



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE
NANOCÚMULOS DE AuIr

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
LAURA MICHELLE JIMÉNEZ DÍAZ

TUTOR PRINCIPAL:
DR. LUIS ANTONIO PÉREZ LÓPEZ
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Antonio Pérez López, por haberme iniciado en la investigación científica desde poco antes de terminar la licenciatura en Física; le agradezco su asesoría a lo largo de mis estudios de maestría y haber dirigido el trabajo de tesis aquí presentado; su amistad, apoyo e infinita paciencia resultan para mi invaluable.

Al Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa miembro del comité tutorial y miembro del jurado, por sus consejos y valiosos comentarios durante la elaboración del trabajo.

A la Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, a la Dra. Vicenta Sanchez Morales y a la Dra. María del Rocío Nava Lara, miembros del jurado, por sus observaciones y sugerencias que contribuyeron a mejorar el trabajo escrito.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría. A la DGAPA por el apoyo otorgado a través del proyecto PAPIIT-IN102511.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC), por permitir el uso de la supercomputadora Kan Balam, donde se realizaron la mayor parte de los cálculos presentados en este trabajo.

Al Instituto de Física de la UNAM, por aceptarme como estudiante asociado y permitirme hacer uso de sus instalaciones; todas las facilidades brindadas y la gente que ahí laboran hicieron placentera mi estancia.

A mi familia: mis padres Luz del Rayo y Juan Carlos, y mis hermanos Karla Elizabeth y Carlos Eduardo; todos y cada uno son un ejemplo para mí. Su amor, comprensión, consejos y apoyo incondicional son el tesoro más valioso que poseo.

A mis "cubimates" Carlos Alberto y Roberto, por su amistad y apoyo, hicieron mis días de estudio y de tesis los mejores.

A mis amigos de la "fac" Patricia y Carlos Andrés, en los que siempre encuentro ánimo y palabras de motivación. Y finalmente agradezco al recién graduado Dr. José Eduardo por su amistad, cariño y su apoyo en las cosas académicas y en la vida en general.

RESUMEN

El estudio de nanocúmulos de oro soportados sobre óxidos ha sido intenso desde que se descubrió que éstos son catalíticamente activos, especialmente para la oxidación de monóxido de carbono; sin embargo, estos catalizadores son inestables. Se ha mostrado recientemente, de forma experimental, que la adición de iridio a catalizadores de oro soportado en titania los estabiliza y mejora su actividad catalítica. Sin embargo, hasta el momento no existen estudios teóricos de estos cúmulos bimetálicos en la literatura.

En esta tesis se realizó un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos bimetálicos de oro-iridio (AuIr) con una composición 1 : 1 y con tamaño desde 4 hasta 40 átomos, y AuIr con composición 1 : 3 y 3 : 1 y un tamaño fijo de 20 átomos. Para ello, primero se realizó una optimización geométrica para cada tamaño y composición por medio de un algoritmo genético y el potencial semiempírico de Gupta. Esto proporcionó una distribución de isómeros de más baja energía que después fueron relajados usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Se observó el fenómeno de segregación en todos los cúmulos bimetálicos estudiados, en donde los átomos de iridio ocupan el centro del cúmulo y los de oro se hallan en su superficie. Más aún, se identificaron los tamaños con mayor estabilidad relativa para los cúmulos de composición 1 : 1. Adicionalmente, usando DFT-GGA, se estudió la adsorción y coadsorción de las moléculas de monóxido de carbono y oxígeno sobre los cúmulos bimetálicos de AuIr de 20 átomos y composiciones 1 : 1, 1 : 3 y 3 : 1, así como sobre los correspondientes cúmulos monometálicos del mismo tamaño.

ÍNDICE GENERAL

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanoaleaciones	2
1.2 Cúmulos de oro como catalizadores	5
1.3 Catalizadores de oro-iridio	6
2 MARCO TEÓRICO	9
2.1 Potencial de Gupta	9
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad	13
2.2.1 La ecuación de Schrödinger	14
2.2.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn	16
2.2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham	17
2.2.4 Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación	19
2.2.5 Bases	22
2.2.6 Pseudopotenciales	24
3 METODOLOGÍA	27
3.1 Métodos de optimización	27
3.1.1 Algoritmos Genéticos	29
3.1.2 Minimización con Gradiente Conjugado	32
3.1.3 Implementación de DFT	33
3.2 El código SIESTA	35
4 RESULTADOS	37
4.1 Resumen	37
4.2 Generación y optimización de cúmulos $(AuIr)_n$ y Au_nIr_m	37
4.3 Propiedades estructurales y electrónicas	39
4.4 Adsorción de CO y O ₂ en nanoaleaciones de Au_nIr_m	44
4.5 Coadsorción de CO y O ₂	49
5 CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	55

INTRODUCCIÓN

Desde los tiempos de John Dalton, cuando surgió la teoría atómica, el estudio de la materia ha tenido dos grandes vertientes: por un lado, se tiene el estudio de las propiedades de los átomos y moléculas individuales, lo que ha derivado en ramas de la física como la física nuclear y la física molecular; y por el otro, haciendo énfasis en las propiedades de muchísimos átomos o moléculas juntos, tantos que pueden considerarse una cantidad infinita, se ha desarrollado el estado sólido. El punto intermedio y el interés entre ambos tratamientos surgió en la década de los años 70. A partir de ahí y hasta hoy en día hemos presenciado un desarrollo vertiginoso de dos nuevos campos de la ciencia denominados nanociencia y nanotecnología.

La nanociencia, como su nombre lo indica, estudia las propiedades de la materia a escala nanométrica (el punto intermedio entre estudiar átomos o moléculas y estudiar la materia en bulto), mientras que la nanotecnología se ocupa del control y manipulación de estructuras con un tamaño de unos cuantos nanómetros así como la creación de componentes y dispositivos con propiedades útiles para posibles innovaciones.

Los nanocúmulos o nanopartículas son agregados que van desde unos cuantos hasta millones de átomos o moléculas y pueden estar formados por una o más especies de éstos. Lo interesante de esta nueva constitución de la materia es que presentan propiedades que son completamente diferentes a las propias de los átomos que los constituyen o a la correspondiente forma macroscópica o fase en bulto. De acuerdo a su tamaño, pueden clasificarse en [1]:

- Pequeños: contienen hasta 100 átomos aproximadamente y su diámetro es menor a 1.9 nm.
- Medianos: van desde 100 hasta 10000 átomos y su diámetro va de 1.9 nm hasta 8.9 nm.
- Grandes: contienen más de 10000 átomos y su diámetro es mayor a 8.6 nm.

Las propiedades de los cúmulos, tales como su estructura geométrica, estructura electrónica, energía de amarre y temperatura de fusión, son particularmente dependientes de su tamaño, especialmente cuando éstos no rebasan

las 300 partículas en el rango de pequeños y medianos nanocúmulos; esto se debe principalmente al alto cociente superficie/volumen que destaca la importancia de las contribuciones energéticas de los fenómenos de la superficie, las cuales para un sistema de gran tamaño son despreciables [2]. A diferencia de las moléculas, los nanocúmulos no tienen una estructura y composición definidas; estos agregados presentan una gran variedad de morfologías y al incrementar el número de átomos surgen más estructuras estables posibles. Por otro lado, en los cúmulos más grandes, compuestos por miles de átomos, sus propiedades varían de forma más suave con el tamaño, tendiendo éstas al límite de la fase en bulto.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, existe un interés continuo en los cúmulos metálicos debido a su gran potencial en campos como la catálisis y la nanoelectrónica. Desde la perspectiva teórica, para el estudio de estos agregados es posible aplicar las mismas herramientas que se usan en el estudio de moléculas que van desde los cálculos de primeros principios o *ab initio* como el método de Hartree-Fock o la teoría del funcional de la densidad (DFT), hasta las aproximaciones mediante potenciales semiempíricos que describen las fuerzas entre los átomos que conforman el cúmulo, como el potencial de Lennard-Jones o el potencial de Gupta [3].

1.1 NANOALEACIONES

En la ciencia de materiales es posible mejorar las propiedades de los sistemas metálicos tomando mezclas de diferentes elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. Las propiedades de las aleaciones suelen ser diferentes a las de los metales de un solo tipo de átomo y en muchos casos hay una mejora sustancial en propiedades específicas en la aleación debido a los efectos sinérgicos entre las diferentes especies que la conforman. En vista de la rica diversidad de composiciones y propiedades de las aleaciones, se tiene un gran campo de aplicación en la electrónica, ingeniería y catálisis. Debido a esta flexibilidad que presentan los materiales intermetálicos y la posibilidad de diseñar y fabricar materiales a nanoescala cuyas estructuras posean propiedades bien definidas y controlables, es que los cúmulos bimetálicos, a los que se les denomina *nanoaleaciones*, son un tema estudiado ampliamente hoy en día [4, 5].

Así como ocurre para las aleaciones en bulto, para las nanoaleaciones hay un intervalo muy grande de posibles composiciones y combinaciones. Los cúmulos bimetálicos de un tamaño $(m + n)$ y una composición (n/m) dados, son de la forma $A_m B_n$ y pueden generarse de manera más o menos controlada. La

estructura de los cúmulos pueden depender del método y las condiciones de obtención. Los cúmulos bimetálicos se pueden generar de diversas formas, algunas de estas son mediante soluciones, en fase gaseosa, inmobilizados sobre superficies o dentro de materiales porosos [6, 7, 8].

Desde el punto de vista teórico, los arreglos de menor energía de las nanoaleaciones suelen ser más difíciles de hallar que para los cúmulos monometálicos. Esto se debe a que, como en el caso de los cúmulos bimetálicos que vamos a tratar en el presente trabajo, cuando se tienen elementos distintos en un cúmulo hay más diversidad en el acomodo de los elementos, pues además de los isómeros (cúmulos con un tamaño fijo pero diferentes geometrías), existen los denominados *homótopos* [9] que son isómeros geométricos basados en la permutación entre átomos de distinta especie y cuyo número crece como $\frac{N!}{\prod n_i!}$, donde N es el número total de átomos y n_i el número total de átomos del elemento i .

La razón de mayor peso y de interés para el estudio de las nanoaleaciones es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden ajustarse variando tanto la composición como el tamaño de los cúmulos. Pueden presentar no sólo números mágicos en cuanto al tamaño (que es el hecho de que haya tamaños más estables energéticamente con respecto a otros tamaños) sino también composiciones mágicas. De manera análoga a las aleaciones, las nanoaleaciones pueden presentar estructuras y propiedades distintas a las de los cúmulos de elementos puros, resaltando algunas que suelen no ser evidentes para los cúmulos monometálicos. Es precisamente este efecto sinérgico entre las diferentes especies que conforman la nanoaleación que éstas son utilizadas en numerosas aplicaciones en áreas como la electrónica y la catálisis, siendo la última la inspiración de la presente tesis. Cambiando el tamaño, la estructura y la composición de ciertas nanoaleaciones es posible modificar dramáticamente sus propiedades químicas [9, 4]. Más aún, los catalizadores bimetálicos presentan generalmente un desempeño mucho mejor que los catalizadores monometálicos [10]. También son interesantes debido a que existen elementos, como el hierro y la plata, que son inmiscibles en bulto pero que a escala nanométrica se mezclan fácilmente [11].

De forma general, las nanoaleaciones pueden clasificarse de acuerdo a los patrones de mezcla (u ordenamiento químico) y su estructura geométrica. Como se ve en la figura 1, se pueden identificar cuatro tipos de patrones: a) núcleo-cáscara (*core-shell*), en donde los átomos de una especie se encuentran en el núcleo del cúmulo y los de la otra especie conforman su superficie; b) mezcla, en donde átomos de diferentes elementos se encuentran mezclados ya sea de forma ordenada o desordenada; c) cúmulos multicapa en los que, como su nombre lo indica, se forman capas de átomos de diferentes especies siendo el

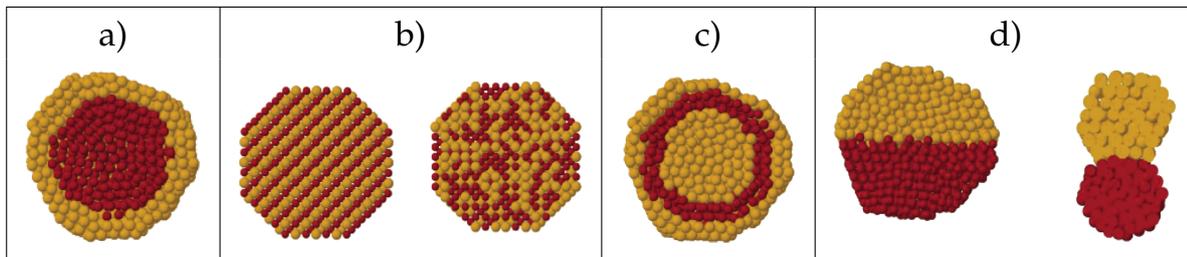


Figura 1: Representación esquemática de los posibles patrones de mezcla: a) núcleo-cáscara, b) mezcla, c) cúmulo multicapa y d) segregación tipo subcúmulo. Figura tomada de [4].

núcleo ya sea homonuclear o heteronuclear, y finalmente d) segregación tipo subcúmulo, que consiste en la formación de dos subcúmulos que comparten una interfaz mixta, aunque de éstos últimos, que en principio son posibles, no existen ejemplos concretos. Al igual que los cúmulos monometálicos, las nanoaleaciones presentan estructuras muy variadas. Pueden formar estructuras del tipo cristalinas, que son fragmentos de cristales en bulto (como la estructura fcc que tiende a formar octaedros u octaedros truncados), y estructuras no cristalinas como icosaedros, decaedros, politetraedros y policosaedros; o bien estructuras completamente amorfas.

El grado de segregación en el ordenamiento atómico de los cúmulos bimetálicos depende de varios factores, tales como la fuerza relativa de los enlaces entre átomos de una misma especie comparados con los de diferentes especies; cuando el enlace entre cúmulos de diferente especie es más fuerte se favorece la mezcla, de otra forma hay segregación. También depende de las energías de superficie o de la fase en bulto de los elementos, en donde los elementos con menor energía tienden a segregarse hacia la superficie de los cúmulos. Otro factor es el tamaño relativo entre los átomos de las diferentes especies; los átomos más pequeños tienden a ocupar el centro del cúmulo formando la geometría que optimiza su interacción, especialmente estructuras icosaedrales. También la transferencia de carga del átomo electronegativo al electropositivo favorece la mezcla de éstos. Para el caso de cúmulos *pasivados* o soportados en superficies, el elemento que se enlaza más fuertemente al sustrato o a los ligandos tenderá a segregarse en la superficie de la nanoaleación.

Debido a que las reacciones catalíticas ocurren en la superficie de los cúmulos, y por ello la mayor parte de los átomos se desperdician en estos procesos, los cúmulos bimetálicos tipo núcleo-cáscara son muy buenos prospectos para el diseño de nanocatalizadores, en especial para el caso de elementos de alto costo. Existe gran interés comercial en sintetizar cúmulos de la forma $A_{\text{núcleo}}B_{\text{cáscara}}$ donde A es un elemento de menor costo y menos activo ca-

talíticamente que B; además en ciertos casos, como ya se mencionó, surgen efectos sinérgicos que mejoran las propiedades de éstos. Por ejemplo, aquellos nanocatalizadores que contienen platino con iridio o renio son de uso común en la petroquímica, mientras que los cúmulos bimetálicos conformados de platino, paladio y otros metales son de gran importancia en los convertidores catalíticos de los automóviles [12, 13, 10].

En esta tesis se examinan las propiedades estructurales y electrónicas encaminadas a estudiar la actividad catalítica de las nanoaleaciones de oro e iridio en vista de los recientes hallazgos, que se expondrán a continuación, de un posible efecto sinérgico entre estos dos metales en la oxidación de monóxido de carbono [14, 15].

1.2 CÚMULOS DE ORO COMO CATALIZADORES

El oro es el metal menos reactivo ante la mayoría de los agentes corrosivos a escala macroscópica. Este es un hecho comprobado experimentalmente y que ha sido ilustrado teóricamente a través de la baja energía de adsorción sobre su superficie de la molécula de hidrógeno y la alta energía de disociación de ésta [16]. Sin embargo, estos fenómenos provienen de la química de superficies regulares de oro así como de partículas de oro grandes, cuyos tamaños son mayores a los 10 nm. A finales de los años 80 se descubrió [17] que el oro, por debajo de esta escala, cambia dramáticamente sus propiedades químicas, es catalíticamente activo. A temperatura ambiente los nanocúmulos de oro reaccionan con H_2 , CH_4 y O_2 [18]. Su reactividad depende de la carga eléctrica (positiva, negativa o neutra) y del tamaño de los cúmulos, es decir, del número de átomos en el cúmulo, habiendo números mágicos.

El estudio de nanocristales de oro soportados en óxidos ha sido intenso en los últimos años desde que se descubrió que éstos son catalíticamente activos cuando sus dimensiones son menores a los 5 nm. El interés en los catalizadores de oro ha crecido debido a su gran potencial en muchas reacciones importantes en el ámbito industrial y ambiental; siendo de especial interés la catálisis del proceso de oxidación de monóxido de carbono (CO) a temperatura ambiente. Las propiedades catalíticas más sobresalientes de las nanopartículas de oro depositadas fueron obtenidas primeramente para la reacción de oxidación del CO a temperaturas debajo de la temperatura ambiente por Haruta et al. [19]. En particular se ha encontrado que la actividad catalítica de las nanopartículas de Au depositadas en óxidos reducibles como la titania (TiO_2) y el óxido férrico (Fe_2O_3) es al menos un orden de magnitud mayor que en aquellas soportadas en sustratos inertes como el óxido de magnesio (MgO) o

dióxido de silicio (SiO_2), bajo condiciones similares [20].

El uso de estos catalizadores en aplicaciones comerciales presenta la dificultad de que éstos son inestables, esto es, que su actividad catalítica decrece con el tiempo debido o a la sinterización de las nanopartículas o a la adsorción de carbonatos en los sitios activos, ésto inducido por la luz y la humedad del ambiente [21]. Se han hecho numerosos intentos por estabilizar a estos catalizadores añadiendo otro metal para mejorar sus propiedades catalíticas como ocurre con otros catalizadores bimetálicos, siendo el iridio uno de estos metales [15].

1.3 CATALIZADORES DE ORO-IRIDIO

Uno de los catalizadores más estudiados para la oxidación de CO consiste en nanopartículas de oro depositadas en un sustrato de titania debido a su alta actividad a bajas temperaturas [22]. Por otro lado, también el iridio depositado sobre titania cataliza la oxidación de CO, pero éstos lo hacen a temperaturas superiores a temperatura ambiente. Se ha observado que la actividad de los catalizadores de Au/TiO_2 depende fuertemente del tamaño de los nanocúmulos de oro. Okumura et al. [23] encontraron que añadiendo iridio (Ir) a estos catalizadores se mejora su actividad catalítica para reacciones de oxidación a altas temperaturas, por debajo de 200°C , tales como la descomposición de dioxinas (compuestos químicos que contaminan el ambiente provenientes de procesos de combustión). Para esclarecer el efecto sinérgico de la combinación de oro con iridio en la oxidación de dioxinas, Akita, et al. [24] mostraron que codepositando Au e Ir en rutilo (TiO_2 tetragonal), se pueden producir partículas de oro cuyos tamaños van de 5 a 10 nm, que forman una tapa epitaxial de pilares de IrO_2 dispersos en el sustrato. Estudios *ab initio* con DFT del sistema anterior [25], muestran que la presencia de IrO_2 produce una interfaz activa de Au/IrO_2 y una resistencia a la acumulación de las nanopartículas de oro. Recientemente se ha mostrado experimentalmente que la adición de iridio a los catalizadores de Au/TiO_2 los estabiliza contra la sinterización y mejora su actividad catalítica para la oxidación de CO [15]. Más aún, se ha encontrado que los catalizadores de Ir – Au/TiO_2 tienen pequeñas partículas de iridio que contienen oro y sus dimensiones son del orden de 1 nm [14], lo que sugiere que exista un efecto sinérgico y sean estas nanopartículas las responsables de dicha mejora.

En vista de la evidencia experimental que hay de la formación de nanopartículas de AuIr , el objetivo de esta tesis es llevar al cabo un estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de nanocú-

mulos bimetálicos de $(\text{AuIr})_n$ con $n = 2 - 20$ y Au_mIr_n con $m, n = 0, 5, 10, 15$ y $m + n = 20$. Hasta ahora en la literatura no existen estudios de estas nanoaleaciones. Para obtener las estructuras más estables o de menor energía es necesario modelar las interacciones entre los átomos y los electrones presentes en cada cúmulo. Adicionalmente, para tener un acercamiento al fenómeno de mejora en la actividad catalítica para la oxidación de CO de los catalizadores de Ir – Au/rutilo, estudiaremos la adsorción de una molécula de monóxido de carbono y una de oxígeno, así como su coadsorción sobre los isómeros más estables de nanoaleaciones de AuIr con un tamaño fijo y tres composiciones diferentes, esto es, estudiaremos los compuestos $\text{Au}_n\text{Ir}_m\text{CO}$, $\text{Au}_n\text{Ir}_m\text{O}_2$ y $\text{Au}_n\text{Ir}_m\text{O}_2\text{CO}$ con $n, m = 0, 5, 10, 15$ y $n + m = 20$. Asimismo, para tener una referencia se estudiarán la adsorción y coadsorción de las moléculas antes mencionadas en cúmulos monometálicos de Au_{20} e Ir_{20} .

MARCO TEÓRICO

2.1 POTENCIAL DE GUPTA

El potencial de Gupta [3] sirve como una primera aproximación para describir las interacciones interatómicas en nanocúmulos compuestos por átomos de metales de transición. Se trata de un potencial de muchos cuerpos basado en la aproximación del segundo momento de la densidad de estados electrónicos en el modelo de amarre fuerte, el cual permite describir los electrones que se encuentran en la banda 3d de los metales de transición; con ello se incluye la estructura de bandas del enlace metálico a nivel fenomenológico. A continuación revisaremos este modelo.

En el modelo de amarre fuerte se considera que los electrones de valencia no interactúan entre sí y sólo lo hacen con los iones que conforman el cristal. Asimismo, los elementos de matriz del hamiltoniano de un sólo electrón en la base de funciones localizadas en cada átomo se consideran cero cuando los átomos están separados por distancias mucho mayores a la constante de red.

En la aproximación de Born-Oppenheimer [26] la energía de cohesión E_c de un sistema de átomos está dada por:

$$E_c = E_{\text{rep}} + E_{\text{el}}, \quad (2.1)$$

donde E_{el} es la energía debida a los electrones (energía cinética, interacción electrones-núcleos e interacción entre los mismos electrones) y E_{rep} es la interacción entre los núcleos.

Si ignoramos la interacción entre los electrones, en el estado base éstos van llenando los niveles más bajos de energía del Hamiltoniano de electrones independientes, por lo que la energía electrónica está dada simplemente por la suma de las energías de los niveles electrónicos ocupados [27], es decir, por la energía de banda:

$$E_{\text{band}} = 2 \sum_{n=1}^{N/2} E_n, \quad (2.2)$$

donde N es el número de electrones en el sistema y se ha incluido la degeneración del espín. E_n es el eigenvalor asociado al eigenestado $|\psi_n\rangle$ del Hamiltoniano de electrones independientes (\hat{H}) que corresponde al sistema en conjunto. Esta energía está asociada al estado libre del electrón por lo que para obtener la energía de enlace del sistema, es necesario referirla al estado base del átomo; por ello, si el sistema está constituido por átomos idénticos, se tiene que [27]:

$$E_{el} = 2 \sum_{n=1}^{N/2} (E_n - \alpha), \quad (2.3)$$

donde α es la energía del electrón en el estado base del átomo. Para sistemas en donde el número M de átomos y por tanto N son suficientemente grandes, la suma la podemos cambiar por una integral, quedándonos

$$E_{el} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) D(E) dE, \quad (2.4)$$

donde E_F es la energía de Fermi y $D(E)$ es la densidad de estados electrónicos, la cual está dada por

$$D(E) = \sum_{E_n} \delta(E - E_n). \quad (2.5)$$

Si ahora expresamos cada estado de un electrón $|\psi_n\rangle$ como una combinación lineal de orbitales atómicos $|i\rangle$ tenemos que

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^M |i\rangle \langle i|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^M \langle i|\psi_n\rangle |i\rangle, \quad (2.6)$$

por lo que podemos definir la densidad de estados local d_i en el sitio i como

$$d_i(E) = \sum_{E_n} |\langle i|\psi_n\rangle|^2 \delta(E - E_n). \quad (2.7)$$

En vista de que la densidad de estados total está dada por la suma de las densidades locales, $D(E) = \sum_{i=1}^M d_i(E)$, cada una de estas M funciones $d_i(E)$ determinan el peso con que cada orbital atómico contribuye a la densidad de estados total. Por lo tanto, la ecuación (2.4) podemos escribirla de la siguiente forma:

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^M \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) d_i(E) dE. \quad (2.8)$$

En esta expresión hay M integrales; en cada una de ellas notamos que cuánto mayor es el valor de $d_i(E)$, ésta contribuye con mayor peso al valor de la

respectiva integral. Así que, para aproximar el valor de cada una de ellas, podemos sustituir la densidad local de estados exacta por una densidad que sólo describa los estados de mayor peso, es decir, una densidad con una forma rectangular: para el i -ésimo átomo, tiene un ancho de banda W_i y altura L/W_i donde $L = 2l + 1$ (con $l = 0, 1, 2, \dots$ momento angular atómico) y centro de gravedad en α . Con esta aproximación, obtenemos que [27, 28, 29]:

$$E_{el} \approx - \sum_{i=1}^M \frac{W_i}{4L} n_i (2L - n_i), \quad (2.9)$$

donde n_i es el número de electrones por átomo en la banda, el cual está dado por:

$$n_i = 2 \int_{\alpha - W_i/2}^{E_F} \frac{L}{W_i} dE. \quad (2.10)$$

La energía electrónica de enlace de cada átomo es proporcional al ancho de banda efectivo de su correspondiente densidad local de estados.

Por otro lado, el teorema de momentos de Cyrot-Lackmann [30] relaciona los momentos de la densidad local de estados con la topología del entorno espacial atómico local y establece que *el n -ésimo momento de la densidad local de estados del sitio i es la suma de todas las rutas de longitud de n saltos que empiezan y terminan en el sitio i* ; entonces, el segundo momento de la densidad local en el sitio i está dado por

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i}^M \langle i | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | i \rangle = \sum_{j \neq i}^M |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2. \quad (2.11)$$

Por otro lado, $\mu_i^{(2)}$ también puede calcularse usando la densidad local de estados:

$$\mu_i^{(2)} = \int_{\alpha - W_i/2}^{\alpha + W_i/2} (E - \alpha)^2 \frac{1}{W_i} dE = \frac{W_i^2}{12}, \quad (2.12)$$

por lo que, despejando W_i tenemos que

$$W_i = \left\{ 12 \sum_{j \neq i}^M |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.13)$$

es decir, el ancho de banda de la densidad local en cada átomo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la suma de las integrales de salto que van desde este sitio a los sitios restantes.

Dado que en la aproximación de amarre fuerte los orbitales atómicos decaen exponencialmente, se espera que las integrales de traslape, denotadas por t_{ij} dadas por

$$t_{ij} = |\langle i | \hat{H} | j \rangle|, \quad (2.14)$$

tengan la forma funcional siguiente [31]:

$$t_{ij} = |\langle i | \hat{H} | j \rangle| \sim e^{-q r_{ij}}, \quad (2.15)$$

donde q es una constante que determina la razón de decaimiento del traslape. Sustituyendo la ecuación (2.15) en la ecuación (2.13) y luego en la ecuación (2.9) obtenemos finalmente que la energía debido a los electrones está dada por:

$$E_{el} = - \sum_{i=1}^M \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.16)$$

q está dada respecto a la distancia de primeros vecinos, r_0 correspondiente a la sustancia en bulto y ζ_0 expresa la intensidad de traslape de los orbitales atómicos. Con esto, E_{el} es la contribución de los electrones a la energía del sistema en la aproximación de Born-Openheimer.

La fuerza atractiva inducida por los estados electrónicos es compensada por la interacción entre los núcleos, la cual es una fuerza de repulsión que se modela con el potencial de Born-Mayer [32], el cual está dado por

$$E_{rep} = \sum_{i=1}^M \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}, \quad (2.17)$$

donde p se denomina parámetro de dureza y determina la razón de decaimiento de la energía respecto a la separación interatómica. El parámetro ϵ_0 nos da la amplitud de repulsión a una separación dada y está relacionado directamente con el radio del carozo.

Finalmente, sumando las expresiones (2.16) y (2.17) obtenemos que

$$E_c = \sum_{i=1}^M V_i, \quad (2.18)$$

donde

$$V_i = \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} - \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.19)$$

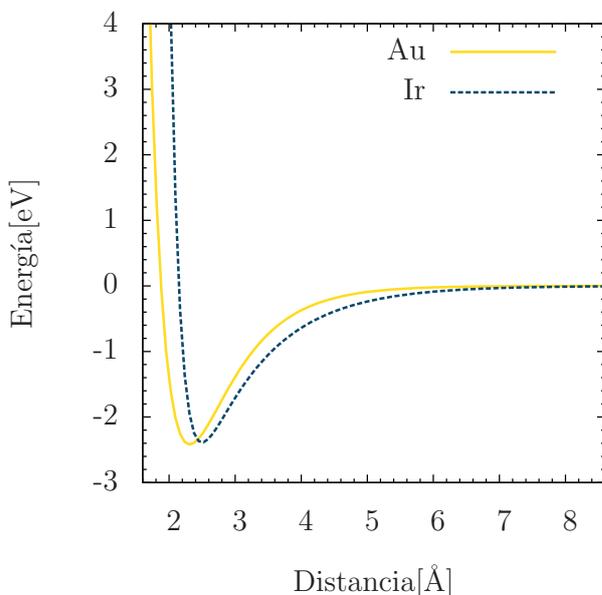


Figura 1: Dependencia del potencial de Gupta con la separación atómica para los dímeros de Au e Ir. El rango de la interacción atractiva está definida por el parámetro q mientras que la repulsión entre los núcleos se define por el parámetro p .

Los parámetros p y q dependen del tipo de átomo y se obtienen ajustándolos a la distancia de equilibrio y a las constantes elásticas [33]; ϵ_0 se obtiene minimizando la energía cohesiva del bulto fcc y ζ_0 se ajusta al módulo de bulto [33, 34, 35]; M se refiere al número total de átomos y los subíndices i, j representan las etiquetas para los átomos.

El potencial de Gupta permite reproducir las propiedades termodinámicas y estructurales de la mayoría de los metales de transición. Los parámetros del potencial de Gupta para Au son: $\epsilon_0 = 0.2061$, $p = 10.229$, $r_0 = 2.885\text{Å}$, $\zeta_0 = 1.79$ y $q = 4.036$; para el Ir son: $\epsilon_0 = 0.1156$, $p = 16.98$, $r_0 = 2.715\text{Å}$, $\zeta_0 = 2.289$ y $q = 2.691$; éstos fueron tomados de la referencia [36].

2.2 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT por sus siglas en inglés) es una de las aproximaciones mecánico cuánticas más populares y exitosas para el estudio de la materia. Formulada en 1964 por Hohenberg y Kohn, permite reducir el problema de N electrones (y por lo tanto de $3N$ variables), a un problema de 3 variables. Gracias a esta enorme simplificación hoy en día DFT se ha convertido en una alternativa a la ecuación de Schrödinger invaluable en muchas áreas de la Física y la Química; no sólo se implementa para el cálculo de energías de enlace de moléculas o la estructura de bandas en sólidos entre otras cosas, sino que se ha extendido su aplicación hasta áreas de la biología y mineralogía [37, 38], además de usarse en el estudio de la superconductividad, efectos relativistas en elementos pesa-

dos y propiedades magnéticas de compuestos entre otros [39, 40, 41, 42].

2.2.1 La ecuación de Schrödinger

Las propiedades de un sistema cuántico están determinadas completamente por la función de onda que, para el caso de un sistema compuesto de M núcleos y N electrones, es solución de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.20)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema y \mathbf{x}_i denota las 3 coordenadas espaciales del i -ésimo electrón y su coordenada de espín. La función de onda depende entonces de $3N$ coordenadas espaciales $\{\mathbf{r}_i\}$ y N coordenadas de espín, así como de $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos $\{\mathbf{R}_I\}$.

En ausencia de campos magnéticos o eléctricos externos (en el caso no relativista) \hat{H} está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde A y B son índices para los núcleos mientras que i y j lo son para los electrones. Los últimos tres términos de la expresión anterior denotan la interacción atractiva entre los núcleos y los electrones y el potencial de repulsión debido a la interacción núcleo-núcleo y electrón-electrón. Además $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ y $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ son las distancias entre núcleos y electrones.

Como la masa de los núcleos es, en el menor de los casos, alrededor de 2000 veces mayor que la de los electrones, los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones y por lo tanto, podemos hacer la aproximación de que los últimos se mueven en el campo generado por los núcleos fijos en el espacio, ésta es la aproximación de Born-Oppenheimer [26] que empleamos en la sección anterior sin profundizar en ella. Entonces, la energía cinética de los núcleos puede considerarse cero y la energía potencial debida a la interacción entre ellos es una constante aditiva. Tomando unidades atómicas ($\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, $m = 1$ y $e = 1$), el hamiltoniano \hat{H} se reduce a

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}; \quad (2.22)$$

por lo que la solución de la ecuación de Schrödinger es una función de onda que sólo depende de las coordenadas de los electrones, lo mismo la energía electrónica; las coordenadas de los núcleos aparecen sólo de forma paramétrica. La energía total del sistema está dada por

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}}, \quad (2.23)$$

donde

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.24)$$

Notamos que la información del sistema (si se trata de un átomo, una molécula, un sólido, etc.) depende únicamente del potencial externo V_{ext} . Entonces, la forma usual de abordar el problema de muchos cuerpos a través de la ecuación (2.20) sigue la secuencia

$$\hat{V}_{\text{ext}} \implies \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \implies \text{observables}; \quad (2.25)$$

es decir, el sistema definido por \hat{V}_{ext} permite resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la función de onda ψ con la cual podemos calcular los valores esperados de las observables \hat{O} , dados por

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \psi^* \hat{O} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

Una observable de interés es la densidad electrónica, la cual podemos calcular como

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.27)$$

donde s es la componente de espín asociada a la variable \mathbf{x} ; así que $n(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ con espín arbitrario mientras los restantes $N - 1$ electrones tienen posiciones y espín arbitrarios en el estado ψ . Esta densidad satisface que

$$n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.28)$$

y

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.29)$$

2.2.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

El corazón de DFT se encuentra en los teoremas de Hohenberg y Kohn los cuales enunciaremos a continuación:

- I. Para cualquier sistema de partículas que interactúan en presencia de un potencial externo V_{ext} , la densidad electrónica del estado base $n(\mathbf{r})$ (en el caso no degenerado) determina de forma única dicho potencial, salvo por una constante aditiva; como a su vez, V_{ext} determina \hat{H} , el estado base de dicho sistema es funcional único de $n(\mathbf{r})$ [43].

Puesto que $n(\mathbf{r})$ contiene toda la información $\{N, Z_A, \mathbf{R}_A\}$, todas las propiedades del sistema están formalmente determinadas por la densidad del estado base; en particular la energía del estado base es un funcional de dicha densidad electrónica, así que también lo son cada una de sus componentes:

$$E_0[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.30)$$

Como dijimos anteriormente, T y U no dependen del sistema, el que lo determina es V_{ext} , entonces renombrando

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})], \quad (2.31)$$

tenemos que

$$E_0[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})], \quad (2.32)$$

donde F_{HK} es un funcional universal, válido para cualquier número de partículas en cualquier potencial. La energía potencial $V_{\text{ext}}[n]$ es el valor esperado del operador \hat{V}_{ext} dado por la ecuación (2.22), así que

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Por otra parte, el segundo teorema establece que:

- II. El funcional $E_0[n(\mathbf{r})]$ alcanza su mínimo valor si y sólo si se evalúa con la densidad del estado base [43].

Para cualquier densidad de prueba $\tilde{n}(\mathbf{r})$ que satisfaga que $\tilde{n}(\mathbf{r}) > 0$ y $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ asociada a un potencial V_{ext} , ocurre que

$$E_0[n(\mathbf{r})] \leq V_{\text{ext}}[\tilde{n}(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[\tilde{n}(\mathbf{r})]. \quad (2.34)$$

Las densidades de prueba deben estar restringidas a las provenientes de funciones de onda antisimétricas y asociadas a algún operador hamiltoniano con algún potencial externo.

2.2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

En la sección anterior la ecuación (2.32) muestra que si conocemos el operador de Hohenberg-Kohn, dado por (2.31), y además tenemos una expresión explícita para $F_{\text{HK}}[n]$ en principio podemos conocer todas las propiedades del sistema mediante un proceso de minimización. La densidad electrónica del estado base $n(\mathbf{r})$ es aquella que satisface la ecuación de Euler:

$$\mu = \frac{\delta V_{\text{ext}}[n]}{\delta n} + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n} = v_{\text{ext}} + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n}, \quad (2.35)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.36)$$

En 1965 Kohn y Sham propusieron un método en el cual se pudiera calcular la mayor parte de la energía cinética, dejando una pequeña corrección residual que pudiera tratarse de forma separada [44]. Para ello, sugirieron introducir un conjunto de orbitales $\{\varphi_i(\mathbf{r}, s)\}$ de forma que

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad (2.37)$$

y que además cumplan:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (2.38)$$

Esta representación de la energía cinética corresponde a un sistema de N electrones que no interactúan entre sí y sólo lo hacen con un potencial externo efectivo v_{eff} . El hamiltoniano de este sistema está dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

La densidad electrónica de este sistema es la misma que la del sistema real en donde sí hay repulsión coulombiana entre los electrones. La energía $E[n]$ dada por (2.32) se puede escribir como

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U_{\text{HF}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})], \quad (2.40)$$

donde U_{HF} es la interacción coulombiana de Hartree-Fock [45] y el término E_{xc} recibe el nombre de energía de *intercambio-correlación* (funcional *xc*) y contiene la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la de partículas que no

interactúan (i.e. $T - T_s$), así como la de las energías potenciales de interacción electrónica ($U - U_{\text{HC}}$).

En términos de los denominados orbitales de Kohn-Sham $\{\varphi_i\}$, el funcional (2.40) se escribe como

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_s \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d(\mathbf{r}) + U_{\text{HF}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

donde la energía de Hartree-Fock está dada por

$$U_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.42)$$

Ahora bien, la búsqueda variacional del mínimo de $E[n(\mathbf{r})]$ puede realizarse también en el espacio de orbitales $\{\varphi_i\}$. Al hacer esto, se debe considerar que estos orbitales deben ser ortonormales, es decir,

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.43)$$

para que la expresión para la energía cinética (2.37) sea válida. Ahora definimos el siguiente funcional de N orbitales:

$$\Omega[\{\varphi_i\}] = E[n] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \quad (2.44)$$

en donde $E[n]$ viene dado por (2.41) y ϵ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange asociados a la constricción (2.43). Para obtener el mínimo de $E[n]$ se debe cumplir que

$$\delta\Omega[\{\varphi_i\}] = 0, \quad (2.45)$$

con lo que se obtienen las ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (2.46)$$

donde

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

con

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.48)$$

ϵ_{ij} es una matriz hermitiana que se puede diagonalizar mediante una transformación unitaria de los orbitales. Dicha transformación deja invariante tanto densidad como el hamiltoniano, con lo que la ecuación (2.46) nos queda:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.49)$$

con la densidad dada por (2.38). Las ecuaciones (2.38), (2.49), (2.47) y (2.48) son las ecuaciones de Kohn-Sham en donde el problema de minimización de $E[n]$ es reemplazado por la resolución de N ecuaciones de Schrödinger para electrones independientes.

Como v_{HF} y v_{xc} dependen de $n(\mathbf{r})$ que a su vez depende de $\{\varphi_i\}$, conjunto de orbitales que depende de v_{eff} , resolver las ecuaciones de Kohn-Sham no es un problema lineal. Para resolver las ecuaciones se usa un ciclo autoconsistente. Se comienza con una densidad de prueba inicial $n(\mathbf{r})$ con la que se calcula v_{eff} y después se resuelven las ecuaciones diferenciales (2.49) para hallar $\{\varphi_i\}$. A continuación se calcula la nueva densidad con (2.38). El proceso se repite hasta que la densidad converge a un criterio establecido.

En vista de que

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} | \varphi_i \rangle, \quad (2.50)$$

tenemos que

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n] - \int v_{\text{xc}} n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Así que la energía total no es la suma de las energías de los orbitales de Kohn-Sham; sólo $n(\mathbf{r})$ tiene significado físico.

2.2.4 Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación

En el formalismo de Kohn-Sham se calcula una gran parte de la energía cinética de los electrones y de la interacción entre éstos, el resto de la información (lo desconocido) se incluye colectivamente en la energía de intercambio-correlación (xc) $E_{\text{xc}}[n]$. Este funcional usualmente se descompone en dos partes:

$$E_{\text{xc}}[n] = E_{\text{x}}[n] + E_{\text{c}}[n], \quad (2.52)$$

donde E_x es la energía de intercambio debida al principio de exclusión de Pauli y describe la disminución en la energía que induce la antisimetría de la función de onda (que origina el denominado hueco de intercambio) y también corrige el término de Hartree-Fock que incluye la autointeracción. Por otro lado E_c es la energía debida a las correlaciones que aparece, en parte, debido a que los electrones coordinan sus movimientos para minimizar su energía de repulsión electrónica (el hueco de correlación se debe a que electrones con mismo espín se coordinan para minimizar la energía de Coulomb). La energía de intercambio-correlación típicamente es mucho menor a T_s , U_{HF} y V_{ext} .

No se conoce la forma explícita del funcional $E_{\text{xc}}[n]$ exacto, por lo que la calidad de un cálculo con DFT depende de que tan buena sea la aproximación del funcional xc .

La aproximación más simple para el funcional de intercambio-correlación es la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés); en donde se simula el sistema real inhomogéneo descompuesto en celdas infinitesimales dentro de cada una de las cuales $n(\mathbf{r})$ y $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ son constantes. Así que si la energía xc por unidad de volumen es e_{xc} , $E_{\text{xc}}[n]$ está dada por:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int e_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int [e_x(n(\mathbf{r})) + e_c(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}. \quad (2.53)$$

Dentro de cada celda se considera un gas electrónico homogéneo de densidad $n(\mathbf{r})$ el cual puede ser descrito con el modelo de Thomas-Fermi (gas uniforme de electrones que se mueven en una región infinita del espacio en presencia de un potencial externo positivo de forma que todo el sistema es neutro), para el cual se conoce la energía de intercambio $e_x(n)$ [46] dada por

$$e_x^{\text{hom}}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (2.54)$$

Así, E_x se calcula como:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

La expresión para la energía de correlación e_c no se conoce exactamente, por lo que se utilizan las parametrizaciones de los datos obtenidos con cálculos de Monte Carlo hechas por Cerpeley y Alder [47]. En términos de la energía xc por partícula e_{xc} , se tiene que

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int e_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

Con LDA sólo se requiere conocer la densidad electrónica en cada punto; sin embargo, para tomar en cuenta la gran inhomogeneidad de los sistemas reales, es decir, las variaciones de $n(\mathbf{r})$, en los años 80's se extendió LDA al sugerirse que E_{xc} podía depender no sólo de $n(\mathbf{r})$ sino también de $\nabla n(\mathbf{r})$. Cualquier funcional que incluya una dependencia con el gradiente de la densidad electrónica recibe el nombre de aproximación de gradiente generalizado (GGA de las siglas en inglés). En general $E_{xc}^{GGA}[n]$ puede escribirse como

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.57)$$

Por otra parte, el potencial efectivo de Kohn-Sham v_{eff} no contiene ninguna referencia al espín de los electrones. Para un número par de electrones, los orbitales de KS están degenerados donde la parte espacial es compartida por la función de espín α y β (\uparrow, \downarrow); aún si se trata de un sistema en donde el número de electrones con espín α es diferente al número con β , la variable relevante es

$$n(\mathbf{r}) = n_{\alpha}(\mathbf{r}) + n_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (2.58)$$

La energía es funcional de las densidades de espín individuales sólo si el potencial efectivo v_{eff} contiene partes que dependen del espín. Las aproximaciones para E_{xc} que dependen sólo de $n(\mathbf{r})$ no son aptas para casos en que no hay un apareamiento completo de espines (capas abiertas). Para ello se emplean funcionales que dependen de las densidades de espín $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ y $n_{\beta}(\mathbf{r})$. Tal es el caso de la aproximación de densidad local de espín (LSD) donde

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.59)$$

De la misma forma, el caso más general, en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), se tiene que

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r})] = \int f(n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r}), \nabla n_{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla n_{\beta}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.60)$$

Así mismo, en la práctica, E_{xc}^{GGA} usualmente se divide en dos contribuciones

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.61)$$

y se hacen aproximaciones para los dos términos de forma separada. La construcción de estos términos están sujeta a las condiciones de escalamiento obtenidas por Levy y Perdew [48]:

$$\begin{aligned} E_x[n_{\lambda}] &= \lambda E_x[n] \\ E_c[n_{\lambda}] &> \lambda E_c[n] \quad \lambda > 1 \\ E_c[n_{\lambda}] &< \lambda E_c[n] \quad \lambda < 1 \end{aligned} \quad (2.62)$$

donde $n_\lambda = \lambda^3 n(\mathbf{r})$ es una densidad escalable.

Los funcionales E_{xc}^{GGA} usualmente están en términos del parámetro de polarización ξ y del gradiente de densidad reducido s_σ , dados por

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{n_\alpha - n_\beta}{n}, \\ s_\sigma &= \frac{|\nabla n_\sigma|}{n_\sigma^{4/3}}.\end{aligned}\quad (2.63)$$

Diferentes expresiones para GGA surgen de la forma que se utilice para la función f . Las aproximaciones que se usan típicamente en química cuántica provienen de ajustar ciertos parámetros a un conjunto de moléculas de prueba. Mientras que en física se hace énfasis en constricciones tales como (2.62). Hoy en día las aproximaciones más populares para GGA son BLYP [49, 50] en química y la parametrización de PBE [51] en física.

2.2.5 Bases

Las ecuaciones de Kohn-Sham representan un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales acopladas. La forma eficiente de resolver dichas ecuaciones computacionalmente es mediante el uso de una base. Los orbitales KS $\{\varphi_i\}$ expandidos en una base de L funciones $\{\eta_\mu\}$ se expresan como:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu. \quad (2.64)$$

Para que la expresión (2.64) sea exacta debemos usar una base completa en donde $L = \infty$. En la práctica el número de funciones que se utiliza es finito por lo que es importante que el conjunto escogido sea tal que nos proporcione una buena aproximación a los orbitales KS.

Empleando la expansión de φ_i en la base $\{\eta_\mu\}$, las ecuaciones (2.49) quedan expresadas como

$$\hat{f}^{KS}(\mathbf{r}_1) \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu, \quad (2.65)$$

donde

$$\hat{f}^{KS}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + v_{xc}(\mathbf{r}_1). \quad (2.66)$$

Ahora, multiplicando por ambos lados (2.65) por una función η_ν arbitraria de la base e integrando en todo el espacio, las ecuaciones de Kohn-Sham quedan resumidas en

$$\mathbf{F}^{\text{KS}}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}, \quad (2.67)$$

donde la matrices \mathbf{F}^{KS} y \mathbf{S} se denominan matriz de Kohn y Sham y de traslape respectivamente, y sus elementos quedan definidos como

$$\mathbf{F}_{\nu\mu}^{\text{KS}} = \int \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \hat{f}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \eta_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.68)$$

$$\mathbf{S}_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \eta_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.69)$$

Más aún, las matrices \mathbf{C} y $\boldsymbol{\epsilon}$ contienen los coeficientes de expansión y las autoenergías:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1L} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2L} \\ \vdots & & & \\ C_{L1} & C_{L2} & \cdots & C_{LL} \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_L \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

En la práctica el problema de optimización no lineal queda simplificado mediante el uso de bases a uno lineal en donde el conjunto de coeficientes $\{C_{\mu i}\}$ son las variables a determinar.

Para poder obtener gran precisión en las funciones de Kohn-Sham, y por lo tanto en la densidad electrónica, se requiere de un conjunto base grande. Un tipo de base son los orbitales gaussianos (GTO) los cuales tienen la forma

$$\eta^{\text{GTO}} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \quad (2.72)$$

en donde N es un factor de normalización, α determina el grado de decaimiento de la función y $L = l + m + n$ se utiliza para clasificar los orbitales como tipo-s ($L = 0$), tipo-p ($L = 1$), tipo-d ($L = 2$), etc. El uso de esta base está motivado por la existencia de algoritmos muy eficientes para calcular analíticamente las integrales para los términos de Coulomb y de HF lo cual proporciona una

ventaja computacional.

Otro tipo de base consiste en orbitales tipo Slater (STO), que simulan las eigenfunciones exactas del átomo de hidrógeno. A diferencia de los GTO, éstos tienen derivadas discontinuas cuando $r \rightarrow 0$ y decaen exponencialmente cuando $r \rightarrow \infty$. Estas funciones se expresan como:

$$\eta^{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.73)$$

donde n corresponde al número cuántico principal. El exponente del orbital está en términos de ζ y Y_{lm} son los armónicos esféricos que describen la parte angular.

La elección más sencilla de una base consiste en utilizar sólo una función para cada orbital atómico, el siguiente nivel es tomar dos funciones para cada orbital (base doble-zeta). En la mayoría de las aplicaciones estas bases se aumentan con funciones de *polarización*, las cuales son funciones de mayor momento angular que las ocupadas por los electrones del átomo (por ejemplo, funciones tipo-p para el átomo de hidrógeno). Éstas, por definición, tienen más nodos angulares que las ocupadas y con ello se asegura que los orbitales puedan distorsionarse de la simetría atómica original y puedan adaptarse mejor al entorno molecular.

A la hora de formar enlaces, los cambios en la función electrónica de los átomos ocurren en los electrones de valencia que son los más externos, así que para no hacer tan extensas las bases, se suelen tomar un conjunto mínimo de funciones como base para los electrones internos o de coraza (bases *single- ζ*) y funciones doble- ζ para los orbitales de valencia, a estos conjuntos se les denomina *Split Valence* [52].

2.2.6 Pseudopotenciales

En la sección anterior remarcamos que en la formación de enlaces los electrones cercanos al núcleo no participan y que los cambios en la función electrónica de los átomos ocurre sólo en los electrones de valencia, por ello, para reducir tiempo de cómputo con respecto a cálculos que involucren todos los electrones, en el formalismo de DFT se suele hacer una aproximación más: el potencial externo se puede escribir como la suma del potencial electrostático generado por los núcleos del sistema y un potencial modelo que reemplaza la interacción con los electrones de coraza. A éste se le denomina pseudopotencial.

En vista de que los electrones cercanos al núcleo aseguran la ortogonalidad de las funciones de onda de los electrones de valencia, para generar un pseudopotencial se desarrollan cálculos que incluyen todos los electrones en estado base y algunos estados excitados para una especie de átomo determinado, utilizando una aproximación dada para la energía de intercambio-correlación. De este cálculo se obtienen el conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia; con esto, los parámetros del pseudopotencial son ajustados de forma que en un cálculo empleando dicho pseudopotencial se conserve la norma de las funciones; esto es, las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia y la densidad de carga deben coincidir con las reales fuera de un radio de corte o de coraza r_c y los pseudoeigenvalores deben coincidir con los eigenvalores reales.

METODOLOGÍA

3.1 MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN

Desde el punto de vista teórico, el estudio de las propiedades dinámicas y de equilibrio de los nanomateriales es interesante e incluso retador. Como vimos anteriormente, en la aproximación de Born-Oppenheimer la energía del sistema depende de su configuración ya que la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés) es función de las coordenadas de los átomos. Una vez que conocemos esta función, la configuración del cúmulo más estable corresponde al mínimo de la hipersuperficie de este potencial, llamado mínimo global. Para el caso de los cúmulos monometálicos el problema es ya complicado debido a la complejidad de la hipersuperficie, pues el número de mínimos locales crece exponencialmente con el número de átomos [53, 54]; para el caso de las nanoaleaciones la complejidad aumenta como mencionamos previamente debido a la presencia, además de los isómeros, de homótopos pues su número crece combinatoriamente con el tamaño del cúmulo. Todo esto ha favorecido el desarrollo de métodos teórico-computacionales para determinar las propiedades de los cúmulos; estos métodos podemos clasificarlos en dos grandes grupos:

- (1) Métodos atomísticos o clásicos, en los cuales los átomos interactúan mediante potenciales modelo tales como el de Sutton-Chen [55] o el de Gupta [3], que es el que utilizamos en el presente trabajo, en donde los parámetros del potencial se ajustan a datos experimentales. Con estos métodos es posible describir interacciones iónicas, covalentes, metálicas y de Van der Waals; sin embargo, dan una descripción somera de las nanoaleaciones.
- (2) Métodos de primeros principios o *ab initio*, en los cuales se aborda la interacción de los núcleos y los electrones desde la formulación de la mecánica cuántica; tal es el caso del método de orbitales moleculares (OM), que hace uso de la aproximación de Hartree-Fock, y métodos que hacen uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) descrita en el capítulo anterior, siendo este último el que usamos en esta tesis.

Una vez que hemos elegido un modelo para expresar la energía, debemos hacer un muestreo de la PES para hallar el mínimo global; para ello se emplean técnicas de optimización global en los cuales se perturba la geometría de un

mínimo local para saltar a otro. Ejemplos de técnicas de optimización global son:

- Métodos estocásticos y de Montecarlo
- Dinámica molecular
- Recocido simulado
- Algoritmos genéticos

Cabe aclarar que ninguna de estas técnicas de optimización nos puede garantizar que hemos alcanzado el mínimo global, pues para ello requeriríamos obtener todos los mínimos y compararlos; sin embargo, se pueden obtener mínimos locales muy cercanos al mínimo global.

Aunque los métodos *ab initio* como DFT son los más confiables, implican mucho tiempo de cómputo como para implementarse en alguna de las técnicas de optimización global mencionadas y sólo podríamos explorar una cantidad limitada de estructuras; por esta razón se ha optado por emplear el potencial semiempírico de Gupta para iniciar una búsqueda global con lo cual el gasto computacional es relativamente bajo, permitiendo un mejor muestreo de la PES.

Por otro lado, el uso del método de optimización por recocido simulado presenta la desventaja de que las barreras de energía grandes frustan la simulación, atrapándola en numerosas configuraciones metaestables. Para obtener un mejor muestreo de la PES se necesita un algoritmo capaz de saltar de un mínimo a otro permitiéndonos a la vez explorar una muestra significativa de la superficie potencial; esta característica nos la brinda un algoritmo genético, que describiremos en la siguiente sección.

El potencial de Gupta se ha utilizado para modelar cúmulos metálicos, aunque en principio fue hecho para reproducir las propiedades en bulto de metales, las cuales pueden ser diferentes a las de las nanopartículas. Por ello existe una deficiencia inherente en los parámetros del potencial para describir los enlaces metálicos en la nanoaleación por lo que podría no tenerse una buena estimación en las estructuras obtenidas con dicho potencial. Por esta razón, la estrategia en esta tesis consiste en la realización de una búsqueda global de las estructuras de más baja energía con la técnica de algoritmos genéticos, que describiremos a continuación, usando el potencial semiempírico de Gupta introducido en el capítulo anterior como modelo para la interacción interatómica para después realizar una reoptimización local con DFT de las estructuras de más baja energía obtenidas.

3.1.1 Algoritmos Genéticos

Las rutinas de optimización global que emplean los algoritmos genéticos son análogas a los procesos evolutivos de selección natural que se dan en la naturaleza. Propuestos primeramente por Holland [56] en la década de los 70's, estos algoritmos hacen evolucionar una población de individuos sometiéndola a acciones aleatorias semejantes a las que actúan en la evolución biológica (mutaciones y recombinaciones genéticas), así como también a una selección de acuerdo con algún criterio que se cuantifica con una función de aptitud (*fitness function* en inglés), la cual decide cuáles son los individuos más adaptados que sobreviven y los menos aptos son descartados. El uso de algoritmos genéticos para optimizar geometrías de cúmulos fue usado por primera vez por Hartke, Xiao y Williams [57, 58].

Aplicado a la configuración de los cúmulos, un algoritmo genético procede de la siguiente forma [59]:

1. Se genera una población inicial de "individuos" (cúmulos) llamada generación cero, cuyos códigos genéticos definen diferentes configuraciones. Típicamente se generan de 10 a 30 configuraciones iniciales.
2. Se evalúa la función de aptitud de cada configuración. En este caso dicha función depende de la energía potencial total del cúmulo de tal manera que los cúmulos de menor energía tienen una alta aptitud y los de mayor energía una baja aptitud. Para esto se emplea una función exponencial:

$$E_i = e^{-\alpha \rho_i}, \quad (3.1)$$

donde E_i es la función de aptitud del miembro i -ésimo de la generación, α es un valor entre 0 y 1 y

$$\rho_i = \frac{V_i - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (3.2)$$

donde V_i es la energía potencial del cúmulo, por lo que el valor que indica cuán apto es un cúmulo depende de los valores máximo y mínimo de la energía de los cúmulos de esa generación; cuando α se escoge cercana a cero se tiene la máxima aptitud, es cuando hemos encontrado el cúmulo de menor energía. Los padres (los cúmulos que van a pasar su información genética) se escogen de acuerdo a su función de aptitud, si ésta supera un cierto valor que se da aleatoriamente entre cero y uno, este será candidato para ser progenitor. Quienes tengan menor energía tienen mayor probabilidad de ser seleccionados para cruce [60].

3. Se genera una nueva población de configuraciones a través de los operadores de entrecruzamiento y mutación a los códigos genéticos de las configuraciones "más aptas" seleccionadas para cruce. Los progenitores se pueden

entrecruzar de diversas maneras, un ejemplo es el operador de empalme y corte [61] que consiste en hacer rotaciones aleatorias sobre los cúmulos padres alrededor de dos ejes aleatorios ortogonales para luego cortarlos por un plano paralelo al plano xy y finalmente empalmar los fragmentos complementarios de ambos progenitores. Así se obtiene un cúmulo hijo cuya energía se minimiza mediante el método de gradiente conjugado, a menos que el cúmulo sea seleccionado para mutación. La unión de fragmentos se da sólo si el nuevo cúmulo mantiene la composición de los cúmulos originales (mismo número de átomos de cada especie) [60].

Como el cruce conduce sólo a la mezcla del material genético en el descendiente, para evitar el estancamiento en la población y mantener la diversidad genética se realiza también una operación de mutación. Los tipos de mutación que suelen usarse son de reemplazo, en donde se sustituye un cúmulo por otro generado aleatoriamente; de desplazamiento, donde una cierta fracción de los átomos de un cúmulo dado se desplazan a nuevas posiciones aleatorias; de torsión, en el cual la cúpula superior del cúmulo se rota un cierto ángulo aleatorio alrededor del eje z ; y de permutación, en donde se intercambian átomos de una cierta fracción de los átomos de distinta especie no alterando la geometría [13]. En el algoritmo genético empleado, la mutación se realiza sobre los descendientes y todos tienen igual probabilidad de mutación.

4. Se realiza la mutación y los cúmulos se minimizan localmente. A continuación se evalúa la función de aptitud de las configuraciones de la nueva generación y se eligen a los progenitores de entre los cúmulos originales, los hijos y los mutados. Los elementos de menor energía conforman la siguiente generación.
5. Se repiten los pasos 3 y 4 un cierto número de generaciones hasta hallar la configuración de energía adecuada dentro de un margen establecido.

Para cúmulos grandes, se ha demostrado que los algoritmos genéticos pueden ser mejorados sustancialmente haciendo uso de una peculiaridad de la función aptitud (que en este caso depende de la energía del sistema) directamente en el proceso de selección [62]. Dado que el intervalo del potencial de interacción interatómico es menor que el tamaño del sistema, y que la energía de amarre debida a la interacción entre átomos vecinos es mucho mayor que entre átomos separados una mayor distancia, la función *fitness* está determinada por la estructura de los vecinos más cercanos. La optimización celda por celda crea una simbiosis entre la celda evolucionada y el resto del cúmulo. De esta forma, reduciendo la complejidad de la PES, se emplea óptimamente la operación de entrecruzamiento, restringiéndola a actuar localmente. Se ha probado que este algoritmo resulta más eficiente que haciendo evolucionar todo

el cúmulo [62].

El algoritmo genético simbiótico comienza con la generación aleatoria de una configuración inicial, las coordenadas de los n átomos que constituyen el cúmulo se sitúan dentro de una esfera de radio $r = r_{75}(n/75)^{1/3}$. El parámetro r_{75} corresponde a un radio típico para una configuración con 75 átomos. El radio, determinado heurísticamente, da un volumen inicial más eficiente para el proceso de optimización. Así se forma la cadena genética del cúmulo en donde los genes corresponden a las coordenadas cartesianas de cada átomo codificadas en formato binario de 8 bits. A continuación se define una celda esférica de radio 1.4 que contiene en promedio $m = 8$ átomos centrada en las coordenadas del primer átomo que aparece en la cadena genética. Las coordenadas de los átomos que se encuentran dentro de esta celda son optimizadas utilizando técnicas de evolución estándar descritas anteriormente. La función de adaptación para la celda está dada por:

$$E_c = \sum_{l=1}^m V_l, \quad (3.3)$$

donde la suma en l es sobre los m átomos dentro de la celda y V_l es el potencial de Gupta dado por la ecuación (2.19).

Los $n - m$ átomos fuera de la celda están fijos y contribuyen con una energía que depende tanto de la configuración de la celda como de la configuración del resto del cúmulo. Se permite que los átomos dentro de la celda evolucionen hasta que la energía de ésta no cambia en 7 generaciones consecutivas. Se calcula la energía total del cúmulo, celda optimizada con el resto del cúmulo, con la ecuación (2.19) y si esta acción baja la energía total se ha formado una simbiosis.

La siguiente celda se define de la misma manera que la anterior pero ahora centrada en el segundo átomo de la cadena genética y el proceso evolutivo y simbiótico se repite. Una vez completada la evolución y simbiosis de las n celdas se repite el algoritmo comenzando con la primera celda. El algoritmo genético simbiótico continua hasta que disminuye la energía de todo el cúmulo. En este punto se refinan los detalles estructurales realizando una optimización tipo gradiente conjugado.

Con el algoritmo genético simbiótico descrito, para las nanoaleaciones bimetálicas de $(\text{AuIr})_n$ con $n = 2 - 20$ y Au_nIr_m con $m + n = 20$ se obtuvieron alrededor de 800,000 isómeros para los tamaños más pequeños ($n = 2 - 14$) y alrededor de 300,000 para los cúmulos grandes. Estos cúmulos son buenos candidatos a ser mínimos energéticos de la PES, por ello seleccionamos algunos (típicamente 12) como entrada de un método *ab initio*: DFT. La gran ventaja

del método empleado es que se pueden buscar varios mínimos en vez de uno solo, y como existe la posibilidad de que un mínimo obtenido mediante el potencial de Gupta no corresponda a un mínimo tras la optimización *ab initio* local, es útil contar con varios mínimos en vez de uno solo. Cabe mencionar que esta forma de abordar el problema ya ha sido empleada en trabajos anteriores [63].

3.1.2 Minimización con Gradiente Conjugado

El método de Gradiente Conjugado, que es una mejora al método de Máximo descenso (Steepest descent en inglés), permite hallar el mínimo local de una función. Este método se utiliza para explorar las superficies potenciales de forma que una vez que hemos saltado de un mínimo local a otro, esta técnica nos dirige directamente al mínimo al que pertenece el nuevo punto al que saltamos. A continuación describiremos el método.

Consideremos la función simétrica y positiva $F(\vec{x})$, la cual queremos minimizar. De forma general, esta función la podemos expresar como

$$F(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{x}^\dagger \mathbf{A} \cdot \vec{x}, \quad (3.4)$$

donde \mathbf{A} es una matriz definida positiva. Entonces, hallar el mínimo de F se reduce a hallar \vec{x} tal que

$$\nabla F(\vec{x}) = \mathbf{A} \vec{x} = 0. \quad (3.5)$$

Supongamos que comenzamos en el punto $\vec{x} = \vec{x}_1$, entonces la dirección en la que la función crece es $\nabla F(\vec{x}_1)$ de modo que se define el vector de descenso rápido como

$$\vec{r}_1 = -\nabla F(\vec{x}_1) = -\mathbf{A} \vec{x}_1. \quad (3.6)$$

Ahora buscamos un mínimo de F a lo largo de la dirección \vec{v}_1 desde el punto \vec{x}_1 , esto ocurrirá en el punto

$$\vec{x}_2 = \vec{x}_1 + \alpha_1 \vec{v}_1, \quad (3.7)$$

donde α_1 es un coeficiente a determinar. El mínimo se encuentra cuando el gradiente de la función F es ortogonal a la dirección de búsqueda, es decir,

$$(\mathbf{A} \cdot \vec{v}_1)^\dagger \cdot \vec{x}_2 = 0. \quad (3.8)$$

La siguiente minimización a lo largo de otra dirección \vec{v}_2 nos dirige al punto $\vec{x}_3 = \vec{x}_2 + \alpha_2 \vec{v}_2$, y nuevamente se satisface

$$(\mathbf{A} \vec{v}_2)^\dagger \cdot \vec{x}_3 = 0. \quad (3.9)$$

Se puede probar [64] que la mejor forma de elegir los coeficientes α_1 y α_2 para la minimización de $F(\vec{x})$ es cuando las direcciones son conjugadas, esto es, cuando

$$\vec{v}_1^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{v}_2) = 0. \quad (3.10)$$

En general, el método de búsqueda requiere que las direcciones de búsqueda sean conjugadas, es decir

$$\vec{v}_i^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{v}_j) = 0, \quad i \neq j. \quad (3.11)$$

En el algoritmo la dirección inicial de minimización se toma a lo largo del vector de descenso rápido en el punto inicial. La siguiente dirección conjugada se construye como una combinación lineal del nuevo gradiente y la dirección previa que minimiza a $F(\vec{x})$, esto es:

$$\vec{v}_n = \mathbf{A}\vec{x}_n + \gamma_n \vec{v}_{n-1}, \quad (3.12)$$

donde

$$\gamma_n = \frac{(\mathbf{A}\vec{x}_n)^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{x}_n)}{(\mathbf{A}\vec{x}_{n-1})^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{x}_{n-1})}, \quad (3.13)$$

con $\gamma_1 = 0$. La iteración de los puntos de minimización están dados por [65]:

$$\vec{x}_n = \vec{x}_{n-1} + \alpha_n \vec{v}_n; \quad (3.14)$$

de modo que los coeficientes α_n cumplen

$$\alpha_n = \frac{(\mathbf{A}\vec{x}_{n-1})^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{x}_{n-1})}{\vec{v}_n^\dagger \cdot (\mathbf{A}\vec{v}_n)}. \quad (3.15)$$

Con este método se halla una dirección en la que es más eficiente variar el vector inicial para hallar el mínimo de una función. En vista de que, como mencionamos anteriormente, este método halla el mínimo local del valle al que pertenece el punto de partida inicial, para saltar a otros valles y explorar de mejor forma la superficie potencial empleamos este método combinado con una búsqueda global de Algoritmos Genéticos como se describió en la sección anterior.

3.1.3 Implementación de DFT

Como ya se mencionó, la forma de explorar la PES comienza con un Algoritmo Genético para posteriormente optimizar algunas configuraciones (los mejores candidatos a ser un mínimo local de la superficie potencial) empleando una

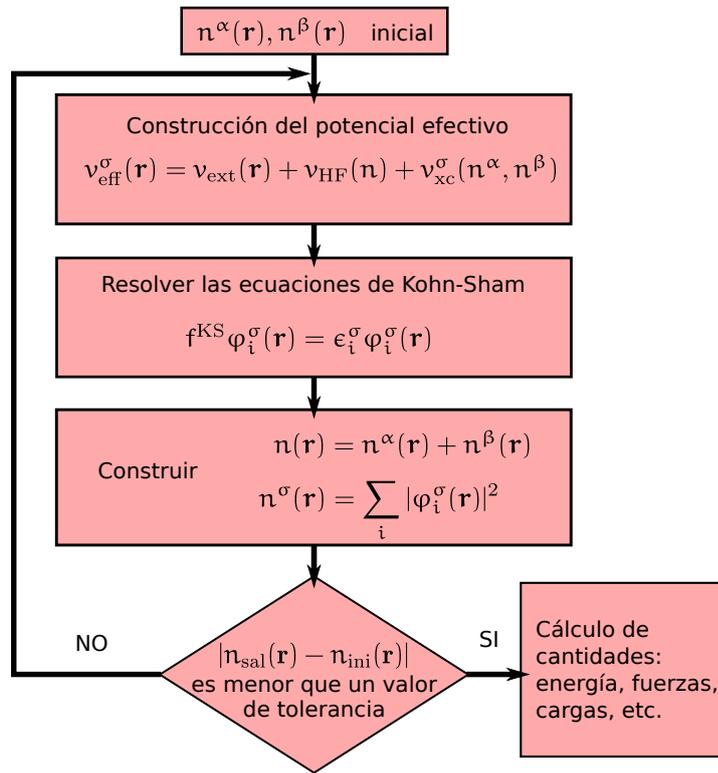


Figura 2: Algoritmo autoconsistente de DFT.

descripción de primeros principios. Un cálculo con DFT conlleva básicamente tres tipos de aproximaciones. La primera es conceptual y refiere a la interpretación física que se le da a los eigenvalores y a los orbitales de Kohn-Sham. Por ese lado no nos preocuparemos ya que lo que nos interesa estudiar son principalmente diferencias de energía. El segundo tipo de aproximación involucra una expresión para el funcional $x_c E_{xc}[n]$, que contiene todos los aspectos del problema de muchos cuerpos, para lo cual elegimos la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Finalmente la tercera aproximación es numérica y se refiere al método de resolver las ecuaciones diferenciales de KS, para lo cual, como vimos en el capítulo anterior, se puede seleccionar un conjunto de funciones base. A manera general, el algoritmo autoconsistente para resolver un problema con DFT se esquematiza en la figura 2.

Así que de forma autoconsistente se propone una densidad electrónica inicial n_{ent} en términos de funciones de onda de un electrón con lo que se calcula el potencial efectivo v_{eff} . Posteriormente se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham y con ello se obtiene un conjunto de N funciones de onda que nos permiten calcular una nueva densidad de carga n_{sal} . Si las densidades de carga de entrada y de salida difieren en menos de una tolerancia establecida se ha resuelto el problema y podemos calcular las propiedades físicas de interés,

si no, la densidad de carga de salida se utiliza para establecer la nueva entrada para el ciclo, ésta se calcula como:

$$n_{\text{ent}}^{i+1} = \alpha n_{\text{sal}}^i + (1 - \alpha)n_{\text{ent}}^i, \quad (3.16)$$

en donde α es un parámetro inicial que es justamente la proporción de la densidad de salida que se incluirá en la siguiente iteración. De este valor suele depender la velocidad de convergencia. Se suele usar más de una densidad electrónica "previa" para calcular la nueva densidad de entrada.

Existe una amplia variedad de programas que emplean el esquema ya descrito, ellos se diferencian en el tipo de bases que se emplean para expandir los orbitales atómicos de KS. En este trabajo se utilizó el programa SIESTA que permite realizar un cálculo extremadamente rápido y de gran precisión dadas sus características que a continuación enumeramos.

3.2 EL CÓDIGO SIESTA

El código SIESTA recibe su nombre de las siglas *Spanish Initiative for Electronic Simulations of Thousands of Atoms* e implementa la teoría del Funcional de la Densidad para realizar cálculos de la estructura electrónica y dinámica molecular con aproximaciones *ab initio* de moléculas, cúmulos y sólidos [66]. La principal característica del programa es que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham expandiendo las funciones de onda en una base de orbitales atómicos (LCAO) numéricos localizados. Estas funciones y la densidad electrónica se proyectan en una malla en el espacio real para calcular los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación así como los elementos de matriz.

SIESTA permite emplear el método autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en la aproximación de gradiente local (LDA) o de gradiente generalizado (GGA). Para el estudio realizado en esta tesis se utilizó GGA en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [51].

Aunque no es estrictamente necesario, en el código se ha implementado el uso de pseudopotenciales para simular más fácilmente los electrones del carozo. Estos pseudopotenciales se implementan en una forma semilocal, esto es, que se utiliza un potencial radial $V_l(\mathbf{r})$ distinto para cada valor del momento angular para cada elemento de la tabla periódica; estos potenciales están dados por el usuario. Posteriormente, cada pseudopotencial se transforma en un potencial no local empleando el método de Kleinman y Bylander [67]. En el programa SIESTA se utiliza dicho método de generación de pseudopotenciales, los cuales conservan la norma en su forma no local [68].

La eficiencia del cálculo con orbitales atómicos depende de las matrices de KS y de traslape, en donde pueden despreciarse los términos muy pequeños o se utiliza una base de orbitales confinados. Mientras que para los electrones internos se usan pseudopotenciales, para los de valencia se emplean pseudoorbitales atómicos. El código utiliza una base de PAO's localizados (o confinados) donde la parte radial es numérica y la parte angular son armónicos esféricos:

$$\varphi_{Ilmn}(\mathbf{r}) = \phi_{Ilnm}(\mathbf{r}_I)Y_{lm}(\mathbf{r}_I), \quad (3.17)$$

en donde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ con I denotando el I-ésimo átomo localizado en \mathbf{R}_I . La condición que cumplen las funciones numéricas radiales es que son cero más allá de una distancia al núcleo dada por el usuario, lo que permite que el tiempo de cómputo pueda escalar linealmente con el tamaño del sistema. Se pueden usar orbitales múltiple- ζ en donde cada función radial puede tener varios radios de corte; para la base doble- ζ se tiene que

$$\phi_l^{2\zeta}(\mathbf{r}) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{si } r < r_l^{\text{split}} \\ \phi_l^{1\zeta}(r), & \text{si } r \geq r_l^{\text{split}} \end{cases}, \quad (3.18)$$

esto es, la parte radial se define como un polinomio hasta cierto radio r_l^{split} . Después se definen como la eigenfunción $\phi_l^{1\zeta}(r)$ de un pseudoátomo dentro de una caja [69]. Las constantes a_l y b_l se eligen para asegurar la continuidad de la función en el punto r_l^{split} . Así, los elementos de matriz correspondientes a orbitales alejados entre sí son nulos.

Una vez que converge el ciclo autoconsistente mostrado en la figura 2, se calcula la energía total del cúmulo y después se realiza una búsqueda local de la estructura con la mínima energía empleando el método de Gradiente Conjugado ya descrito. La relajación de la estructura termina cuando las fuerzas que actúan sobre cada átomo del cúmulo son menores que un cierto valor (tolerancia). La fuerzas se calculan a partir del teorema de Hellman-Feynman [70, 71]:

$$F_i = \frac{\delta E_T}{\delta \mathbf{R}_i}, \quad (3.19)$$

donde E_T es la energía total del cúmulo y \mathbf{R}_i es la posición del i-ésimo núcleo.

RESULTADOS

4.1 RESUMEN

En este capítulo revisaremos las propiedades estructurales y electrónicas obtenidas de los cúmulos bimetálicos de oro-iridio del tipo $(\text{AuIr})_n$ con $n = 1 - 20$, así como los cúmulos $\text{Au}_5\text{Ir}_{15}$, $\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}$ y $\text{Au}_{15}\text{Ir}_5$. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos para la adsorción y coadsorción de CO y O_2 en estos últimos cúmulos de tamaño fijo (20 átomos). Cabe mencionar que estos resultados fueron aceptados para su publicación en *The European Physical Journal D*.

4.2 GENERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE CÚMULOS $(\text{AuIr})_n$ Y Au_nIr_m

Para determinar las estructuras de los cúmulos bimetálicos de más baja energía, como primer paso del estudio se obtuvo una distribución de los isómeros de menor energía mediante una optimización global usando una generalización del algoritmo genético simbiótico de K. Michaelian [62, 72] que emplea el potencial semiempírico de Gupta para modelar la interacción interatómica. Los parámetros del potencial utilizados en esta optimización para la interacción entre átomos de iridio ($\text{Ir} - \text{Ir}$) y entre átomos de oro ($\text{Au} - \text{Au}$) se tomaron de la referencia [36]. Para la interacción entre átomos distintos ($\text{Au} - \text{Ir}$), se tomó el promedio geométrico de los parámetros ϵ_0 y ζ_0 correspondientes a cada elemento, mientras que para los parámetros p , q y r_0 tomamos el promedio aritmético de las mismas interacciones (ver tabla 2).

De la distribución de los isómeros que se obtuvo, se escogieron las estructuras de menor energía (alrededor de 10), así como la estructura de menor distancia interatómica media (d_{media}) y la de mayor valor de compacticidad (C), estos valores se definen como

$$d_{\text{media}} = \langle r \rangle = \frac{(N)(N-1)}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N |r_i - r_j|, \quad (4.1)$$

$$C = 1 - \frac{2}{(N)(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{|r_{ij} - \langle r \rangle|}{\langle r \rangle}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N,$$

Parámetro	Au-Au	Ir-Ir	Au-Ir
ϵ_0 [eV]	0.2061	0.1156	0.154
p	10.229	16.98	13.604
r_0 [Å]	2.885	2.715	2.8
ζ_0 [eV]	1.79	2.289	2.024
q	4.036	2.691	3.363

Tabla 2: Parámetros utilizados en el potencial de Gupta.

donde N es el número de átomos del cúmulo y $|r_i - r_j|$ es la distancia entre los átomos i, j .

Las estructuras obtenidas fueron reoptimizadas localmente mediante un procedimiento de gradientes conjugados usando las fuerzas obtenidas a partir del cálculo con DFT en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) utilizando la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) para la energía de intercambio-correlación E_{xc} que incluye polarización de espín. Esta forma de abordar el problema ha sido empleada previamente en el estudio de cúmulos monometálicos [73] y bimetálicos [74, 75, 4, 63], mostrando buena efectividad.

Se empleó el código SIESTA (en la versión 3.0) para las reoptimizaciones con DFT. Dicho código emplea pseudopotenciales numéricos estándar que conservan la norma en su forma no local. Estos pseudopotenciales se generaron a partir de configuraciones de electrones de valencia $5d^{10} 6s^1$ para Au y $5d^7 6s^2$ para Ir. Los radios de coraza r_c para cada orbital, usados para la generación de los pseudopotenciales de Au e Ir, se muestran en la tabla 3.

Orbital	r_c (Au)	r_c (Ir)
6s	2.32	2.60
6p	2.32	2.77
5d	2.32	2.60
5f	2.32	2.57

Tabla 3: Radios de coraza en Bohrs de los orbitales atómicos para los pseudopotenciales de Au e Ir.

La base que se utilizó para expandir la función de onda de cada cúmulo consiste en pseudoorbitales atómicos (PAO): una base de orbitales doble- ζ para los orbitales s y d, extendida con orbitales p de polarización para tomar en cuenta la deformación inducida por la formación de enlaces. La extensión espacial de estas funciones está determinada por un corrimiento en la energía de 0.01 Ry, esto es, el radio de confinamiento se toma como la posición del primer nodo del orbital al ser excitado por dicho corrimiento en la energía. El radio de corte máximo para el Au es de 6.723 Å y para Ir de 7.251 Å.

Para realizar las integraciones numéricas involucradas en el Hamiltoniano de DFT (el cálculo de energía de Hartree, la energía de intercambio-correlación y la matriz de densidad) las funciones base y la densidad electrónica se proyectaron en una malla en el espacio real cuya finura está determinada por el parámetro de corte de energía o *energy cutoff*, que indica el máximo de energía cinética de las ondas planas que pueden ser representadas en la malla sin deformarse; en los cálculos que se presentan se utilizó el valor de 150 Ry.

Como se mencionó previamente, se utilizó DFT en la aproximación GGA; el cálculo de los gradientes de densidad se realizó numéricamente [76] utilizando la interpolación de Lagrange de cinco puntos para el conjunto discreto de puntos en la malla consistente con la forma discreta utilizada de SIESTA. La relajación estructural mediante gradientes conjugados se realizó sin constricciones hasta que las fuerzas (calculadas con el teorema de Hellman-Feynman) fueran menores a 20 meV/Å.

4.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS

Para el dímero de Au₂ relajado con SIESTA, se obtuvo una distancia de enlace de 2.526 Å y una energía de amarre de 2.778 eV, mientras que para el Ir₂ se obtuvo 2.349 Å y 4.483 eV. Los valores experimentales de dichas cantidades para los dímeros neutros son [77]: 2.47 Å y 2.29 ± 0.02 eV para Au₂; y 2.27 Å y 3.7 ± 0.7 eV para Ir₂. El error porcentual entre las distancias interatómicas calculadas con DFT y los datos experimentales es del 2.26 % para Au₂ y del 3.48 % para Ir₂. Por otra parte, la diferencia entre la energía calculada con aproximaciones para la energía de intercambio correlación comparada con los datos experimentales suele ser considerable en la mayoría de las ocasiones, sin embargo, nuestros cálculos concuerdan en gran medida con los valores reportados en la literatura; además para los fines de lo que se pretende estudiar, lo relevante son las diferencias de energía, no los valores absolutos en sí.

En la tabla 4 se muestran los isómeros de menor energía obtenidos para los cúmulos de $(\text{AuIr})_n$ con $n = 2 - 20$ así como sus respectivas energías de amarre por átomo calculadas a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta(n) = \frac{1}{2n} \left[nE(\text{Au}) + nE(\text{Ir}) - E((\text{AuIr})_n) \right], \quad (4.2)$$

donde $E(\text{Au})$ y $E(\text{Ir})$ son las energías de un átomo de cada especie calculadas con DFT usando el código SIESTA.

Observamos que para $n = 2$ y $n = 3$ las estructuras más estables son casi planas y los átomos de iridio se ubican en el centro mientras que los de oro en los extremos. Notamos que la mayoría de las estructuras son amorfas y muchas de ellas presentan motivos decaedrales en su superficie con excepción de los casos con $n = 17, 18$ y 19 , donde los cúmulos presentan estructuras tipo fcc. En particular, para el cúmulo $(\text{AuIr})_{19}$, la estructura del isómero más estable es un cubo octaedro deformado. Cabe mencionar que esta geometría se presenta también en los isómeros de menor energía de los cúmulos bimetálicos $(\text{PtPd})_{19}$ y $(\text{PtNi})_{19}$ [74, 63]. La tendencia general que se observa en las estructuras de menor energía de $(\text{AuIr})_n$ es el fenómeno de segregación, en donde los átomos de Ir conforman el centro del cúmulo mientras que los de Au se localizan en la superficie. Este fenómeno se debe a que la energía de amarre por átomo del iridio es mayor que la del oro: 6.94 eV para Ir y 3.81 eV para Au [31]; por lo que, desde el punto de vista energético, resulta más conveniente que los átomos de Ir conformen el núcleo del cúmulo bimetálico. Una forma sencilla de cuantificar este fenómeno de segregación es calculando la distancia interatómica promedio, dada por

$$\langle r \rangle_{x-x} = \frac{1}{N_x} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j>i} |r_{x_i} - r_{x_j}|, \quad (4.3)$$

donde x_i denota el i -ésimo átomo de la especie x (Au o Ir) y N_x es el número de átomos de dicha especie. En la figura 3 se muestran $\langle r \rangle_{\text{Au-Au}}$, $\langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}}$ y $\langle r \rangle$ (distancia interatómica promedio de todo el cúmulo) como función de n . Notamos que $\langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}}$ siempre es menor que $\langle r \rangle_{\text{Au-Au}}$ para todos los tamaños del cúmulo considerados, por lo que para cada cúmulo los átomos de iridio tienden a formar una estructura más compacta que los átomos de oro. En particular notamos que para $n = 3$, $\langle r \rangle_{\text{Au-Au}}(n)$ tiene un pico, ya que, como notamos en la figura 4, la estructura más estable correspondiente a este tamaño de cúmulo es un triángulo equilátero en donde los 3 átomos de oro se hallan en los vértices.

Un aspecto importante es la existencia de ciertos tamaños de cúmulos que presentan mayor estabilidad con respecto a otros tamaños. Los “números má-

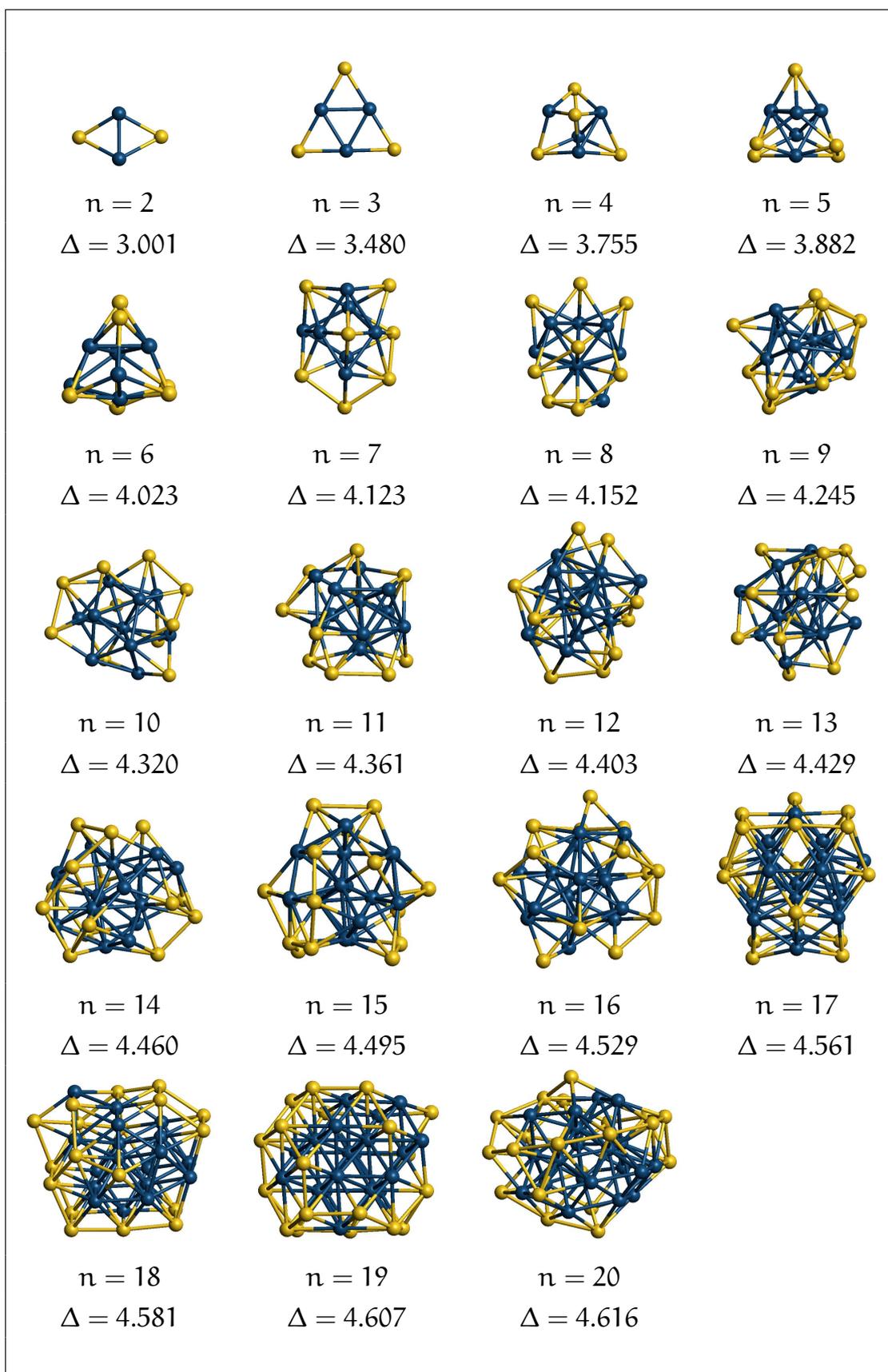


Tabla 4: Estructuras geométricas y energías de amarre por átomo (Δ) en eV de los isómeros más estables de cúmulos $(\text{AuIr})_n$, con $n = 2 - 20$. Las esferas azules denotan los átomos de iridio mientras que las amarillas átomos de oro.

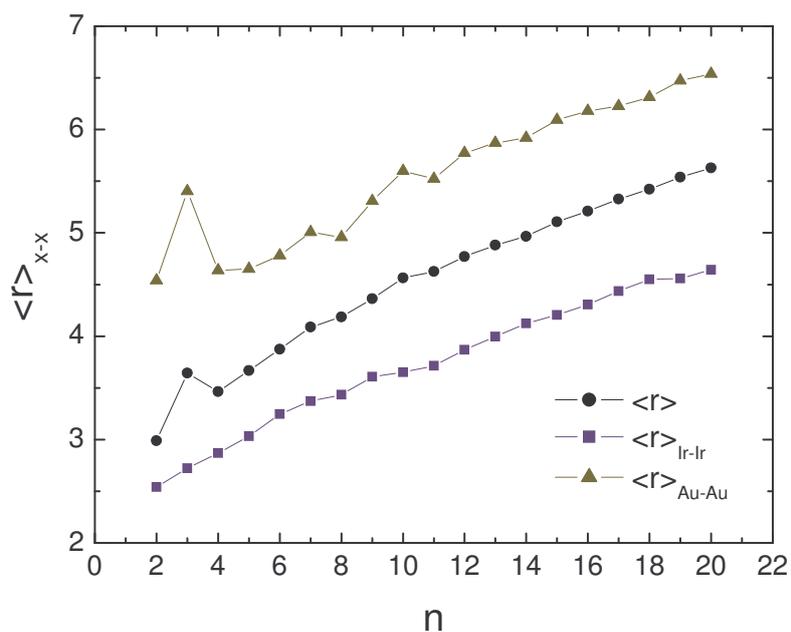


Figura 3: Distancia interatómica promedio como función de n para los isómeros de más baja energía de $(AuIr)_n$ con $n = 2 - 20$.

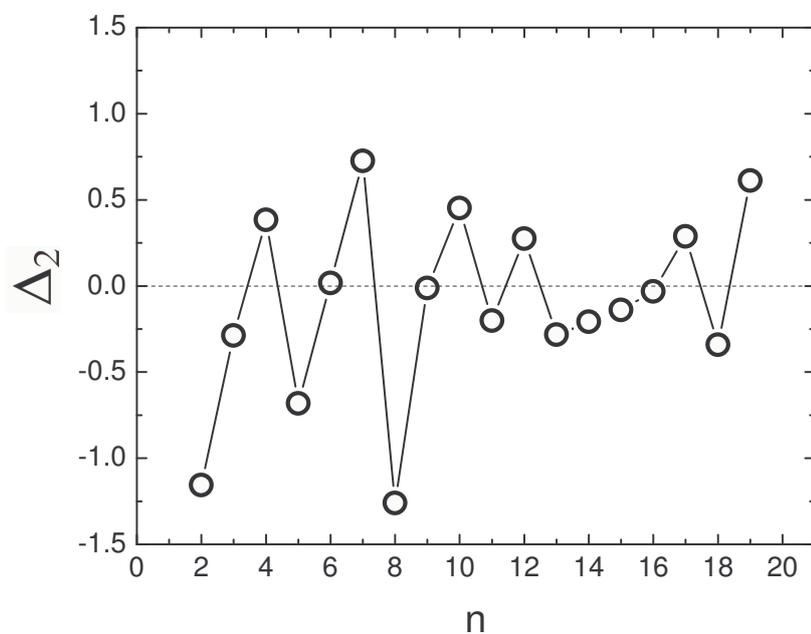
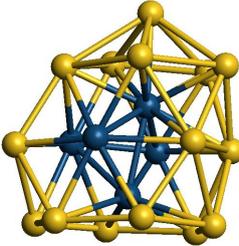
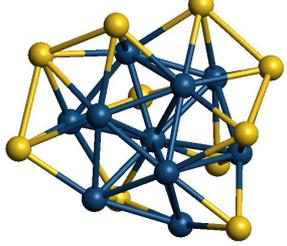
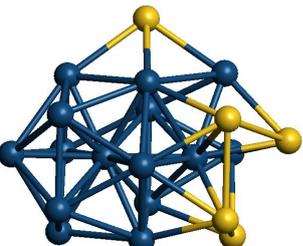


Figura 4: Segunda diferencia en energía (Δ_2) como función del tamaño de cúmulo (n) para los isómeros más estables de los cúmulos $(AuIr)_n$.

$\text{Au}_{15}\text{Ir}_5$	$\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}$	$\text{Au}_5\text{Ir}_{15}$
		
$\Delta = 3.647$	$\Delta = 4.320$	$\Delta = 4.891$
$\langle r \rangle = 4.500$	$\langle r \rangle = 4.565$	$\langle r \rangle = 4.448$
$\langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}} = 3.123$	$\langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}} = 3.651$	$\langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}} = 4.034$
$\langle r \rangle_{\text{Au-Au}} = 4.974$	$\langle r \rangle_{\text{Au-Au}} = 5.597$	$\langle r \rangle_{\text{Au-Au}} = 4.547$

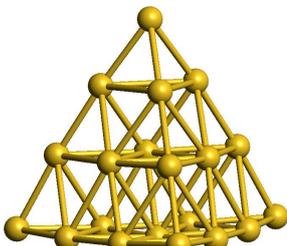
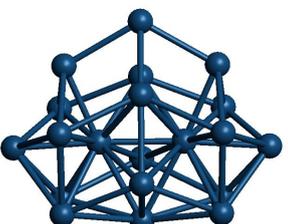
Au_{20}	Ir_{20}
	
$\Delta = 3.008$	$\Delta = 5.443$
$\langle r \rangle = 4.815$	$\langle r \rangle = 4.410$

Tabla 5: Estructuras geométricas, energías de amarre por átomo en eV y distancias interatómicas en Å de los isómeros más estables de Au_{20} , $\text{Au}_{15}\text{Ir}_5$, $\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}$, $\text{Au}_5\text{Ir}_{15}$ e Ir_{20} .

gicos”, correspondientes a éstos pueden hallarse calculando la segunda diferencia en la energía Δ_2 del cúmulo como función de su tamaño para una composición dada. Para el caso de nanocúmulos bimetalicos que tienen el mismo número n de átomos de cada especie, Δ_2 puede definirse como [63]

$$\Delta_2(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n), \quad (4.4)$$

donde $E(n)$ es la energía del isómero $(\text{AuIr})_n$ más estable. Los máximos locales de $\Delta_2(n)$ representan los cúmulos relativamente más estables con respecto a otros tamaños vecinos. En la figura 4 se muestra $\Delta_2(n)$ para los isómeros de menor energía, los picos resultan ser para $n = 4, 7, 10$ y 19 , siendo $n = 7$ el mayor, lo cual lo hace el candidato al cúmulo más estable con respecto a los demás del tipo $(\text{AuIr})_n$ estudiados en el presente trabajo.

De la misma manera, estudiamos los isómeros de menor energía de nanoaleaciones de 20 átomos con diferente composición: $\text{Au}_{15}\text{Ir}_5$, $\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}$ y $\text{Au}_5\text{Ir}_{15}$. Para ello se empleó la metodología descrita previamente, primero se obtuvo una distribución de isómeros de menor energía con el algoritmo genético simbiótico utilizando el potencial de Gupta y posteriormente, las estructuras escogidas de igual forma que para los cúmulos $(\text{AuIr})_n$ se relajaron con DFT en la aproximación GGA con los parámetros ya mencionados. De igual forma se estudiaron los cúmulos monoatómicos de oro e iridio del mismo tamaño, Au_{20} e Ir_{20} , como referencia. En la tabla 5 mostramos las estructuras de los isómeros de menor energía obtenidos para un tamaño de 20 átomos con tres diferentes composiciones, las energías de amarre por átomo calculadas usando (4.2) y las distancias interatómicas promedio (entre átomos de iridio, entre átomos de oro y total). Cabe mencionar que en nuestros cálculos comprobamos que el isómero de menor energía de Au_{20} en fase gaseosa tiene la estructura de tetraedro descubierta por Li *et al.* [78].

En las tres composiciones de nanoaleaciones de 20 átomos consideradas, observamos nuevamente que los átomos de Ir tienden a ocupar el centro del cúmulo mientras que los de Au se ubican en la superficie del cúmulo. En todos los casos resulta que $\langle r \rangle_{\text{Au-Au}} > \langle r \rangle > \langle r \rangle_{\text{Ir-Ir}}$. Este fenómeno de segregación tipo núcleo-cáscara es más evidente cuando se aumenta el número de átomos de oro.

4.4 ADSORCIÓN DE CO Y O₂ EN NANOALEACIONES DE Au_nIr_m

En esta sección presentamos los resultados del estudio teórico de la adsorción de las moléculas de CO y O₂ de forma separada en los cúmulos bimetalicos $\text{Au}_{15}\text{Ir}_5$, $\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}$ y $\text{Au}_5\text{Ir}_{15}$ y los monometalicos Au_{20} e Ir_{20} . Para ello, generamos alrededor de 20 estructuras de $\text{Au}_m\text{Ir}_n\text{CO}$ y otras tantas de $\text{Au}_m\text{Ir}_n\text{O}_2$ a

partir de las estructuras de los isómeros bimetalicos Au_mIr_n de menor energía obtenidos anteriormente (ver tabla 5) probando diferentes sitios de adsorción de la molécula. Estas configuraciones fueron relajadas con DFT-GGA con polarización de espín tomando los parámetros ya mencionados para el código SIESTA. Los pseudopotenciales para el cálculo se generaron a partir de las configuraciones 2s² 2p² de C y 2s² 2p⁴ de O para los electrones de valencia; asimismo se incluyeron los orbitales 3d y 4f. Los radios de coraza para estos elementos muestran en la tabla 6.

Orbital	r _c (C)	r _c (O)
2s	1.25	1.14
2p	1.25	1.14
3d	1.25	1.14
4f	1.25	1.14

Tabla 6: Radios de coraza en Bohrs de los orbitales atómicos para los pseudopotenciales de C y O.

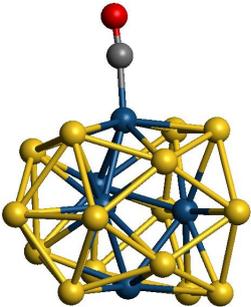
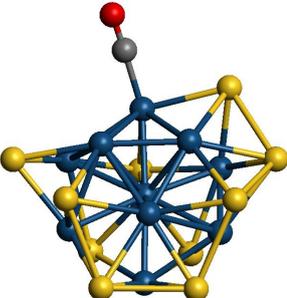
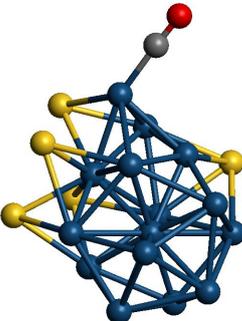
Se utilizó la base doble- ζ de pseudoorbitales atómicos ya descrita para Au e Ir y una base doble- ζ para los orbitales s y p extendida con orbitales d de polarización para expresar la función de onda alrededor de C y O. El radio de corte máximo de los pseudoorbitales es de 5.519Å para el C y de 4.351Å para el O. En las tablas 7 y 8 se muestran las configuraciones más estables de CO y O₂ adsorbido; la energía de adsorción de cada molécula, calculada como:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_m\text{Ir}_n) + E(Y) - E(\text{Au}_m\text{Ir}_n Y), \quad (4.5)$$

donde $E(X)$ es la energía total del sistema X y Y denota la molécula de O₂ o CO. También se muestra el exceso de carga electrónica Δq en la molécula, la cual se obtuvo con un análisis poblacional de Mulliken, dado por

$$\Delta q = \sum_{\alpha} \left(Z_{\alpha} - \sum_{\mu \in \alpha} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \right), \quad (4.6)$$

donde α numera los átomos de las moléculas CO u O₂, Z_{α} es la carga positiva del núcleo del átomo α y $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ es el número de electrones en el orbital atómico η_{μ} . Esta cantidad depende de la base utilizada, sin embargo, nos da una buena idea de lo que le ocurre electrónicamente al cúmulo y a la molécula en la adsorción. Asimismo, en las tablas 7 y 8 también se muestran las distancias

	$\text{Au}_{15}\text{Ir}_5\text{CO}$	$\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}\text{CO}$	$\text{Au}_5\text{Ir}_{15}\text{CO}$
			
E_{ads} [eV]	2.441	2.441	2.698
Δq	0.122	0.133	0.159
$d_{\text{C-O}}$ [Å]	1.196	1.197	1.200

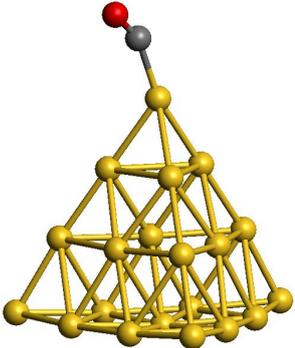
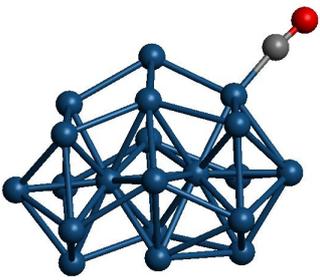
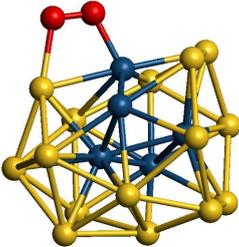
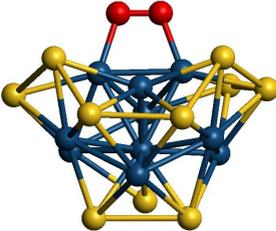
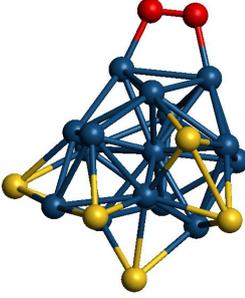
	Au_{20}CO	Ir_{20}CO
		
E_{ads} [eV]	1.298	2.849
Δq	-0.026	0.184
$d_{\text{C-O}}$ [Å]	1.176	1.203

Tabla 7: Configuraciones de menor energía de CO molecular adsorbido en los cúmulos bimetalicos más estables de Au_mIr_n , Au_{20} e Ir_{20} ; energías de adsorción de CO, transferencias de carga y distancias del enlace C – O. La esferas rojas representan átomos de O y las grises de C.

	Au ₁₅ Ir ₅ O ₂	Au ₁₀ Ir ₁₀ O ₂	Au ₅ Ir ₁₅ O ₂
			
E _{ads} [eV]	1.287	1.862	2.438
Δq	0.266	0.323	0.410
d _{O-O} [Å]	1.336	1.364	1.404

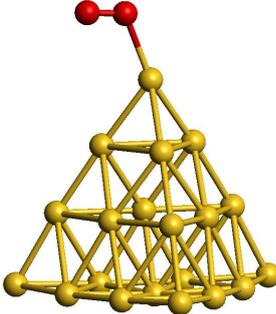
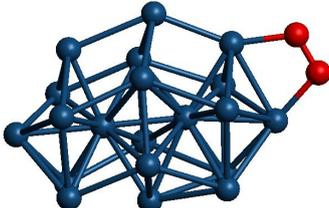
	Au ₂₀ O ₂	Ir ₂₀ O ₂
		
E _{ads} [eV]	0.430	2.449
Δq	0.068	0.418
d _{O-O} [Å]	1.259	1.396

Tabla 8: Configuraciones de menor energía de O₂ molecular adsorbido en los cúmulos bimetalicos más estables de Au_mIr_n, Au₂₀ e Ir₂₀; energías de adsorción de O₂, transferencias de carga y distancias del enlace O – O. La esferas rojas representan átomos de O.

de los enlaces C – O y O – O.

En la tabla 7 observamos que en todos los casos el monóxido de carbono se adsorbe a través del átomo de C en configuración *top* a un átomo de iridio. La mayor energía de adsorción de la molécula de CO ocurre para el caso del cúmulo monometálico Ir₂₀ y esta energía decrece conforme aumenta la concentración de átomos de Au para un tamaño fijo del cúmulo, siendo casi la misma energía para los cúmulos Au₁₅Ir₅ y Au₁₀Ir₁₀ y alcanzando el valor mínimo para el cúmulo Au₂₀. Vemos que para éste último, la energía de adsorción es alrededor de la mitad del valor obtenido para los otros 3 cúmulos bimetalicos de diferente composición.

Notamos también que para los cúmulos bimetalicos de AuIr de 20 átomos estudiados, junto con el cúmulo monometálico de Ir₂₀, hay una transferencia de carga Δq del cúmulo a la molécula de CO, siendo mayor ésta cuando la adsorción ocurre en el cúmulo de iridio; el exceso de carga disminuye al aumentar el contenido de átomos de oro hasta que para el caso del Au₂₀ se encuentra una pequeña transferencia de carga de la molécula de CO al cúmulo. Como esperábamos, la distancia del enlace C – O aumenta con el exceso de carga, con respecto a la distancia de equilibrio calculada para la molécula de CO aislada que es de 1.172 Å. En general, a mayor carga transferida a la molécula, mayor es la distancia del enlace.

Por otro lado, en la tabla 8 observamos que conforme aumenta la concentración de oro para un tamaño fijo de cúmulo, la energía de adsorción de O₂ disminuye, teniendo casi el mismo valor para los cúmulos Au₅Ir₁₅ e Ir₂₀. La menor energía de adsorción ocurre para el cúmulo Au₂₀ (lo mismo que sucede en la adsorción de CO), en donde la molécula de oxígeno se adsorbe en una esquina del tetraedro en una configuración *top* y salvo por este caso, las configuraciones más estables de adsorción de O₂ en los cúmulos Au_nIr_m corresponden a los dos átomos de oxígeno enlazados cada uno a un átomo de iridio en una configuración tipo *grapa* (cúmulos Au₁₀Ir₁₀, Au₅Ir₁₅ e Ir₂₀) o enlazados a un átomo de iridio y a uno de oro (para el caso del cúmulo Au₁₅Ir₅). Notamos en todos los casos, tanto para los cúmulos bimetalicos como para los monometálicos, una transferencia de carga del cúmulo a la molécula de oxígeno adsorbida. Esta transferencia es mayor cuando el O₂ se adsorbe en el cúmulo de Ir₂₀ y disminuye nuevamente al incrementar la concentración de átomos de oro. Al igual que en la adsorción de monóxido de carbono, la transferencia de carga debilita el enlace entre los átomos de oxígeno incrementando la distancia del enlace O – O. La distancia del enlace en la molécula O₂ aislada calculada con DFT-GGA es de 1.240 Å.

Es notable observar que tanto para la adsorción de CO como para O₂, la transferencia de carga Δq aumenta cuando la energía de adsorción de la molécula aumenta, y que los valores de Δq en la molécula de O₂ adsorbida son mayores que en la de CO.

4.5 COADSORCIÓN DE CO Y O₂

En la tabla 10 se hallan las configuraciones más estables correspondientes a las moléculas de CO y O₂ coadsorbidas en los isómeros Au_nIr_m ($n + m = 20$, $n = 5, 10, 15$) de menor energía obtenidos así como en los cúmulos monometálicos Au₂₀ e Ir₂₀. La energía de coadsorción E_{ads}^X de cada molécula se calculó como:

$$E_{\text{ads}}^X = E(\text{Au}_n\text{Ir}_m\text{Y}) + E(X) - E(\text{Au}_n\text{Ir}_m\text{XY}), \quad (4.7)$$

en donde X y Y denotan las moléculas coadsorbidas, CO u O₂. Asimismo se muestran los excesos de carga en cada molécula y las distancias de enlace de éstas.

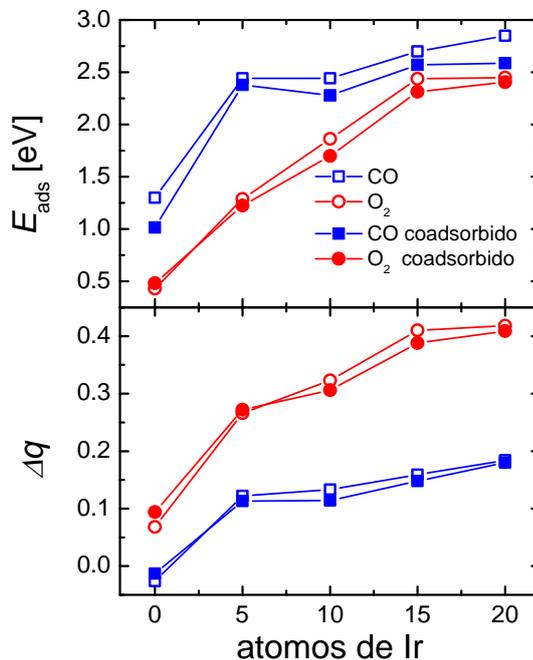


Figura 5: Energías de adsorción (E_{ads}) y exceso de carga electrónica (Δq) de la adsorción de CO y O₂ en los cúmulos de 20 átomos de AuIr más estables como función del número de átomos de iridio.

	Au ₁₅ Ir ₅ O ₂ CO	Au ₁₀ Ir ₁₀ O ₂ CO	Au ₅ Ir ₁₅ O ₂ CO
$E_{\text{ads}}^{\text{CO}}$ [eV]	2.379	2.278	2.571
$(\Delta q)^{\text{CO}}$	0.113	0.114	0.148
$d_{\text{C-O}}$ [Å]	1.194	1.191	1.200
$E_{\text{ads}}^{\text{O}_2}$ [eV]	1.225	1.699	2.312
$(\Delta q)^{\text{O}_2}$	0.272	0.306	0.388
$d_{\text{O-O}}$ [Å]	1.332	1.360	1.396

	Au ₂₀ O ₂ CO	Ir ₂₀ O ₂ CO
$E_{\text{ads}}^{\text{CO}}$ [eV]	1.015	2.587
$(\Delta q)^{\text{CO}}$	-0.013	0.180
$d_{\text{C-O}}$ [Å]	1.178	1.202
$E_{\text{ads}}^{\text{O}_2}$ [eV]	0.481	2.405
$(\Delta q)^{\text{O}_2}$	0.094	0.409
$d_{\text{O-O}}$ [Å]	1.262	1.398

Tabla 10: Configuraciones de menor energía de CO y O₂ molecular coadsorbidos en los cúmulos bimetalicos más estables de Au_mIr_n, Au₂₀ e Ir₂₀; energías de adsorción de CO y O₂, transferencias de carga a cada molécula y distancias de los enlaces C – O y O – O. La esferas rojas representan átomos de O y las grises átomos de C.

Vemos que a diferencia de lo que ocurre con la adsorción de una sola molécula, las energías de adsorción de CO coadsorbido muestran un comportamiento no monótono como función de la concentración de átomos de oro, $E_{\text{ads}}^{\text{CO}}$ en el cúmulo $\text{Au}_{10}\text{Ir}_{10}\text{O}_2$ es menor que en el cúmulo $\text{Au}_{15}\text{Ir}_5\text{O}_2$. Aún así, la tendencia general es que la energía de adsorción del CO y de la molécula de O₂ coadsorbidos aumenta con el incremento de átomos de iridio siendo mayores en ambos casos en el cúmulo de Ir₂₀; además estas energías son menores que las correspondientes a la adsorción de una sola molécula. Por otro lado, la transferencia de carga del cúmulo bimetálico a las moléculas coadsorbidas también aumenta con el número de átomos de iridio presentes, siendo mayor la transferencia para la molécula de oxígeno que para el monóxido de carbono.

La figura 5 muestra el exceso de carga Δq y las energías de adsorción de cada molécula (CO y O₂) como función del número de átomos de iridio en los cúmulos de 20 átomos estudiados tanto en el caso de la adsorción de una sola molécula como la molécula coadsorbida. La figura destaca que la transferencia de carga del cúmulo a la molécula de O₂ siempre es mayor que la correspondiente transferencia de carga al CO lo que sugiere que la adición de átomos de iridio a los nanocúmulos de oro podrían favorecer la disociación de la molécula de oxígeno, proceso indispensable en la oxidación del CO.

CONCLUSIONES

Se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos bimetálicos Au_nIr_m con $n, m = 0, 5, 10, 15, 20$, $n + m = 20$, y $(AuIr)_s$ con $s = 2 - 20$ en fase gaseosa utilizando la teoría del funcional de la densidad en la aproximación de gradiente generalizado. En todos los casos estudiados hallamos el fenómeno de segregación en donde los átomos de iridio conforman el centro o núcleo del cúmulo y los átomos de oro se ubican en la superficie (segregación tipo núcleo-cáscara). Este fenómeno se debe a la diferencia entre las energías de enlace entre los dos tipos de átomo, siendo mayor en los átomos de iridio y menor para los de oro. Cabe mencionar que el isómero más estable de $(AuIr)_{19}$ tiene una estructura de cubooctaedro truncado y que esta misma estructura la presentan los isómeros de menor energía de $(PtPd)_{19}$ y $(PtNi)_{19}$. Para los isómeros más estables de cúmulos de 20 átomos con diferentes composiciones, encontramos que la energía de amarre por átomo crece monótonamente al incrementar la concentración de átomos de iridio.

En los cúmulos bimetálicos del tipo Au_nIr_m con $n + m = 20$ y los cúmulos monometálicos Au_{20} e Ir_{20} de menor energía obtenidos, se estudió la adsorción y la coadsorción de CO y O₂, encontrando que, con excepción del compuesto $Au_{20}CO$, en todos los casos hay una transferencia de carga del cúmulo a la molécula de monóxido de carbono o a la molécula de oxígeno, siendo mayor esta transferencia para el cúmulo monometálico de Ir_{20} y disminuye al aumentar el contenido de átomos de oro en ambos casos. Un comportamiento similar ocurre con la energía de adsorción, tanto de CO como de O₂. Para cada caso, el valor más grande corresponde al cúmulo Ir_{20} y esta energía disminuye al aumentar la concentración de oro en el cúmulo.

En vista de que una transferencia de carga grande del cúmulo a la molécula de O₂ favorece su disociación, pero una energía de adsorción grande puede inhibir su liberación de la superficie de un cúmulo, nuestros resultados sugieren que la adición de átomos de oro a los nanocúmulos de iridio permite disminuir la energía de adsorción de la molécula pero mantener una gran transferencia de carga a ésta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Master's Series in Physics and Astronomy (Taylor & Francis, 2002)
- [2] F. Baletto and R. Ferrando, "Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects," *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371–423 (2005)
- [3] R. P. Gupta, "Lattice relaxation at a metal surface," *Phys. Rev. B* **23**, 6265–6270 (1981)
- [4] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, "Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles," *Chemical Reviews* **108**, 845–910 (2008)
- [5] "Nanoalloys: From theory to applications," *Faraday Discuss* **138**, 1–2 (2008)
- [6] C. Burda, X.-B. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Rev.* **105**, 1025–1102 (2005)
- [7] N. Toshima and T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications," *New J. Chem.* **22**, 1179–1201 (1998)
- [8] H. Bönnemann and R. M. Richards, "Nanoscope metal particles - synthetic methods and potential applications," *Eur. J. Inor. Chem.* **2001**, 2455–2480 (2001)
- [9] J. Jellinek, *Theory of Atomic and Molecular Clusters: With a Look at Experiments*, Springer Series in Cluster Physics Series (Springer Verlag, 1999)
- [10] J. H. Sinfelt, *Bimetallic catalysts: discoveries, concepts, and applications*, Exxon Monographs Series (Wiley, 1983)
- [11] M. P. Andrews and S. C. O'Brien, "Gas-phase molecular alloys of bulk immiscible elements: iron-silver (Fe_xAg_y)," *J. Phys. Chem.* **96**, 8233–8241 (1992)
- [12] C. Marcilly, "Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals," *J. Catal.* **216**, 47–62 (2003)

- [13] C. Massen, T. V. Mortimer-Jones, and R. L. Johnston, "Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **0**, 4375–4388 (2002)
- [14] X. Bokhimi, R. Zanella, and C. Angeles-Chavez, "Rutile-supported Ir, Au, and Ir-Au catalysts for CO oxidation," *J. Phys. Chemistry C* **114**, 14101–14109 (2010)
- [15] A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, and J. M. Saniger, "Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea: Improved activity and stability in CO oxidation," *J. Phys. Chem. C* **113**, 9710–9720 (2009)
- [16] B. Hammer and J. K. Norskov, "Why gold is the noblest of all the metals," *Nature* **376**, 238–240 (1995)
- [17] G. J. Hutchings, M. Brust, and H. Schmidbaur, "Gold—an introductory perspective," *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1759–1765 (2008)
- [18] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, and A. Kaldor, "Gold clusters: reactions and deuterium uptake," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **19**, 353–355 (1991)
- [19] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C," *Chem. Lett.* **16**, 405–408 (1987)
- [20] M. M. Schubert, S. Hackenberg, vanVeen A. C., M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm, "CO oxidation over supported gold catalysts—"inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction," *J. Catal.* **197**, 113 – 122 (2001)
- [21] T. V. Choudhary and D.W. Goodman, "Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters," *Top. Catal.* **21**, 25–34 (2002)
- [22] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Claude R Henry, and Louis C., "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea," *J. Catal.* **222**, 357–367 (2004)
- [23] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, and O. Okada, "Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential deposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin," *Appl. Catal B-Environ.* **41**, 43–52 (2003)

- [24] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, and M. Haruta, "Analytical TEM observation of Au and Ir deposited on rutile TiO₂," *J. Electron Microsc.* **52**, 119–124 (2003)
- [25] Z.-P. Liu, S. J. Jenkins, and D. A. King, "Role of nanostructured dual-oxide supports in enhanced catalytic activity: Theory of CO oxidation over Au/IrO₂/TiO₂," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156102 (2004)
- [26] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927)
- [27] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials* (Oxford University Press, USA, 1993)
- [28] D. Tomanek, S. Mukherjee, and K. H. Bennemann, "Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters," *Phys. Rev. B* **28**, 665–673 (1983)
- [29] J. Friedel, *Transition metals: electronic structure of the d band, 1. Electrons*, The Physics of Metals (At the University Press, 1969)
- [30] F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235–1243 (1968)
- [31] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1996)
- [32] M. Born and J. E. Mayer, "Lattice theory of ionic crystals," *Z. Phys.* **75**, 1–18 (1932)
- [33] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, "Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model," *Phil. Mag. A* **59**, 321–336 (1989)
- [34] W. Zhong, Y. S. Li, and D. Tomanek, "Effect of adsorbates on surface phonon modes: H on Pd₍₀₀₁₎ and Pd₍₁₁₀₎," *Phys. Rev. B* **44**, 13053–13062 (1991)
- [35] M. M. Sigalas and D. A. Papaconstantopoulos, "Transferable total-energy parametrizations for metals: Applications to elastic-constant determination," *Phys. Rev. B* **49**, 1574–1579 (1994)
- [36] F. Cleri and V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys," *Phys. Rev. B* **48**, 22–33 (1993)
- [37] S. Raugei, F. L. Gervasio, and P. Carloni, "DFT modeling of biological systems," *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2500–2515 (2006)

- [38] R. M. Wentzcovitch and L. Stixrude, *Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics: Geophysical Applications*, Reviews in mineralogy and geochemistry
- [39] J.M. Seminario, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Theoretical and Computational Chemistry (Elsevier Science, 1996)
- [40] C. Cao, P. J. Hirschfeld, and H.-P. Cheng, "Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: Effective hamiltonian from *ab initio* studies," *Phys. Rev. B* **77**, 220506 (2008)
- [41] D. J. Gorin and F. D. Toste, "Relativistic effects in homogeneous gold catalysis," *Nature* **446**, 395–403 (2007)
- [42] R. Zhou, X. Wei, K. He, J. E. Shield, D. J. Sellmyer, and X. C. Zeng, "Theoretical and experimental characterization of structures of MnAu nanoclusters in the size range of 1-3 nm," *ACS Nano* **5**, 9966–9976 (2011)
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964)
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965)
- [45] A. Szabó and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Books on Chemistry Series (1989)
- [46] R. G. Parr, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, International Series of Monographs on Chemistry
- [47] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980)
- [48] M. Levy and J. P. Perdew, "Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms," *Phys. Rev. A* **32**, 2010–2021 (1985)
- [49] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988)
- [50] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988)
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)

- [52] S. Huzinaga and J. Andzelm, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Physical sciences data (Elsevier, 1984)
- [53] M. R. Hoare, "Structure and dynamics of simple microclusters," in *Advances in Chemical Physics* (John Wiley Sons, Inc., 2007) pp. 49–135
- [54] L. T. Wille and J. Vennik, "Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters," *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, L419 (1985)
- [55] A. P. Sutton and J. Chen, "Long-range finnis-sinclair potentials," *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139–146 (1990)
- [56] J. H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*, Bradford Books
- [57] B. Hartke, "Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms," *J. Phys. Chem.* **97**, 9973–9976 (1993)
- [58] Y. Xiao and D. E. Williams, "Genetic algorithm: a new approach to the prediction of the structure of molecular clusters," *Chem. Phys. Lett.* **215**, 17 – 24 (1993)
- [59] P. Sutton and S. Boyden, "Genetic algorithms: A general search procedure," *Am. J. Phys.* **62**, 549–552 (1994)
- [60] S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, and C. Roberts, "Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm," *J. Chem. Phys.* **116**, 1536–1550 (2002)
- [61] D. M. Deaven and K. M. Ho, "Molecular geometry optimization with a genetic algorithm," *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288–291 (1995)
- [62] K. Michaelian, "A symbiotic algorithm for finding the lowest energy isomers of large clusters and molecules," *Chem. Phys. Lett.* **293**, 202–208 (1998)
- [63] A. Radillo-Díaz, Y. Coronado, L. A. Pérez, and I. L. Garzón, "Structural and electronic properties of PtPd and PtNi nanoalloys," *Eur. Phys. J. D* **52**, 127–130 (2009)
- [64] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–1097 (1992)
- [65] R. L. Burden and J. D. Faires, *Numerical Analysis* (Thomson Brooks/Cole, 2005)

- [66] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation," *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002)
- [67] L. Kleinman and D. M. Bylander, "Efficacious form for model pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425–1428 (1982)
- [68] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991)
- [69] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, "Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems," *Phys. Rev. B* **40**, 3979–3995 (1989)
- [70] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Leipzig, 1937)
- [71] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Phys. Rev.* **56**, 340–343 (1939)
- [72] K. Michaelian, N. Rendón, and I. L. Garzón, "Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters," *Phys. Rev. B* **60**, 2000–2010 (1999)
- [73] I. L. Garzón, M. R. Beltrán, G. González, I. Gutierrez-González, K. Michaelian, J. A. Reyes-Nava, and J. I. Rodríguez-Hernández, "Chirality, defects, and disorder in gold clusters," *Eur. Phys. J. D* **24**, 105–109 (2003)
- [74] E. M. Fernandez, L. C. Balbás, L. A. Pérez, K. Michaelian, and I. L. Garzón, "Structural properties of bimetallic clusters from density functional calculations," *Int. J. Mod. Phys. B* **19**, 2339–2344 (2005)
- [75] L. O. Paz-Borbon, A. Gupta, and R. L. Johnston, "Dependence of the structures and chemical ordering of Pd-Pt nanoalloys on potential parameters," *J. Mater. Chem.* **18**, 4154–4164 (2008)
- [76] L. C. Balbás, J. L. Martins, and J. M. Soler, "Evaluation of exchange-correlation energy, potential and stress," *Phys. Rev. B* **64**, 165110 (2001)
- [77] M. D. Morse, "Clusters of transition-metal atoms," *Chem. Rev.* **86**, 1049–1109 (1986)
- [78] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang, "Au₂₀: A tetrahedral cluster," *Science* **299**, 864–867 (2003)