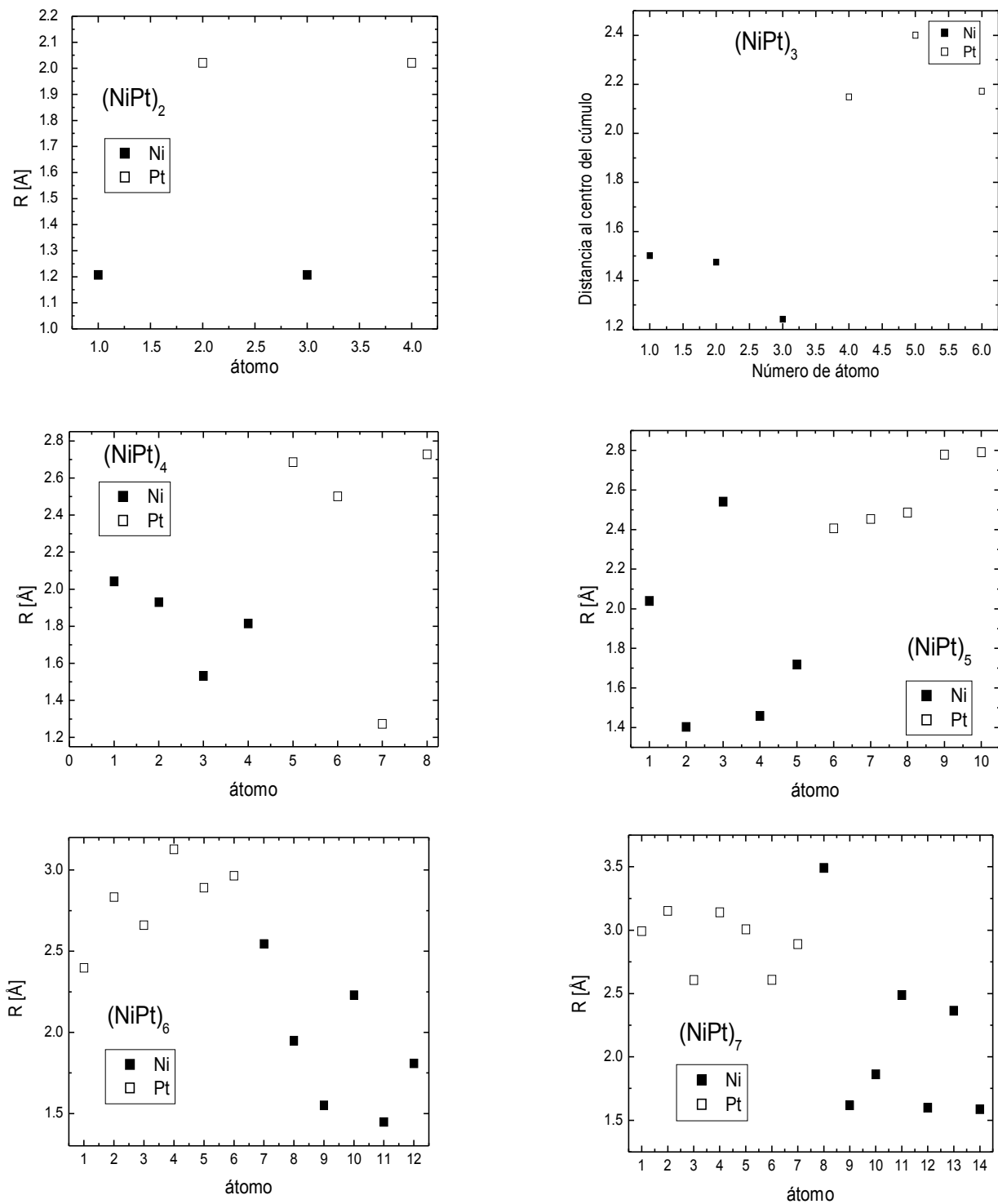
En la figura 11 se presenta, para los cúmulos de menor energía de  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=1 - 20$ , una gráfica de la brecha HOMO-LUMO definida como la diferencia entre la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés) y la del orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés). Como puede observarse, la brecha HOMO – LUMO presenta un comportamiento muy irregular como función de  $n$ , aunque en general dicha brecha tiende a disminuir con el tamaño y se espera que en el

límite de bulto sea cero. Esto es, se espera que en fase bulto la aleación de NiPt sea un conductor. Los nanocúmulos con la mayor brecha HOMO-LUMO correspondieron, en orden decreciente, a  $n = 4, 9, 5, 12$  y  $20$ . Obsérvese en particular, que para el nanocúmulo  $n=19$ , que resulto ser el más estable y con mayor simetría geométrica, la brecha HOMO-LUMO fue muy pequeña. Sin embargo, como ya se mencionó, en el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aunque la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución con poca dispersión, la cual daría lugar a una brecha HOMO-LUMO relativamente grande.

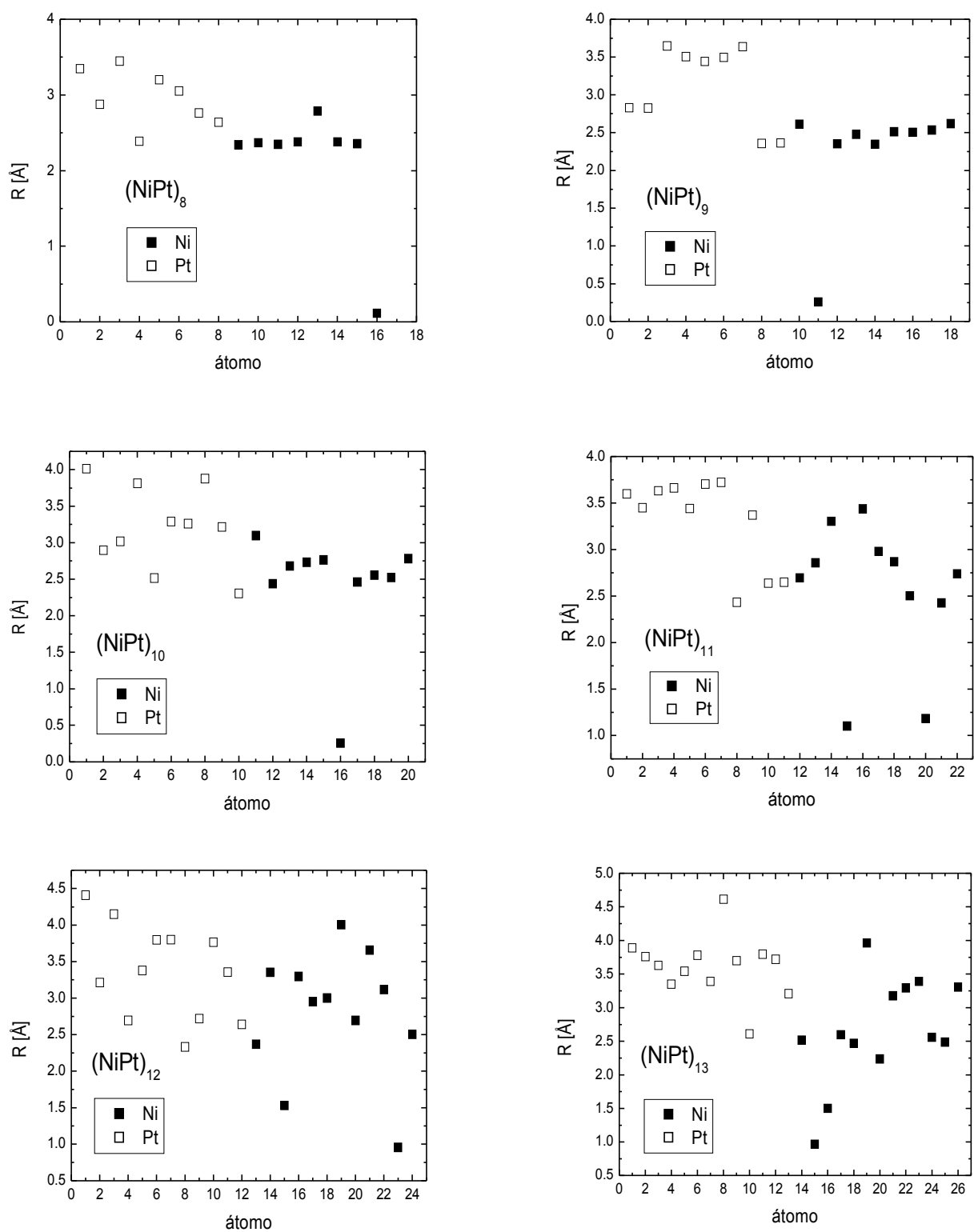


**Figura 11:** Brecha HOMO-LUMO como función de  $n$ , para los isómeros  $(\text{NiPt})_n$  de menor energía.

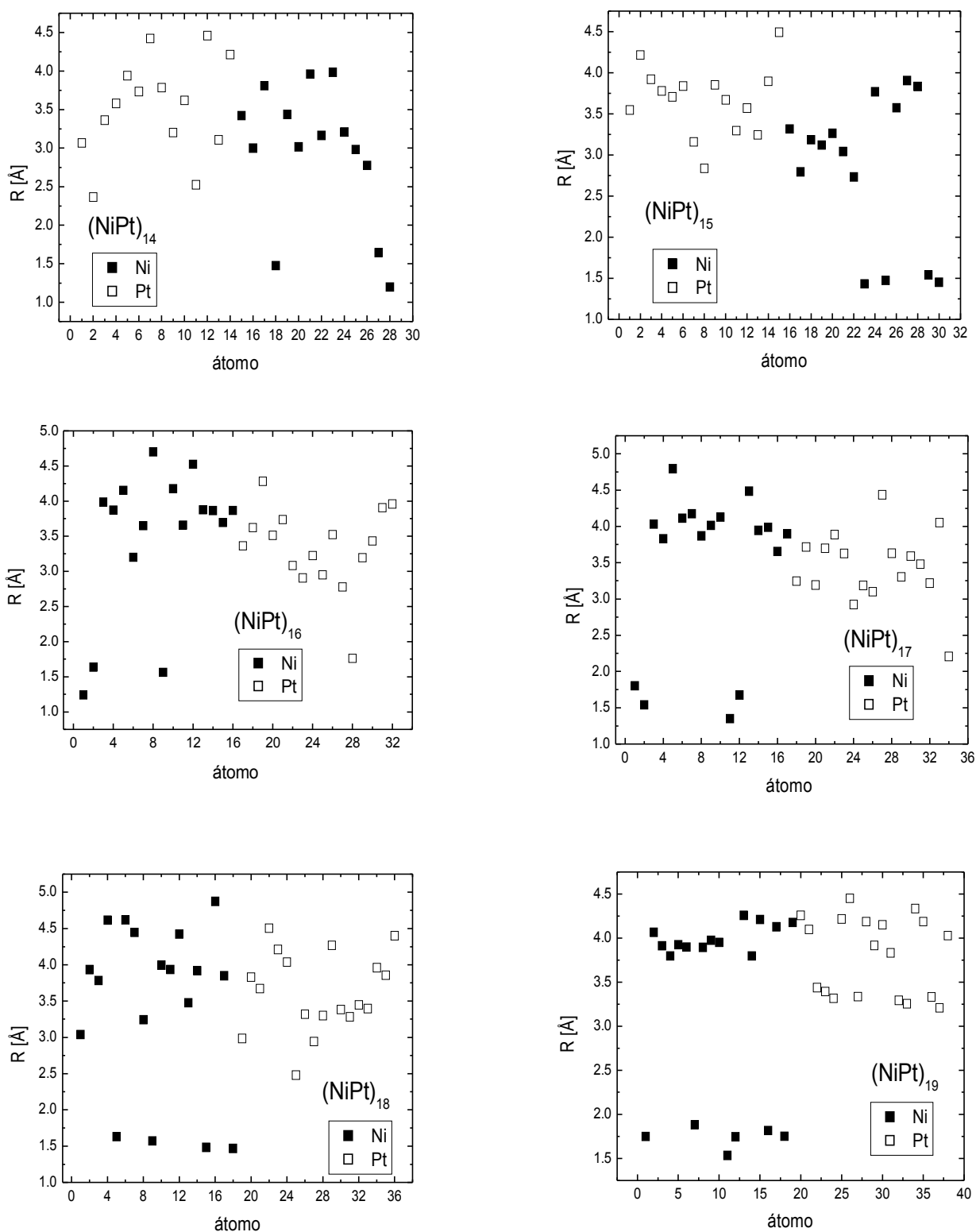
Por otra parte, en las figuras 12-15 se presentan las distancias de los átomos al centro de masa de los isómeros más estables de  $(\text{NiPt})_n$  con  $n=2-20$ . Los átomos de Pt están representados por cuadrados abiertos mientras que los átomos de Ni por cuadrados sólidos.



**Figura 12:** Distancias (R) de los átomos de Ni (cuadrados sólidos) y de Pt (cuadrados abiertos) al centro de masa del cúmulo para los isómeros más estables  $(\text{NiPt})_n$  con  $n = 2-7$ .

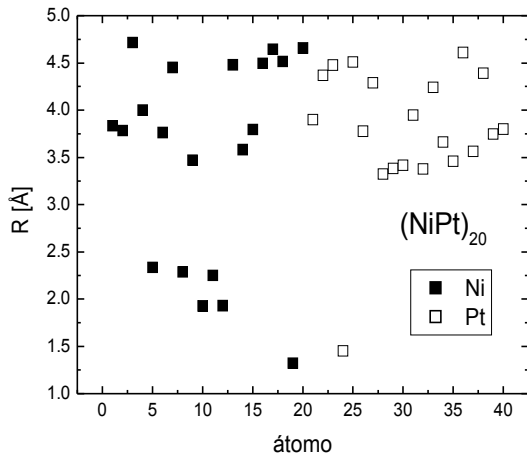


**Figura 13:** Distancias (R) de los átomos de Ni (cuadrados sólidos) y de Pt (cuadrados abiertos) al centro de masa del cúmulo para los isómeros más estables (NiPt)<sub>n</sub> con n = 8-13.



**Figura 14:** Distancias ( $R$ ) de los átomos de Ni (cuadrados sólidos) y de Pt (cuadrados abiertos) al centro de masa del cúmulo para los isómeros más estables  $(\text{NiPt})_n$  con  $n = 14-19$





**Figura 15:** Distancias ( $R$ ) de los átomos de Ni (cuadrados sólidos) y de Pt (cuadrados abiertos) al centro de masa del cúmulo para el isómero más estable de  $(\text{NiPt})_{20}$ .

Del análisis de las figuras 12-15 puede observarse que, en general, los átomos que se sitúan más cerca del centro de masa del cúmulo son los átomos de Ni, mientras los átomos más alejados son los de Pt, presentando evidencia de la segregación del platino en estos cúmulos. De hecho, esta segregación es muy clara para los cúmulos más estables con  $n$  entre 2 y 10, mientras que para  $n > 10$ , dicha segregación no es tan marcada aunque en la mayoría de los casos (excepto  $n = 4$  y  $n = 20$ ) el núcleo del cúmulo está formado por átomos de Ni. Nótese que la energía de amarre del Pt en bulto es mayor que la del Ni en bulto, por lo que esta tendencia de los átomos de Ni de situarse en el centro del cúmulo puede deberse a su menor tamaño en comparación con los átomos de Pt.

## Propiedades estructurales y electrónicas de $(\text{NiPt}_3)_n$ y $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$

En esta sección analizamos las estructuras correspondientes a los isómeros de menor energía de las siguientes configuraciones  $(\text{NiPt}_3)_n$  y  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$  con  $n = 4, 5$  y  $6$ , todos ellos obtenidos a partir del procedimiento descrito anteriormente. En la figura 16 se presentan las geometrías más estables con las correspondientes energías de amarre por átomo, para los casos mencionados.

Las estructuras más estables correspondientes a la composición 25% de átomos de Ni y 75% de átomos de Pt, tienen los siguientes arreglos geométricos. Para  $(\text{NiPt}_3)_4$  se tiene una estructura amorfa con un núcleo decaedral muy deformado constituido por 9 átomos de Pt y 4 de Ni, los átomos de Pt restantes se ubican en las caras cuadrangulares deformadas del decaedro. En el caso de  $(\text{NiPt}_3)_5$ , también tenemos un núcleo decaedral deformado constituido por 11 átomos de Pt y 2 de Ni, los átomos de Pt restantes se ubican en las cuatro caras cuadrangulares deformadas, mientras que un átomo de Ni se ubica en la cara cuadrangular regular y los 2 átomos de Ni restantes se encuentran en dos de los vértices de las caras cuadrangulares, formando enlaces con los átomos de Pt de las caras adyacentes. Para la última configuración  $(\text{NiPt}_3)_6$ , se presenta de igual manera una estructura amorfa con un núcleo decaedral deformado conformado por 12 átomos de Pt y un átomo de Ni, además se tienen 2 átomos de Ni en dos de sus caras cuadrangulares, los 8 átomos de Pt restantes, así como los 3 átomos de Ni, forman secciones icosaedrales.

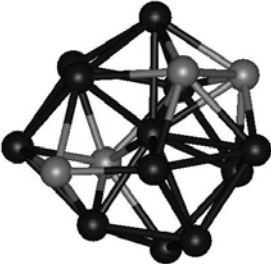
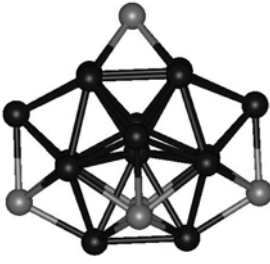
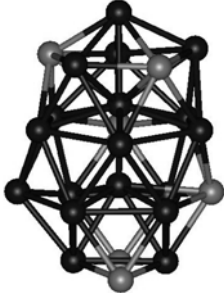
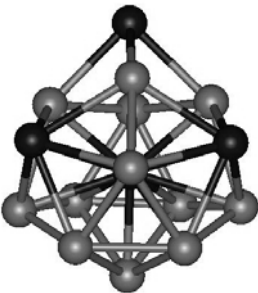
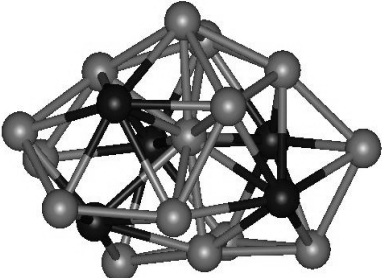
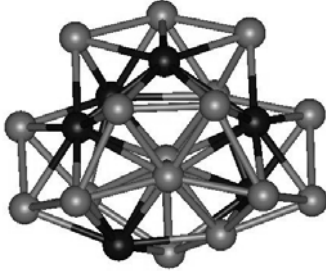
Para la composición correspondiente a 75% de átomos de Ni y 25% de átomos de Pt, se obtuvieron los siguientes arreglos geométricos para las configuraciones de menor energía. En el primer caso,  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_4$ , se halló una estructura amorfa con un núcleo decaedral muy deformado constituido por 11 átomos de Ni y 2 de Pt, los átomos restantes forman secciones icosaedrales con el núcleo. Para  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_5$  tenemos una configuración amorfa con secciones icosaedrales. Finalmente, el cúmulo  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_6$  también tiene una estructura amorfa con secciones icosaedrales, pero presenta un plano muy cercano a lo que sería un plano de simetría.

De la misma forma que en la sección anterior, en las figuras 17 y 18 se presentan los histogramas de eigenvalores y de distancias interatómicas de los isómeros de mínima energía con las composiciones 75% de Pt, 25% de Ni y 75% de Ni, 25% de Pt, respectivamente. Nótese que, en general, los histogramas de distancias interatómicas presentan una gran dispersión, lo que indica la predominancia de estructuras amorfas.

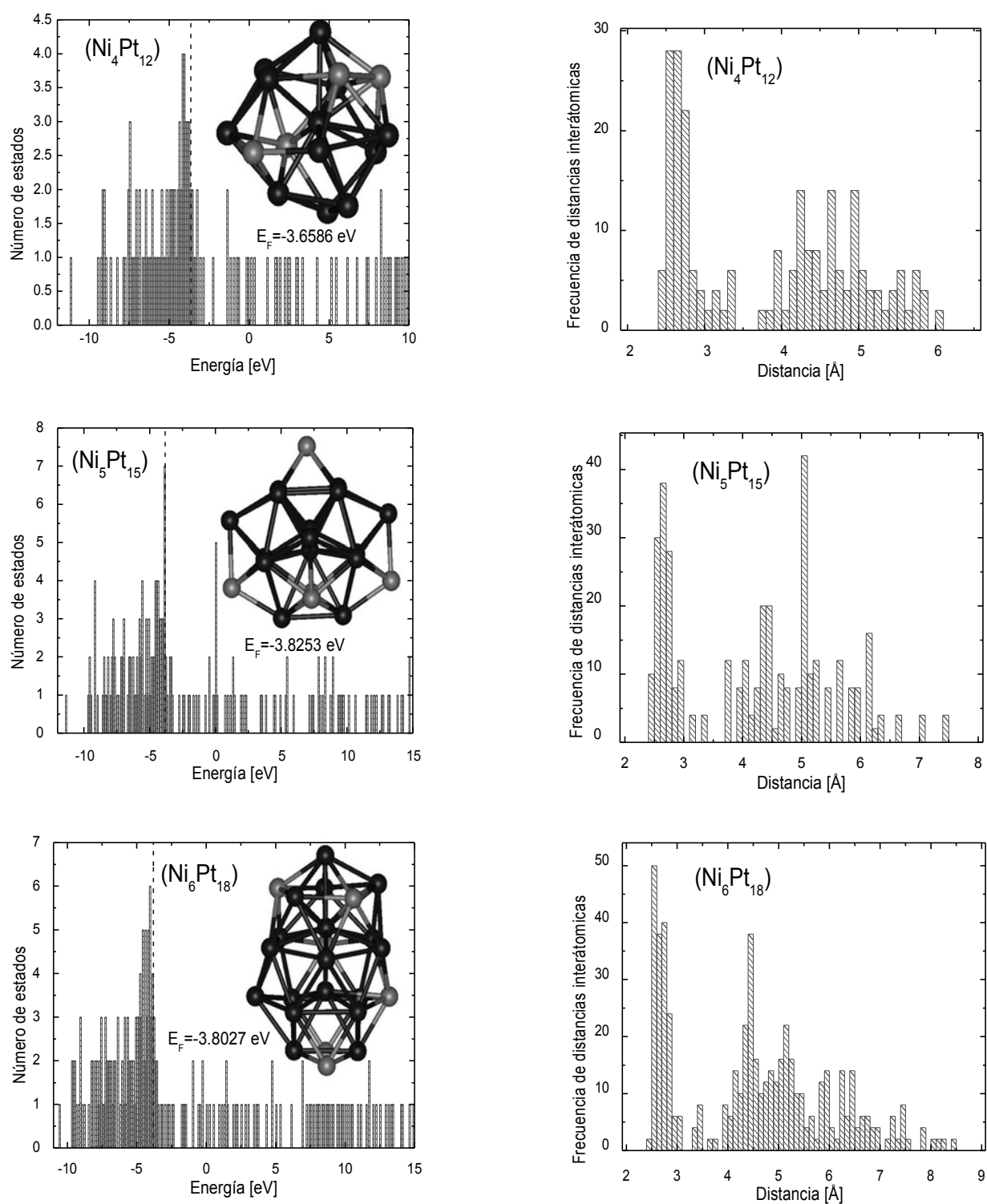
Más aún, los histogramas de eigenvalores de la energía presentan una dispersión mayor que la de los histogramas de distancias interatómicas correspondientes. Como ya se mencionó, si el cúmulo fuera homogéneo, una estructura de alta simetría espacial presentaría un histograma de eigenvalores de energía con alta degeneración, mientras que una geometría de baja simetría, tendría un histograma de eigenvalores de energía, con menor degeneración y mayor dispersión en el rango de energía correspondiente. En el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aunque la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución similar a la de distancias presentando, por lo general, una mayor dispersión.

Por otra parte, en la figura 19 se presentan las distancias de los átomos de Pt y Ni al centro de masa de los isómeros más estables del tipo  $(\text{NiPt}_3)_n$  y  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$ , para  $n = 4, 5$  y  $6$ . Como puede observarse en dicha figura, para los casos estudiados con la composición

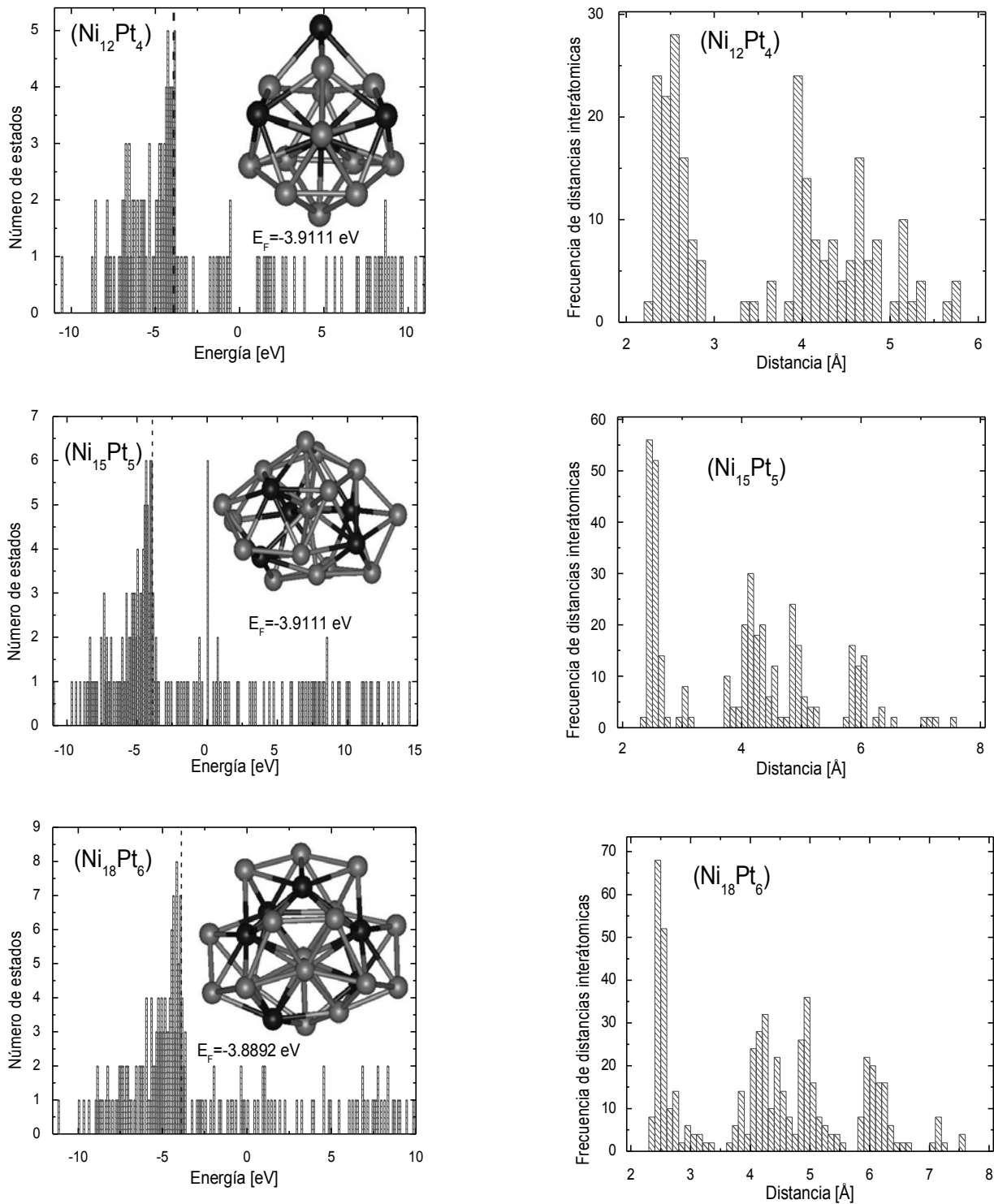
25% de Ni y 75% de Pt, el centro del cúmulo está formado por átomos de Pt mientras que los átomos de Ni tienden a segregarse a la superficie. Asimismo, para la composición 75% de Ni y 25% de Pt, el núcleo del cúmulo está formado por átomos de Ni y no existe una clara tendencia de segregación de los átomos de Pt a situarse en las partes más alejadas del centro de masa del cúmulo. Sin embargo, una inspección visual a las geometrías más estables indica que los átomos de Pt siempre se encuentran en lo que denominaríamos la superficie del cúmulo.

Isómeros de menor energía y $\Delta$ en eV		
(Ni <sub>4</sub> Pt <sub>12</sub> )	(Ni <sub>5</sub> Pt <sub>15</sub> )	(Ni <sub>6</sub> Pt <sub>18</sub> )
 <p>4.677</p>	 <p>4.876</p>	 <p>4.976</p>
(Ni <sub>12</sub> Pt <sub>4</sub> )	(Ni <sub>15</sub> Pt <sub>5</sub> )	(Ni <sub>18</sub> Pt <sub>6</sub> )
 <p>4.553</p>	 <p>4.678</p>	 <p>4.780</p>

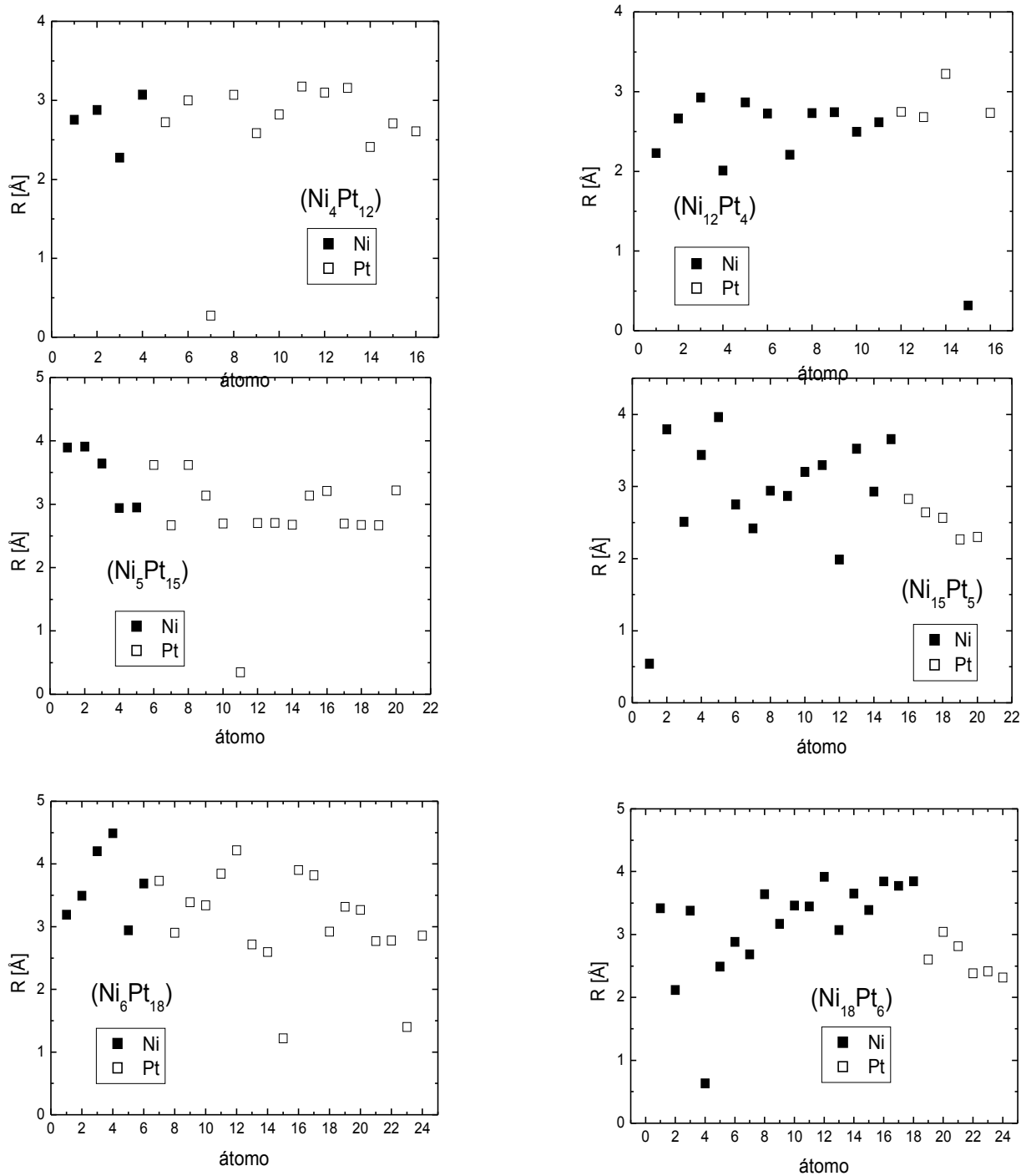
**Figura 16** : Isómeros de menor energía de  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_n$  con  $n= 4, 5$  y  $6$ ,  $(\text{NiPt}_3)_n$  con  $n= 4, 5$  y  $6$  obtenidos por DFT-GGA. El número en cada cuadro indica la correspondiente energía de amarre por átomo en eV.



**Figura 17:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía  $(\text{Ni Pt}_3)_n$  con  $n=4, 5$  y  $6$ .



**Figura 18:** Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha), correspondientes a los isómeros de mínima energía (Ni<sub>3</sub>Pt)<sub>n</sub> con n=4, 5 y 6.



**Figura 19:** Distancias ( $R$ ) de los átomos de Ni (cuadrados sólidos) y de Pt (cuadrados abiertos) al centro de masa del cúmulo para los isómeros más estables  $(NiPt_3)_n$  con  $n = 4, 5$  y  $6$   $(Ni_3Pt)_n$  con  $n = 4, 5$  y  $6$ .

## Adsorción de CO en cúmulos de Ni-Pt.

La interacción del monóxido de carbono (CO) con metales de transición del grupo del platino ha sido muy estudiado durante los últimos años [Serafin, *et. al.*, 1998]. Hoy en día existe el consenso de que el CO se adsorbe como molécula en dichos metales por medio del átomo de carbono, y éste puede coordinarse en varias geometrías.

El enlace de CO con metales está descrito en términos del modelo de Blyholder [Blyholder, 1964], el cual invoca un mecanismo de donación y aceptación de electrones. En este modelo el enlace ocurre a través de la transferencia de un electrón del orbital  $5\sigma$  del CO hacia los orbitales desocupados del metal (esencialmente orbitales  $d$ ), con una retrodonación que ocurre entre los orbitales ocupados del metal hacia el orbital  $2\pi$  del CO. Las tres posiciones típicas de adsorción para moléculas de CO sobre una superficie metálica son [Kolasinski, 2002]: 1) “*on-top*”, donde el CO se ubica sobre uno de los átomos del metal, 2) “*bridge-bonded*”, en el cual el CO se adsorbe en una posición intermedia entre dos átomos del metal y 3) “*threefold-coordinated*”, donde el CO se sitúa sobre una posición simétrica entre tres átomos metálicos, es decir, sobre una cara triangular de los átomos del metal. Para las superficies (111) y (100) de metales FCC, el CO prefiere situarse en sitios “*on-top*” y “*bridge*”, respectivamente. Por ejemplo, se reporta que el CO se adsorbe en un sitio “*on-top*” de la superficie Ni (111) con una energía de 1.26 eV/ átomo [Miller, *et. al.*, 1987], mientras que para la superficie Pt (111) se reporta una energía de adsorción de 1.50 eV/ átomo, en la que la mayoría de los sitios de adsorción corresponden a sitios “*on-top*” y sólo un pequeño número a sitios “*bridge*” [Steininger, *et. al.*, 1982].

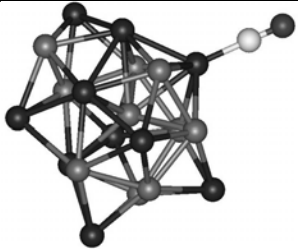
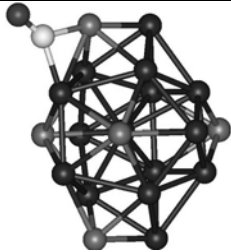
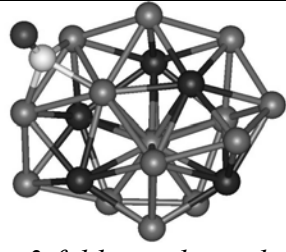
En esta sección consideramos, a manera de ejemplo, la adsorción de CO en cúmulos bimetalicos de Ni-Pt de tamaño fijo (20 átomos), pero con diferentes concentraciones. En particular, estudiamos las concentraciones 50%-50%, 25%-75% y 75%-25% de átomos de Pt y de Ni, respectivamente. Nanopartículas de Pt y Ni con estas mismas concentraciones, aunque soportadas en sílica y de mucho mayor tamaño (~7nm de diámetro) que las estudiadas aquí, han sido obtenidas de manera experimental por el grupo de la Dra. Gabriela Díaz del Instituto de Física de la UNAM [Arenas-Alatorre, *et. al.*, 2005].

En esta tesis consideramos las configuraciones más estables obtenidas con DFT para los cúmulos  $(NiPt)_{10}$ ,  $Ni_5Pt_{15}$  y  $Ni_{15}Pt_5$ . Los sitios de adsorción donde el CO se adsorbe con mayor fuerza se obtuvieron después de una búsqueda sobre todos los sitios superficiales de cada cúmulo. El cálculo de la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) de la molécula de CO sobre un cúmulo  $Ni_mPt_n$  se realizó a partir de la siguiente relación:

$$E_{ads} = E(Ni_mPt_n) + E(CO) - E(Ni_mPt_nCO),$$

donde  $E(X)$ , denota la energía del sistema X.

Las configuraciones más estables del CO adsorbido, junto con las energías de adsorción correspondientes se indican en la tabla 4.1. Asimismo, se indican la longitud del enlace C-O ( $d_{C-O}$ ) del monóxido de carbono adsorbido y el exceso de carga ( $\Delta q$ ) en el CO (en fracciones de la carga de un electrón), calculado mediante un análisis de Mulliken.

	(NiPt) <sub>10</sub>	(Ni <sub>5</sub> Pt <sub>15</sub> )	(Ni <sub>15</sub> Pt <sub>5</sub> )			
Configuración	 <i>Top</i>	 <i>bridge</i>	 <i>3-fold coordinated</i>			
$E_{ads}$ [eV]	3.116	3.528	3.252			
$\Delta q$	0.084	0.172	0.248			
$d_{C-O}$ [Å]	1.19	1.21	1.23			
	$d_{C-Pt}$	$d_{C-Ni}$	$d_{C-Pt}$	$d_{C-Ni}$	$d_{C-Ni}$	$d_{C-Ni}$
$d_{C-Cúmulo}$ [Å]	1.89	1.95	2.00	1.95	1.98	1.95

**Tabla 4.1:** Energías de adsorción, transferencia de carga y distancias de enlace del C-O de los cúmulos bimetalicos (NiPt)<sub>10</sub>, Ni<sub>5</sub>Pt<sub>15</sub> y Ni<sub>15</sub>Pt<sub>5</sub>, átomo carbono (esfera mas clara), átomo de oxígeno (esfera semi-obscura).

Como se puede apreciar en todos los casos, la adsorción del CO ocurre a través del átomo de carbono. Más aún, la  $d_{C-O}$  en el CO adsorbido aumenta en comparación con su longitud calculada para el CO aislado y cuyo valor fue de 1.17Å. De la misma forma, en todos los casos existe una transferencia de carga del cúmulo Ni-Pt al CO. Más aún, de las tres composiciones analizadas, el cúmulo Ni<sub>15</sub>Pt<sub>5</sub> tiene la mayor  $d_{C-O}$  y  $\Delta q$ , mientras que en el cúmulo (NiPt)<sub>10</sub> dichas cantidades tienen el menor valor. Obsérvese que una mayor transferencia de carga al CO, tiene como consecuencia un debilitamiento del enlace C-O lo cual se traduce en una mayor  $d_{C-O}$ .



## CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se realizó un estudio teórico sistemático de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de los nanocúmulos bimetalicos de platino y níquel del tipo  $(\text{Ni-Pt})_n$ , con  $n = 2,3,4,\dots,20$ ;  $(\text{NiPt}_3)_m$  y  $(\text{Ni}_3\text{Pt})_m$ , con  $m = 4,5$  y  $6$ , por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) en la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Asimismo, se investigó la adsorción de monóxido de carbono en cúmulos bimetalicos de níquel y platino de 20 átomos, con tres diferentes concentraciones, 1:1, 1:3 y 3:1.

Las principales conclusiones del presente trabajo de investigación son las siguientes:

Los isómeros de menor energía predichos por DFT-GGA no concuerdan con los predichos por el potencial semi-empírico de Gupta. De hecho, con la reoptimización con DFT-GGA se obtuvieron geometrías muy diferentes a aquellas obtenidas inicialmente con Gupta.

En general, existe segregación en los cúmulos bimetalicos de  $(\text{NiPt})_n$  estudiados, en la que el núcleo del cúmulo está formado por átomos de níquel mientras que los átomos de platino son segregados a la superficie del mismo, con la excepción de dos casos  $n = 4$  y  $20$ , en los cuales un átomo de Pt se encontró en el interior del cúmulo.

Las estructuras más estables de acuerdo al criterio de segunda diferencia de energías para cúmulos de 50% de Ni y 50% de Pt, corresponden a  $n = 19, 15, 8$  y  $12$ , en orden decreciente.

El comportamiento del valor de la brecha HOMO-LUMO como función del tamaño del sistema es irregular para cúmulos del tipo  $(\text{Ni-Pt})_n$ , con  $n = 2,3,4,\dots,20$ , aunque presenta una tendencia general a disminuir conforme se aumenta el tamaño.

Cabe destacar que para el nanocúmulo  $(\text{Ni-Pt})_{19}$ , la brecha HOMO-LUMO fue muy pequeña a pesar de ser el cúmulo más estable del tipo  $(\text{Ni-Pt})_n$ , de acuerdo con el criterio de segunda diferencia de energías, y además el cúmulo con mayor simetría geométrica. Esto se debe a que, en el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aunque la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución con poca dispersión, la cual daría lugar a una brecha HOMO-LUMO relativamente grande.

Por otra parte, en los cúmulos más estables cuya composición es 25% de Ni y 75% de Pt, el centro del cúmulo está formado por átomos de Pt mientras que los átomos de Ni tienden a segregarse a la superficie. Asimismo, en los cúmulos más estables cuya composición es de 75% de Ni y 25% de Pt, el núcleo del cúmulo está formado por átomos de Ni y no existe una clara tendencia de segregación de los átomos de Pt.

El histograma de distancias interatómicas de los cúmulos bimetalicos estudiados en esta tesis sugiere que las geometrías más estables son, en general, amorfas. Más aún, el correspondiente histograma de eigenvalores presenta, en general, una dispersión mayor

que el de distancias interatómicas. Esto se debe a que hay dos especies atómicas que decoran la estructura geométrica subyacente.

Con respecto a la adsorción de CO en cúmulos bimetalicos de 20 átomos se encontró, en todos los casos estudiados, un aumento en la distancia de enlace del CO ( $d_{C-O}$ ), así como una transferencia de carga ( $\Delta q$ ) del cúmulo bimetalico hacia la molécula de CO. Más aún, existe una correspondencia entre  $d_{C-O}$  y la carga transferida, en la que una mayor  $\Delta q$  corresponde a una mayor  $d_{C-O}$ . Esto sugiere que la  $\Delta q$  debilita el enlace C-O.

Asimismo, se encontró que los sitios preferentes para la adsorción de CO son los siguientes: un sitio “*top*” para  $(NiPt)_{10}$ , sobre un átomo de Pt; un sitio “*bridge*” para  $(Ni_5Pt_{15})$ , sobre un átomo de Pt y uno de Ni, y finalmente un sitio “*3-fold coordinated*” en el caso de  $(Ni_{15}Pt_5)$ , sobre una cara triangular compuesta de 3 átomos de Ni. Las energías de adsorción obtenidas para estos casos fueron 3.11 eV, 3.52 eV y 3.25 eV, respectivamente. Estas energías de adsorción son mayores, pero del mismo orden de magnitud que las obtenidas experimentalmente sobre superficies de níquel y sobre superficies de platino.

El estudio presentado en esta tesis puede extenderse para incluir la investigación de la adsorción del CO en cúmulos bimetalicos de Ni y Pt de otros tamaños, así como la investigación de la adsorción de otras moléculas, como el  $N_2O$ , en dichos cúmulos.

## Bibliografía

- Aizawa, M., A. Lee, S. L. Anderson, 2002, J. Chem. Phys., **117**,10, 5001
- Aeiyaeh, S., F. Garin, L. Hilaire, P. Legaré, y G. Maire, 1984, J. Mol. Catal, **25**, 183.
- Anderson, J. B., y J. B. Fenn, 1985, Phys. Fluids **8**, 780.
- Andrews, M.P., S.C. O'Brien, 1992, J. Phys. Chem. **96**, 8233.
- Aprà, E., F. Baletto, R. Ferrando, y A. Fortunelli, 2004, Phys. Rev. Lett. **93**, 065502.
- Arai, M.; Ebina T.;Shirai, M. 1999 Appl. Surf. Sci.; **148**, 155.
- Arenas-Alatorre J., M. Avalos-Borja, G. Díaz, 2002, Appl. Surf. Sci., **189**, 7.
- Arenas-Alatorre J., A. Gómez-Cortés, M. Avalos-Borja, G. Díaz, 2005, J. Phys. Chem. B, **109**, 2371.
- Artacho E, Sánchez-Portal D., Ordejón P., García A, y. Soler J. M, 1999: Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 809
- Balbuena P. B., D. Altomare, N. Vadlamani, S. Bingi, L. A. Agapito, y J. M. Seminario; 2004, J. Phys. Chem., A., **108**, 6378.
- Baletto, F., R. Ferrando; 2005, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 371.
- Baletto, F., R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, y C. Mottet, 2002, J. Chem. Phys. **116**, 3856.
- Basch H., M. D. Newton, y J. W. Moskowitz, 1980, J. Chem. Phys. **73**, 4492.
- Bertolini, J., 2000, C. Appl. Catal. A , **191**, 15.
- Biswas, R. y D. R. Hamann, 1986, Phys. Rev. B, **34**, 895.
- Blyholder, G., 1964, J. Chem. Phys., **68**, 2772
- Cabeza, G. F., N. J. Castellani y P. Légaré, 1999, Surf. Rev. Lett., **6**, 369.
- Cleri, F. , V. Rosato, 1993, Phys Rev. B **48**, 22.
- Cottancin, E., J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon, 2000, Phys. Rev. B **62**, 5179
- Cottenier, S.; 2002, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Bélgica.
- Curotto, E.; Matro A., Freeman D. L.; 1998, J. Chem. Phys., **108**, 729

- Dahmani, C. E., M. C. Cadeville, J. L. Morán-López; 1985, Phys. Rev. Lett. **55**, 1208
- Darby, S., T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, C. Roberts; 2002, J. Chem. Phys., **116**, 1536.
- Daw, M. S., and M. I. Baskes, 1984, Phys. Rev. B **29**, 6443.
- Deaven, D. M., K. M. Ho; 1995, Phys. Rev. Lett., **75**, 288.
- De Heer, W. A., 1993, Rev. Mod. Phys. **65**, 611.
- Derosa A. P., Seminario M. J., Balbuena B. P., 2001, J. Phys. Chem. A. **105**, 7917.
- Desjonqueres, M. C., y D. Spanjaard, 1998, “*Concepts in Surface Physics*” Springer, Berlind.
- Dietz, T. G., M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley, 1981, J. Chem. Phys. **74**, 6511
- Doye, J. P. K., y D. J. Wales, 1998, New J. Chem. **22**, 733.
- Drexler K. E., 1981, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **78**, 5275.
- Drexler K. E., 1986, “*Engines of Creation*”, Anchor Books, New York.
- Englisch, M. Vidyadhar; Radane S.; Johannes, A. Lercher, 1997 J. Mol. Catal. A, **121**, 69.
- Feynman, R. P., 1959, en “*Miniaturization*”, Editor: Horace D. Gilbert, Reinhold Publishing Corporation.
- Finnis, M. W. y J.E. Sinclair, 1984, Philos. Mag. A **50**, 45.
- Fortunelli, A., y E. Aprà, 2003, J. Phys. Chem. **107**, 2934.
- Garzón I. L., K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Poasa-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal y J. M. Soler, 1998, Phys. Rev. Lett., **81**, 1600.
- Gauthier Y., R. Baudoing, M. Lundberg, J. Rundgren, 1989, Phys. Rev. B, **40**, 1500.
- Gauthier Y., R. Baudoing-Savois, J. Rundgren, M. Hammar, M. Gothelid, 1995, Surf. Sci, **327**, 100.
- Gred Binning y Heinrich Rohrer, 1987 Rev. Mod. Phys., **59**, 615.
- Gröenbeck H. y W. Andreoni, 2000, Chem. Phys. **262**, 1
- Goedecker S., 1999: Rev. Mod. Phys. **71**, 1085

- Gupta, R. P., 1981, Phys. Rev. B **23**, 6265.
- Harbola, M. K., 1992, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **89**, 1036.
- Harris J 1985 Phys. Rev. B **31** 1770
- Haruta M., T. Kobayashi, H. Samo, N. Yamada, Chem. Lett. 1987, 405–408.
- Hebenstreit, W., G. Ritz, M. Schimd, A. Biedermann, P. Varga, 1997, Surf. Sci., **388**, 150.
- Heiz, U., 1998, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **A67**, 621.
- Hohenberg, P., W. Kohn; 1964, Phys. Rev., **136**, B864.
- Holland J. , 1975, “*Adaptation in Natural and Artificial Systems*”, University of Michigan Press, Ann Arbor.
- Ijima S., Nature (London) 354 (1991) 56.
- Jacobsen, K. W., J. K. Nørskov, y M. J. Puska, 1987, Phys. Rev. B **35**, 7423.
- Jellinek J., 1999, Theory of Atomic Cluster and Molecular Cluster, Springer, Berlin.
- Johnston, R.L, 2003, Dalton. Trans. 4193.
- Kapteij, F., J. Rodriguez-Marisol, J. A. Moulijn, 1996, Appl. Catal. B, **9**, 25.
- Kleinman L. y Bylander D. M., 1982: Phys. Rev. Lett. **48**, 1425.
- Kim Y. S. y Shin S. C., 1999, Phys. Rev. B **59**, R6597
- Kirkpatrick, S., D. Gelatt y M. P. Vecchi, 1983, Science, **220**, 671.
- Knickelbein, M. B., 2002, J. Chem. Phys. **116**, 22, 9703.
- Koch W. y Holthausen M. C., 2001, “*A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*”,. Wiley-VCH, República Federal Alemana.
- Kohn, W., y L. J. Sham, 1965, Phys. Rev. **140**, A1133.
- Kohn, W., Nobel Lecture 1998.
- Kolansinsky, K. W., 2002, “*Surface Science-Foundations of Catalysis and Nanoscience*”, John Wiley & Sons.
- Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, 1985, Nature (London) **318**, 162–163.

- Li, Z., H. A. Scheraga, 1987, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **84**, 6611.
- Louie S. G, Froyen S., y Cohen M. L., 1982 : Phys. Rev. B **26**, 1738.
- Lourie O., Cox D.M., Wagner H. D., 1998, Phys. Rev. Lett. **81**, 1638-1641.
- Martin, R. M.; 2004, “*Electronic Structure*”, Cambridge University Press, Gran Bretaña.
- Massardier, J.; Tardy, B., Abon, M.; Bertollini, J. 1983, C. Surf. Sci., **126** 154.
- Massen, C., T. V. Mortimer-Jones, y R. L. Johnston, 2002, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **2002**, 4375.
- Menon, M., Connolly, J., Lathiotakis, N., Andriotis, A. 1994, Phys. Rev. B., **50**, 8903.
- Michaelian, K.; 1998, Chem. Phys. Lett., **293**, 202.
- Michaelian, K.; 1998b, Am. J. Phys. **66**, 231.
- Michaelian, K., N. Rendón, I. L. Garzón; 1999, *Phys. Rev. B*, **60**, 2000.
- Miller, J. B., H. R. Siddiqui, S. M. Gates, J. N. Russell, Jr. y J. T. Yates, Jr., 1987, J. Chem. Phys. **87**, 6725.
- Mun, B. S., M. Watanabe, M. Rossi, V. Stamenkovic, N. M. Markovic y P. N. Ross Jr., 2005, J. Chem. Phys., **123**, 204717.
- Nalwa, H. S., 2004, Ed., “*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*” (American Scientific, New York).
- Nayak, S. K., B Reddy, B. K. Rao, S. N. Khanna y P. Jena, 1996, Chem Phys. Lett. **253**, 390.
- Nour E. M., C. Alfaro-Franco, K. A. Gingerich, y J. Laane, 1987, J.Chem. Phys. **86**, 4779.
- Ordejón P., 1998: Comp. Mat. Sci. **12**, 157.
- Parks, E. K., L. Zhu, J. Ho, y S. J. Riley, 1994, J. Chem. Phys. **100**, 7206.
- Parks, E. K., K. P. Kerns, and S. J. Riley, 1998, J. Chem. Phys. **109**, 10 207.
- Parks, E. K., G. C. Nieman, K. P. Kerns, and S. J. Riley, 1997, J. Chem. Phys. **107**, 1861.

- Parks, E. K., L. Zhu, J. Ho, and S. J. Riley, 1995, *J. Chem. Phys.* **102**, 7377.
- Payne, M., Allan D. C., Teter M. P., Arias T. A., Joannopoulos J. D., 1992, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045.
- Pearson W. P., 1958, “*A Hand Book of lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*”, Pergamon New York
- Perdew, J. P., K. Burke, M. Ernzerhof; 1996, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865.
- Ponec, V. 2001, *Appl. Catal. A* **222**, 31.
- Ponec V.; Bond G. C. 1995, *Catalysis by Metals and Alloys*; Elsevier: Amsterdam, **19**, 187
- Raoult, B., y J. Farges, 1973, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 430.
- Rapallo, A., G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck y R. L. Jhonston, 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 194308.
- Reuse, F. A. y S. N. Khanna; 1995, *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 77.
- Reuse, F. A.; S. N. Khanna, S. Bernel, 1995b, *Phys. Rev. B* **52**, R11650.
- Rosato, V., M. Guillopé, y B. Legrand, 1989, *Philos. Mag. A* **59**, 321.
- Rousset, J. L., A. M. Cadrot, F. S. Aires, A. Renouprez, P. Melinon, A. Pérez, M. Pellarin, J. L. Vialle, and M. Broyer, 1996, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1171.
- Sachdev, A., R. I. Masel y J. B. Adams, 1994, *Catal. Lett.* **15**, 57.
- Sánchez-Portal D., Ordejón P., Artacho E., y Soler J. M., 1997: *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453.
- Sankey, O. F., D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B*, **40**, 3979.
- Sattler, K., J. Mühlback, and E. Recknagel, 1980, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821.
- Schimd, M., A. Biedermann, S. D. Bohming, P. Weigand, P. Varga, 1994, *Surf. Sci.* **318**, 289.
- Seminario J.M., L. A. Agapito, L. Yan y P. B. Balbuena, 2005, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 275.
- Serafin J. G, A. C. Liu, S. R. Seyedmomir, 1998, *J. of Molec. Cat. A* **131** 157
- Soler J.M., E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, 2002, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745.

- Soler J.M., M.R. Beltrán, K. Michaelian, I.L. Garzón, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, 2000, *Phys. Rev. B* **61**, 5771.
- Steininger, H., S. Lehwald, y H. Ibach, 1982, *Surf. Sci.* **123**, 264.
- Sutton, A. P., y J. Chen, 1990, *Philos. Mag. Lett.* **61**, 139.
- Troullier N. y Martins J. L., 1991: *Phys. Rev. B* **43**, 1993.
- Upton T. H., Goddar W. A. Melius C F., 1979. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 2, 531.
- Varga, P.y M. Schimid, 1999, *Appl. Surf. Sci.*, **141**,287.
- Voter, A. F., 1993, Los Alamos Unclassified Technical Report LA-UR 93, 3901.
- Wales, D. J., 2003, “*Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*”; Cambridge University, Cambridge, Englandd
- Wang, G.; M. A. Van Hove, P. N. Ross, M. I. Baskes, 2004, “*Nanoparticles and Nanowire Building Blocks--Synthesis, Processing, Characterization and Theory*” Vol. *MRS*, **818**, 89.
- Wang, G.; M. A. Van Hove, P. N. Ross, M. I. Baskes, 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 024706.
- Watari, N., and S. Ohnishi, 1998, *Phys. Rev. B* **58**, 1665
- Weigand, P. B. Jelinek, W. Hofer, P. Varga, 1994, *Surf. Sci.*, **301**, 306.
- Williams D. B., C. B. Carter, 1996, *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York.
- Wyckoff, R. W.; 1981, “*Crystal Structures*”, 2a edición, Krieger Publishing Co., E. U.
- Yang, S. H., Drabolt, D. A. Adams J. B., Ordejon P., Glassford K., 1997, *J. Phys Condes. Matter*, **9**, L-39.
- Yang, H., W. Vogel, C. Lamy, y N. Alonso-Vante, 2004, *J Phys. Chem. B*, **108**, 11024.