



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS DE Au, Pd Y Pt.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ PROENZA

TUTOR PRINCIPAL
DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, CFATA, UNAM
COMITÉ TUTOR
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS, CFATA, UNAM
DRA. MARÍA JOSEFINA ARELLANO JIMÉNEZ, IIM, UNAM

MÉXICO, DF. ENERO DEL 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios, Rey de reyes y Señor de señores, por haberme dado la oportunidad de llegar hasta aquí, por permitirme dar cumplimiento a este importante objetivo en la vida.

A mi asesor Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, por su destacada labor, apoyo y dirección de la tesis, por su gran ayuda y dedicación, sus múltiples consejos y solidaridad en la realización de este trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial, por su dedicación a la revisión minuciosa de este trabajo, por su gran apoyo y múltiples consejos, los cuales resultaron de un valor inigualable. También, agradezco grandemente a los miembros del jurado de tesis quienes también realizaron un excelente trabajo en la revisión del manuscrito y por gran solidaridad, por sus observaciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en especial, al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de esta magna universidad darme la posibilidad de estudiar en sus instalaciones.

A mis queridos padres, que aunque ya no se encuentran aquí, fueron los iniciadores de este proyecto, por su inmenso amor y dedicación hacia cada uno de sus hijos.

A cada uno de mis profesores dentro de la maestría, por su inmenso apoyo y dedicación en nuestra formación, por sus grandes enseñanzas, por formar parte importante de la culminación de este proyecto.

Al Dr. Mario E. Rodríguez García por su gran apoyo durante toda mi estancia en la maestría, por su valiosa ayuda y múltiples consejos a lo largo de todo este tiempo.

Al Dr. Ángel Luís Rodríguez y a Conchita por el gran desempeño, el enorme apoyo y solidaridad que manifestaron hacia mi persona y cada uno de los estudiantes. Sin su enorme esfuerzo este proyecto no hubiera sido posible realizar.

A mis compañeros de grupo, por formar una parte muy importante de este proyecto, por su amistad y solidaridad en cada momento.

A CONACYT por su dedicada labor como impulsora en la formación de nuevos valores para el desarrollo científico y tecnológico de México.

DEDICATORIA

A mi amado hijo Moisés Rodríguez Cano, la principal razón para estar aquí, a Carlos Alberto Rodríguez Proenza por el esfuerzo y dedicación en la realización de este trabajo, a todos aquellos que de una forma u otra esta tesis pudiera resultar de alguna utilidad en futuros estudios relacionados con esta temática. A la grata memoria de mis padres y abuelos. Al resto de mi familia y hermanos. A todos los que formaron parte de este proyecto de trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1.INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. BREVE HISTORIA DE LAS NANOPARTÍCULAS	4
2.1.1. <i>Características Básicas de las Nanopartículas</i>	7
2.1.1.1. Definición de Nanopartícula y Efectos de Superficie	7
2.1.1.2. Efectos del Tamaño	8
2.1.1.3. Números Geométricos Mágicos y de los Electrones	10
2.1.1.3.1. Números Geométricos Mágicos.....	10
2.1.1.3.2. Números Mágicos de los Electrones	11
2.1.1.4. Nanopartículas Bimetálicas.....	12
2.2. CÚMULOS Y NANOALEACIONES.....	13
2.2.1. <i>Aspectos Generales</i>	13
2.2.1.1. Cúmulos	13
2.2.1.1.1. Clasificación de los Cúmulos	15
2.2.1.2. Nanoaleaciones.....	15
2.2.2. <i>Tipos y Estructuras de las Nanoaleaciones</i>	17
2.2.2.1. Patrones de Mezclado	17
2.2.2.2. Estructuras Geométricas	18
2.2.2.3. Factores que Influyen en la Segregación, Mezcla y Ordenamiento en las Nanoaleaciones	19
2.2.3. <i>Aplicaciones de las Nanoaleaciones</i>	20
2.2.3.1. Catálisis.....	21
2.2.3.1.1. Electrocatalisis	22
2.2.3.2. Propiedades Ópticas	22
2.2.3.3. Propiedades Magnéticas.....	23
2.2.3.4. Biodiagnóstico	23
2.2.3.5. Nanoelectrónica	24
2.2.3.6. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	25
2.3. MARCO TEÓRICO Y MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE LAS NANOALEACIONES.....	25
2.3.1. <i>Nanoaleaciones del Grupo 10 (Ni, Pd, Pt)</i>	27

2.3.1.1.	Nanoaleaciones de Pd-Pt.....	27
2.3.1.2.	Nanoaleaciones de Pd-Au.....	34
2.3.1.3.	Nanoaleaciones de Pt-Au.....	37
2.4.	CATÁLISIS MEDIANTE NANOALEACIONES.....	40
2.4.1.	<i>Cúmulos de Pd-Pt</i>	40
2.4.2.	<i>Cúmulos de Pd-Au</i>	43
2.4.3.	<i>Cúmulos de Pt-Au</i>	45
2.5.	SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELADO MATEMÁTICO.....	45
2.5.1.	<i>Simulación Molecular</i>	45
2.5.2.	<i>Modelado</i>	47
2.5.2.1.	Metodologías Teóricas para el Estudio de Cúmulos.....	47
2.5.2.2.	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	49
2.5.3.	<i>Optimización Geométrica</i>	54
2.5.4.	<i>Análisis Electrónico</i>	55
2.5.4.1.	Brecha de Energía HOMO-LUMO.....	55
2.5.4.2.	Análisis de la Población de Mulliken.....	56
2.5.4.3.	Electronegatividad y Potencial Químico Electrónico.....	57
2.5.4.4.	Dureza y Suavidad Total.....	63
2.5.4.5.	Función Electrónica de Fukui, Suavidad Local y Centro de Suavidad.....	67
CAPÍTULO 3.METODOLOGÍA GENERAL.....		70
3.1.	GENERACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS.....	70
3.2.	SIMULACIÓN MOLECULAR (MS).....	72
CAPÍTULO 4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		77
4.1.	OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS.....	77
4.1.1.	<i>Cúmulos Monometálicos</i>	77
4.1.1.1.	Cúmulos Monometálicos de Au.....	77
4.1.1.2.	Cúmulos Monometálicos de Pd.....	89
4.1.1.3.	Cúmulos Monometálicos de Pt.....	96
4.1.2.	<i>Cúmulos Bimetálicos</i>	103
4.1.2.1.	Cúmulos Bimetálicos de Au-Pt.....	103
4.1.2.2.	Cúmulos Bimetálicos de Au-Pd.....	108
4.1.2.3.	Cúmulos Bimetálicos de Pd-Pt.....	113
CAPÍTULO 5.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		122
BIBLIOGRAFÍA.....		125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Espectros de absorción óptica (en los rangos ultravioleta y visible) para nanopartículas de oro de 9, 22, 48, y 99 nm de tamaño.....	9
Figura 2.2. Valores teóricos y experimentales para el punto de fusión de nanopartículas de oro; la línea sólida representa la curva del ajuste de los datos experimentales obtenido mediante el método de los mínimos cuadrados.....	10
Figura 2.3. Cúmulos de alta simetría que tienen capas geométricas completas con los números mágicos ⁽³⁶⁾	12
Figura 2.4. Representación esquemática de algunos posibles patrones de mezcla: (a) núcleo-coraza, (b) sub-cúmulo segregado, (c) mezclado, (d) tres capas. Las imágenes muestran las secciones transversales de los cúmulos.....	18
Figura 2.5. (En la fila superior, de izquierda a derecha) octaedro truncado fcc, icosaedro, y decaedro truncado. (En la fila inferior) Cúmulo poli-icosaédrico compuesto por icosaedros elementales de 13 átomos ⁽⁵⁰⁾ , indicados aquí por . Las estructuras poli-icosaédricas son una subfamilia de las estructuras poli-tetraédricas debido a que el icosaedro elemental está compuesto por tetraedros de 4 átomos.....	19
Figura 2.6. Representación esquemática de la formación de partículas por ablación láser de barras de aleaciones de Pd-Pt.....	29
Figura 2.7. Cúmulos de 29 átomos con geometría decaédrica cubiertas en forma de estrella y cuyas estructuras son la de más baja energía (según se predijo a partir de los cálculos con el potencial de Gupta) para el ¹ y con simetría pentagonal ⁽¹⁰⁰⁾ . Las esferas azules (gris oscuro) y verdes (gris claro) corresponden a los átomos de Pd y Pt, respectivamente.	31
Figura 2.8. Representación esquemática de tres sistemas diferentes de nanopartículas de -aleación con sus correspondientes espectros de NMR para el : (A) - , (B) - , y (C) - . Los átomos de y se muestran de color azul, verde, rojo, y negro, respectivamente.....	33
Figura 2.9. (Izquierda) Imagen por STEM-ADF de una partícula calcinada de Pd-Au sobre . (Centro y derecha) Señal de STEM-XEDS de Au y Pd, respectivamente. La señal de Pd parece originarse de un área más grande, lo cual indica el enriquecimiento de Pd en la superficie.	37

Figura 3.1. Secuencia de generación de un cuboctaedro obtenido de manera geométrica. (a) Cubo átomos de Au, (b) Cubo con átomos marcados para truncar la estructura, y (c) Vista del cuboctaedro de Au en la dirección [001].	71
Figura 4.1. Geometrías optimizadas para el (a) , (b) , (c) , (d) y (e) obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Au están representados por esferas de color amarillo.	78
Figura 4.2. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de . (Aquí representa el número de átomos en el cúmulo).	87
Figura 4.3. Variación de las funciones de Fukui promedio obtenidas a partir del Método del Gradiente Generalizado (GGA) con el tamaño del cúmulo.	89
Figura 4.4. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica de . En la gráfica se reflejan los valores de energía de cada orbital así como la representación gráfica de las funciones correspondientes a cada uno de estos orbitales.	89
Figura 4.5. Geometrías optimizadas para el (a) , (b) , (c) , (d) y (e) obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Pd están representados por esferas de color verde azul.	93
Figura 4.6. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de . (Aquí representa el número de átomos en el cúmulo).	95
Figura 4.7. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica del . En la figura se reflejan además, los valores de energía de cada orbital.	95
Figura 4.8. Geometrías optimizadas para el (a) , (b) , (c) , (d) y (e) obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Pt están representados por esferas de color azul.	96
Figura 4.9. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de . (Aquí representa el número de átomos en el cúmulo).	101
Figura 4.10. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica del . En la gráfica se reflejan los valores de energía de cada orbital así como la representación gráfica de las funciones correspondientes a cada uno de estos orbitales.	102

Figura 4.11. Estructuras de mínima energía para los cúmulos bimetalicos de Au-Pt de 55 átomos estudiados en el presente trabajo. (a) núcleo-coraza, (b) núcleo-coraza, (c) aleación y, (d) aleación	103
Figura 4.12. Dependencia de la energía de amarre promedio y de la energía de coherencia con el tipo de estructura. Los símbolos nc en las dos primeras estructuras y a en las dos últimas, indican que estas estructuras son de tipo núcleo-coraza y aleación, respectivamente. En esta gráfica se muestran los valores absolutos para cada cantidad.	106
Figura 4.13. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO entre el orbital ocupado más alto y el orbital desocupado más bajo con el tipo de estructura.	107
Figura 4.14. Isosuperficies HOMO y LUMO para las estructuras de tipo núcleo-coraza (a) y (b) . La primera estructura fue la de mayor estabilidad energética y la segunda, la más estable químicamente. También en la tabla se muestran los valores correspondientes a las energías e los orbitales HOMO y LUMO.	108
Figura 4.15. Estructuras de mínima energía para las configuraciones de tipo núcleo-coraza y aleaciones estudiadas en esta sección. (a) núcleo-coraza, (b) , (c) aleación y (d) aleación. Cada estructura tiene un total de 55 átomos.	109
Figura 4.16. Dependencia de las energías de amarre promedio y de coherencia con el tipo de estructura para las aleaciones bimetalicas de Au-Pd estudiadas en el presente trabajo. En la figura se muestran los valores absolutos para ambas cantidades.	110
Figura 4.17. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura para los cúmulos bimetalicos investigados en el presente trabajo.	111
Figura 4.18. Orbitales HOMO-LUMO y sus correspondientes energías para las estructuras bimetalicas de Au- Pd con mayor estabilidad (a) energética y (b) química.	112
Figura 4.19. Configuraciones de mínima energía para las aleaciones bimetalicas de tipo núcleo-coraza y aleaciones de Pd-Pt, estudiadas en este trabajo. (a) núcleo-coraza, (b) núcleo-coraza, (c) aleación y (d) aleación. Las esferas de color azul representan a los átomos de platino y las de color verde a los átomos de paladio.....	113
Figura 4.20. Dependencia de la energía de amarre promedio y de la energía de coherencia con el tipo de estructura para las aleaciones bimetalicas de Pd-Pt de 55 átomos estudiadas en el trabajo. Los símbolos nc y a se refieren al tipo de estructura, núcleo-coraza o aleación, respectivamente.	115

Figura 4.21. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura. Estructuras bimetálicas de tipo núcleo coraza y aleación. Los símbolos nc y a se refieren al tipo de estructura, ya sea núcleo-coraza o aleación, respectivamente.	116
Figura 4.22. Isosuperficies HOMO_LUMO para las estructuras de Pd-Pt con mayor estabilidad termodinámica estudiadas en este trabajo. (a) y (b) , ambas de tipo aleación.	117
Figura 4.23. Dependencia entre la brecha de energía HOMO-LUMO y el tipo de configuración para las estructuras con mayor actividad catalítica investigadas en este trabajo.	118
Figura 4.24. Dependencia de la energía de amarre por átomo con el tipo de configuración para las estructuras con mayor estabilidad energética estudiadas en este trabajo.	119
Figura 4.25. Isosuperficies HOMO-LUMO para las estructuras óptimas con mayor actividad catalítica estudiadas en este trabajo.	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Nombres de las estructuras calculadas en nuestro trabajo. De arriba hacia abajo aparecen: estructuras monometálicas, estructuras de tipo núcleo-coraza y estructuras de aleaciones bimetalicas, respectivamente. ...	76
Tabla 4.1. Energías de enlace por átomo , brechas de energía - [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Au. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica .	85
Tabla 4.2. Funciones de Fukui promedio para el obtenidas usando el Método del Gradiente Generalizado (GGA).	87
Tabla 4.3. Energías de enlace por átomo , brechas de energía - [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Pd. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica .	91
Tabla 4.4. Energías de amarre por átomo , brechas de energía - [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Pt. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica .	98
Tabla 4.5. Energías de amarre, de coherencia y brecha de energía HOMO-LUMO para las estructuras de Au-Pt de tipo núcleo-coraza y aleaciones bimetalicas de 55 átomos consideradas en este trabajo. Cada estructura fue calculada considerando una geometría cuboctaédrica.	104
Tabla 4.6. Energías de amarre, de coherencia y brechas de energía HOMO-LUMO para las estructuras de Au-Pd de tipo núcleo-coraza y aleaciones bimetalicas de 55 átomos consideradas en este trabajo. Cada estructura fue calculada considerando una geometría cuboctaédrica.	109
Tabla 4.7. Energías de amarre, de coherencia y brechas de energía para las aleaciones bimetalicas de Pd-Pt de tipo núcleo-coraza y aleaciones estudiadas en el presente trabajo. Los cálculos se realizaron considerando una geometría cuboctaédrica para cada estructura para tener un mejor criterio de comparación.	113

RESUMEN

Los cúmulos atómicos y moleculares han sido de gran interés en los últimos años por sus múltiples aplicaciones en catálisis, medicina, biología y nanoelectrónica ya que constituyen un nuevo tipo de materiales cuyas propiedades físicas y químicas son distintas a las de las moléculas y materiales en forma de bulto. En este trabajo se llevaron a cabo estudios teóricos, mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), de la estabilidad termodinámica y reactividad química de cúmulos atómicos monometálicos y bimetalicos de oro, paladio y platino. Se generó un total de 27 estructuras con un arreglo cuboctaédrico y sobre esta base se llevó a cabo la optimización de las geometrías y también se calcularon la energía de amarre por átomo, la energía de coherencia y la brecha de energía HOMO-LUMO para la predicción de las propiedades termodinámicas y químicas de cada estructura. Los tamaños de cumulo que se consideraron fueron 13, 19, 38, 55 y 116 átomos, respectivamente. De las 27 configuraciones, 15 fueron monometálicas (5 estructuras para cada elemento) mientras que el resto, eran combinaciones binarias de estos elementos (aleaciones y de tipo núcleo-coraza); para estas últimas, cada estructura tuvo un total de 55 átomos. Los cálculos teóricos se realizaron utilizando la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) así como el funcional de Perdew and Wang (PW91) ya que conllevan a resultados que se ajustan bastante bien a los valores experimentales reportados en la literatura.

Los resultados obtenidos mostraron que de todas las estructuras monometálicas estudiadas, la configuración más estable desde el punto de vista termodinámico fue el Au_{13} por ser la que tuvo el menor valor de la energía de amarre por átomo (-5.3355 eV). Además, la estructura con mayor estabilidad química fue el Au_{13} con un valor de 0.006966 eV, mientras que la estructura con mayor actividad catalítica resultó ser el Au_{13} con un valor para esta cantidad de 0.006966 eV. Por otro lado, para el caso de las configuraciones bimetalicas, la estructura con mayor estabilidad termodinámica fue el Pt_{13} de tipo núcleo-coraza con valores para la energía de coherencia y de amarre por átomo de -8.769144 eV y -4.321453 eV, respectivamente. Este resultado manifiesta que cuando se comparan mezclas de estos dos elementos la configuración binaria de tipo núcleo-coraza, que tiene al platino en la superficie, es

la más estable de todas las estructuras. Desde el punto de vista de la reactividad química, la estructura de tipo aleación fue la más reactiva químicamente por ser la que tuvo el valor más pequeño en la brecha de energía HOMO-LUMO con un valor de 0.0234 eV. De este modo, las estructuras bimetalicas de tipo aleación resultaron ser más reactivas que las de tipo núcleo-coraza. En general, de todas las estructuras estudiadas, el es la estructura más activa catalíticamente por ser la que tiene el valor más bajo en la brecha de energía HOMO-LUMO. La estructura más estable desde el punto de vista termodinámico, tomando como indicador a la energía de enlace por átomo, fue con un valor de -5.33 eV para esta cantidad. De igual modo, de todas las configuraciones con 55 átomos, el fue la estructura con mayor estabilidad relativa por tener el valor más pequeño en la energía de amarre promedio (5.0057 eV). Estos resultados demuestran una vez más que el platino monometálico es el candidato por excelencia en investigaciones que involucran aplicaciones catalíticas.

ABSTRACT

Atomic and molecular clusters have been of great interest in recent years because of its many applications in catalysis, medicine, biology and nanoelectronics since they are a new type of materials whose physical and chemical properties are different from those of molecules and materials in bulk form. In this work, theoretical studies were performed using the Density Functional Theory (DFT) in order to study the thermodynamic stability and chemical reactivity of monometallic and bimetallic gold, palladium and platinum atomic clusters. A total of 27 structures were generated with a cuboctahedral arrangement and on this basis the geometry optimization was carried out. Moreover, the binding energy per atom, the cohesive energy and energy gap HOMO-LUMO for the prediction of thermodynamic and chemical properties of each structure were calculated in this work. Cluster sizes considered on this work were 13, 19, 38, 55 and 116 atoms respectively. Theoretical calculations were carried out by the use of the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Perdew and Wang functional (PW91) because they lead to results that fit fairly well to the experimental values reported in the literature.

The results showed that of all the monometallic structures studied, the most stable from a thermodynamic point of view was the setting Au_{13} by having the lowest value of binding energy per atom (-5.3355 eV). Moreover, the structure with greater chemical stability was Au_{13} with a value for $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ while the structure with higher catalytic activity was Au_{13} with a value for this amount of 0.006966 eV. On the other hand, in the case of the bimetallic configurations, the higher thermodynamic stability structure was $\text{Au}_{13}\text{Pt}_1$ core-shell type, with values for the coherence and binding energy per atom energies of -4.321453 and -8.769144 eV to eV, respectively. These results show that when mixtures of these two items are compared, the bit pattern of core-shell type having platinum on the surface is the most stable of all structures. From the point of view of chemical reactivity, structure $\text{Au}_{13}\text{Pt}_1$ alloy type was the most chemically reactive for being the one that had the smallest value in the energy gap HOMO-LUMO with a value of 0.0234 eV. Thus, the bimetallic alloy structures proved to be more reactive than those of the core-shell type. In general, all the studied structures, $\text{Au}_{13}\text{Pt}_1$ is

the catalytically active structure to be the one with the lowest value in the energy gap HOMO-LUMO. The most stable structure from the thermodynamic point of view, taking as an indicator to the binding energy per atom, was [redacted] with a value of -5.33 eV for this quantity. Likewise, from all configurations with 55 atoms, the [redacted] was the structure with greater relative stability by having the smallest value in the binding energy per atom (5.0057 eV). These results further demonstrate that the monometallic platinum is the best candidate in research involving catalytic applications.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los cúmulos atómicos y moleculares han sido la atención de numerosos estudios debido a sus aplicaciones en catálisis, medicina y nanoelectrónica ^{(1), (2), (3), (4)}. Estos constituyen un nuevo tipo de materiales cuyas propiedades físicas y químicas son distintas a las de las moléculas individuales o materiales en forma de bulto. La evolución dependiente del tamaño de las estructuras geométricas y electrónicas de los cúmulos ^{(5), (6)} es también una de las razones por el enorme interés en estas nanoestructuras.

El estudio de celdas de combustible, aptas para almacenar hidrógeno ⁽⁷⁾, ha tenido un interés creciente en los últimos años debido a su buena proyección como fuente de energía limpia. Se ha reportado que los catalizadores que se basan en metales de transición como el Au, Pt y Pd así como en una mezcla de estos elementos han manifestado actividades catalíticas elevadas. Si las nanopartículas son aisladas electrónicamente de algún sustrato, sus propiedades electrónicas y reactividades se verán afectadas por su tamaño, por la composición y distribución de los elementos.

Los métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ⁽⁸⁾ se basan en la premisa de que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda, lo cual computacionalmente es mucho más eficiente. La aplicación de la química teórica como una herramienta analítica para el estudio de materiales moleculares, ha ayudado a entender mejor el funcionamiento de estos, generando nuevos conocimientos a nivel molecular del desempeño de los mismos. El objetivo de las predicciones teóricas en conjunto con los diferentes campos de la ciencia experimental, es contribuir a reducir el empirismo y motivar el esfuerzo en el diseño racional para preparar o sintetizar estructuras con propiedades específicas, contribuyendo así al diseño científico de catalizadores para una o diversas reacciones y para un proceso específico, o bien para ambos propósitos.

El interés que se tiene en el estudio de partículas de tamaño nanométrico se debe a que estas presentan características físicas y químicas únicas, en comparación con las que presentan los materiales a escala macroscópica. Estas nuevas características surgen como resultado de la

gran cantidad de átomos que aparecen en la superficie debido a la reducción del tamaño, la forma y composición. Las características estructurales, electrónicas y químicas que presentan las nanopartículas han sido estudiadas durante más de 30 años haciendo uso de métodos teóricos y experimentales.

En la actualidad las nanopartículas de metales puros y aleaciones han despertado gran interés en un amplio rango de aplicaciones y usos tales como nanolitografía, miniaturización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, dispositivos de almacenaje magnético de alta densidad ^{(9), (10)}, aplicaciones biomédicas ⁽¹¹⁾, catálisis ^{(12), (13)}, entre otras. Por estas razones, una gran cantidad de investigadores se han dedicado a estudiar las características y propiedades de las nanopartículas haciendo uso de simulaciones computacionales dentro del campo teórico y desde el punto de vista experimental, por medio de la difracción de rayos X y la microscopía electrónica. Las simulaciones computacionales ofrecen una herramienta eficaz para estudiar características y proporcionar detalles de las nanopartículas que son difíciles de obtener en experimentos a escala de laboratorio.

Las investigaciones teóricas son de gran importancia en la nanotecnología ya que los métodos experimentales existentes para la determinación estructural rara vez permiten obtener de manera directa la estructura de los cúmulos y el entendimiento de los resultados espectroscópicos y espectrométricos requieren con frecuencia de modelos teóricos apropiados ^{(14), (15)}.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo es explorar ciertas configuraciones de nanopartículas monometálicas de Au, Pt y Pd y bimetálicas de AuPt, AuPd y PdPt sobre la base de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT) con el fin de encontrar las estructuras más estables desde el punto de vista energético así como las de mayor actividad catalítica.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar cálculos teóricos con el fin de estudiar la estabilidad termodinámica así como las características estructurales de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Au, Pd y Pt.
2. Investigar las propiedades electrónicas de estas nanopartículas a partir del cálculo de la energía de los orbitales HOMO y LUMO, de la brecha de energía HOMO-LUMO y de la energía electrónica de las mismas.
3. Estudio teórico de la reactividad química de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Au, Pd y Pt a partir del cálculo de las funciones de Fukui para los campos electrofílicos y nucleofílicos de dichas estructuras.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Breve Historia de las Nanopartículas

El oro entró en el mundo de los humanos desde la antigüedad debido a su belleza. Además, las nanopartículas de oro aparecieron en la época romana como un material de decoración elaborada. La hermosa “Copa de Licurgo” (actualmente propiedad del Museo Británico), la cual es roja en la transmisión y verde en la reflexión, contiene nanopartículas bimetálicas de plata-oro de alrededor de 50-100 nm de diámetro ⁽¹⁶⁾.

Hasta el siglo XVII, fue descrita la síntesis de coloides de oro del vidrio de color por algunos fabricantes de vidrio italiano. Dos siglos más tarde, en 1857, Michael Faraday llevó a cabo sus primeros notables experimentos sobre coloides metálicos describiendo varios colores de partículas de oro usando diferentes preparaciones ^(17 pág. 145). En este reporte Faraday escribió: “el oro se reduce a partículas muy finas que se convierten en difusas, producen un líquido precioso...las diversas preparaciones de oro bien rubí, verde, violeta, o azul”. Fue esta la primera vez en que habían sido observadas y descritas científicamente las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro a partir de diferentes preparaciones.

Hoy en día es bien conocido que los diversos colores de las nanopartículas de oro de diferente tamaño que están dispersas en líquidos representan el así llamado *efecto del tamaño*, el cual no es más que un efecto que concierne a objetos de escala nanométrica; es decir, las propiedades de las nanopartículas pueden cambiar cuando cambia su tamaño. Durante más de medio siglo después del experimento de Faraday, solo existían unos pocos trabajos dispersos correspondientes a las nanopartículas. Albert Einstein, en su estudio sobre el movimiento Browniano para nanopartículas, describió sus coeficientes de difusión ^(18 pág. 549). Entre los más importantes de estos estudios tempranos, la teoría de Gustav Mie acerca de las propiedades ópticas de partículas esféricas de dimensiones nanométricas, es aun ampliamente utilizada en nuestros días.

Un logro importante en este período lo fue el trabajo de Richard Zsigmondy quien descubrió el método de siembra que le permitió preparar nanopartículas de oro dispersas en solu-

ciones diluidas ^(19 pág. 65). También desarrolló el "ultra-microscopio", un aparato que utiliza la dispersión de la luz para visualizar nanopartículas las cuales tienen típicamente diámetros por debajo o cercanos a la longitud de onda de la luz visible. Estas partículas tenían un diámetro de alrededor de unos pocos cientos de nanómetros ⁽²⁰⁾, se les conoce usualmente como coloides y son muy grandes en comparación con las típicas nanopartículas de nuestros días.

Zsigmondy recibió en 1925 el Premio Nobel de Química por sus trabajos. Algunos científicos consideraron que el interés de estos pequeños objetos podría no ser sólo por sus hermosos colores (por ejemplo, del oro coloidal) sino también por otras propiedades novedosas. En 1914, Wolfgang Ostwald publicó un libro titulado: "El Mundo de las Dimensiones Olvidadas" ⁽²¹⁾ -un resumen de muchas lecturas con las cuales este químico alemán había dado a llamar la atención de la comunidad científica hacia la química coloidal. Frölich y Kubo predijeron que las propiedades electrónicas de los metales coloidales podrían ser diferentes de la de los metales en forma de bulto ⁽²²⁾.

Un gran aumento en el interés por las nanopartículas comenzó hace sólo unas pocas décadas, conjuntamente con el desarrollo de los instrumentos modernos y el incremento en la potencia de las computadoras. Con la construcción del primer microscopio electrónico de transmisión (TEM) por Max Knoll y Ernst Ruska en 1931 se han podido observar partículas de dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz visible. El continuo desarrollo durante casi un siglo ha incrementado la capacidad de este instrumento, convirtiéndolo en una de las técnicas más potentes y confiables para el estudio de nanopartículas, aproximándose cada vez más a la escala atómica para estos materiales diminutos. Además de los microscopios electrónicos, la invención del microscopio de efecto túnel en modo de barrido (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM) en la década de los 80, además de los avances en la microelectrónica, nos ha dado la capacidad de manipular, explorar y estudiar las características físicas de las estructuras de escala nanométrica, las cuales incluyen a las nanopartículas. En lo que a la teoría se refiere, mientras los problemas de la mecánica cuántica de un sistema formado por muchos átomos interactuantes eran muy pesados en la primera mitad del siglo 20, cúmulos de unas pocas decenas de átomos, en las últimas décadas, ya podían ser modelados y calculados usando supercomputadoras con códigos basados en metodologías modernas tales

como la Dinámica Molecular (MD), Monte-Carlo (MC), Algoritmos Genéticos (GA), y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ⁽¹⁰⁾.

Del mismo modo que las técnicas de caracterización, los métodos de preparación de nanopartículas han sido desarrollados también de manera continua por más de medio siglo. En las últimas décadas, han surgido diversos enfoques para la fabricación de nanopartículas; entre estos se encuentran los métodos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos. Los métodos químicos son los que tienen la historia más larga y aun se encuentran entre los más comunes. En la etapa temprana de la tecnología de las nanopartículas, uno de los primeros logros más notables fue acreditado a Turkevich (1951) y Frens (1973) quienes establecieron un método simple y efectivo para la síntesis de nanopartículas de oro dispersas en agua con dimensiones de 10-20 nm. Estas partículas son estabilizadas ya que poseen unidos a sus superficies iones citrato cargados negativamente, los cuales son los responsables de las repulsiones coulombianas entre las partículas, evitando así su agregación. Después de Turkevich y Frens, las nanopartículas estabilizadas han sido objeto de gran interés. Se han realizado varios intentos, utilizando superficies iónicas o moléculas tensoactivas para prevenir la agregación de las partículas. Por ejemplo, Brust y Schiffrin (1994) desarrollaron un método para preparar nanopartículas de oro usando como surfactante moléculas de tiol ⁽²³⁾.

Las nanopartículas estabilizadas químicamente han servido de base para la creación de nanopartículas bimetalicas. Por ejemplo, las nanopartículas de oro estabilizadas en citrato pueden ser recubiertas con platino o paladio para formar estructuras de tipo núcleo-coraza ⁽²⁴⁾. Las reacciones de intercambio galvánico pueden ser usadas para fabricar nanopartículas bimetalicas de Au-Ag, Au-Pd y Au-Cu a partir de partículas monometalicas estabilizadas en alcanotiol ⁽²⁵⁾.

La metalurgia moderna, en la era de la nanotecnología, no es solo “aleaciones en forma de bulto colocadas en hornos” sino, son además sistemas heterogéneos de materiales de escala nanométrica que incluyen a las nanopartículas bimetalicas sintetizadas en frascos químicos. En la etapa actual de la nanotecnología, existe un gran interés en las nanopartículas bimetalicas,

con importantes desarrollos en tres áreas principales: modelado, síntesis y caracterización ⁽²²⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽²⁶⁾.

2.1.1. Características Básicas de las Nanopartículas

2.1.1.1. Definición de Nanopartícula y Efectos de Superficie

La manera de definir a las nanopartículas depende del contexto; es decir, la definición puede ser ligeramente diferente dependiendo del campo, para diferentes materiales o aplicaciones. Desde un punto de vista teórico, las nanopartículas son conocidas frecuentemente como *nanocúmulos* o simplemente *cúmulos* los cuales pueden ser definidos como agregados que van desde unos pocos hasta millones de átomos y moléculas ⁽¹⁰⁾, ⁽²⁷⁾, ⁽³⁾. Estos átomos o moléculas pueden ser del mismo tipo o diferentes entre sí ⁽²⁰⁾, ⁽²¹⁾. Por ejemplo, un agregado será llamado nanocúmulo de un metal puro si se construye a partir de un solo tipo de átomo metálico, o nanocúmulo de una aleación metálica si este consta de más de un tipo de átomo metálico. Los *nanocúmulos bimetálicos* constan de dos tipos diferentes de metales.

Cuando las dimensiones de una partícula disminuyen, su razón área de superficie/volumen aumenta drásticamente. Cuando esta razón es grande, los átomos de baja coordinación sobre la superficie de la partícula son predominantes, y principalmente gobiernan las propiedades de la partícula. Esto puede conducir a lo que se le conoce con el nombre de *efectos de superficie* si el tamaño de la partícula llega a ser suficientemente pequeño. Los efectos de superficie hacen que las propiedades de las nanopartículas sean diferentes de las correspondientes a los materiales a en forma de bulto. Un efecto superficial básico y simple es el dramático crecimiento en las razones de reacción química, debido al incremento del área de contacto. Para aplicaciones catalíticas, las cuales se basan simplemente en una gran área de contacto, las partículas con diámetros diferentes que van desde 100 nm hasta 1 μm se pueden denominar nanopartículas ⁽²⁸⁾ (a estas se les llama por tradición coloides cuando se encuentran suspendidas en un medio líquido). Las nanopartículas con diámetros de alrededor de una a varias decenas de nanómetros son las más comunes en las investigaciones actuales.

2.1.1.2. Efectos del Tamaño

Con frecuencia se ha observado que en el rango de tamaño nanométrico, algunas propiedades específicas, tales como el punto de fusión y la constante dieléctrica de las nanopartículas dependen de sus tamaños. Como se mencionó con anterioridad, a esto se le conoce como *efecto del tamaño*: por ejemplo, según Faraday, las partículas de oro de diferentes preparaciones tienen en general un tamaño distinto, de modo que presentan colores diversos. Esta variación en las propiedades ópticas de las nanopartículas se atribuye a la característica de las oscilaciones de la densidad electrónica colectiva conocida como *excitación de los plasmones*. Las nanopartículas que difieren en su tamaño poseen diferentes resonancias de los plasmones, dando como resultado diferentes espectros de absorción de energía. Por ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran los picos de absorción de la luz a longitudes de onda de 517, 521, 533, y 575 nm para nanopartículas de oro de tamaños 9, 22, 48 y 99 nm en agua, respectivamente.

Naturalmente relacionadas con las propiedades ópticas, las propiedades electromagnéticas de las nanopartículas también evidencian los efectos del tamaño. Se sabe que las constantes dieléctricas de las nanopartículas de Ag aumentan significativamente cuando sus tamaños están por debajo de los 20 nm, y las características de magnetización para las nanopartículas magnéticas pueden variar de manera significativa con su tamaño ⁽²⁸⁾. Un resultado importante acerca del cambio dependiente del tamaño en las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas es que el oro, un metal noble, es inerte en la forma de bulto, pero presenta un comportamiento catalítico novedoso como nanopartícula ⁽²⁹⁾. Un ejemplo del efecto del tamaño es el incremento de la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro con el aumento de sus dimensiones ⁽³⁰⁾.

Otro ejemplo del efecto del tamaño es el incremento de la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro con el aumento de sus tamaños. La Figura 2.2 muestra las temperaturas de fusión teórica y experimental de nanopartículas de oro en función de sus tamaños ⁽³⁰⁾, donde se puede observar que las temperaturas de fusión del oro se aproximan al punto de fusión volumétrico cuando su tamaño se incrementa hasta unos pocos cientos de nanómetros.

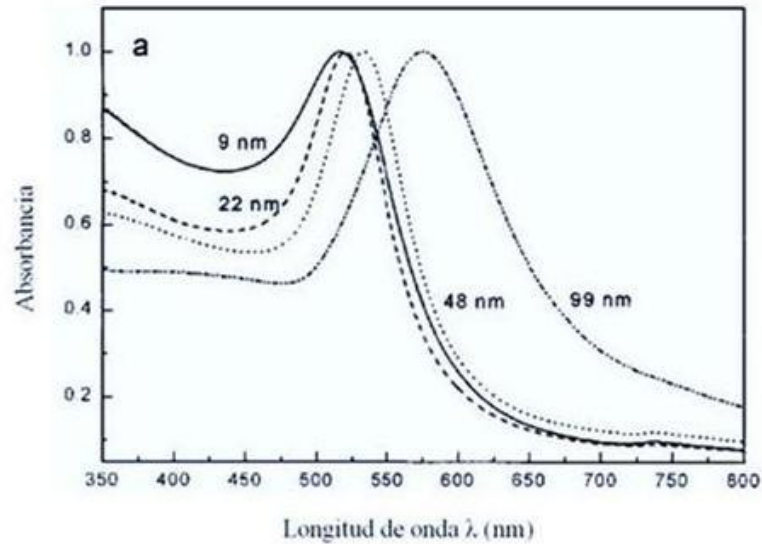


Figura 2.1. Espectros de absorción óptica (en los rangos ultravioleta y visible) para nanopartículas de oro de 9, 22, 48, y 99 nm de tamaño.

Mientras el oro en forma de bulto posee una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), las nanopartículas de oro pueden ser amorfas para ciertos tamaños, o pueden tener diversas morfologías, dentro de las cuales se encuentran la decahédrica, octaédrica truncada, o icosaédrica para diferentes tamaños ⁽³¹⁾. Además, se cree que algunas propiedades cristalográficas, tales como el parámetro de red, son dependientes del tamaño y la forma ⁽³²⁾. Como resultado de los cambios en la estructura, también se reportan los cambios dependientes del tamaño en las propiedades mecánicas de las nanopartículas ⁽³³⁾. Cuando el tamaño de la partícula es menor que el recorrido libre medio del electrón, la dispersión de este último en la superficie de la partícula se vuelve considerable. Este tipo de dispersión hace una contribución significativa que modifica la estructura electrónica de las partículas. En otras palabras, existe un confinamiento de los electrones en las partículas, que induce efectos de dimensiones cuánticas.

Estos efectos en las nanopartículas metálicas han sido estudiados durante varias décadas ⁽³⁴⁾. Por ejemplo, en un estudio experimental de nanopartículas monometálicas de Pd del orden de 15 nm de tamaño, se observó con claridad un comportamiento de dimensiones cuánticas en el calor específico ⁽³⁵⁾. A escala nanométrica, debido a que la simetría traslacional no se impone, la estructura de las nanopartículas podría diferir de la estructura de bulto para el

mismo material. Esto da como resultado una competencia complicada en la estabilidad energética para diversos motivos estructurales. Además, puesto que la estructura electrónica depende de la disposición local de los átomos, algunas propiedades físico-químicas de las nanopartículas puede variar al cambiar sus tamaños y composición química. De este modo, resulta importante poder caracterizar la estructura de las nanopartículas tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

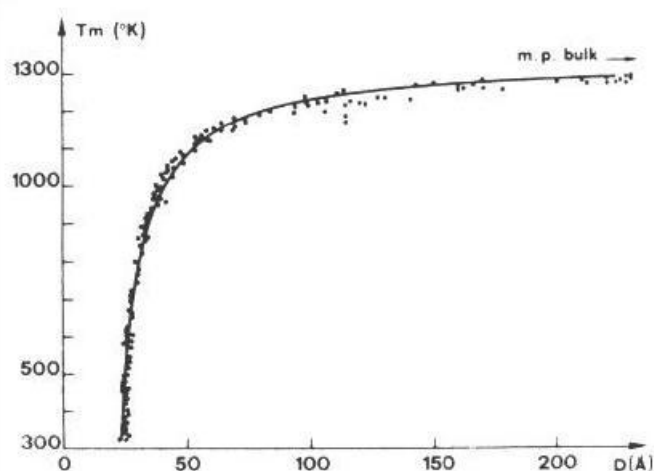


Figura 2.2. Valores teóricos y experimentales para el punto de fusión de nanopartículas de oro; la línea sólida representa la curva del ajuste de los datos experimentales obtenido mediante el método de los mínimos cuadrados.

2.1.1.3. Números Geométricos Mágicos y de los Electrones

2.1.1.3.1. Números Geométricos Mágicos

La tendencia a minimizar la relación superficie/volumen es una de las razones que hacen que los átomos en los cúmulos metálicos sean empaquetados; por lo general se generan estructuras de cúmulo de alta simetría. Existen muchas clases de estructuras de alta simetría. Cada clase de simetría se construye a partir de capas específicas de átomos a las cuales se les conoce como *capas geométricas*. Cuando un cierto número de átomos puede ser empaquetado hasta completar las capas geométricas de una estructura de alta simetría, se dice que este es un *número geométrico mágico* ⁽³⁶⁾. Por ejemplo, las estructuras icosaédricas (simetría I_h) se construyen a partir de un átomo central rodeado por capas geométricas que constan de 12, 42, 92,

162, ..., átomos. Así, los respectivos números mágicos son $1 + 12 = 13$, $13 + 42 = 55$, $55 + 92 = 147$, $147 + 162 = 309$, y así sucesivamente.

Como segundo ejemplo, para las estructuras con simetría octaédrica, las cuales poseen un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc), existen dos maneras de completar las capas geométricas. La primera vía es la formación de una geometría cubooctaédrica que tenga el mismo número de átomos mágicos del icosaedro: 13, 55, 147, 309, etc. Por otro lado, un octaedro básico se puede construir a partir de 6 átomos, y los cúmulos más grandes son construidos envolviendo dicho octaedro central con capas subsecuentes de 38, 102, 198, etc., átomos, dando como resultado cúmulos octaédricos cuyos respectivos números de átomos mágicos son 6, 44, 146, 344, etc. Si se eliminan los átomos de las esquinas del octaedro, se pueden así obtener especies octaédricas truncadas. Estas especies pueden tener una geometría cubooctaédrica la cual posee facetas triangulares (111) o una planicie conocida como geometría octaédrica truncada con facetas hexagonales (111). Los números de átomos mágicos para la geometría octaédrica truncada son: 38, 116, 260, etc.

La Figura 2.3 muestra imágenes de algunos cúmulos de alta simetría que tienen capas geométricas completas con los números mágicos: icosaedro de 147 átomos, cubo octaedro de 147 átomos, octaedro truncado de 116 átomos, octaedro de 146 átomos, empaquetamiento compacto hexagonal de 153 átomos, decaedro de 105 átomos, decaedro truncado de 147 átomos y decaedro truncado de Marks de 146 átomos.

2.1.1.3.2. Números Mágicos de los Electrones

De acuerdo con la mecánica cuántica, los electrones dentro de los cúmulos ocupan diferentes niveles de energía los cuales forman las *capas electrónicas* en los cúmulos. La distribución electrónica de un cúmulo se puede describir de manera aproximada mediante el modelo de Jellium⁽³⁷⁾, en el cual se supone una distribución esférica de carga donde se consideran a las cargas positivas de los núcleos como un fondo uniforme cargado positivamente. En el modelo de Jellium, cada electrón se encuentra en un campo de potencial que se asemeja al de un oscilador armónico isotrópico, permitiendo así la solución analítica de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón. Las capas electrónicas se pueden determinar como una se-

cuencia energética de funciones propias (soluciones de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón): (1s), (1p), (1d, 2s), (1f, 2p), (1g, 2d, 3s), etc. El principio de exclusión de Pauli gobierna las ocupaciones de los electrones en los orbitales, dando como resultado los *números de electrones mágicos*⁽³⁶⁾: 2, 8, 20, 40, 70, etc., para la terminación de las capas respectivas que se generan a partir de dicho modelo.

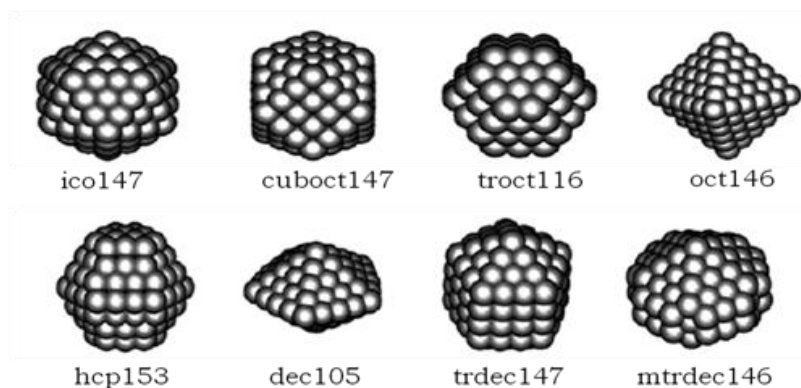


Figura 2.3. Cúmulos de alta simetría que tienen capas geométricas completas con los números mágicos⁽³⁶⁾.

2.1.1.4. Nanopartículas Bimetálicas

De las nanopartículas monometálicas a las bimetálicas, se introduce a la composición como un grado de libertad adicional. De una manera análoga a la metalurgia de bulto tradicional, algunas propiedades de las nanopartículas bimetálicas pueden ser modificadas si se cambian sus composiciones. Sin embargo, los fenómenos que uno espera aquí no se relacionan simplemente con lo que sucede cuando dos elementos metálicos correspondientes se mezclan para formar una aleación de bulto; es decir, la metalurgia para un cierto sistema bimetálico en la escala de volumen y a escala nanométrica pueden diferir una de la otra. En el bulto, el Au puede ser mezclado con el Pt para dar lugar a una solución sólida continua a una alta temperatura (aunque estas dos especies son inmiscibles a bajas temperaturas)⁽³⁸⁾, mientras que las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt con un tamaño de alrededor de 20 nm presentan una capa de segregación entre el Au y el Pt cuando son recocidas a⁽³⁹⁾.

La interacción entre los dos metales juega un papel importante en las propiedades de las nanopartículas bimetálicas. Estas características son muy sensibles al medio en el cual se

estudian estas partículas. Esto se debe a que los arreglos elementales de las nanopartículas bimetálicas dependen fuertemente del método utilizado para producirlas ⁽¹⁰⁾, y por lo general, el sistema de los dos metales no se encuentra en equilibrio termodinámico.

Por otra parte, los ligandos de pasivación de la superficie, que normalmente son empleados para evitar la agregación de las partículas, pueden afectar también la relación entre los componentes metálicos ⁽¹⁰⁾. Estas circunstancias hacen que las tendencias de segregación y mezclado, así como los arreglos elementales de las nanopartículas bimetálicas sean más diversas y complicadas que en el caso de las aleaciones en forma de bulto (Ver algunos patrones posibles en la Figura 2.3). Lejos de las mezclas aleatorias y las separaciones de una sola fase que son características de las aleaciones de bulto, uno de los tipos más interesantes de arreglos de elementos para las nanopartículas bimetálicas es la estructura de tipo *núcleo-coraza*, en la cual las dos fases metálicas se separan una de la otra, una de las dos ocupa principalmente la parte interior, mientras que la otra cubre toda la parte externa de la partícula. Las nanopartículas de tipo núcleo-coraza revisten mucho interés debido a su enorme potencial para aplicaciones catalíticas.

2.2. Cúmulos y Nanoaleaciones

2.2.1. Aspectos Generales

2.2.1.1. Cúmulos

En general, los cúmulos o nanopartículas ⁽⁴⁰⁾ se pueden definir como agregados de átomos que son muy grandes en comparación con las dimensiones de los átomos y las moléculas, pero muy pequeños cuando se comparan con pequeñas piezas de cristales (materiales en forma de bulto). Estos agregados pueden contener entre unos pocos a varios millones de átomos y moléculas, pueden contener átomos o moléculas idénticas, o dos o más especies distintas en su constitución y pueden ser estudiados en diversos medios tales como en haces moleculares, fase de vapor, suspensiones coloidales así como medios aislados en matrices inertes o sobre superficies ⁽¹⁰⁾.

Los átomos y moléculas así como los materiales en forma de bulto han sido estudiados desde hace muchos años por los químicos y físicos, y hoy día sus propiedades se com-

prenden bastante bien. Sin embargo, los cúmulos que se encuentran en un dominio entre estos dos extremos, presentan propiedades extraordinariamente diferentes. Por lo general, los cúmulos no poseen la misma estructura o arreglos atómicos que los sólidos en forma de bulto y pueden cambiar su estructura con la agregación de tan sólo unos pocos átomos. A medida que el número de átomos se incrementa en un cúmulo, la estructura del bulto se estabiliza y la adición de más átomos no causa efecto adicional sobre dicha estructura. Ciertamente, van a existir algunos arreglos de átomos sobre la superficie de esta estructura en forma de bulto, pero debido a que la relación superficie/volumen es muy pequeña en el material en forma de bulto, esta se puede despreciar con buena aproximación.

Sin embargo, en el caso de los cúmulos, la mayor parte de los átomos se encuentran sobre la superficie (la relación superficie/volumen es extremadamente alta) y tales tipos de arreglos producen efectos drásticos. Debido a esta elevada relación, la ciencia de superficies se ha vuelto crucial tanto desde el punto de vista físico como químico para la recolección de datos e información adicional sobre estos sistemas. Las vías para estudiar tales cúmulos pequeños es casi la misma que la forma mediante la cual ellos han sido fabricados. Con un enfoque ascendente (punto de vista químico) estos cúmulos se forman a partir de átomos y/o moléculas al ser ensamblados, y existen muchos cálculos que se basan en este punto de vista. Los cúmulos también se pueden fabricar a partir del material en forma de bulto mediante la reducción de su dimensión en alguna manera, hecho que representa la aproximación de arriba hacia abajo.

El interés en los cúmulos surge, en parte, debido a que ellos constituyen un nuevo tipo de material que puede tener propiedades distintas a las de los átomos y moléculas individuales o especies de bulto. Una razón importante del interés en los cúmulos es la dependencia de la evolución de sus propiedades con el cambio de su tamaño, tales como su estructura. De hecho, tanto la forma geométrica como la estabilidad energética de los cúmulos pueden cambiar drásticamente con su tamaño. Por ejemplo, es bien conocido que los cúmulos de metales alcalinos, con tamaños de hasta miles de átomos (y también cúmulos más pequeños de Cu y Ag), se ajustan al modelo de Jellium en que ciertas nuclearidades son relativamente estables (las llamadas *dimensiones mágicas*) debido a que tienen llenas sus capas electrónicas.

En contraste, los cúmulos de metales de transición y algunos metales del grupo principal (por ejemplo, Al, Ca, y Sr) en general presentan tamaños mágicos que corresponden a cúmulos que constan de capas poliédricas concéntricas (*capas geométricas*) de átomos, donde la estabilidad relativa de un cúmulo dado está determinada por la competencia entre los efectos de la energía superficial y de empaquetamiento. Desde el punto de vista de las aplicaciones, existe un creciente interés en los cúmulos metálicos debido a su potencial de aplicaciones en campos tales como la catálisis y la nano-electrónica.

2.2.1.1.1. Clasificación de los Cúmulos

Los cúmulos pueden ser clasificados en metálicos o no metálicos tomando en consideración el tipo de átomos con que fueron fabricados y por lo general, el carácter metálico persiste desde los cúmulos pequeños hasta la materia en forma de bulto con idéntica composición sin observarse algún tipo de transición metal-aislante. Diferentes datos experimentales sobre una amplia variedad de cúmulos (espectros de abundancia de masa, mediciones de ionización, espectroscopía de fotoelectrones, polarizabilidad eléctrica estática, frecuencia de resonancia de plasma y experimentos de fragmentación y reactividad química) sugieren la estabilidad de aquellos que poseen capas cerradas con cierto número de átomos y a los cuales se les conoce como “*números mágicos*” como ya se mencionó con anterioridad. Se ha descubierto que este efecto de capa tiene un origen electrónico (mediciones de ionización, espectroscopía de fotoelectrones). Los datos experimentales sugieren la no ocurrencia de la transición metal-aislante durante la reducción del número de átomos en los cúmulos (espectroscopía de fotoelectrones y medición de polarizabilidad eléctrica estática).

2.2.1.1.2. Nanoaleaciones

En la ciencia de los materiales, el rango de propiedades de los sistemas metálicos puede ser extendido tomando mezclas de elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. En muchos casos, hay un mejoramiento en propiedades específicas de la aleación debido a sus efectos sinérgicos y a la rica diversidad de composiciones, estructuras, y propiedades de las aleaciones metálicas, lo que ha conducido a aplicaciones generalizadas en la electrónica, ingeniería y catálisis. El deseo de fabricar materiales con estructuras y propiedades controlables bien definidas a escala nanométrica, conjuntamente con la flexibilidad que

ofrecen los materiales intermetálicos, ha generado interés en las nanopartículas bimetálicas y trimetálicas, las cuales son conocidas en diversas literaturas como *nanopartículas de aleaciones* o *nanoaleaciones* ⁽¹⁰⁾.

Cuando se consideran a las aleaciones de bulto, es posible tener un rango muy amplio de combinaciones y composiciones para las nanoaleaciones. Las nanoaleaciones bimetálicas pueden ser generadas con un tamaño y una composición más o menos controlada. Las estructuras de los cúmulos y el grado de segregación o mezclado A-B pueden depender del método y las condiciones de generación de los estos (tipo de fuente del cúmulo, temperatura, presión, etc.). Las nanoaleaciones pueden ser generadas en una variedad de medios tales como a través de haces, soluciones coloidales, por inmovilización sobre superficies o en el interior de poros.

Una de las razones principales de interés en las nanopartículas de aleaciones es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas se pueden mejorar cambiando la composición y el ordenamiento atómico así como el tamaño de los cúmulos. De hecho, las nanoaleaciones pueden presentar no solo tamaños mágicos sino también composiciones mágicas; es decir, composiciones para las cuales los nanocúmulos de aleaciones presentan una estabilidad especial. Las estructuras de la superficie, composiciones y las propiedades de segregación de las nanoaleaciones son de gran importancia en la determinación de la reactividad química y especialmente de su actividad catalítica ^{(41), (42)}.

Las nanoaleaciones son también de interés ya que pueden presentar estructuras y propiedades distintas a las de los cúmulos elementales puros: las estructuras de los cúmulos binarios pueden ser muy diferentes a las estructuras de los correspondientes cúmulos de elementos puros del mismo tamaño; en catálisis algunas veces se observa sinergismo para las nanoaleaciones bimetálicas. Estas también pueden presentar propiedades distintas a las de las aleaciones de bulto debido a los efectos de tamaño finito; existen ejemplos de pares de elementos (tales como el hierro y la plata) los cuales son inmiscibles en el bulto pero se mezclan fácilmente en cúmulos finitos ⁽⁴³⁾.

2.2.2. Tipos y Estructuras de las Nanoaleaciones

En general, las nanoaleaciones se pueden clasificar de acuerdo con su patrón de mezclado (también conocido como ordenamiento químico) y a su estructura geométrica.

2.2.2.1. Patrones de Mezclado

Cuatro tipos principales de patrones de mezcla pueden ser identificados para las nanoaleaciones (Ver Figura 2.4).

Las nanoaleaciones segregadas de tipo núcleo-coraza (Figura 2.4 a) constan de una capa de un tipo de átomo (B) rodeando a un núcleo de otro tipo (A), aunque podrían existir algunas mezclas entre las capas. Este patrón de mezcla es común para una amplia variedad de sistemas. Este tipo de cúmulo puede ser denotado como .

Las nanoaleaciones de sub-cúmulos segregados (Figura 2.4 b) constan de los sub-cúmulos A y B, los cuales pueden compartir una interface mixta (izquierda) o pueden tener solamente un número pequeño de enlaces A-B (derecha). Este patrón de mezcla es posible, en principio, pero no se conoce ningún ejemplo específico. Las nanoaleaciones mixtas A-B (Figura 2.4 c) pueden ser ordenadas (izquierda) o aleatorias (es decir, una solución sólida, a la derecha). Las nanoaleaciones mixtas aleatorias con frecuencia son conocidas en la literatura como nanopartículas “aleadas” pero también se conocen con otros términos tales como “mixtas” o “entremezcladas” y especifican si la mezcla es ordenada o aleatoria. El patrón de entremezclado es común a muchos sistemas. Las nanoaleaciones de multicapas (Figura 2.4 d) se pueden presentar en forma de capas alternas –A-B-A-tipo cebolla. Estructuras meta-estables de este tipo han sido observadas en simulaciones del crecimiento de cúmulos de Cu-Ag, Ni-Ag y Pd-Ag ⁽⁴⁴⁾. También existen evidencias de arreglos estables A-B-A y A-B-A-B para cúmulos de Co-Rh y Pd-Pt, respectivamente ^{(45), (46)}. Muy recientemente han sido fabricadas experimentalmente nanopartículas de Pd-Au de tres capas ^{(47), (48)}.

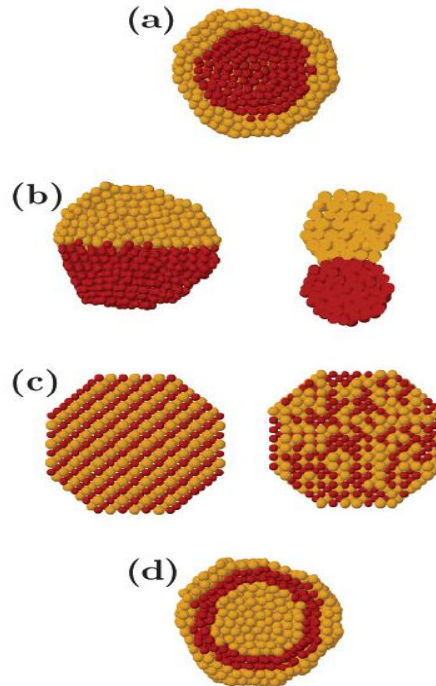


Figura 2.4. Representación esquemática de algunos posibles patrones de mezcla: (a) núcleo-coraza, (b) sub-cúmulo segregado, (c) mezclado, (d) tres capas. Las imágenes muestran las secciones transversales de los cúmulos.

2.2.2.2. Estructuras Geométricas

En analogía con los cúmulos de metales puros, para las nanoaleaciones son posibles distintos tipos de estructuras. Las estructuras cristalinas son fragmentos de los cristales de bulto (ver Figura 2.5). En el caso de la red volumétrica fcc, los cúmulos cristalinos pueden adoptar la forma de octaedros u octaedros truncados. También son posibles estructuras con maclado múltiple (MTP), tales como icosaedros, decaedros, poli-tetraedros y poli-icosaedros (ver Figura 2.5). Generalmente hablando, estas estructuras MTP pueden tomar formas compactas con un empaquetamiento eficiente de átomos. Sin embargo, este empaquetamiento eficiente se obtiene a expensas de cierta tensión interna debida a distancias interatómicas no óptimas en la estructura.

La energía de deformación es proporcional al volumen del cúmulo, de modo que las estructuras MTP se vuelven desfavorables para tamaños grandes ⁽⁴⁹⁾. Los icosaedros, poli-tetraedros, y poli-icosaedros tienden a ser más favorables para las nanoaleaciones que en el caso de los cúmulos de metales puros. Esto es especialmente cierto cuando el desajuste del

tamaño entre especies atómicas es grande, y los átomos pequeños pueden ser acomodados dentro del cúmulo para reducir el esfuerzo de compresión, típico en estas estructuras ⁽⁵⁰⁾.

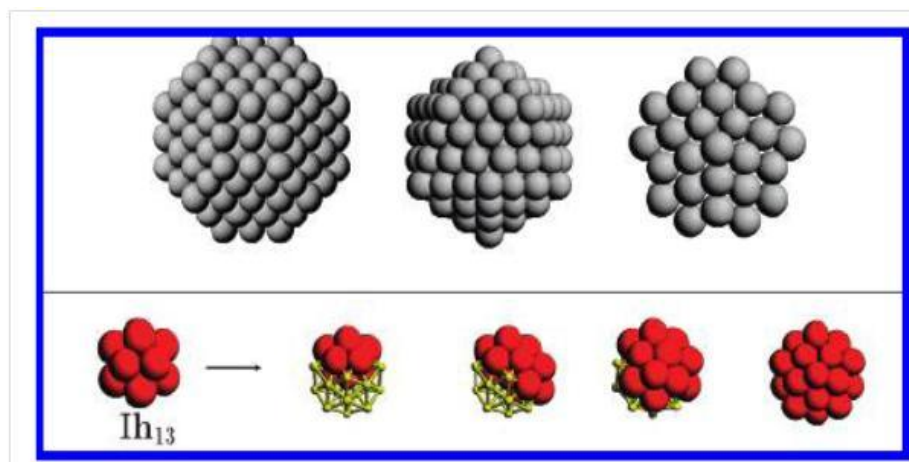


Figura 2.5. (En la fila superior, de izquierda a derecha) octaedro truncado fcc, icosaedro, y decaedro truncado. (En la fila inferior) Cúmulo poli-icosaédrico *compuesto por icosaedros elementales* de 13 átomos ⁽⁵⁰⁾, indicados aquí por Ih_{13} . Las estructuras poli-icosaédricas son una subfamilia de las estructuras poli-tetraédricas debido a que el icosaedro elemental está compuesto por tetraedros de 4 átomos.

Un ejemplo notable ⁽⁵¹⁾ ha sido obtenido para la optimización de un modelo de cúmulo Cu-Au de tamaño 55, en el cual la estructura de más baja energía para el clúster de Au puro no es icosaédrica, pero sin embargo una única impureza de cobre es suficiente para estabilizar la estructura icosaédrica del Ih_{13} . Efectos de cierre de capa electrónica pueden operar en la sinergia para mejorar aun más la estabilidad de motivos estructurales específicos. Se han encontrado ejemplos en cúmulos de Cu-Ag de tamaño 40, en los cuales una estructura poli-icosaédrica de tipo núcleo-coraza ⁽⁵²⁾ se estabiliza como resultado de los efectos electrónicos en un Ih_{13} icosaédrico, el cual incrementa su estabilidad energética y brecha HOMO-LUMO cuando el átomo más pequeño de Mg es reemplazado por el átomo interno de Pb ⁽⁵³⁾.

2.2.2.3. Factores que Influyen en la Segregación, Mezcla y Ordenamiento en las Nanoaleaciones

El grado de segregación/mezcla y ordenamiento atómico en las nanoaleaciones depende de los factores siguientes:

1. *Las fuerzas relativas de los enlaces A-A, B-B, y A-B.* En una primera aproximación, si los enlaces A-B son más fuertes, esto favorecerá el mezclado; de otra manera, se favorece la segregación, con las especies que forman los enlaces homonucleares más fuertes tendiendo a estar en el centro (núcleo) del cúmulo.
2. *Las energías superficiales de los elementos A y B del bulto.* El elemento con la energía superficial más baja tiende a segregarse a la superficie.
3. *Tamaños atómicos relativos.* Los átomos más pequeños tienden a ocupar los núcleos más confinados estéricamente, especialmente en los cúmulos icosaédricos, donde el núcleo experimenta compresión.
4. *Transferencia de carga.* La transferencia de electrones de elementos menos o más electronegativos favorece el mezclado.
5. *La fuerza de unión a los ligandos (surfactantes) de la superficie.* Para los cúmulos suportados o pasivados, el elemento que se une más fuertemente al soporte o a los ligandos puede ser extraído hacia la superficie.
6. *Efectos eléctricos/magnéticos específicos.* Ciertos tamaños, composiciones, y/o arreglos de segregación pueden ser estabilizados por la estructura de capas electrónicas (como en el modelo de Jellium) o por las interacciones de espín electrónico.

Se puede notar que el arreglo atómico observado para una nanoaleación particular A-B depende críticamente del balance de los factores descrito anteriormente así como también del método de preparación y las condiciones experimentales.

2.2.3. Aplicaciones de las Nanoaleaciones

Las nanoaleaciones han sido utilizadas en una variedad de áreas tecnológicas importantes, que van desde la catálisis (por ejemplo, convertidores catalíticos en automóviles y celdas

de combustible electroquímicas) hasta aplicaciones optoelectrónicas, magnéticas, e inclusive médicas.

2.2.3.1. Catálisis

Las nanopartículas metálicas y bimetálicas, especialmente aquellas que contienen unas pocas decenas o unos pocos cientos de átomos, son excelentes catalizadores debido a que poseen superficies altamente activas. Estas nanopartículas catalíticas han mejorado su selectividad, eficiencia, y reciclaje, logrando satisfacer los requerimientos modernos de los catalizadores verdes. Al adaptar las propiedades catalíticas se puede centrar la atención en el tamaño, la forma y homogeneidad de las nanopartículas, que con frecuencia influyen en los procesos catalíticos ⁽⁵⁴⁾.

Existe un amplio rango de reacciones que pueden ser catalizadas por diversas nanopartículas. Entre las más populares se encuentran los catalizadores para las reacciones de hidrogenación y oxidación ⁽⁵⁴⁾. Por ejemplo, se conoce que las nanopartículas de Au poseen una elevada capacidad para oxidar de manera selectiva al radical CO ⁽⁵⁵⁾. La hidrogenación selectiva puede ser catalizada por muchas nanopartículas de metales de transición, dentro de los cuales se encuentran las partículas de Pd y Pt ^{(56), (57)}.

El desarrollo de las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) está estrechamente integrado con el propósito de contar con mejores sistemas de partículas catalíticas que contribuyan a reducir el envenenamiento por iones de CO en el ánodo a fin de incrementar la eficiencia ^{(54), (58)}. Las nanopartículas con base en el Pt catalítico soportadas sobre nanotubos de carbono son el material más común para los electrodos de las celdas de combustible. Se han podido lograr mejoras gracias a la comprensión del tamaño, la forma, composición química y el ordenamiento químico de estas partículas ^{(59), (60), (61), (62)}.

Cuando se pasa de las nanopartículas monometálicas a las bimetálicas, se observa con frecuencia un mejor comportamiento catalítico, debido probablemente a “efectos sinérgicos” ^{(10), (24)}. Las partículas bimetálicas de tipo núcleo-coraza se encuentran entre los nanocatalizadores más estudiados, debido a su potencial actividad catalítica mejorada y también

porque reducen los costos de manufactura. Por ejemplo, debido a que el Pt, un excelente catalizador para las celdas de combustible, es un material muy costoso, resulta de gran interés el estudio de las partículas recubiertas con Pt ya que optimizan las propiedades catalíticas y hacen más económica la parte aplicativa.

2.2.3.1.1. Electrocatalisis

Las nanopartículas bimetálicas tienen una gran tradición en el campo de la electrocatalisis. Sinfelt y colegas desarrollaron catalizadores de cúmulos bimetálicos soportados mientras trabajaban en Exxon en la década de los 60 ⁽⁶³⁾, al mismo tiempo que se emplearon catalizadores de nanopartículas bimetálicas con Pt en su constitución en prototipos comerciales de celdas de combustible de ácido fosfórico ya en la década de los 70 ^{(64), (65)}. Petrow y Allen fueron pioneros (y patentaron en 1974) en la preparación de electrocatalizadores de nanopartículas bimetálicas mediante la adsorción de precursores coloidales sobre carbono negro, seguido por la descomposición térmica o descomposición del hidrógeno ⁽⁶⁵⁾.

2.2.3.2. Propiedades Ópticas

Ya en el año 1857, Michael Faraday hizo una observación notable sobre coloides de oro "...el oro se reduce en partículas extremadamente finas las cuales se vuelven en difusas, produciendo un hermoso fluido... las diversas preparaciones de oro ya sean de color rubí, verde, violeta o azul...constan de esa sustancia en un estado metálico dividido"⁽¹⁷⁾. Ahora entendemos los colores de las suspensiones coloidales o soles en términos de bandas de absorción fuerte en la región visible del espectro causadas por plasmones. Mientras que para los cúmulos metálicos pequeños el espectro electrónico está conformado por un cierto número de líneas bien definidas, correspondientes a transiciones entre niveles de energía cuantizados bien separados, en los cúmulos metálicos de tamaños medios y grandes un modo simple de "plasmón de superficie" transporta el 100 % de toda la fuerza del oscilador de manera que se puede observar un pico simple en el espectro electrónico ⁽⁶⁶⁾. El plasmón de la superficie se debe a la correlación electrónica extensiva y corresponde a una excitación colectiva de electrones débilmente enlazados relativos a los núcleos iónicos; es decir, al movimiento correlacionado de los electrones itinerantes de los cúmulos en el campo de atracción debido a los núcleos iónicos cargados positivamente.

2.2.3.3. Propiedades Magnéticas

Recientemente se ha mostrado un mayor interés en los materiales granulares que se forman mediante la incorporación de cúmulos en una matriz sólida. Se conoce que cuando se incorporan cúmulos en metales no magnéticos, o en aislantes, de metales 3d magnéticos (ejemplo, de Cr, Fe, Co, y Ni o mezclas de ellos), se presenta el fenómeno de magneto-resistencia gigante (GMR) que provoca un cambio en la resistencia de un 50 % cuando se aplica un campo magnético, para el caso de cúmulos de Fe incorporados en Ag ⁽⁶⁷⁾. Tales materiales de magneto resistencia gigante han mostrado ser prometedores en aplicaciones como sensores magnéticos y grabadoras magnéticas y han conducido al estudio de las nanoaleaciones bimetalicas que se forman entre metales 3d magnéticos y no magnéticos 4d (por ejemplo, Rh, Pd, Ag) o metales 5d (como el Pt, Au).

La combinación de metales 3d (por ejemplo, Co y Ni) con momentos magnéticos grandes y de metales 4d con fuerte acoplamiento espín-órbita (por ejemplo, Rh) podría ser una vía eficaz para la obtención un momento magnético elevado y anisotropía lo cual se requiere en las grabadoras magnéticas de alta densidad ⁽⁴⁵⁾. De manera similar, las nanoaleaciones de 3d-5d Fe-Pt y Co-Pt son también candidatos potenciales para los medios de grabación magnética de densidad ultra elevada debido a su alta anisotropía magnética la cual está asociada con una alta susceptibilidad y coercitividad magnética.

2.2.3.4. Biodiagnóstico

Por más de 10 años, las nanopartículas y otras nanoestructuras han sido utilizadas en el biodiagnóstico (o diagnóstico molecular), un campo que pertenece a la medicina. Se sabe que las nanopartículas son resistentes, sensibles y selectivas cuando son utilizadas como etiquetas celulares y marcadores de ADN/proteínas para diagnosticar enfermedades ⁽⁶⁸⁾, ⁽⁶⁹⁾. Por ejemplo, las nanopartículas de Au estabilizadas en citrato pueden ser utilizadas para detectar secuencias del ADN genómico amplificado de la reacción de la polimerasa (PCR) ⁽⁷⁰⁾.

La espectroscopía de resonancia del plasmón de superficie (SPR) de las nanopartículas que contienen Au es utilizada para sondear en tiempo real la hibridación del ADN sobre las superficies con alta sensibilidad ⁽⁷¹⁾. Los diversos colores (debidos a diversas SPR) de las na-

nanopartículas de que tienen tamaños diferentes (de 50-100 nm de diámetro) y diferentes composiciones son explotados como sondas sintonizables para la detección del ADN ⁽⁶⁹⁾. En los biosensores de afinidad, las nanopartículas de oro pueden ser usadas como sustratos inertes que inmovilizan las moléculas del receptor que tienen afinidad por las moléculas del analito tales como el ADN y las proteínas ⁽²⁸⁾.

En la última década, se ha logrado un enorme crecimiento en el uso de las nanopartículas y otras nanoestructuras en el biodiagnóstico-diagnóstico molecular para aplicaciones biomédicas, por ejemplo, para la bioconjugación, como las etiquetas de celulares, y en ensayos para los gases, iones de metales, marcadores de ADN/proteína para enfermedades ⁽⁷²⁾, ⁽⁶⁹⁾. A este respecto, las nanopartículas ofrecen la posibilidad de una robustez, sensibilidad y selectividad mejoradas.

Debido a su capacidad de sintonización (de la composición y ordenamiento así como de su tamaño y forma), las nanoaleaciones bimetálicas muestran una promesa considerable como agentes de diagnóstico. Cao y colegas usaron nanopartículas de (con diámetro de 50-100 nm) como sondas colorimétricas sintonizables para la detección de ADN, haciendo uso de la variación del plasmón de la superficie conjuntamente con la composición y el ordenamiento así como también de transiciones marcadas de fusión del ADN marcado por las nanopartículas ⁽⁷³⁾.

2.2.3.5. Nanoelectrónica

Las propiedades eléctricas y magnéticas únicas de las nanopartículas pueden ser aprovechadas para la fabricación de dispositivos electrónicos novedosos. Se ha encontrado que la capacitancia de las nanopartículas de Au crece en aproximadamente ocho veces cuando una simple reacción redox toma lugar sobre sus superficies ⁽⁷⁴⁾. En otro experimento, fue construido un prototipo de interruptor nanométrico usando una capa de nanopartículas de oro, en el cual la conductividad del sistema podría ser modificada alterando electroquímicamente el estado redox ⁽⁷⁵⁾. El comportamiento del interruptor, manifiesto en términos del cambio de la resistencia, fue observado para dos nanopartículas de Pd enlazadas por medio de una molécula

de tiol conjugado ⁽⁷⁶⁾. Algunos tipos de nanopartículas se consideran como puntos cuánticos que podrían ser la base del transistor de un solo electrón (SET)-un dispositivo conceptual para las futuras computadoras ⁽⁷⁷⁾.

Por otra parte, se han propuesto ideas concernientes al uso de partículas magnéticas como materiales de registro. Por ejemplo, la constante transición de la magnetización de alta densidad encontrada en los sistemas ferromagnéticos de las nanopartículas de Fe-Pt podría ser aprovechada en aplicaciones de registro ⁽⁷⁸⁾. Se ha descubierto que un compuesto de nanopartículas de Au recubiertas con poliestireno y 2-naftalenotiol presenta transiciones eléctricas al ser expuesto a fuertes campos eléctricos, lo que sugiere un potencial de aplicación de dispositivos de memoria ⁽⁷⁹⁾. Se ha observado también que los compuestos de nanopartículas de Au y las nanofibras de polianilina presentan efectos de memoria considerables ⁽⁸⁰⁾.

2.2.3.6. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La Espectroscopia de Infrarrojo IR (que incluye a la IR con transformada de Fourier) es utilizada ampliamente para estudiar los espectros vibracionales de pequeñas moléculas que son adsorbidas sobre cúmulos metálicos. Por ejemplo, al comparar con cúmulos de metales puros o superficies, la espectroscopia IR de moléculas pequeñas (por ejemplo, CO o RNC) adsorbidas sobre nanopartículas bimetálicas se puede utilizar como una herramienta para el sondeo de la composición y la estructura de la superficie ^{(81), (82)}.

2.3. Marco Teórico y Métodos para el Estudio de las Nanoaleaciones

Desde un punto de vista teórico, el estudio tanto de las propiedades de equilibrio como dinámicas de las nanoaleaciones es extremadamente interesante y retador.

Por otro lado, las propiedades de equilibrio a temperaturas finitas, requieren un muestreo de todas las porciones significativas de la superficie de energía potencial (PES) con el fin de realizar promedios sobre diferentes configuraciones utilizando pesos estadísticos apropiados. Por último, el estudio del entremezclado y de la cinética de crecimiento, requiere también del modelado confiable de la dinámica de las nanoaleaciones. Diversas herramientas teóricas están actualmente disponibles para tratar con este tipo de problemas; sin embargo, son extre-

madamente complejas. Por ejemplo, encontrar las estructuras de cúmulo más estables para un tamaño y composición dados es una tarea muy difícil. Como se verá a continuación, una exploración minuciosa de la PES por medio de los métodos *ab initio* no es factible en la actualidad inclusive para cúmulos que contienen unas pocas decenas de átomos. Por otro lado, resulta muy difícil adivinar las estructuras más estables sobre la base de alguna intuición química o física ya que las mismas son con frecuencia altamente no triviales. Para superar este problema, se pueden emplear modelos de interacción más simples (tales como los dados por los potenciales átomo-átomo) como primer paso en el estudio.

Estos modelos son computacionalmente menos intensivos, permitiendo así un muestreo mucho más completo de su PES. En este sentido, se pueden construir grandes bases de datos de las posibles estructuras de cúmulo, que contengan cúmulos de diferentes familias estructurales. Las estructuras en las bases de datos pueden ser el punto de partida para cálculos *ab initio* posteriores^{(52), (83)}. Los potenciales átomo-átomo se deben usar con cuidado ya que su precisión depende fuertemente del sistema. En varios casos, existe evidencia de que estos potenciales son herramientas valiosas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos potenciales pueden dar una descripción simplificada de los nanocúmulos de aleaciones, de modo que en la construcción de las bases de datos se pueden pasar por alto familias estructurales importantes. El problema de desarrollar métodos computacionales eficientes para encontrar las mejores estructuras de nanoaleaciones está abierto todavía y constituye un campo de investigación vivo y que cambia rápidamente⁽⁸⁴⁾.

A continuación, se esbozarán primeramente algunos modelos y métodos que se utilizan para determinar la superficie de energía potencial (PES). Luego, se tratarán el problema de optimización global así como los métodos para el estudio de las propiedades de equilibrio a temperatura finita y el comportamiento dinámico de las nanoaleaciones. Por último, serán introducidas cantidades que son de gran utilidad para el análisis de la estructura geométrica, el patrón de mezclado, la estabilidad energética y la propensión al mezclado de nanocúmulos de aleaciones.

2.3.1. Nanoaleaciones del Grupo 10 (Ni, Pd, Pt)

Los metales en forma de bulto Ni, Pd y Pt y todas sus aleaciones presentan un empaquetamiento fcc; sus aleaciones forman soluciones sólidas a altas temperaturas y (aparte del Pd-Pt) fases ordenadas (dependiendo de la composición) a bajas temperaturas ⁽³⁸⁾.

2.3.1.1. Nanoaleaciones de Pd-Pt

Las nanopartículas de Pd-Pt han sido ampliamente estudiadas, ante todo por su importancia en catálisis. Los elementos puros y las fases de las aleaciones en forma de bulto presentan un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) de los átomos y una simetría cúbica ⁽³⁸⁾. Las aleaciones de bulto de Pd-Pt son soluciones sólidas continuas; es decir, estructuras en las cuales los átomos están mezclados aleatoriamente, para todas las composiciones ⁽⁸⁵⁾. Esto es consistente con la entalpía de formación relativamente baja del

⁽⁸⁵⁾. Sin embargo, los cálculos de Rousset y colaboradores indican que las superficies (100) y (111) de las aleaciones de Pd-Pt muestran una fuerte segregación superficial del Pd ⁽⁸⁶⁾. La segregación superficial del Pd (en especial en las caras más expuestas) ha sido confirmada por un estudio mediante Difracción de Electrones de Baja Energía/Espectroscopía de Electrones Auger (LEED/AES) y voltamétrico combinado de las superficies (100) y (110) de las aleaciones de bulto de Pd-Pt realizado por Watson y Attard ⁽⁸⁷⁾.

Renouprez, Rousset y colegas realizaron amplios estudios experimentales de las estructuras, composiciones y actividad catalítica de partículas de Pd-Pt generadas por la vaporización láser de Nd: YAG de varillas de aleaciones de bulto de Pd-Pt de diversas composiciones (Ver Figura 2.6) ^{(88), (89)}. Las partículas fueron depositadas sobre carbono amorfo (para estudios por Microscopía Electrónica y Microanálisis de Rayos X de Energía-Dispersiva (EDX)), discos de suprasil (para mediciones de Estructura Fina de Absorción Extendida de Rayos X (EXAFS)), o sobre polvo de γ -alúmina con una elevada área superficial para mediciones catalíticas.

Las mediciones de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de Rousset y Renouprez mostraron que las partículas de Pd-Pt (las cuales típicamente tienen diámetros en el

rango de 1-5 nm) presentan principalmente estructuras cuboctaédricas, con empaquetamiento fcc como en las fases de las aleaciones de bulto. Las mediciones de EDX mostraron que las composiciones totales de las partículas son muy similares a las de las aleaciones usadas como blancos de vaporización láser. Las mediciones de EXAFS indicaron que las partículas de Pd-Pt están entremezcladas con más interacciones Pt-Pt que las esperadas para una solución sólida Pd-Pt. Esto sugiere la ocurrencia de un grado de segregación en relación a las aleaciones de bulto.

Los experimentos de Espectroscopía/Dispersión de Iones de Baja Energía (LEIS) muestran que las superficies de estas partículas de Pd-Pt son ricas en Pd, con respecto a una distribución homogénea de los átomos de Pt y Pd, con realce del Pd en la superficie relativa que es mayor para bajas concentraciones del Pd y partículas grandes, de modo que estas pueden ser consideradas como partículas de Pd^0 (ver Figura 2.6). Se encontró también que en el transcurso del experimento de LEIS se produjo un grabado de iones con un grabado de los átomos de Pd de manera preferencial (la señal de LEIS del Pd se redujo). Esto es consistente con la existencia de una distribución más proporcional de átomos de Pd sobre la superficie de los cúmulos a la hora de comenzar ^{(88), (89)}.

Los resultados de Renouprez y Rousset son consistentes con los trabajos de Fiermans y colaboradores quienes estudiaron partículas de Pd-Pt soportadas sobre zeolitas (como catalizadores de hidrocrackeo) ⁽⁹⁰⁾. Las partículas (con una razón Pd:Pt de 1:3) fueron preparadas mediante la impregnación de complejos metálicos de tetra amina sobre zeolitas - o por intercambio catiónico sobre zeolitas seguida por una calcinación y reducción a Pd^0 . La segregación del Pd en la superficie de las nanopartículas se comprobó mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y pulverización catódica (rocío) de Pd^0 monitoreando el cambio en las intensidades de las líneas del Pd (3d) y el Pt (4d) como función del grabado por Pd^0 ⁽⁹⁰⁾. En la década de 1990, Toshima y colegas reportaron la síntesis de coloides de Pd-Pt (1.5-5.5 nm) con una estructura controlable Pd^0 para aplicaciones catalíticas ^{(91), (92), (93)}. La segregación de tipo núcleo-coraza fue confirmada mediante mediciones de la estructura fina de absorción extendida de rayos X (EXAFS). El grupo de Toshima reportó

también la síntesis de nanoaleaciones invertidas () de este tipo estabilizadas en PVP mediante la formación previa de nanopartículas de Pd y la reducción del Pt sobre estas usando hidrógeno sacrificial, el cual fue adsorbido sobre el Pt ⁽⁹⁴⁾.

Se utilizó la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) para confirmar que ambos metales se encontraban en su estado metálico de valencia cero. Los espectros de FT-IR del CO adsorbido a las nanopartículas de Pd-Pt (conocido como método IR-CO) muestran una banda intensa de estiramiento del CO a y una banda ancha débil a . Estos picos son característicos del CO ligado en los terminales (, fuerte) y de los sitios de puenteo (, ancho y débil) sobre la superficie de los cúmulos de Pt (en contraste con la adsorción del CO sobre los cúmulos de Pd, los cuales tienen una banda terminal débil del CO en y una fuerte banda por puente del CO en).

Este hallazgo es consistente con que el núcleo de Pd está completamente cubierto por la cáscara de Pt ⁽⁹⁴⁾. Sin embargo, estudios con Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de nanopartículas de y de 2.4 nm de diámetro promedio mostraron una amplia resonancia del Pt ⁽⁹⁵⁾, lo cual es consistente con una aleación homogénea de - con átomos de Pt en la superficie y en el volumen (ver Figura 2.8 A) ^{(96),(97)}.

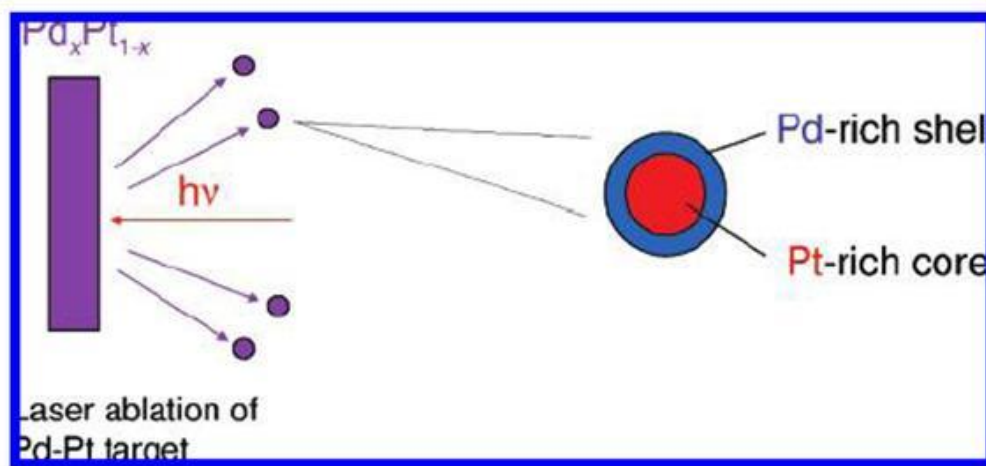


Figura 2.6. Representación esquemática de la formación de partículas por ablación láser de barras de aleaciones de Pd-Pt.

Por otro lado, Kolb y colaboradores generaron también partículas (de 5 nm de diámetro) de Pt por vía electroquímica mediante la electrólisis de partículas coloidales preformadas de Pt (de 3.8 nm), estabilizadas con bromuro de tetraoctilamonio, en una solución de bromuro de tetraoctilamonio en tetrahidrofurano con Pd como el ánodo sacrificial ⁽⁹⁸⁾. La naturaleza núcleo-coraza de las partículas fue confirmada mediante mediciones de EXAFS.

Al considerar cúmulos de Pd-Pt recubiertos con CO , en 1997 Bemis y Dahl ⁽⁹⁹⁾ realizaron un reporte de la síntesis y la estructura cristalina de rayos X del Pd-Pt , el cual consta de un núcleo de Pd hcp el cual está protegido por 12 fragmentos de CO . Mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (^1H) y experimentos de intercambio de deuterio se demostró que el cúmulo contiene aniones hidruro en el interior de los intersticios octaédricos del Pd , con lo que posiblemente sirvió como modelo de almacenamiento de hidrógeno en el Pd metálico. El hecho de que los átomos de Pt ocupen los sitios superficiales de menor coordinación en lugar del Pd , se puede deber a que el Pt está más fuertemente enlazado a los ligandos terminales de CO .

Massen y colaboradores realizaron estudios de optimización global de cúmulos de Pd , Pt y Pd-Pt usando un algoritmo genético y describiendo las interacciones atómicas a través del potencial de Gupta para muchos cuerpos ⁽¹⁰⁰⁾. Los parámetros del potencial de Gupta para las interacciones Pd-Pt fueron obtenidos promediando los de las interacciones Pd-Pd y Pt-Pt . Se encontró que las estructuras predichas con más baja energía para las nanoaleaciones estequiométricas de Pd-Pt tenían generalmente geometrías diferentes a las correspondientes a los cúmulos de Pt o Pd puros con una tendencia a presentar un empaquetamiento icosaédrico y un número más grande de estructuras decaédricas cubiertas, tales como los cúmulos de 29 átomos en forma de estrella $\text{Pd}_{10}\text{Pt}_{19}$, $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_{17}$ y $\text{Pd}_{14}\text{Pt}_{15}$ (Ver Figura 2.7) ^{(100), (101)}.

En comparación con el Pd , también hubo un incremento en el número de estructuras desordenadas para los cúmulos de Pd-Pt . La segregación atómica en forma de capa es favorecida para estos cúmulos de Pd-Pt haciéndose su superficie cada vez más rica en Pd y mientras

que el núcleo, más rico en Pt. Esta segregación, la cual es consistente con los estudios experimentales sobre partículas de Pt-Pd, ha sido explicada en términos de la energía superficial más baja del Pd y la más alta energía de cohesión del Pt. Para cúmulos no estequiométricos de Pt-Pd, se demostró que el mínimo global calculado depende fuertemente de la composición, con el dopaje de inclusive un solo átomo de Pt dentro de un cúmulo de Pd (o viceversa), lo cual es suficiente para cambiar la estructura geométrica del cúmulo ⁽¹⁰⁰⁾.

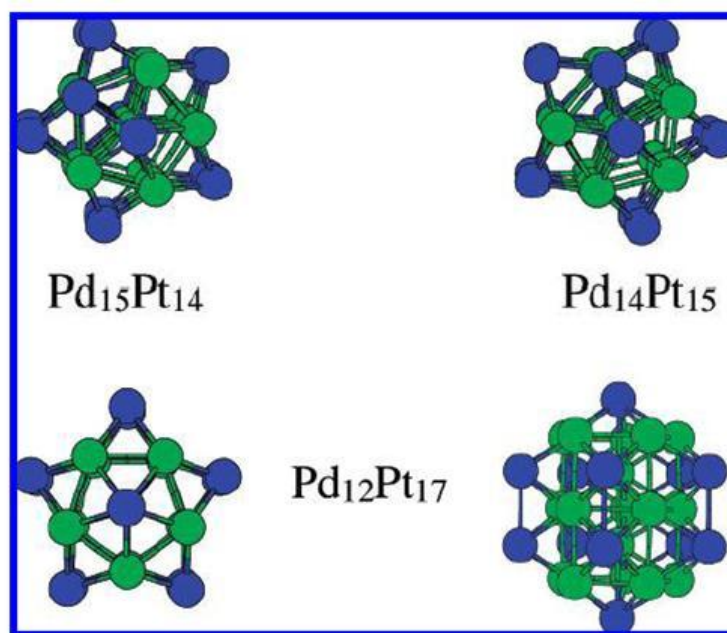


Figura 2.7. Cúmulos de 29 átomos con geometría decaédrica cubiertas en forma de estrella y cuyas estructuras son la de más baja energía (según se predijo a partir de los cálculos con el potencial de Gupta) para el $\text{Pd}_{15}\text{Pt}_{14}$ y $\text{Pd}_{14}\text{Pt}_{15}$ con simetría pentagonal ⁽¹⁰⁰⁾. Las esferas azules (gris oscuro) y verdes (gris claro) corresponden a los átomos de Pd y Pt, respectivamente.

Se demostró también que variar los parámetros de interacción Pd-Pt del potencial de Gupta puede tener efectos muy significativos sobre las estructuras geométricas (incluyendo el grado de orden o desorden geométrico) y la tendencia hacia el ordenamiento o segregación (de los átomos de Pt y Pd) de los cúmulos de Pt-Pd. El trabajo anterior fue ampliado por Lloyd y colaboradores, quienes analizaron la dependencia de la energía de unión del cúmulo con la coordinación, para cierta selección de tamaños (incluyendo cúmulos de capas icosaédricas y cuboctaédricas con hasta 147 átomos) y composiciones ⁽¹⁰¹⁾. En este estudio se demostró que los isómeros más estables (isómeros geométricos y homotapas) tienen generalmente el mayor número de enlaces Pt-Pt (o de enlaces Pt-Pd si hay pocos átomos de Pt).

También se encontró que era importante considerar a todos los átomos en el cúmulo ya que el sitio preferido para un átomo particular (correspondiente al sitio, que da la mayor energía de unión parcial para este átomo) podría no dar la estructura más estable (el de mayor energía de amarre promedio,) si los otros átomos son desestabilizados en dicho isómero. La segregación , la cual se manifestó en la correlación entre el promedio de las energías de unión y los parámetros de orden estructural dependientes de la distribución, tales como el radio promedio y el radio de giro del subconjunto de átomos de Pt, es consistente con los estudios experimentales de Renouprez y Rousset ^{(88), (89)}. Resultados similares han sido obtenidos recientemente por Cheng y colaboradores, usando los mismos parámetros del potencial de Gupta en un estudio de simulación de nanoaleaciones icosaédricas y decaédricas de Pd-Pt con 55 átomos ⁽¹⁰²⁾ empleando el método de Monte Carlo (MC).

Recientemente, Rossi y colaboradores ⁽¹⁰³⁾ llevaron a cabo un estudio de nanoaleaciones de Pd-Pt de 34 y 38 átomos (usando también el potencial de Gupta). Se ha predicho que muchos de los cúmulos de 34 átomos (como los cúmulos puros de y) adoptan geometrías decaédricas incompletas, especialmente en el régimen rico en Pt. Sin embargo, para las composiciones ricas en Pd e intermedias, se han encontrado con frecuencia estructuras poli-icosaédricas, por ejemplo, y , las cuales son fragmentos de la “estructura de panqueque” de 38 átomos, y , el cual tiene una estructura tetraédrica

Para los cúmulos de 38 átomos, la geometría octaédrica (fcc) truncada predomina con otras estructuras que incluyen icosaedros incompletos de dos capas (para 30-34 átomos de Pd), decaedro incompleto () y una estructura desordenada (). Un análisis detallado posterior usando el potencial de Gupta confirmó la dependencia de la composición con el motivo estructural preferido por los cúmulos de Pd-Pt de 34 átomos, aunque a nivel de la DFT se encontró un motivo simple (basado en un núcleo tetraédrico doble) el cual resultó ser el más estable sobre un amplio rango de composiciones ⁽⁸³⁾.

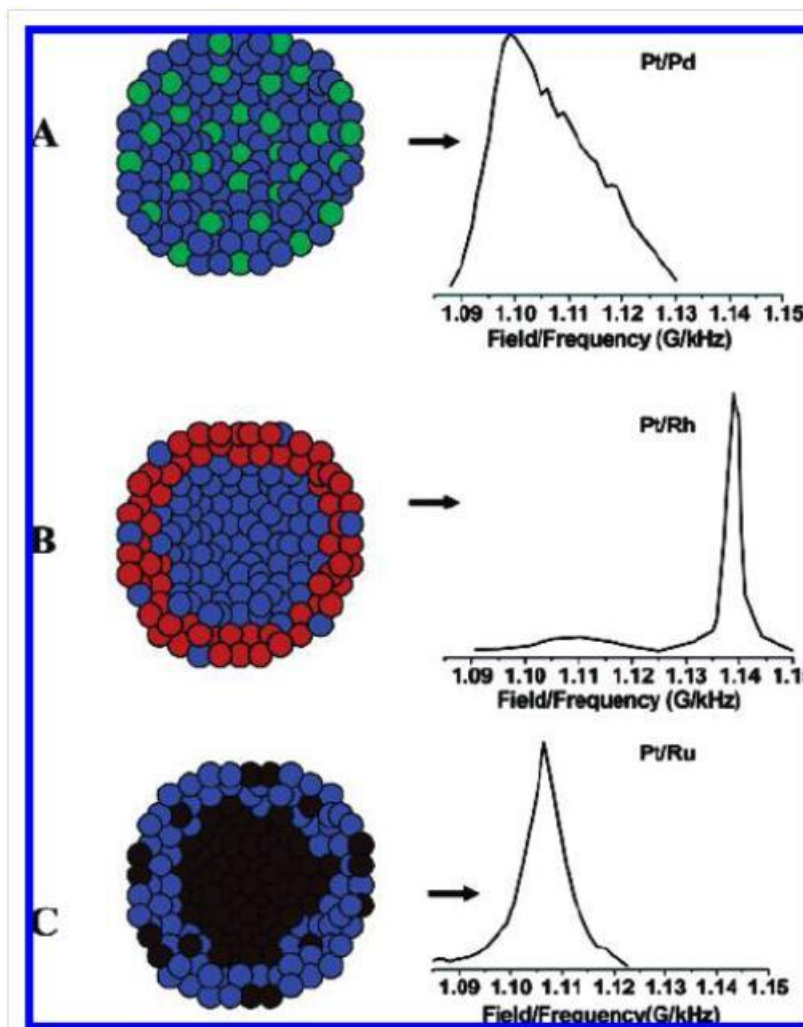


Figura 2.8. Representación esquemática de tres sistemas diferentes de nanopartículas de γ -aleación con sus correspondientes espectros de NMR para el ^{195}Pt : (A) Pt/Pd , (B) Pt/Rh , y (C) Pt/Ru . Los átomos de Pt , Pd , Rh y Ru se muestran de color azul, verde, rojo, y negro, respectivamente.

Recientemente, Fernández y colaboradores estudiaron cúmulos de Pt , con Pd , Rh y Ru , llevando a cabo re-minimizaciones con la DFT de isómeros de baja energía generados mediante una búsqueda con un Algoritmo Genético (GA) empleando un potencial de Gupta ⁽¹⁰⁴⁾. Aunque el ordenamiento exacto de las homotapas no fue exactamente el mismo para los cálculos con la DFT y el potencial de Gupta, se pudo confirmar la segregación Pt - Pt . Resultados similares han sido reportados también por Paz-Borbón y colaboradores ⁽⁸³⁾.

2.3.1.2. Nanoaleaciones de Pd-Au

Las nanoaleaciones de Pd-Au han sido ampliamente estudiadas, debido principalmente a su importancia en catálisis. En la década de 1990, Schmid y colaboradores prepararon cúmulos coloidales de Pd y Au mediante el proceso de semilla-germen, en el que un cúmulo de oro (o paladio) sin ligandos de pasivación experimentaron una segunda etapa de reducción en presencia de sales del otro metal ^{(42), (105)}. Luego, la capa metálica exterior fue pasivada por la coordinación de una envoltura apropiada de ligandos.

Lee y colaboradores usaron Difracción de Rayos X (XRD), EXAFS y estructuras cercanas al borde de absorción de rayos X (XANES) para estudiar el mezclado de átomos de Pd y Au como función de la temperatura en partículas de Pd-Au en el rango de 300-573 K ⁽¹⁰⁶⁾. Comenzando con el cúmulo de tipo núcleo-coraza segregado (generado por el proceso semilla-germen), el entremezclado Pd-Au toma lugar hasta que, a las temperaturas más elevadas, se produce una aleación sustituta homogénea aleatoria con una estequiometría aproximada $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$. Las partículas de Pd-Au han sido generadas también por reducción sonoquímica de soluciones de sales de Pd y Au ⁽¹⁰⁷⁾. En el último caso, mediciones de Mössbauer del ^{119}Sn mostraron la presencia de un núcleo de Au puro y una delgada región de aleación entre las capas de Au y Pd.

Recientemente, Wong y colegas reportaron la síntesis de nanopartículas de Pd-Au mediante la reducción de una solución de sales de Pd en presencia de un sol preformado de Au ⁽¹⁰⁸⁾. Cálculos simples mostraron que las partículas de Au-Pd con 1.9, 3.8, 5.7 y 11.4 wt % de Pd tienen 1, 2, 3 y 4 capas de Pd, respectivamente. Se observó que el sol de Au era de color rubí rojo con un pico característico de plasmón alrededor 520 nm, mientras que para más de una cobertura de monocapa de Pd, los soles tienen un tinte gris-violeta. Para todas pero para las cargas más bajas de Pd, las mediciones de XPS revelaron que la razón superficial Pd/Au es superior a la del bulto de la nanopartícula, debido a la segregación superficial del Pd. Liu y colaboradores reportaron recientemente la síntesis coloidal de nanoaleaciones de Au-Pd estabilizadas en PVP con composiciones $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ ⁽¹⁰⁹⁾. Los estudios de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) (que incluyen me-

diciones mediante la Técnica de Imágenes de Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo (HAADF)) mostraron la coexistencia de partículas decaédricas y octaédricas y una mezcla de partículas de Pd , Au y partículas entremezcladas de Pd-Au . Shiraishi y colaboradores reportaron también la síntesis de nanopartículas de Pd-Au aunque estas fueron difíciles de preparar ⁽¹¹⁰⁾.

Una investigación elegante y completa de la formación, estructura y propiedades catalíticas de nanopartículas de Pd-Au depositadas sobre un sustrato de SiO_2 por la calcinación del Pd y el Au coprecipitados ha sido reportada por Hutchings y colaboradores ^{(111), (112)}. Las partículas fueron examinadas usando Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (XRD), ADF-STEM y STEM-XEDS y también fue examinada su actividad catalítica. Se encontró que la coprecipitación del Pd y del Au conduce a la formación de nanopartículas de Pd , Au y Pd-Au .

Mediciones con HAADF-STEM de nanopartículas de Pd-Au mostraron una distribución de tamaño bimodal con un pequeño número que cae en el rango de tamaño de 1-8 nm siendo la mayor parte de estas mucho más grandes (40-70 nm). Distribuciones similares fueron encontradas para partículas sin calcinar y calcinadas. Un mapeo por STEM-XEDS confirmó la naturaleza mixta de las partículas de Pd-Au , según se evidenció por la coincidencia espacial de los mapas de rayos X del Pd y el Au . Para una muestra sin calcinar con 2.5 wt % de Au , 2.5 wt % de Pd sobre SiO_2 , la XPS mostró picos claros de Au (4d) y Pd (3d). Después del tratamiento térmico a 400°C , la intensidad de los picos de Au (4d) disminuyó dramáticamente ^{(111), (112)}.

Después de la calcinación en aire a 400°C seguida por una reducción en H_2 a 200°C , el pico del Au ya no podía ser detectado. Un análisis detallado de los picos de XPS indicaron una razón superficial por peso Pd:Au (para las partículas no calcinadas) de 1:2.9; es decir, una razón atómica Pd:Au de aproximadamente 1:1.6, mientras que AAS mostró la proporción global Pd:Au de 1:1. Sin embargo, después de la calcinación a 400°C , la XPS mostró un enriquecimiento superficial significativo por Pd , con una proporción Pd:Au de 5.1:1 por

peso (una proporción atómica de casi 10:1), lo cual es consistente con la conformación núcleo-coraza segregada, con una capa externa que es en realidad de antes de la reducción por hidrógeno.

La naturaleza de estas partículas quedó confirmada a partir de los mapas de STEM-XEDS (Ver Figura 2.9), los cuales muestran que la señal de rayos X del Pd se origina a partir de un área de partícula más grande que la señal del Au⁽¹¹¹⁾,⁽¹¹²⁾. Se encontró que la reducción posterior de las nanopartículas calcinadas por no cambió la composición superficial. Los resultados de Hutchings y colegas para las nanopartículas de PdAu son consistentes con los de Hilaire y colaboradores, quienes encontraron que calentando las aleaciones en forma de bulto de PdAu en por arriba de se produce un enriquecimiento superficial con Pd, la cual consta de PdO, siendo dirigido este proceso por la formación exotérmica de PdO, en comparación con la entalpía endotérmica de formación del⁽¹¹³⁾.

Se debe notar que las partículas de preparadas por Edwards y colaboradores son estables al calentamiento al menos hasta⁽¹¹¹⁾, aunque Nakagawa y colegas reportaron la mezcla de partículas de (en sílice porosa) cuando son calentadas a⁽¹¹⁴⁾. Mientras se espera que la calcinación estabilice al (o en su lugar al) estructurado como resultado de la mayor estabilidad térmica del PdO en comparación con la del, la cual ayuda a extraer a los átomos de Pd hacia la superficie, las propiedades de segregación de las nanopartículas de Pd-Au parecen estar lejos de ser simples. Curiosamente, Kan y colaboradores reportaron que la segregación se observó cuando el Au fue depositado sobre partículas preformadas de Pd⁽¹¹⁵⁾.

Liu y colaboradores reportaron los resultados de simulaciones de Dinámica Molecular (MD) (usando un modelo analítico del Método del Átomo Embebido (EAM)) para cúmulos decaédricos con 262 átomos y cuboctaédricos con 861 átomos con estequiometrías y, del mismo modo que en su trabajo experimental (descrito anteriormente)⁽¹⁰⁹⁾. Los cálculos indicaron que los cúmulos de poseen la más baja (más negativa) entalpía de formación con soluciones aleatorias que tienen las menores (también

negativas) entalpías de formación. Se observó también que la incoherencia estructural, debida al desajuste reticular entre el Au y el Pd, es importante en la determinación del tipo de segregación en las nanoaleaciones de Au-Pd. Así, el efecto desestabilizador del desajuste reticular se maximiza para la configuración $\text{Au}^{100}\text{Pd}^{111}$, siendo mínimo para la configuración $\text{Au}^{111}\text{Pd}^{100}$ debido a la reducción de la capa externa de Au ⁽¹⁰⁹⁾.

El arreglo $\text{Au}^{100}\text{Pd}^{111}$ se favorece también por la menor energía superficial del Au y la mayor energía cohesiva del Pd, lo que es consistente con las mediciones de LEIS, las cuales han mostrado un enriquecimiento por Au de las superficies (100) y (111) de las aleaciones de bulto de Pd-Au ⁽⁸⁶⁾. Aunque la configuración inversa $\text{Au}^{111}\text{Pd}^{100}$ puede ser generada como el producto cinético a bajas temperaturas ^{(116), (117)}, las simulaciones de MD predicen que por encima de 500 K los cúmulos de $\text{Au}^{111}\text{Pd}^{100}$ podrían sufrir una transición correspondiente a una reversión a la estructura $\text{Au}^{100}\text{Pd}^{111}$. Esta predicción, la cual es consistente con los resultados para las nanoaleaciones de Cu-Au ⁽¹¹⁸⁾, aun no ha sido verificada experimentalmente.

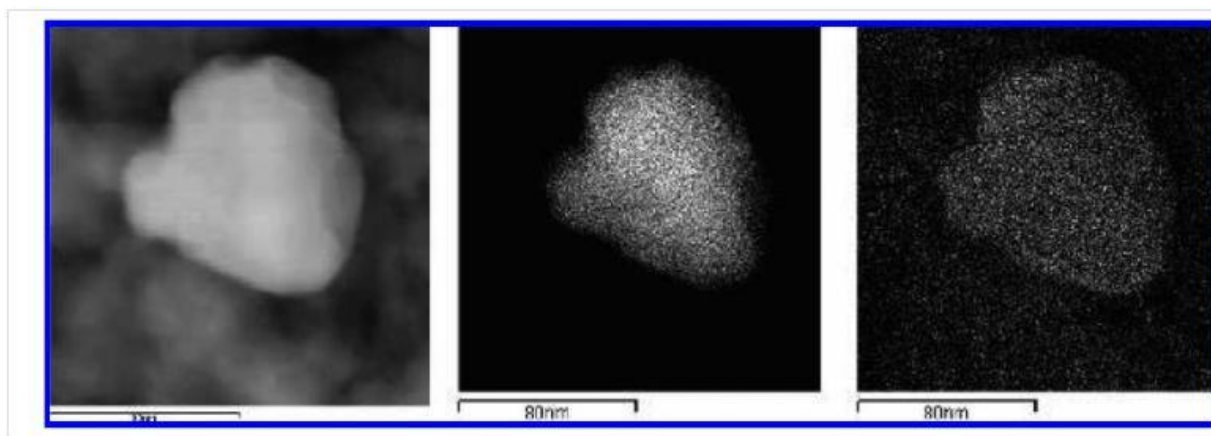


Figura 2.9. (Izquierda) Imagen por STEM-ADF de una partícula calcinada de Pd-Au sobre SiO_2 . (Centro y derecha) Señal de STEM-XEDS de Au y Pd, respectivamente. La señal de Pd parece originarse de un área más grande, lo cual indica el enriquecimiento de Pd en la superficie.

2.3.1.3. Nanoaleaciones de Pt-Au

Es conocido que el Pt y el Au forman una solución sólida continua a altas temperaturas, sin embargo, a bajas temperaturas ocurre segregación de fases ⁽¹¹⁹⁾. La Espectroscopia Mössbauer del ^{119}Pt revela que tanto los átomos de la superficie como los del interior en los

cúmulos de Pt pasivados en la superficie están influenciados por los ligandos y que las densidades de carga en el átomo central no son iguales que la del metal en forma de bulo.

En contraposición, en los cúmulos de Pt (en los cuales se generan núcleos de Pt mediante activación neutrónica) Schmid, de Jongh y colaboradores demostraron que los átomos de la capa interior tienen la misma densidad de carga que en el caso del metal en forma de bulo ⁽¹²⁰⁾. En el 2001, Lou y colegas reportaron la síntesis de nanopartículas de Pt-Au recubiertas con decanotiolato por reducción de una proporción de Pt:Au de 1:5 de Pt y Au ⁽¹²¹⁾ (también han sido reportadas partículas de Pt-Au 1:1). Mediciones de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) revelaron un tamaño promedio del núcleo metálico de 2.5 nm . Estos cúmulos han sido investigados por sus propiedades catalíticas. Recientemente, Esparza y colaboradores reportaron la producción (por reducción química) de nanopartículas de Pt-Au estabilizadas en PVP de 1-5 nm ⁽¹²²⁾.

Liz-Marzán y colaboradores estudiaron cúmulos de Au-Pt y Ag-Pt adsorbidos sobre fibras transparentes de imogolita ⁽¹²³⁾. Los cúmulos bimetalícos fueron formados por la reducción simultánea de dos sales metálicas. Las propiedades ópticas muestran estructuras de tipo núcleo-coraza controladas cinéticamente por el metal (Ag ó Au) que se reduce más fácilmente (el más noble), nucleando primero para formar el núcleo, el cual actúa como un sitio de nucleación para la formación de una capa del otro metal, generándose así estructuras núcleo-coraza. Los valores de las energías superficiales, los cuales son menores para la Ag y el Au que para el Pt, significan que el producto termodinámico debe tener la estructura opuesta.

Belloni y colaboradores usaron radiólisis de rayos γ para generar nanopartículas con doble capa de Pt y Au ⁽¹²⁴⁾. El arreglo Pt-Au-Pt es consistente con el hecho de que el Au es más noble (más fácil de reducir) que el Pt, haciendo de este producto la cinética, aunque las energías superficial y cohesiva favorecen la configuración inversa. El ordenamiento inverso (Au-Pt-Au) puede ser producido mediante una reducción de dos pasos, depositando Au sobre los cúmulos de Pt preformados, o mediante la reducción en

un solo paso de una solución que contiene (con un potencial redox muy bajo) y en presencia de PVA ⁽¹²⁴⁾. No fue posible generar partículas entremezcladas de Pt-Au radiolíticamente, quizás porque la proporción de la dosis no fue lo suficiente alta para superar la rápida transferencia electrónica en el interior.

Henglein reportó la síntesis de cúmulos de y : el primero por la reducción en hidrógeno de sales del Pt sobre partículas de Au preformadas y el segundo por la radiólisis de sales de oro sobre partículas de Pt ⁽¹²⁵⁾. Los espectros de absorción óptica de ambos tipos de partículas núcleo-coraza fueron medidos. Para los cúmulos de , se muestra un pico (ausente para cúmulos puros de Pt) del plasmón de superficie, el cual se corre hacia longitudes de onda más largas y se vuelve más intenso mientras más grande es la deposición de Au sobre el núcleo de Pt. Para los cúmulos de , se observó lo contrario: el plasmón del Au crece sucesivamente de una manera más débil corriéndose hacia longitudes de onda más cortas a medida que se deposita más Pt sobre el núcleo de Au. Se encontró también que las partículas de catalizan la reducción de los iones , conduciendo a la formación de cúmulos trimetálicos de Au-Pt-Ag de tipo cebolla ⁽¹²⁵⁾.

Experimentos con láseres de femtosegundos revelaron posteriormente que las nanopartículas poseen constantes de acoplamiento electrón-fonón muy grandes, dando lugar a tiempos de acoplamiento electrón-fonón () los cuales son aproximadamente un tercio de los correspondientes a las partículas de Au puro () ⁽¹²⁶⁾. Este cambio se observa aun para bajas concentraciones de Pt debido a que el Pt tiene una densidad de estados electrónicos mucho más grande cerca del nivel de Fermi en comparación con el Au. Por último, Cao y colaboradores ⁽¹²⁷⁾ produjeron ensambles de nanopartículas de por deposición de Pt sobre coloides auto ensamblados de Au. Recientemente, Ge y colegas reportaron un estudio con la DFT de las estructuras y energética de cúmulos de Pt-Au de hasta 13 átomos para varias composiciones ⁽¹²⁸⁾. Sus cálculos muestran alguna segregación del Au y el Pt en estos cúmulos pequeños, aunque algunas partículas entremezcladas tienen entalpías de formación negativas, a diferencia de la aleación de bulto a

bajas temperaturas. Para el Pt_{100} , el isómero de más baja energía tiene simetría icosaédrica, con el átomo de Pt ocupando el centro del icosaedro, mientras que para el Pt_{100} la homotopa de más baja energía tiene simetría C_{2v} , con el átomo de Au ocupando un sitio en algún vértice de la superficie.

Estos resultados son consistentes con el hecho de que el Pt tiene una energía cohesiva y superficial mucho más alta que el Au. Los cálculos con la DFT muestran también que los CO se unen fuertemente a los átomos de Pt y Au (y más fuertemente que a las aleaciones de Pt-Au), siendo la unión más firme con los átomos de Pt que colindan con el Au ⁽¹²⁸⁾. Esto puede ayudar a explicar la actividad de las nanoaleaciones de Pt-Au para la oxidación electrocatalítica del CO ⁽¹²⁹⁾.

2.4. Catálisis Mediante Nanoaleaciones

Debido a que las reacciones catalíticas ocurren sobre la superficie de las nanopartículas, una proporción significativa de los átomos son consumidos eficazmente en el proceso catalítico. Esto es particularmente importante para metales catalizadores caros tales como el Pd y el Pt ⁽¹³⁰⁾.

Con el fin de minimizar los costos, existe por lo tanto, un interés considerable en la síntesis de nanocatalizadores M_1M_2 , donde M_1 es el metal relativamente no caro (por ejemplo, Co, Ni, Cu), el cual es (generalmente) menos activo catalíticamente, y M_2 es un metal catalíticamente más activo pero más caro (típicamente Pd o Pt). Sin embargo, en ciertos casos, la formación de partículas núcleo-coraza o entremezcladas puede resultar también en efectos sinérgicos sobre las propiedades catalíticas de uno o ambos metales componentes.

2.4.1. Cúmulos de Pd-Pt

El platino y el paladio representan gran interés debido a que son ampliamente usados como catalizadores (con frecuencia partículas metálicas finamente divididas, en forma elemental o de aleación) en un cierto número de reacciones importantes que involucran la hidrogenación. Ellos son utilizados, por ejemplo, en los convertidores catalíticos de automóviles

para la reducción de los gases de escape. Una revisión de los efectos de los co-metales en la catálisis de las aleaciones con base en el Pd fue presentada por Coq y Figueras ⁽¹³¹⁾. Debido a su importancia en catálisis, las nanoaleaciones de Pd-Pt han sido ampliamente estudiadas.

Una importante aplicación catalítica del Pt y el Pd es en la reducción (por hidrogenación) de hidrocarburos aromáticos en los combustibles. Sin embargo, este proceso sufre el problema del envenenamiento del catalizador por el S , que se forma a partir de las impurezas que contiene el azufre del combustible. El Pt es particularmente susceptible al envenenamiento con azufre, y esto se le atribuye a la aglomeración de partículas de Pt inducida por el S ⁽¹³²⁾. Se ha afirmado que las partículas de la aleación de Pd-Pt son más activas catalíticamente para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y más resistentes al envenenamiento por azufre que las de ambos metales puros (es decir, se dice que aquí hay sinergismo) ⁽¹³³⁾, aunque Renouprez, Rousset y colegas de trabajo desafiaron estas conclusiones, al señalar que la interacción más importante probablemente es la que existe entre la partícula metálica y el soporte de alúmina o sílice ^{(88), (89)}.

Rousset y Renouprez investigaron la actividad catalítica de nanoaleaciones de Pd-Pt (en comparación con partículas de Pd y Pt puros) para la hidrogenación de la tetralina (1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno) en presencia de S ^{(88), (89)}. Ellos encontraron que mientras el Pt es más activo que el Pd a bajas concentraciones de azufre, el Pd es ligeramente más activo a altas presiones del S , aunque no se ha encontrado evidencia de sinergismo, ya que la tiorresistencia y la actividad de las nanoaleaciones de Pd-Pt siempre se encuentran entre la de los metales puros, tomando en consideración las composiciones medidas en la superficie de las nanoaleaciones. Esto contradice los estudios previos realizados por Yasuda y colaboradores ⁽¹³⁴⁾ y Fujikawa y colaboradores ⁽¹³⁵⁾ quienes encontraron una máxima resistencia del azufre para un porcentaje de 80 átomos de Pd y un wt % de Pd de 70, respectivamente. Rousset y Renouprez sugirieron que estas discrepancias podrían deberse a los diferentes tipos de sustratos (zeolitas y SiO_2) usados en estos estudios previos o al hecho de que (por ejemplo) los estudios de Yasuda fueron llevados a cabo en la fase líquida, mientras que los de Rousset y Renouprez fueron se realizaron en la fase gaseosa.

En el caso de la nanoaleación de Pt/Pd sobre alúmina, se encontró que la reactividad y la tiorresistencia son muy similares a las del Pd puro, lo cual concuerda bien con la segregación establecida del Pd en la superficie ^{(88), (89)} (mediciones realizadas con LEIS señalan una concentración superficial del Pd de aproximadamente un 87 % de átomos para nanoaleaciones con una composición total de Pt/Pd).

Por otro lado, la muestra de Pt/Pd presentó una reactividad y tiorresistencia las cuales son el promedio de la de los metales puros, y esto es consistente con una composición superficial medida de un 40 % de átomos de Pd: 60 % de átomos de Pt. Se ha demostrado que las nanopartículas “normales” de Pd-Pt de tipo núcleo-coraza (Pt/Pd) con una proporción de Pd:Pt de 4:1 presentan una actividad catalítica mucho más elevada para la hidrogenación de las olefinas que las nanopartículas de Pd puro, con cúmulos monometálicos de Pt que tienen la más baja actividad ^{(91), (92)}.

Una investigación de la actividad catalítica, para la hidrogenación del acrilato bajo condiciones moderadas, de nanoaleaciones “invertidas” de tipo núcleo-coraza (Pd/Pt), reveló que para más de 50 moles % de Pt, la actividad es menor que la predicha por la interpolación entre los límites de los cúmulos de Pt (baja actividad) y Pd (alta actividad) puros ⁽⁹⁴⁾. Esto es consistente con la existencia de menos átomos de Pd en la superficie (que lo predicho para una aleación aleatoria) para concentraciones más altas de Pt. Sin embargo, para menos de 50 moles %, la actividad catalítica es mayor que el valor de interpolación, lo cual se ha atribuido a un efecto electrónico de los átomos de Pt sobre los átomos de Pd superficiales remanentes.

En realidad, la actividad catalítica normalizada (tomando en cuenta el número de átomos de Pd en la superficie) es prácticamente constante desde 30 hasta 80 moles % de Pd y más alta (por átomo de Pd de la superficie) que para las nanopartículas de Pd puro ⁽⁹⁴⁾. Bazin y colaboradores confirmaron (en un estudio de catálisis de hidro-desaromatización por nanopartículas de Pt/Pd) que la proporción óptima de Pt/Pd depende del tamaño y debe ser ajustada con el fin de mantener un núcleo de Pt rodeado por una capa completa de Pd ⁽¹³⁶⁾.

2.4.2. Cúmulos de Pd-Au

En los años recientes, las nanopartículas de Pd-Au han sido ampliamente estudiadas para un número de diferentes aplicaciones catalíticas. Schmid y colegas investigaron la actividad catalítica de cúmulos de Pd y Au (soportados sobre SiO_2) para la *hidrogenación* del hex-2-ino a cis-hex-2-eno ⁽⁴²⁾. Se encontró que presencia del núcleo de Au conduce un incremento dramático en la actividad catalítica en comparación con los cúmulos de Pd puro con una influencia de (tamaño fijo) la disminución del tamaño núcleo con el aumento del espesor de la capa de Pd. La aparición del único comportamiento catalítico de los cúmulos de Pd-Au (en comparación con los cúmulos de Pd y Au puro) se debe a que sus estructuras electrónicas son muy diferentes a las de los metales puros (debido a sus diferentes configuraciones electrónicas atómicas y electronegatividades).

Lee y colaboradores encontraron que las partículas de Pd-Au son catalizadores eficientes a 300 K durante la ciclotrimerización del acetileno (para producir benceno) y en reacciones relacionadas ⁽¹⁰⁶⁾. Sin embargo, se han observado cambios sustanciales en la selectividad catalítica (por la producción de benceno vs n-hexano) en el rango de temperatura que va de 300-400 K (antes de la ocurrencia de una mezcla significativa de Pd-Au) los cuales han sido atribuidos a un pequeño número de átomos de Au en la superficie que rompen ciertas características superficiales del Pd que son críticas en la etapa de la hidrogenólisis del ciclohexano ⁽¹⁰⁶⁾. Remita y colaboradores reportaron también el uso de cúmulos de Pd-Au y Pd-Ag para la hidrogenación selectiva del buta-1,3-dieno, donde los cúmulos se generaron por irradiación de soluciones del metal-ion ⁽¹³⁷⁾.

Bönnemann y colaboradores generaron partículas entremezcladas de Pd-Au (según fue evidenciado por espectroscopia Mössbauer del ^{119}Pd y XRD) por la co-reducción de sales de Pd y Au, mostrando que (después de la incorporación en una matriz de sílice mediante el procedimiento de sol-gel) presentan una elevada selectividad (> 95 %) para la hidrogenación catalítica del 3-hexin-1-ol al cis-3-hexen-1-ol ^{(138), (139)}.

Wong y compañeros de trabajo usaron partículas de Pd como catalizadores para la hidrogenación del tricloroeteno en agua a temperatura ambiente en una atmósfera de hidrógeno ⁽¹⁰⁸⁾. Este es un proceso de gran importancia medioambiental ya que el tricloroeteno es uno de los contaminantes orgánicos más comunes de las aguas subterráneas, además de ser altamente tóxico. Wang y Zhang estudiaron también el uso de nanopartículas de Fe recubiertas con Pd para el mismo proceso ⁽¹⁴⁰⁾. En el estudio de Wong, se encontró que las nanopartículas de Pd-Au eran más activas que los cúmulos de Pd puro, que el negro de Pd o polvos de Pd , mientras que las nanopartículas de Au puro son inactivas. Se observó una mejoría en la actividad catalítica cuando se realizó un recubrimiento con una sub-monocapa de Pd sobre las partículas de Au. El mejoramiento catalítico podría atribuirse a la promoción del Au de la actividad del Pd (a través de efectos electrónicos o geométricos) o a la participación directa de la superficie expuesta del Au.

Schaak y colaboradores reportaron recientemente que las nanopartículas de la aleación Pd-Au estabilizadas en PVP presentan una selectividad mejorada (en comparación con los catalizadores convencionales soportados en TiO_2) en la formación catalítica de H_2O_2 a partir de H_2 e O_2 ⁽¹⁴¹⁾. Hutchings y colegas investigaron también el uso de nanoaleaciones de Pd-Au soportadas en alúmina y titania para la síntesis de peróxido de hidrógeno a bajas temperaturas ^{(111), (142)}. Se ha encontrado que los catalizadores de Pd-Au soportados sobre titania son significativamente mejores que las nanopartículas de Pd puro u Au puro. Aunque las partículas no calcinadas produjeron rendimientos más elevados del H_2O_2 , estos catalizadores resultaron ser menos estables y por consiguiente, susceptibles a la lixiviación de los átomos de Au y Pd ⁽¹¹¹⁾. También han sido objeto de estudio, por parte de este grupo, la catálisis del CO y la reducción del alcohol ⁽¹¹²⁾.

Turkenburg, Eiser y colegas reportaron el crecimiento de nanopartículas de Pd, Au y Pd-Au en el interior de capas de poli-electrolitos o micro cápsulas ⁽¹⁴³⁾. Los autores señalan que tales cúmulos micro encapsulados son prometedores como catalizadores para la reacción de acoplamiento cruzado de Sonagashira con una encapsulación de tipo celda que ofrece ven-

tajas tales como la capacidad de recuperar el catalizador de la mezcla de reacción, produciendo de este modo beneficios tanto económicos como ambientales ⁽¹⁴³⁾.

Recientemente, Goodman y colegas describieron la síntesis de vinil acetato por la acetilación del etileno usando nanopartículas de Pd-Au soportadas sobre catalizadores de con una gran área superficial ⁽¹⁴⁴⁾ y catalizadores de volumen de Pd-Au ⁽¹⁴⁵⁾. Mediciones de TEM-EDS indicaron un enriquecimiento por Au de la superficie de las partículas de Pd-Au con una reactividad mejorada de las nanoaleaciones de Pd-Au y esto se atribuye a la capacidad mejorada de la superficie del Pd-Au para el oxígeno ⁽¹⁴⁴⁾. Esto es consistente con los estudios de las superficies del Pd-Au en forma de bulto, donde se ha encontrado un mejoramiento en la reactividad para bajas concentraciones superficiales del Pd, donde los átomos de Pd están aislados, facilitando de este modo, el acoplamiento del etileno con el ácido acético mientras se previene la formación de bioproductos no deseables tales como C_2H_4 , C_2H_6 y carbono ⁽¹⁴⁵⁾.

2.4.3. Cúmulos de Pt-Au

Usando el 1,9-nonaneditiol como agente de entrecruzamiento, se han ensamblado nanopartículas de Pt-Au sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo y utilizado para la oxidación electrocatalítica del metanol con la reacción estudiada mediante voltametría cíclica ⁽¹²¹⁾. Estudios anteriores mostraron que las nanopartículas de Pt-Au pueden ser usadas para la oxidación electrocatalítica del CO ⁽¹²⁹⁾. Se cree que la oxidación del CO ocurre en los sitios del Au superficial, mientras que la oxidación del metanol se produce en los del Pt ⁽¹²¹⁾.

2.5. Simulación Molecular y Modelado Matemático

2.5.1. Simulación Molecular

Con el desarrollo de la tecnología computacional eficiente, alrededor de los años 40 las soluciones de funciones de onda elaboradas para sistemas atómicos complejos comenzaron a ser un objetivo realizable ⁽¹⁴⁶⁾. A principios de los 50, se llevaron a cabo los primeros cálculos empleando orbitales atómicos semi-empíricos. Los químicos teóricos se convirtieron en buena medida en los principales usuarios de las primeras computadoras. Una descripción detallada de tales acontecimientos fueron reportados por Smith y Sutcliffe ⁽¹⁴⁷⁾.

El primer cálculo *ab initio* (o de primeros principios) fue el método de Hartree-Fock realizado sobre moléculas diatómicas en 1956 usando orbitales de Slater. Para el caso de moléculas diatómicas se llevó a cabo un estudio utilizando un conjunto base mínimo y los primeros cálculos, con bases más grandes se publicaron en 1960 ⁽¹⁴⁸⁾. Los primeros cálculos de interacción entre configuraciones fueron realizados en Cambridge alrededor de los años 50 por S. Francis Boys y colaboradores, usando funciones de tipo gaussiana ⁽¹⁴⁹⁾. Una de las bibliografías acerca de los cálculos *ab initio* fue publicada en 1971 ⁽¹⁵⁰⁾, donde las moléculas que se consideraron fueron la naftalina y el azuleno ^{(151), (152)}. Algunos resúmenes de muchos de los primeros trabajos relacionados con los cálculos *ab initio* fueron publicados por Schaefer ⁽¹⁵³⁾.

En 1964, se realizaron cálculos con el método de Hückel, el cual se basa en la combinación de orbitales atómicos para la determinación de la energía de los electrones de los orbitales moleculares en sistemas conjugados de hidrocarburos, que van desde sistemas tales como el butadieno o el benceno hasta el ovaleno ⁽¹⁵⁴⁾. Estos métodos empíricos fueron reemplazados en los años 60 por métodos semi-empíricos ⁽¹⁵⁵⁾. A principios de los 70 comenzaron a utilizarse programas computacionales eficientes tales como ATMOL, GAUSSIAN, IBMOL y el POLYATOM para acelerar los cálculos de los orbitales moleculares basados en primeros principios.

Una de las primeras veces en que se utilizó el término simulación molecular o química computacional se puede encontrar en el libro publicado por Sidney Fernbach y Abraham Haskell Taub, en donde se escribe: “Parece, por lo tanto, que la química computacional puede ser por fin más y más que una verdadera realidad” ⁽¹⁵⁶⁾. Durante los años 70, diferentes métodos comenzaron a ser vistos como parte de una nueva disciplina emergente en la *simulación molecular*. Estos métodos, de carácter complementario y muchas veces alternativos a los modos convencionales de hacer ciencia, como el experimental y el teórico, han ejercido un fuerte impacto en casi todos los campos de la ciencia ^{(157), (158)}.

El objetivo principal consiste en resolver modelos teóricos complejos mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas haciendo un uso intensivo de las computadoras. Se pueden resolver modelos teóricos utilizando metodologías tales como la experimenta-

ción, la formulación de modelos teóricos y la simulación a escalas atómica o molecular. Las características de cada una de ellas nos dicen cuales son las más apropiadas para cada área y etapa del desarrollo del conocimiento científico y tecnológico. Sin embargo, su uso combinado resulta muy útil para mejorarlas y complementar sus resultados.

2.5.2. Modelado.

2.5.2.1. Metodologías Teóricas para el Estudio de Cúmulos.

El estudio teórico de las estructuras de los cúmulos está relacionado directamente con las aplicaciones prácticas de las nanopartículas ⁽¹⁵⁹⁾. Está claro que solamente las estructuras altamente estables pueden ser utilizadas en aplicaciones tecnológicas. Por otra parte, la estructura que influye en las propiedades de una partícula, incluye las características superficiales en aplicaciones catalíticas. Por ejemplo, se puede ajustar la selectividad en la catálisis controlando la forma de la partícula ⁽¹⁶⁰⁾.

La optimización global de la geometría es uno de los problemas centrales en el estudio de cúmulos. Un cúmulo a una temperatura dada, con un cierto tamaño y composición, puede tener diferentes estados estructurales (isómeros); es decir, estados meta-estables así como el estado más estable (estructura en equilibrio termodinámico) los cuales pueden ser descritos como mínimos locales (LM) y como un mínimo global (GM), respectivamente, sobre la hipersuperficie de energía potencial ⁽¹⁶¹⁾. Esta hipersuperficie tiene $3N+1$ dimensiones, donde N es el número de átomos (tamaño del cúmulo), $3N$ es el número de grados de libertad, y la dimensión extra es la energía potencial. Resolver un problema de optimización global significa encontrar el mínimo global (GM)-el estado estructural que posee la mínima energía potencial, así como también los mínimos locales (LM) más bajos, los cuales son considerados como los mejores candidatos a ser observados en el experimento conjuntamente con el mínimo global.

En general, existen dos tipos de enfoques para los problemas de optimización global: *ab initio* y *non-ab initio*. Recientemente, se ha llevado a cabo la combinación de estas dos aproximaciones. La aproximación *ab initio* es la realización de cálculos en la precisión de la mecánica cuántica, mediante la aplicación de teorías cuánticas de muchos cuerpos tales como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). A pesar de su alta precisión, los cálculos *ab*

initio para cúmulos grandes (que constan de cientos de átomos o más) son muy costosos desde el punto de vista computacional ⁽¹⁶²⁾, aun considerando el desarrollo actual de las computadoras. La aproximación *non-ab initio* (es decir, la aproximación empírica) involucra el uso de potenciales atómicos empíricos los cuales tienen parámetros que están ajustados a los datos experimentales.

Existen dos modelos distintos de potenciales atómicos que son usados con frecuencia en el estudio de los cúmulos: potenciales por parejas y potenciales de muchos cuerpos. Los potenciales por parejas, tales como el potencial de Morse y el potencial de Lennard-Jones, son aproximaciones donde las interacciones dependen solo de las distancias entre pares de átomos. Los potenciales de muchos cuerpos, tales como los potenciales de Gupta y Sutton-Chen, toman en cuenta la naturaleza de las interacciones atómicas de muchos cuerpos dentro de los cúmulos ^{(163), (164)}. Los mejores algoritmos de simulación utilizados para el estudio de cúmulos son la Dinámica Molecular (MD), Recocido Simulado (SA), Monte Carlo (MC), Monte Carlo con Saltos de Cuenca (BH) ⁽¹⁶³⁾, y Algoritmos Genéticos (GA). La efectividad de estos algoritmos en la solución de problemas de optimización global depende de cuan sofisticadas sean las rutinas de búsqueda, del tipo de modelo de potencial utilizado, y del tamaño del cúmulo. Por ejemplo, para encontrar el mínimo global (GM) del potencial de Morse de corto alcance, en la Universidad de Birmingham ⁽¹⁶²⁾ se desarrolló un algoritmo genético (GA) el cual resultó ser más efectivo que las aproximaciones tradicionales Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular-Recocido Estimulado (MD-SA) ⁽¹⁶⁵⁾. La optimización global se hace más difícil a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo, debido a que el número de dimensiones de la hipersuperficie de energía potencial ($3N+1$) se incrementa, y esto da como resultado un incremento exponencial en el número de mínimos para cada tamaño de cúmulo ⁽¹⁶⁴⁾.

El problema de las *homotapas* es otra de las dificultades que han sido descritas en estudios de cúmulos bimetálicos ^{(27), (166)}. Las homotapas (en los sistemas binarios) son isómeros que poseen un número fijo de átomos , la misma composición (relación) y la misma estructura geométrica, pero diferentes arreglos de los átomos de los tipos y . Las homotapas pueden ser interconvertidas permutando átomos de tipos diferentes en el

cúmulo bimetálico. El número de homotapas N crece enormemente con el tamaño del cúmulo N y también depende de la composición (los números de átomos N_A de tipo A y N_B de tipo B), de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$N = N_A + N_B - 1 \quad (2.1)$$

Por ejemplo, $N_A = 10$, $N_B = 10$. Aunque algunas homotapas que poseen altas simetrías pueden tener simetría equivalente, los miembros enormes de las homotapas en los cúmulos bimetálicos más grandes dificultan grandemente la optimización global.

2.5.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una aproximación que sirve para resolver el problema de muchos cuerpos (es decir, un sistema de muchos electrones interactuantes) en la mecánica cuántica. Esta teoría no sólo ha sido una teoría popular de átomos y moléculas ^{(167), (168)} sino que también es conocida como un método efectivo para cálculos de energía, optimización local de geometrías y estructura electrónica de cúmulos metálicos pequeños ⁽³⁶⁾. A continuación se describe el formalismo fundamental de la DFT.

La ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo para un sistema de N electrones interactuantes, en la aproximación de Born-Oppenheimer puede ser escrita (en unidades atómicas) como:

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

donde \mathbf{r}_i es la coordenada del i -ésimo electrón.

El operador Hamiltoniano es la suma de tres términos, de izquierda a derecha: operador de energía cinética, operador de energía potencial externa, e interacciones electrón-electrón:

$$H = T + V_{ext} + V_{ee} \quad (2.3)$$

Aquí Z es la carga del i -ésimo núcleo con coordenada \mathbf{R}_i (N es el número de átomos). En la aproximación de Born-Oppenheimer se desprecia el movimiento de los núcleos atómicos, debido a que sus masas son mucho más grandes que la masa del electrón. De este modo, \mathbf{R}_i y solamente se considera el movimiento de los electrones.

La energía total promedio del sistema, la cual es un *funcional* del estado representado por la función de onda Ψ se escribe como:

(2.4)

Esta energía satisface el *teorema variacional*:

(2.5)

donde E_0 es la energía del estado fundamental.

La manera convencional para calcular la energía del sistema de los N electrones es resolviendo la ecuación de Schrödinger para encontrar la función de onda de $3N$ dimensiones. Sin embargo, resolver de manera analítica esta ecuación, es en general imposible. El modelo de Thomas-Fermi ⁽¹⁶⁹⁾ fue un primer intento de abordar el problema sin la necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger. El modelo de Thomas-Fermi también conocido como método pre-DFT es un modelo estadístico que aproxima la distribución de los electrones en un átomo para calcular la energía cinética como una función de su densidad.

En los últimos años se han desarrollado diversas aproximaciones para calcular el espectro de energía del sistema de N electrones con el fin de conformar la actual Teoría del Funcional de la Densidad, la cual está basada en los teoremas de Hohenberg-Kohn ⁽¹⁷⁰⁾.

Teorema 1: El potencial externo, y en consecuencia, la energía total (representada por el Hamiltoniano en la ecuación (2.4)), es un funcional único para la densidad de electrones (dentro de una constante aditiva).

Teorema 2: La energía del estado fundamental puede ser obtenida a través del teorema variacional: la densidad que minimiza a la energía total es la densidad exacta del estado fundamental.

Esto nos dice que cualquier densidad electrónica de prueba definida y positiva satisface la condición de estandarización:

(2.6)

El teorema variacional es aplicable a la energía total como un funcional de la densidad electrónica:

(2.7)

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn conducen al siguiente enunciado fundamental (el *principio de mínima acción*) para la teoría del funcional de la densidad:

(2.8)

El mínimo del funcional corresponde a la energía del estado fundamental y a la densidad. Aquí, se describe el cambio en la energía debido al cambio en el número de electrones, con el *potencial químico* como multiplicador de Lagrange.

De la ecuación (2.3) para el Hamiltoniano, el funcional de energía puede ser escrito como la suma de tres términos:

(2.9)

El funcional del potencial externo se representa por:

(2.10)

Solamente los funcionales de energía cinética $T_s[\rho]$ y de interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$ pueden ser aproximados. En una aproximación propuesta por Kohn y Sham ⁽¹⁷¹⁾ se describe un sistema ficticio de N electrones no interactuantes el cual se considera como un conjunto de N funciones de onda (orbitales) $\{\phi_i\}$ con determinante único.

Esto permite que la energía cinética para los N electrones no interactuantes pueda ser escrita exactamente como:

$$T_s[\rho] = - \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla^2 \psi \psi^* d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

y la densidad del estado fundamental:

(2.12)

La interacción electrón-electrón considera a la energía clásica de Coulomb, la cual no es más que la *energía de Hartree* $E_H[\rho]$, y el *funcional de intercambio-correlación* $E_{xc}[\rho]$. En consecuencia, el funcional de la energía puede ser rescrito como:

(2.13)

donde la energía de Hartree es:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.14)$$

El funcional de intercambio-correlación se define como la suma del error que surge cuando se utiliza una energía cinética de electrones no interactuantes y el error que surge cuando se introduce la interacción clásica electrón-electrón; es decir:

(2.15)

Este funcional es un *funcional universal* que puede ser utilizado para cualquier tipo de material.

La aplicación del principio de mínima acción (ecuación (2.8)) al funcional de energía (ecuación (2.13)), que puede ser escrito explícitamente en términos de los orbitales no interactuantes (ecuación (2.12)), da como resultado un conjunto de ecuaciones no lineales conocidas como *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V_{\text{ext}}\psi + V_{\text{Hxc}}\psi = E\psi \quad (2.16)$$

donde ψ es la función de onda electrónica de Kohn-Sham y el *potencial de intercambio-correlación* V_{Hxc} es la derivada del funcional de intercambio-correlación, con respecto a la densidad:

$$V_{\text{Hxc}} = \frac{\delta E_{\text{Hxc}}}{\delta n} \quad (2.17)$$

La tarea principal en la Teoría del Funcional de la Densidad es resolver las ecuaciones de Kohn-Sham que se han derivado al usar los teoremas de Hohenberg-Kohn. La resolución de estas ecuaciones se encuentra sujeta a la forma en que el funcional de intercambio-correlación puede ser aproximado. Una de las primeras aproximaciones para E_{Hxc} es la *aproximación de la densidad local (LDA)* ⁽¹⁷²⁾. En la aproximación de la densidad local, se trata un sistema no homogéneo como si fuera *localmente homogéneo*, y el funcional se aproxima como una integral del *funcional local* $\epsilon_{\text{Hxc}}(n)$ multiplicado por la densidad de electrones, sobre todo el volumen del sistema:

$$E_{\text{Hxc}} \approx \int \epsilon_{\text{Hxc}}(n) n \, d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

El funcional local $\epsilon_{\text{Hxc}}(n)$ es la densidad de energía de intercambio y correlación del gas uniforme de electrones con densidad n . Este puede ser escrito como la suma de los términos intercambio y correlación:

$$\epsilon_{\text{Hxc}}(n) = \epsilon_{\text{H}}(n) + \epsilon_{\text{c}}(n) \quad (2.19)$$

La aproximación de la densidad local es considerada como la aproximación de orden cero para la expansión de la derivada de la matriz de densidad semi-clásica, en términos de la densidad de electrones ⁽¹⁷³⁾. La *aproximación del gradiente generalizado* (GGA) ^{(174), (175)} es una aproximación de orden superior, la cual introduce términos de gradiente de primer orden en la expansión del funcional local. Básicamente, el funcional de aproximación de gradiente generalizado se puede escribir como:

(2.20)

Comparada con la aproximación de la densidad local (LDA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) describe mejor la energía de unión de moléculas y sólidos ⁽¹⁷⁵⁾. La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham requiere información acerca de los orbitales moleculares los cuales están representados por un conjunto de funciones llamado *conjunto base*. Usualmente estas funciones son orbitales atómicos. En el caso de los cúmulos metálicos son utilizados con frecuencia *orbitales de tipo Gaussiano* (GTO) en la *combinación lineal de orbitales atómicos* (LCAO) cuando se usa el método de los *orbitales moleculares*. Existen dos tipos de orbitales de tipo Gaussiano que son usados frecuentemente: *Cartesiano* y *esférico*. Por ejemplo, los orbitales de tipo Gaussiano son representados en la forma ⁽¹⁷⁶⁾:

(2.21)

donde n, l, m son los números cuánticos orbitales, r es la longitud del vector de coordenada del electrón, α es un parámetro real, N es la constante de normalización, Y_{lm} son los armónicos esféricos. Los *potenciales efectivos de los núcleos* son utilizados comúnmente en cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y son *pseudo-potenciales* que incluyen la contribución de los electrones internos en un núcleo efectivo. Así, solamente son tratados los electrones de valencia químicamente activos. El uso de los *pseudo-potenciales* reduce el número de electrones y el tamaño del conjunto base.

2.5.3. Optimización Geométrica

A nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), aplicada a estructuras de cúmulos tanto monometálicos como bimetálicos, dichas estructuras experimentan re-

optimizaciones geométricas locales (relajaciones). En principio, la energía total de un cúmulo correspondiente a cierta estructura produce las fuerzas:

(2.22)

donde es la -ésima componente de (coordenadas del -ésimo átomo). Si la energía total no alcanza un extremo, estas fuerzas no se anularán y harán que los átomos se muevan a una nueva estructura. En un extremo, las fuerzas desaparecen y se encuentra un punto estacionario. La estructura será aceptada como una nueva estructura óptima si el extremo es un mínimo (mínimo local).

2.5.4. Análisis Electrónico

2.5.4.1. Brecha de Energía HOMO-LUMO

En las estructuras electrónicas de moléculas y cúmulos, la brecha de energía entre el *orbital molecular ocupado más alto* (HOMO) y el *orbital molecular desocupado más bajo* (LUMO) es una brecha de energía equivalente al *ancho de banda* entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en las estructuras de bandas electrónicas de los aislantes y semiconductores en bulto ⁽¹⁷⁷⁾. La brecha de energía entre los niveles de energía HOMO y LUMO (los cuales son negativos) se definen simplemente como la cantidad positiva:

(2.23)

En general, la brecha HOMO-LUMO puede ser considerada como una medida de la *excitabilidad cuántica*. La fuente de las excitaciones cuánticas puede ser térmica, óptica, campos eléctricos externos, etc. Cuanto mayor sea la brecha, mayor será la energía de excitación que se requiere para mover los electrones desde el nivel HOMO hasta el nivel LUMO.

Para los cúmulos metálicos, el orbital HOMO se puede identificar llenando desde los orbitales bajos hasta los más altos encontrados mediante la realización de cálculos a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad, con todos los electrones disponibles. Una vez que los

electrones disponibles ocupan los orbitales, el orbital más alto ocupado por los electrones es el HOMO, y el orbital más alto adyacente es el LUMO.

2.5.4.2. Análisis de la Población de Mulliken

El análisis de la población de Mulliken (MPA) ^{(178), (179)} es uno de los procedimientos en la química cuántica computacional para la estimación de las *cargas atómicas parciales* ⁽¹⁸⁰⁾. Básicamente, el formalismo del análisis de la población de Mulliken se describe a continuación:

Si se integra la densidad de electrones sobre todo el espacio se puede entonces calcular el número total de electrones:

(2.24)

Después de expandir las funciones de onda en términos de las funciones propias :

(2.25)

donde es el elemento matricial de la matriz de traslape de las funciones de la base, representa a los coeficientes de la expansión, es el número de funciones propias. La matriz de densidad se define como:

(2.26)

y:

(2.27)

Si la sumatoria en la ecuación (2.27) es tomada sobre un solo índice, se obtiene entonces la *población bruta del orbital* (GPO):

(2.28)

La *población bruta de átomos* para un átomo A calcula la población bruta de orbitales sobre todas las funciones de la base centradas en el átomo A (el número de estas funciones de la base es N_A):

(2.29)

La *carga atómica de Mulliken* para el átomo A se define como la diferencia entre el número de electrones disponibles N_A y la población atómica bruta P_A :

(2.30)

2.5.4.3. Electronegatividad y Potencial Químico Electrónico

A principios de 1960, Iczkowski y Margrave⁽¹⁸¹⁾ demostraron, sobre la base de las energías de ionización atómica y afinidades electrónicas experimentales, que la energía de un átomo podía ser representada razonablemente bien por un polinomio en $(Z - N)$ (número de electrones menos la carga nuclear) alrededor de $Z = N$:

(2.31)

Suponiendo la continuidad y diferenciabilidad de $E(Z, N)$ ^{(182), (183)}, se puede ver con facilidad que la pendiente en Z , $\left(\frac{\partial E}{\partial Z}\right)_N$, es una medida de la electronegatividad del átomo. Iczkowski y Margrave definieron la electronegatividad como esta derivada, de modo que:

— (2.32)

para la carga nuclear fija.

Debido a que los términos de orden 3 y 4 en la ecuación (2.31) fueron poco significativos, la definición de Mulliken:

$$- \tag{2.33}$$

donde I y A son la primera energía de ionización y afinidad electrónica respectivamente, fue recuperada como un caso particular de la ecuación (2.32), fortaleciendo su propuesta.

Combinando las ecuaciones (2.32) y (2.31) se obtiene la ecuación:

$$- \tag{2.34}$$

Generalizando la restricción de la carga nuclear efectiva fija a la restricción del potencial externo fijo, el multiplicador de Lagrange λ de la ecuación de Euler es ahora identificado con concepto químico antiguo, introducido en 1932 por Pauling⁽¹⁸⁴⁾. La ecuación de Euler referida anteriormente se obtiene a partir de los teoremas de Hohenberg-Kohn, que constituyen la base de la DFT, al resolver el problema de minimización:

$$\tag{2.35}$$

donde λ es el multiplicador de Lagrange correspondiente.

De este modo, se obtiene la ecuación de Euler:

$$- \tag{2.36}$$

donde T es el funcional de Hohenberg-Kohn el cual contiene al funcional de la energía cinética electrónica T_s y el funcional de interacción electrón-electrón E_{ee} :

$$\tag{2.37}$$

con:

(2.38)

La vinculación de este concepto de potencial químico con la ecuación fundamental de la Teoría del Funcional de la Densidad, establece un puente entre la DFT conceptual y computacional. La definición “precisa” y, además, su forma permiten su cálculo a través de métodos de estructura electrónica. En el año 1996, tres protagonistas de la DFT, Kohn, Parr y Becke, indicaron que el resultado χ es la característica química χ , la cual caracteriza la tendencia de los electrones a escaparse de un sistema en equilibrio. Los sistemas (por ejemplo, átomos o moléculas) que se unen deben alcanzar un potencial químico común en el equilibrio. Este potencial químico no es otra cosa que el negativo del concepto de electronegatividad de la química clásica estructural.

La identificación del multiplicador de Lagrange λ en la ecuación (2.36) con el negativo de la electronegatividad χ (185),

$$\lambda = -\chi \quad (2.39)$$

ofrece un camino para calcular los valores de electronegatividad para átomos, grupos funcionales, cúmulos y moléculas.

La mayor parte del trabajo en la literatura sobre electronegatividad se ha llevado a cabo dentro de la aproximación de diferencia finita, en la cual la electronegatividad se calcula como el promedio de las derivadas por la izquierda y por la derecha:

$$\chi = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N+1} \quad (2.40)$$

$$\chi = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N+1} \quad (2.41)$$

$$\chi = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N+1} \quad (2.42)$$

donde I y A son la energía de ionización y la afinidad electrónica del sistema de N electrones (neutro o cargado) bajo estudio.

Esta técnica es equivalente al uso de la fórmula de Mulliken (ecuación (2.33)) y ha sido aplicada al estudio de la electronegatividad de átomos, grupos funcionales, moléculas, etc. La ecuación (2.42) también permite realizar comparaciones con el experimento sobre la base de las energías de ionización vertical y las afinidades electrónicas.

Como una aproximación de la ecuación (2.42), la energía de ionización y la afinidad electrónica pueden ser reemplazadas por las energías HOMO y LUMO, respectivamente, usando el teorema de Koopman ⁽¹⁸⁶⁾, dentro del esquema de Hartree-Fock, dando lugar a:

$$- \quad (2.43)$$

Esta aproximación puede ser utilizada cuando se consideran sistemas grandes: la evaluación de la ecuación (2.42) necesita tres cálculos. También, en el caso de los sistemas que conducen a sistemas de electrones metaestables (típicamente aniones), el problema de las afinidades electrónicas negativas se evita en algunas ocasiones al utilizar la ecuación (2.43 (para revisiones acerca de la estructura electrónica de aniones metaestables y el uso de la DFT para calcular los estados de los aniones temporales). Pearson declaró que si sólo la ionización conduce a un sistema estable, una buena ecuación de trabajo para está dada por:

$$(2.44)$$

cuando se hace ⁽¹⁸⁷⁾.

Una alternativa es usar el teorema de Janak ⁽¹⁸⁸⁾ (ver además la contribución de Slater ⁽¹⁸⁹⁾): en su extensión de la teoría de Kohn-Sham de continuo, se puede probar que:

$$- \quad (2.45)$$

donde es el número de ocupación del -ésimo orbital, que da significado a los autovalores de las ecuaciones de Kohn-Sham.

En analogía con las técnicas para el cálculo de gradientes, se han desarrollado métodos analíticos para calcular las derivadas de la energía con respecto a α , los cuales dan lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock perturbadas acopladas ⁽¹⁹⁰⁾, por Komorowski y colaboradores ⁽¹⁹¹⁾.

En una aproximación de Hartree-Fock perturbada acoplada, Komorowski obtuvo expresiones explícitas para la dureza. Comenzando con la matriz diagonal D , que contiene las ocupaciones de los orbitales moleculares, su derivada con respecto a α es la matriz diagonal de los índices de la funciones de Fukui de los orbitales moleculares:

$$\frac{dD}{d\alpha} = \dots \quad (2.46)$$

que combinada con la matriz S , definida por:

$$\frac{dS}{d\alpha} = \dots \quad (2.47)$$

da lugar a χ , a través de la ecuación:

$$\chi = \dots \quad (2.48)$$

Con el requerimiento de una población entera de orbitales moleculares, la ecuación (2.48) conduce a:

$$\chi = \dots \quad (2.49)$$

y

$$\chi = \dots \quad (2.50)$$

para las derivadas por la derecha e izquierda, respectivamente.

Volviendo a la fórmula básica de la ecuación (2.39), una crítica fundamental fue planteada por Allen sobre el supuesto de que χ [con χ] ^{(192), (193), (194), (195)}. El

propuso una energía de ionización promedio de los electrones de valencia como una medida de electronegatividad:

$$\text{---} \tag{2.51}$$

donde las sumatorias se extienden sobre todos los orbitales de valencia que tienen un número de ocupación n_i . Liu y Parr ⁽¹⁹⁶⁾ demostraron que esta expresión es un caso especial de la ecuación más general,

$$\tag{2.52}$$

donde χ_i representa una electronegatividad del orbital, un concepto introducido a principios de 1960 por Hinze y Jaffé ⁽¹⁹⁷⁾:

$$\text{---} \tag{2.53}$$

Los valores de χ_i que se definen como:

$$\text{---} \tag{2.54}$$

representan una resolución de la función de Fukui del orbital.

En este sentido χ_i debe ser considerada como una medida de electronegatividad promedio. El concepto de electronegatividad es complicado debido a la introducción de las características orbitales; por otra parte, este refleja en una forma más realista la dependencia de la electronegatividad de los alrededores.

Por otra parte, Komorowski ^{(198), (199), (200)} también presentó una aproximación química en la cual la electronegatividad química $\bar{\chi}$ de un átomo puede ser considerada como el promedio de la función χ_i sobre un rango adecuado de la carga:

$$- \tag{2.55}$$

Una definición análoga se presenta para la dureza. Cuando la ecuación (2.55) es evaluada entre χ_A y χ_B , da lugar a la electronegatividad de Mulliken χ_M , para un átomo justamente como:

$$- \tag{2.56}$$

resultando:

$$- \tag{2.57}$$

2.5.4.4. Dureza y Suavidad Total

Los conceptos de dureza y suavidad química fueron introducidos a principios de 1960 por Pearson, en relación con el estudio de las reacciones generalizadas ácido-base de Lewis,

$$\tag{2.58}$$

donde A es un ácido de Lewis o sustancia aceptora de pares de electrones y B es una base de Lewis o sustancia donadora de pares de electrones ⁽²⁰¹⁾.

Pearson formuló su principio de ácidos y bases, fuertes y suaves: los ácidos fuertes interactúan preferentemente con las bases fuertes, y los ácidos suaves con las bases suaves. La identificación de un ácido o base nueva no siempre es tan evidente, y la inserción de un compuesto en una escala de dureza o suavidad puede conducir a fuertes discusiones. La carencia de una definición clara, como en el caso de la electronegatividad de Pauling, es nuevamente la causante de esta dificultad. Por lo tanto, resulta de gran importancia el artículo escrito por Parr y Pearson ⁽²⁰²⁾ en el que identifican a la dureza como la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones para un potencial externo fijo.

De forma similar a la identificación de χ_M como χ_M , brinda una definición clara que permite calcular esta cantidad y su confrontación con el experimento:

(2.62)

donde los coeficientes α , β y γ se pueden escribir como:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} + \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.63)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} - \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.64)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} - \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.65)$$

Diferenciando la ecuación (2.62) con respecto a q , se obtiene que:

$$\frac{d\chi}{dq} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} - \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.66)$$

o bien:

$$\frac{d\chi}{dq} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} - \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.67)$$

lo cual indica que la dureza modula la electronegatividad de un átomo, grupo, etc., de acuerdo con la carga del sistema: un incremento en el número de electrones en un sistema disminuye su electronegatividad, su tendencia a atraer electrones de un vecino, y viceversa, como era de esperarse de manera intuitiva.

Poltzer destacó el papel del coeficiente χ (relacionado con χ) en las ecuaciones (2.66) y (2.67): es una medida de la sensibilidad de, por ejemplo, la electronegatividad de un átomo a ganar o perder carga electrónica. Efectivamente, Huheey sugirió que el coeficiente de la carga χ en las ecuaciones (2.66) y (2.67) está relacionado de manera inversa con la capacidad del átomo para “retener” carga electrónica una vez que la carga ha sido adquirida ^{(206), (207)}, ⁽²⁰⁸⁾. Esta capacidad de carga, designada por χ :

$$\chi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z_A} - \frac{1}{Z_B} \right) \quad (2.68)$$

es, por lo tanto, el inverso de χ ,

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\chi} \quad (2.69)$$

Esta ecuación identifica a la capacidad de carga con la suavidad (ecuación 2.61):
. Intuitivamente parece razonable que esta capacidad de carga, por ejemplo, de un átomo o grupo, está íntimamente relacionada con la polarizabilidad del átomo o grupo.

Al igual que para la electronegatividad, se han realizado muchos cálculos con el método de diferencia finita ⁽²⁰⁹⁾ o una aproximación a ella,

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\chi} \quad (2.70)$$

la cual indica que la dureza está relacionada con la brecha de energía entre los orbitales ocupado más alto y desocupado más bajo.

Alternativamente, Chattaraj, Cedillo y Parr propusieron que, en analogía con las ecuaciones (2.40) y (2.41), deberían existir tres tipos diferentes de centros de fortaleza ⁽²¹⁰⁾ correspondientes a tres tipos de fortalezas para el ataque electrofílico, nucleofílico y radical.

Un aspecto importante, que difiere del cálculo de electronegatividad, es reconocer que la fortaleza se obtiene cuando se minimiza el funcional:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\chi} \quad (2.71)$$

Aquí, χ es el centro de fortaleza y χ^{-1} está limitada a la integración de la ecuación:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\chi} \quad (2.72)$$

Al minimizar $\int \psi^2 d\tau$ se obtiene que $\nabla^2 \psi + \psi = 0$, la función electrónica de Fukui con $\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r}$. En el último estudio sobre átomos, se demostró que una aproximación simple para el centro de fortaleza es:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r} \quad (2.73)$$

Esta ecuación da buenos resultados cuando se compara con la fortaleza experimental tanto de elementos del grupo principal como de transición.

2.5.4.5. Función Electrónica de Fukui, Suavidad Local y Centro de Suavidad

La función electrónica de Fukui f^+ , fue introducida por Parr y Yang ^{(211), (212)} como una generalización del concepto de orbital molecular (MO) de la frontera de Fukui ^{(213), (214), (215)} y juega un papel importante en unión con la teoría del orbital molecular de frontera y el principio Acido-Base-Fuerte-Débil (HSAB) ⁽²¹⁶⁾.

Esta puede ser interpretada ya sea como el cambio en la densidad de electrones ρ en todo punto r cuando el número total de electrones cambia o como la sensibilidad del potencial de un sistema químico ante una perturbación externa en un punto particular r ,

$$f^+ = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{r, N-1} \quad (2.74)$$

Este último punto de vista, por lo mucho el más prominente en la literatura, se enfrenta al problema de la ρ -discontinuidad de átomos y moléculas ^{(182), (183)}, lo que conduce a la introducción ⁽²¹¹⁾ de las derivadas por la izquierda y por la derecha, consideradas ambas para un número dado de electrones N :

$$f^+ = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{r, N-1} \quad (2.75)$$

para un ataque nucleofílico que provoca un aumento de los electrones en el sistema, y:

para un ataque electrofílico que provoca una disminución de los electrones en el sistema.

Las propiedades de las funciones de Fukui han sido revisadas por Ayers y Levy ⁽²¹²⁾; además de la normalización y el decaimiento asintótico, la condición de cúspide para la densidad ⁽²¹⁷⁾ implica que la función de Fukui debería también satisfacerla ⁽²¹⁰⁾.

El papel fundamental de la función de Fukui en la DFT se ha vuelto a enfatizar recientemente por Ayers y Parr ⁽²¹⁸⁾, haciendo hincapié en el punto donde la función de Fukui minimiza al funcional de dureza f_2 y donde f_2 es sinónimo de la distribución de densidad del electrón agregado sujeto a la restricción de que $\int f_2$ integra a 1.

La importancia del concepto de orbital molecular de las funciones de Fukui en la química moderna difícilmente puede ser sobreestimado y está muy bien resumido en la perspectiva de Kato ⁽²¹⁵⁾, donde se dice que los artículos de Fukui de 1952 puedan ser considerados como un puente de conexión entre las dos etapas de descripción de la reactividad química en el siglo 20. La primera etapa la constituye la teoría electrónica de la química orgánica basada en la mecánica cuántica. La segunda es el establecimiento de reglas de simetría para los orbitales moleculares en la predicción del curso de la reacción. El artículo de Fukui propuso un índice de reactividad para interpretar el efecto de orientación en una reacción química, el tema principal de la teoría electrónica de la química orgánica, y fue el punto de partida de la segunda etapa después que el concepto de orbitales de frontera fuera introducido por primera vez convirtiéndose en el ingrediente clave para el ulterior desarrollo de la teoría.

La función electrónica de Fukui generaliza ahora este importante concepto. Aunque, en principio, la densidad de electrones del sistema de N electrones contiene toda la información necesaria para la evaluación de la función de Fukui, la mayor parte de los estudios llevados a

cabo en la literatura se han realizado bajo el esquema del método de diferencia finita, aproximando como:

(2.77)

y como:

(2.78)

la cual, en muchos casos, es obstaculizada seriamente por la posibilidad de aniones metaestables.

Una tercera función que describe el ataque radical , se puede obtener como el promedio aritmético de y .

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA GENERAL

3.1. Generación de las Estructuras

En este trabajo se generó un total de 37 configuraciones de nanopartículas, 15 de las cuales fueron de los elementos puros oro (Au), paladio (Pd) y platino (Pt), cinco de cada una, mientras que el resto se obtuvo a partir de una mezcla de estos elementos (sistemas bimetalicos); para la optimización de la geometría de cada estructura, se partió de un motivo estructural cuboctaédrico en cada uno de los sistemas. Dentro de las estructuras de los elementos puros, se tomaron en cuenta cúmulos de 13, 19, 38, 55 y 116 átomos, mientras que para las estructuras bimetalicas se consideraron dos tipos de configuraciones: de tipo núcleo-coraza y aleaciones binarias, todas con un tamaño de 55 átomos con el fin de poder contar con un mejor criterio de comparación.

La generación de modelos nanoestructurales se puede llevar a cabo por varias vías. Una de ellas se basa en el ordenamiento; es decir, a partir de un cierto arreglo geométrico característico, como en el caso del oro, que forma tetraedros, realizar una repetición de este para dar lugar a estructuras cúbicas, decaédricas e icosaédricas. La repetición finita de estos arreglos da lugar a un nuevo arreglo de átomos que constituye una propuesta de modelo ⁽²¹⁹⁾.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.1 se muestra el caso más simple de la generación de una estructura de Au , donde con base en la distancia interatómica característica del material (a), se genera un cubo (Figura 3.1 a). Si a este cubo se le extraen átomos (color rojo) como se observa en la Figura 3.1 b, se forman entonces triángulos equiláteros para dar lugar a las caras (111), mientras que se forma un cuadrado perfecto si se realiza una rotación de 45° respecto a la base del cubo en las caras (001) del cuboctaedro que se genera en la dirección [001] como se muestra en la Figura 3.1 c.

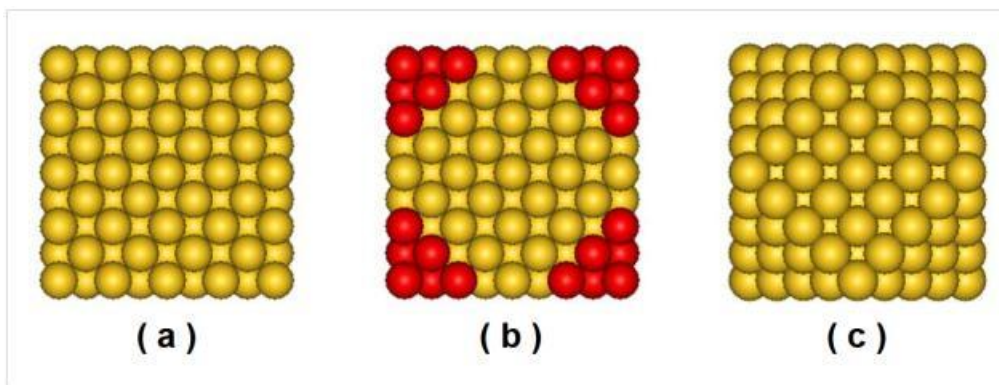


Figura 3.1. Secuencia de generación de un cuboctaedro obtenido de manera geométrica. (a) Cubo átomos de Au, (b) Cubo con átomos marcados para truncar la estructura, y (c) Vista del cuboctaedro de Au en la dirección [001].

La segunda vía para crear un modelo nano estructural es proponer cierto grupo de posiciones aleatorias del elemento, y bajo un cálculo energético, buscar la configuración de mínima energía; en este caso, el gasto de tiempo computacional es mayor debido a la cantidad de movimientos requeridos. Un sistema simple de cálculo se basa en ir modificando la posición de los átomos, y a partir de su nueva posición, calcular la energía potencial de todo el sistema, la cual queda registrada si es menor a la anterior. En caso contrario, se retorna a la anterior calculada y se efectúa otro cambio de manera iterativa hasta encontrar otra configuración que no pueda ser mejorada aun más en relación a la energía ⁽⁸⁾.

Otra manera de generar modelos es utilizando el programa “Generator”, desarrollado por Dimitri Tyutyunnikov ⁽²²⁰⁾ en el sistema de programación MATLAB y que además, puede ser compilado de manera independiente como una sola aplicación. Su objetivo fundamental es la generación de las coordenadas atómicas de nanopartículas que tengan diferentes tipos de morfología y estructuras para la realización de simulaciones en Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) así como para la visualización de diferentes estructuras. Los modelos usados en este trabajo para las simulaciones se generaron utilizando este programa, el cual cuenta con una interface gráfica de usuario que permite un modelado más rápido y sencillo. Una de las ventajas de utilizar este programa es que nos permite conocer el número de átomos, tanto de nanopartículas monometálicas como bimetálicas, la cantidad de

átomos presentes en la superficie y por lo tanto, su porcentaje, y en último lugar, el tamaño de la nanopartícula.

3.2. Simulación Molecular (MS)

Para calcular las propiedades electrónicas de los cúmulos, se utilizó el módulo de simulación molecular (MS) ⁽²²¹⁾, DMol³ del sistema Materials Studio Modeling ⁽²²²⁾, el cual permite estudiar con facilidad modelos de estructuras moleculares, combinando la mecánica cuántica, la mecánica molecular, el modelado a meso-escala, la simulación analítica instrumental así como correcciones estáticas en un ambiente de trabajo sencillo.

Con este módulo, se calculó la configuración de mínima energía de los cúmulos, por ser un método de primeros principios que utiliza el espacio real y permite calcular la estructura energética y electrónica de moléculas, sólidos y superficies a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta herramienta nos da la posibilidad de estudiar un amplio rango de sistemas que va desde moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes y metálicos hasta superficies infinitas de un material. Para el intercambio y correlación electrónica se utilizó la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), donde el funcional no solo depende de la densidad en las coordenadas donde este se evalúa, sino que también toma en cuenta el gradiente de la densidad en la misma coordenada. El funcional utilizado para el cálculo en la GGA fue el de Perdew-Wang (PW91) ⁽²²³⁾ debido a que se ajusta en buena manera con los resultados experimentales que se encuentran publicados. Los criterios usados para llegar a una condición de optimización fueron: un cambio de energía por átomo de 1×10^{-5} Hartree, una fuerza cuadrática media de 0.002 Hartree/Å y un desplazamiento cuadrático medio permitido por átomo igual a 0.005 Å. Estos criterios fueron suficientes para satisfacer los umbrales de convergencia de optimización de geometría para el cambio de energía, fuerza mínima y el desplazamiento máximo entre ciclos de optimización. El proceso de optimización se detuvo al satisfacerse la convergencia de la energía, conjuntamente con los criterios de desplazamiento o de gradiente. El número máximo de ciclos de optimización de la geometría fue fijado en 500 iteraciones para cada estructura estudiada. Siempre que se alcanzó este número de ciclos, los cálculos se detuvieron independientemente de si los criterios de convergencia fueron satisfechos o no; en este último caso, los parámetros se tienen que cam-

biar nuevamente hasta que se logre la convergencia. Todas las geometrías de cúmulo fueron optimizadas completamente sin ninguna imposición de restricciones de simetría.

La DFT realiza cálculos auto-consistentes precisos y eficientes así como la optimización estructural, usando respectivamente, un esquema de integración numérica tridimensional de rápida convergencia y diversas técnicas de búsqueda efectiva del mínimo local. La estructura de equilibrio y la energía total pueden ser obtenidas relajando los átomos hasta que las fuerzas sean consideradas iguales a cero. En los cálculos de primeros principios, se deben minimizar tanto como sea posible, los efectos de la base y el funcional de intercambio-correlación sobre los resultados. Los orbitales internos $3s$ y $3p$ algunas veces son importantes para las propiedades del estado fundamental de los metales de transición.

La energía de amarre () de un cúmulo se define como:

(3.1)

donde es la suma de las energías totales de todos los átomos simples y es la energía total del cúmulo.

La energía de amarre promedio por átomo de un cúmulo se calcula mediante la relación:

— ————— **(3.2)**

donde representa la energía atómica para el átomo que en nuestro caso es el Au, el Pd o el Pt. Por otra parte, es la energía del cúmulo. La cantidad constituye una medida cuantitativa de la estabilidad energética de un cúmulo. Mientras más grande sea el valor absoluto promedio de este parámetro, la estructura tenderá a ser más estable en contra de la disociación térmica y esto corresponde a un mayor acercamiento entre los valores de las energías correspondientes a los estados HOMO y LUMO, respectivamente. Un alto valor en la cantidad - , nos indica la presencia de inestabilidad en la estructura y por

consiguiente, que es más reactiva químicamente. Una menor brecha de energía HOMO-LUMO para una estructura dada evidencia una menor reactividad para la misma y por consiguiente, una mayor estabilidad. Otro parámetro que también corrobora esta afirmación es la función nucleofílica promedio de Fukui .

Se conoce que los índices de reactividad han sido utilizados para medir la reactividad de especies químicas a partir de sus propiedades electrónicas intrínsecas. Uno de los métodos conocidos, exitosos y más utilizados para estos propósitos es la teoría de Fukui de los orbitales de frontera, que relaciona la reactividad de una molécula con respecto al ataque electrofílico y nucleofílico de la densidad de carga. Las funciones de Fukui constituyen una manera cualitativa para medir y mostrar la reactividad de las regiones de una molécula.

Específicamente, las funciones de Fukui miden la sensibilidad de la densidad de carga , con respecto a la pérdida o ganancia de electrones a través de las expresiones:

$$\text{---} \tag{3.3}$$

$$\text{---} \tag{3.4}$$

La expresión mide los cambios en la densidad cuando la molécula gana electrones, y en consecuencia, se corresponde con la reactividad con respecto al ataque nucleofílico. Contrariamente, corresponde a la reactividad con respecto al ataque electrofílico (pérdida de electrones). La función de Fukui para el ataque radical, , es simplemente el promedio de estas dos.

Se calcularon diferentes configuraciones monometálicas con 13, 19, 38, 55 y 116 átomos, todas con geometrías cuboctaédricas y a partir de estos átomos, se generaron y estudiaron también estructuras de tipo núcleo-coraza así como aleaciones bimetálicas de estos elementos. A partir de la optimización de la geometría, que se llevó a cabo mediante el cálculo de la energía de un solo punto, se obtuvieron: el potencial electrostático, el orbital molecular

ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), así como las funciones de Fukui para cada configuración.

La *energía de amarre por átomo* de oro de cada estructura se calculó mediante la siguiente fórmula: $E_{\text{at}} = \frac{E_{\text{total}}}{N}$, donde E_{at} se refiere al tamaño del cúmulo y E_{total} se refiere a la energía total del sistema correspondiente. Los puntos suspensivos se refieren a los sistemas Au_n y Pt_n , respectivamente. Los distintos valores para esta cantidad fueron calculados a partir de esta relación dentro del ambiente de trabajo de Dmol³.

En la Tabla 3.1 se muestran las diferentes estructuras generadas y que además, fueron estudiadas en el presente trabajo.

Nombre de la Estructura	Número de Átomos		
	Au	Pd	Pt
Estructuras Monometálicas			
Au ₁₃	13	0	0
Au ₁₉	19	0	0
Au ₃₈	38	0	0
Au ₅₅	55	0	0
Au ₁₁₆	116	0	0
Pd ₁₃	0	13	0
Pd ₁₉	0	19	0
Pd ₃₈	0	38	0
Pd ₅₅	0	55	0
Pd ₁₁₆	0	116	0
Pt ₁₃	0	0	13
Pt ₁₉	0	0	19
Pt ₃₈	0	0	38
Pt ₅₅	0	0	55
Pt ₁₁₆	0	0	116

Estructuras Bimetálicas de tipo núcleo-coraza de 55 Átomos			
Au ₁₃ Pt ₄₂ Núcleo-Coraza	13	0	42
Pt ₁₃ Au ₄₂ Núcleo-Coraza	42	0	13
Au ₁₃ Pd ₄₂ Núcleo-Coraza	13	42	0
Pd ₁₃ Au ₄₂ Núcleo-Coraza	42	13	0
Pd ₁₃ Pt ₄₂ Núcleo-Coraza	0	13	42
Pt ₁₃ Pd ₄₂ Núcleo-Coraza	0	42	13
Estructuras de Aleaciones Bimetálicas de 55 Átomos			
Au ₃₁ Pt ₂₄	31	0	24
Pt ₃₁ Au ₂₄	24	0	31
Au ₃₁ Pd ₂₄	31	24	0
Pd ₃₁ Au ₂₄	24	31	0
Pd ₃₁ Pt ₂₄	0	31	24
Pt ₃₁ Pd ₂₄	0	24	31

Tabla 3.1. Nombres de las estructuras calculadas en nuestro trabajo. De arriba hacia abajo aparecen: estructuras monometálicas, estructuras de tipo núcleo-coraza y estructuras de aleaciones bimetálicas, respectivamente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Optimización de Geometrías

En la actualidad resulta todavía difícil, detectar solo mediante aproximaciones experimentales la estructura geométrica exacta de los cúmulos. Sin embargo, en asociación con las mediciones experimentales, los científicos pueden predecir de manera efectiva y precisa algunas estructuras no conocidas empleando el método de los primeros principios que se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Durante las optimizaciones estructurales todos los átomos fueron relajados libremente sin ninguna restricción de simetría; es decir, manteniendo una geometría cuboctaédrica para cada configuración.

A continuación se muestran los resultados correspondientes a la optimización de la geometría para cada una de las estructuras estudiadas en este trabajo.

4.1.1. Cúmulos Monometálicos

En este punto se investiga la optimización de la geometría así como la estabilidad de los cúmulos de oro, paladio y platino generados para este estudio en términos de la evolución de la energía de amarre y otros parámetros.

4.1.1.1. Cúmulos Monometálicos de Au

En la Figura 4.1 se muestran las geometrías optimizadas para la estructura de más baja energía en los cúmulos Au_n , Pd_n , Pt_n y Ag_n bajo el esquema computacional descrito en el capítulo 3. De todas las configuraciones investigadas se sabe que el Au_5 , Pd_5 , y el Ag_5 son altamente simétricas y estables con capas cerradas y que se derivan del grupo puntual de simetría O_h . Estas estructuras optimizadas se corresponden con las reportadas por Shan-Ying Wang y colaboradores⁽²²⁴⁾ para cúmulos de Au , Pd y Ag , donde cada una presentó un grupo puntual de simetría igual al de las estructuras investigadas en nuestro trabajo. En lo que se refiere a la optimización de geometrías, los resultados obtenidos en nuestro trabajo se corresponden también con los reportados para las estructuras Au_5 , Pd_5 , y Ag_5 por Seminario J. M.⁽²²⁵⁾, donde se reporta una geometría octaédrica para las mismas.

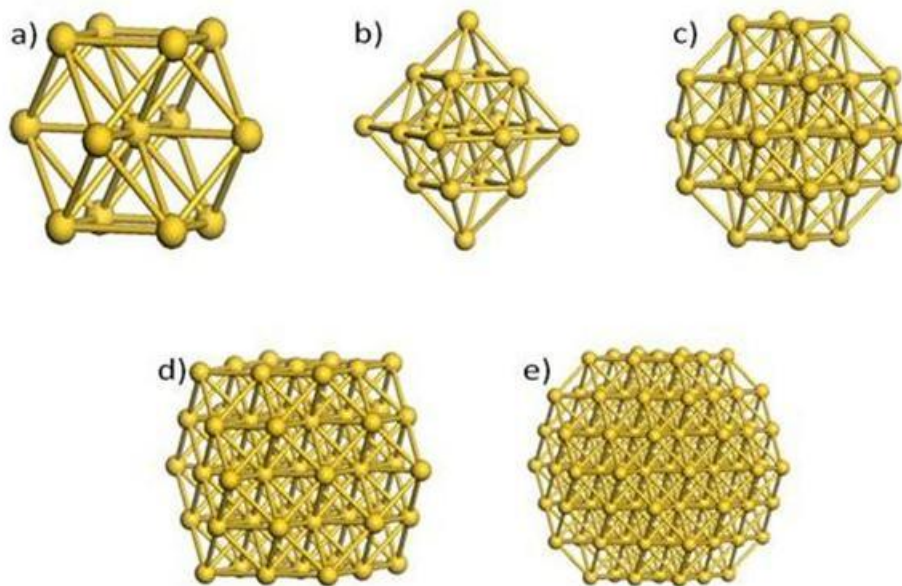


Figura 4.1. Geometrías optimizadas para el (a) Au_{13} , (b) Au_{19} , (c) Au_{27} , (d) Au_{39} y (e) Au_{55} obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Au están representados por esferas de color amarillo.

Hijazi I. A. y Park Y. H. ⁽²²⁶⁾ estudiaron la estabilidad estructural y la energética de pequeños cúmulos de cobre y oro (Cu_n y Au_n) con $n \leq 20$ empleando el método de recorrido simulado de Monte Carlo. Se demuestra en este trabajo que las estructuras para el cobre de más baja energía adoptan un motivo estructural icosaédrico simple, con una estructura de bipiramidal pentagonal como piedra angular. Sin embargo, en este último trabajo todos los cúmulos de oro adoptaron motivos estructurales icosaédricos e icosi-tetraédricos muchos de los cuales presentaron geometrías simétricas. Los cúmulos de oro de hasta 20 átomos han sido ampliamente estudiados tanto teórica como experimentalmente. El fuerte efecto relativista en estos cúmulos acoplados con la participación de los orbitales d , conduce a una disminución en la brecha de energía así como también a fuertes enlaces direccionales covalentes que hacen que los cúmulos presenten una amplia variedad de estructuras.

García-Rodeja y colaboradores ⁽²²⁷⁾ usaron el potencial del método del átomo embebido (EAM) de Voter y Chen para estudiar las estructuras y energías de amarre de los isómeros de más baja energía así como también el comportamiento de la fusión de cúmulos de Au_{13} y Au_{19} . Ellos presentaron las estructuras estables de los cúmulos de 13 y 19 átomos

para ambos metales, las cuales resultaron icosaédrica y doble-icosaédrica, respectivamente. Las otras configuraciones las obtuvieron a partir de la configuración de cúmulo de 13 átomos removiendo o agregando átomos en la superficie.

Erkoç y Shaltaf ⁽²²⁸⁾ estudiaron la estabilidad estructural y la energética para cúmulos de cobre con hasta 55 átomos usando la técnica de Monte Carlo a temperatura ambiente. Ellos encontraron que la mayoría mostró estructuras quintuples, siendo el Cu_5 y el Cu_{13} icosaédrico y doble-icosaédrico, respectivamente. Las estructuras y estabilidades de cúmulos de cobre y oro de hasta 56 átomos fueron empleadas por Darby y colaboradores ⁽⁵¹⁾, usando el potencial de Gupta de muchos cuerpos. En su trabajo, la mayoría de los cúmulos de cobre tenían geometrías basadas en el icosaedro. Alrededor de Cu_{13} , las estructuras adoptaron geometrías de tipo oblato (achatada por los polos) y decaédrica, y para Cu_{19} una estructura octaédrica truncada de tipo fcc. Para el Cu_{25} se encontró una estructura icosaédrica de dos capas centradas. Los cúmulos de oro no adoptaron un motivo estructural simple y la mayor parte de ellos tenían estructuras con baja simetría. Las estructuras más grandes no son icosaédricas en la naturaleza. A diferencia del Cu_{13} , el Cu_{19} tiene una estructura más amorfa. Un motivo estructural prismático hexagonal se encontró para el Cu_{25} . El Cu_{31} adoptó una estructura octaédrica truncada.

Zhang Chuan-Hui y colegas ⁽²²⁹⁾ estudiaron la estructura y el momento magnético de metales de transición encapsulados en un cúmulo de Cu_{13} en forma de jaula usando la Teoría del Funcional de la Densidad. Sus resultados mostraron que todos los átomos de metales de transición pueden ser incrustados dentro de la jaula Cu_{13} y que estos incrementan la estabilidad de los cúmulos excepto el Cu_{13} . Para los cúmulos con 13 átomos, las configuraciones cubo octaédrica Cu_{13} e icosaédrica Cu_{13} son las más atractivas. En este trabajo se reportan estas dos configuraciones como las estructuras iniciales de los cúmulos Cu_{13} . Todos estos cúmulos fueron optimizados permitiendo que los átomos se relajaran libremente. Se cree que la razón por la cual el átomo de Cu_{13} no estabiliza a la jaula del Cu_{13} es la existencia de muchas valencias para este elemento, las cuales conducen a la formación de enlaces no uniformes con los átomos de oro. En particular, se reporta una simetría icosaédrica Cu_{13} para el Cu_{13} .

Beltrán M. y colegas ⁽²³⁰⁾ exploraron los mínimos de más baja energía para cúmulos de oro cargados y neutros

. Las estructuras se obtuvieron aplicando la aproximación del gradiente generalizado de primeros principios, los cálculos se realizaron con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) sobre la base de pseudo potenciales conservadores de la norma y conjuntos numéricos de bases atómicas. Se estudia aquí de manera sistemática la diferencia entre las propiedades electrónicas de los dos isómeros ordenados y desordenados más bajos para cada tamaño. Para el caso del Au_n se analizaron estructuras con geometría fcc y desordenada, respectivamente mientras que para el Au_n^+ las estructuras investigadas fueron de tipos icosaédrica y desordenada, respectivamente.

La Tabla 4.1 muestra las energías de amarre por átomo para cada configuración, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO; además, se aprecian también las brechas de energía correspondientes a estos orbitales. Estos parámetros fueron calculados para los cúmulos de Au_n ($n = 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116$) optimizados. En general, la energía de amarre de un cúmulo dado de átomos es una medida de su estabilidad termodinámica.

Se puede observar que los valores de la energía de amarre por átomo se incrementan ligeramente (2.2186, 2.4594, 2.7234, 2.7854 y 2.9772 eV) a medida que aumenta el tamaño de los cúmulos (desde 13 hasta 116) y este hecho sugiere un incremento en la estabilidad termodinámica relativa de los mismos. Se espera que estos valores se aproximen cada vez más a la energía de cohesión del Au en forma de bulto para cúmulos mucho más grandes. Estos resultados se corresponden con los referidos en la Figura 4.2 y tienen un comportamiento similar a los reportados por Tang ⁽²³¹⁾ obtenidos con cúmulos monometálicos de hierro y con aleaciones de este elemento con átomos de galio. Por otra parte, estudios realizados con cúmulos de paladio con tamaños de 15-25 átomos mostraron un comportamiento análogo en relación a esta dependencia ⁽²³²⁾; es decir, todas estas referencias reportan un incremento en la estabilidad energética con el aumento en el tamaño del cúmulo.

Seminario y colaboradores ⁽²²⁵⁾, al estudiar cúmulos de oro, reportaron un incremento en la energía de amarre por átomo a medida que el tamaño de los cúmulos aumenta al pasar desde Au_2 hasta Au_{10} . Los cúmulos de oro están ligados principalmente debido a electrones d con algunas contribuciones s y cada átomo tiene un electrón disponible en su capa de valencia; sus orbitales d tienen una contribución importante en el enlace y están presentes en los espectros de valencia de los cúmulos. Según esta referencia, los datos obtenidos con la GGA dieron lugar a una energía cohesiva de 3.24 eV, la cual se encuentra por debajo del valor experimental en alrededor de 0.5 eV. En un estudio realizado por R. Esparza y G. Rosas ⁽²³³⁾, donde se estudian las características estructurales de nanopartículas de oro sintetizadas químicamente se reporta un valor para la energía de amarre promedio para el cubo octaédrico de 1.37 eV. Este valor discrepa de manera considerable del referido en nuestro trabajo para la misma estructura (2.22 eV), siendo este último 1.62 veces más grande que el reportado por R. Esparza.

Xiangjun y colaboradores ⁽²³⁴⁾ realizaron un conjunto de cálculos relativistas escalares con todos los electrones sobre cúmulos de Au_n usando la Teoría del Funcional de la Densidad con la Aproximación del Gradiente Generalizado al nivel de PW91. Las geometrías de más baja energía de los cúmulos de Au_n pueden ser consideradas como conjuntos de restos de Au_n triangular sustituidos por un átomo de Au en el sitio coordinado más elevado. Todas estas estructuras de más baja energía están ligeramente distorsionadas pero conservan las estructuras planas de los cúmulos de Au_n debido a los fuertes efectos relativistas escalares. Después de la introducción del átomo de Au , se produjo un mejoramiento en la estabilidad termodinámica y en la reactividad química. En el trabajo de Xiangjun y colegas se reporta un incremento en la energía de amarre promedio con el número de átomos en los cúmulos así como oscilaciones par-impar en la dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el número de átomos. Asimismo, para el caso del cubo octaédrico en este trabajo se refiere un valor para la energía de amarre por átomo de 2.481 eV, el cual es superior al obtenido en nuestro trabajo (2.219 eV); esto nos dice que el cúmulo es más estable cuando adopta una simetría plana que cuando es cubo octaédrico y esto se debe a los fuertes efectos relativistas que

se presentan con el oro en este tipo de geometrías. La primera es 1.12 veces mayor que la obtenida en nuestro trabajo.

Kuang y colaboradores ⁽²³⁵⁾ llevaron a cabo cálculos relativistas escalares con todos los electrones sobre cúmulos de Au_n usando la Teoría del Funcional de la Densidad con la Aproximación del Gradiente Generalizado en el nivel PW91. En este trabajo se reveló que todas las estructuras de más baja energía para los cúmulos de Au_n pueden ser generadas sustituyendo al átomo de Au por un átomo de Pt del cúmulo Au_n en el sitio coordinado más alto. Aquí se pone de manifiesto que los enlaces $\text{Au}-\text{Au}$ son más fuertes y que la mayor parte de los enlaces $\text{Au}-\text{Pt}$ más allá del átomo de platino son más débiles que los enlaces correspondientes $\text{Pt}-\text{Pt}$ en el cúmulo puro de Pt_n . Todos los cúmulos investigados en este trabajo tenían una geometría plana. Se evidencia que la energía de amarre de los cúmulos de Au_n aumenta con el tamaño del cúmulo y además, es más grande que la correspondiente al cúmulo de Au_n puro. Al incrementarse el tamaño de los cúmulos, la energía de amarre de los cúmulos de oro puro también se incrementa gradualmente y alcanza un valor máximo de 2.481 eV en el Au_{10} . Este valor está por encima del reportado para la misma estructura en nuestro trabajo de 2.219 eV, siendo la primera más estable desde el punto de vista energético, de modo que, hay una ligera preferencia a que el Au_{10} adopte una geometría plana en lugar de una cuboctaédrica. El valor reportado en el trabajo de Kuang y colaboradores es 1.11 veces igual al reportado en el nuestro. Aunque no hay mucha diferencia entre estos valores, el resultado nos da una medida de la mayor estabilidad en el caso de la estructura con geometría plana. Diversos estudios han indicado que la razón por la cual los cúmulos de oro puro de un gran tamaño, tienen una preferencia por las estructuras planas, se le atribuye a los efectos relativistas escalares que provocan la contracción de la extensión de los orbitales d , mejorando así la hibridación sp^d . De este modo, es esencial incluir el efecto relativista escalar en el estudio de los cúmulos de oro puro o de los cúmulos mixtos que se basan en este metal precioso.

En el trabajo desarrollado por Chuan-Hui y colegas ⁽²²⁹⁾ se reporta que las energías de amarre de todos los cúmulos Au_n son superiores a la del cúmulo Au_n puro. Para

esta última configuración se reporta un valor de la energía de amarre por átomo de 0.595 eV a diferencia del reportado en nuestro trabajo (2.219 eV) para la misma configuración pero con geometría cuboctaédrica. Se observa que el cúmulo de con esta simetría tiene una energía de amarre promedio 3.7 veces más grande que la correspondiente a su forma icosaédrica de modo que de las dos estructuras, la cuboctaédrica es la más estable.

Zhao y colaboradores⁽²³⁶⁾ estudiaron las secuencias de crecimiento estructural y las propiedades electrónicas de cúmulos (y) usando la DFT. Bajo las características computacionales utilizadas aquí, ellos reportaron un valor de 2.14 eV para la energía de amarre promedio del considerando una simetría diédrica. En nuestro trabajo se reporta un valor para esta cantidad de 2.72 eV, el cual es 1.3 veces más grande que el reportado por Zhao. Esto sugiere que desde el punto de vista termodinámico, el es más estable cuando tiene una simetría cuboctaédrica en lugar de la. Por otra parte, en este trabajo se reporta un incremento en la estabilidad energética de los cúmulos con el aumento su tamaño, resultado que se corresponde con lo reportado en el nuestro trabajo de tesis.

En estudios llevados a cabo por Beltrán y colaboradores⁽²³⁰⁾ se reportan, para el caso del fcc y desordenado, y en forma neutral, valores para la energía de amarre por átomo de 0.043 y 0.106 eV, respectivamente. Estos valores son inferiores al reportado por nosotros para la misma estructura (2.72 eV) y de aquí se puede inferir que la estructura cuboctaédrica que propusimos es más estable desde el punto de vista energético que las propuestas por Beltrán. Asimismo, para el caso de , la estructura cuboctaédrica propuesta por nosotros es más estable ya que de manera comparativa, es la que presenta el mayor valor de la energía de amarre por átomo (2.78 eV).

La *brecha de energía* HOMO-LUMO es otra cantidad de gran utilidad para examinar la estabilidad química de los cúmulos. Según se conoce, aquellos sistemas que tienen una brecha de energía más grande son los más estables desde el punto de vista químico y por consiguiente, deben ser los menos reactivos. La brecha HOMO-LUMO es una cantidad característica de

la estructura electrónica de los cúmulos y también una medida de su habilidad para experimentar reacciones químicas activadas con pequeñas moléculas.

En la Tabla 4.1 se muestran las brechas de energía para cada cúmulo. La estructura del Au_5 presenta la menor brecha de energía de todas las estructuras y esto nos dice que hay una mayor cercanía entre sus orbitales HOMO y LUMO. Este hecho sugiere que esta estructura es la menos estable químicamente y por lo tanto, la más reactiva. Sin embargo, los resultados de la tabla muestran cierta anomalía al pasar del Au_5 al Au_6 donde luego de producirse una disminución en la brecha de energía al pasar del Au_6 al Au_7 , se produjo un súbito incremento en el valor de dicho parámetro para luego disminuir rápidamente en el Au_8 . Este valor de 0.994270208 eV para el Au_7 , el cual es comparativamente 1.9675 veces más grande que el correspondiente al Au_5 y 4.4157 superior al del Au_6 , nos dice que de las tres estructuras, la correspondiente al Au_5 es la más estable desde el punto de vista químico y por lo tanto, la menos reactiva de las 5 estructuras estudiadas seguida luego por el Au_8 , luego por el Au_6 y posteriormente por el Au_7 y el Au_9 , como se puede observar en la Tabla 4.1.

El valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ obtenido en este trabajo para el caso del Au_5 (0.652017043 eV) está en correspondencia con el valor reportado (0.65438720 eV) para esta cantidad por Rodrigo Esparza y colaboradores ⁽²³³⁾ al utilizar un método de reducción química para producir nanopartículas de oro de tamaño nanométrico y donde se estudian sus características estructurales. Se conoce que dentro de los cúmulos de tipo fcc estudiados, el Au_5 es un sistema de capas cerradas; además, que estas estructuras con una geometría octaédrica son menos estables que las que tienen geometrías icosaédricas con el mismo número de átomos en las estructuras de cúmulo ⁽²²⁵⁾.

En el caso de las brechas de energía HOMO-LUMO, Chuan-Hui y colegas ⁽²²⁹⁾ reportaron oscilaciones características para las curvas de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ a medida que se incrementa el número de electrones extra nucleares. Como se conoce, la interacción de los electrones conduce a distorsiones estructurales de los cúmulos. En este trabajo se reporta que las brechas de energía HOMO-LUMO de algunas de las configuraciones Au_n son menores que la correspon-

diente al . Para esta última estructura se reporta un valor de la brecha de energía igual a 0.33 eV a diferencia del reportado en nuestro trabajo (0.65 eV). Esto evidencia que el es más estable desde el punto de vista químico en su forma cuboctaédrica. Zhao y colaboradores ⁽²³⁶⁾ reportaron un valor de . igual a 0.6 eV, para el caso del , el cual se encuentra por debajo del reportado en nuestro trabajo (0.994 eV). Este hecho indica que desde el punto de vista químico, el es más estable en la geometría cuboctaédrica en lugar de la decaédrica .

Configuración de Átomos	Número de Átomos	— (eV)	Orbital Homo (eV)	Orbital Lumo (eV)	Brecha de Energía (eV)
Au13	13	-2.218663846	-5.272734097	-4.620717054	0.652017043
Au19	19	-2.459372632	-5.383643932	-4.878291269	0.505352663
Au38	38	-2.723363947	-5.858058302	-4.863788094	0.994270208
Au55	55	-2.785375818	-5.310937583	-5.085771026	0.225166557
Au116	116	-2.977240345	-5.335073261	-5.195510811	0.139562450

Tabla 4.1. Energías de enlace por átomo , brechas de energía [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Au. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica .

Otra manera adicional de verificar el resultado observado en relación a la reactividad de los cúmulos estudiados es a partir de las funciones medias de Fukui , las cuales son evaluadas usando utilizando los esquemas de análisis de las poblaciones de Hirshfeld y Mulliken, respectivamente.

Michael McGuigan y J. W. Davenport ⁽²³⁷⁾ utilizaron la Teoría del Funcional de la Densidad para cuantificar tamaños finitos y efectos de forma en nanocúmulos de oro. Ellos se concentraron en el cálculo de la energía de amarre como función de la longitud de enlace para cúmulos icosaédricos y cuboctaédricos y encontraron que los cúmulos de oro cuboctaédricos tenían una energía de amarre más baja al considerar 13 átomos mientras que para 55 átomos, los cúmulos de oro icosaédricos tuvieron una energía de amarre más baja.

En su trabajo, reportaron un valor de la energía de amarre por átomo para el cuboctaédrico igual a 1.964 eV el cual está por debajo del reportado en nuestro trabajo (2.218 eV). Para el caso del cuboctaédrico, McGuigan y colegas⁽²³⁷⁾ obtuvieron un valor de 2.471 eV para la energía de amarre por átomo, el cual también se encontró por debajo del valor reportado en nuestro trabajo (2.785 eV). Utilizaron un código de química cuántica llamado NWChem el cual permite especificar al inicio de los cálculos la geometría, la base, el potencial nuclear efectivo, los funcionales de intercambio y correlación entre otros parámetros. Se utilizó un conjunto base especificado por SBKJCV DZ ECP y los funcionales de intercambio y correlación de PBE. La diferencia que se observa con entre los valores reportados por McGuigan y nuestros resultados se podría atribuir a los diferentes funcionales utilizados en ambos trabajos.

En la Figura 4.2 se muestra la dependencia entre la energía de amarre así como de la brecha HOMO-LUMO con el tamaño del cúmulo con el fin de corroborar los resultados presentados en la Tabla 4.1. Rasulev B. y colegas⁽²³⁸⁾ evaluaron las propiedades energéticas y estructurales, así como las energías de amarre, la estabilidad relativa y las brechas de energía para cúmulos de oro de diferente tamaño en el rango de átomos usando las aproximaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad y la teoría de Hückel extendida. En este trabajo se reporta un incremento, en valor absoluto, de la energía de amarre por átomo a medida que aumenta el tamaño de los cúmulos, hecho que sugiere un incremento en su estabilidad termodinámica. Esto corresponde con lo reportado en el presente trabajo. Por otra parte, se observa una disminución de la brecha de energía a medida que se incrementa el tamaño de los cúmulos lo cual es un indicador del incremento de su reactividad. Este resultado también está en correspondencia con lo reportado en nuestro trabajo y pone de manifiesto una disminución en la estabilidad química de los cúmulos a medida que se incrementa el número de átomos. Según reportes^{(238), (239)}, esto se debe a que con el aumento del número atómico, se forman más orbitales moleculares a partir del traslape de un mayor número de orbitales atómicos lo cual trae como consecuencia que los niveles de energía se acerquen entre sí cada vez más.

La reactividad de los cúmulos se puede definir también en términos de los valores promedio de las funciones de Fukui, f_k , calculados mediante el Método del Gradiente Generalizado (GGA), como se muestra en la Tabla 4.2.

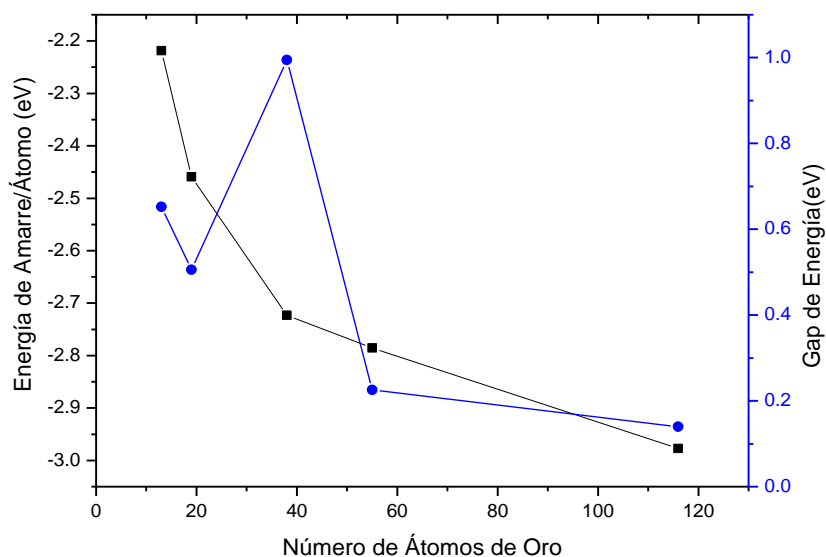


Figura 4.2. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de Au_n . (Aquí n representa el número de átomos en el cúmulo).

Cúmulo	Función de Fukui promedio
	0.0769
	0.0757
	0.0263
	0.0183
	0.0086

Tabla 4.2. Funciones de Fukui promedio f_k para el Au_n obtenidas usando el Método del Gradiente Generalizado (GGA).

En la Figura 4.3 se muestra la variación de la reactividad con el número de átomos en los cúmulos de Au_n . Se conoce que una manera indirecta para evaluar la reactividad de cúmulos es

calculando los valores promedios de las funciones promediadas de Fukui en función de su tamaño. Se puede apreciar que la reactividad decrece a medida que se incrementa el tamaño de la estructura ya que el promedio de estas funciones también disminuye con el incremento del número de átomos en los cúmulos. Este decremento de la reactividad en es muy rápido al pasar de igual 19 hasta 38 mientras que, a partir de este último valor, se muestra una disminución menos pronunciada hasta llegar a . A partir de estos resultados podemos observar que el es el más reactivo de todos los cúmulos y que a medida que el número de átomos en los cúmulos se incrementa, aumenta la estabilidad química de los mismos.

Estos resultados se corresponden en buena medida con los reportados en la Tabla 4.1 donde se evidencia que el es el cúmulo que tiene la menor brecha de energía HOMO-LUMO (0.0086 eV) de modo que es el menos estable químicamente y por lo tanto, el más reactivo, seguido luego por el con un valor de de 0.2252 eV. En la figura se puede observar también que para los cúmulos con y las reactividades son comparables; es decir, tienen prácticamente la misma reactividad. Resultados reportados por Bulumoni y colaboradores ⁽²⁴⁰⁾ dan evidencia de un comportamiento análogo para el caso de cúmulos de paladio.

En la Figura 4.4 se muestran las iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la configuración . Para este propósito, se seleccionó esta configuración por ser una estructura altamente estable y además, porque la mayor parte de las configuraciones estudiadas en este trabajo tenían un tamaño igual a 55 átomos. Se puede apreciar que tanto en el orbital HOMO como en el LUMO la densidad de electrones se encuentra localizada principalmente sobre toda la superficie del cúmulo y una baja proporción de estos en el interior de la estructura. El hecho de que casi toda la superficie LUMO tenga muchos sitios aceptores de electrones es un indicador de la alta actividad de esta estructura en una reacción. Debido a la considerable transferencia de electrones entre estos orbitales se puede inferir que el posee una excelente actividad catalítica en una reacción química.

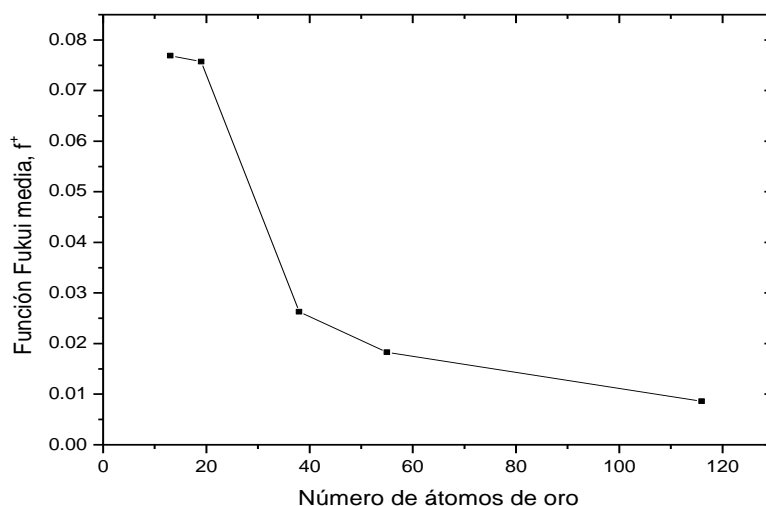


Figura 4.3. Variación de las funciones de Fukui promedio obtenidas a partir del Método del Gradiente Generalizado (GGA) con el tamaño del cúmulo.

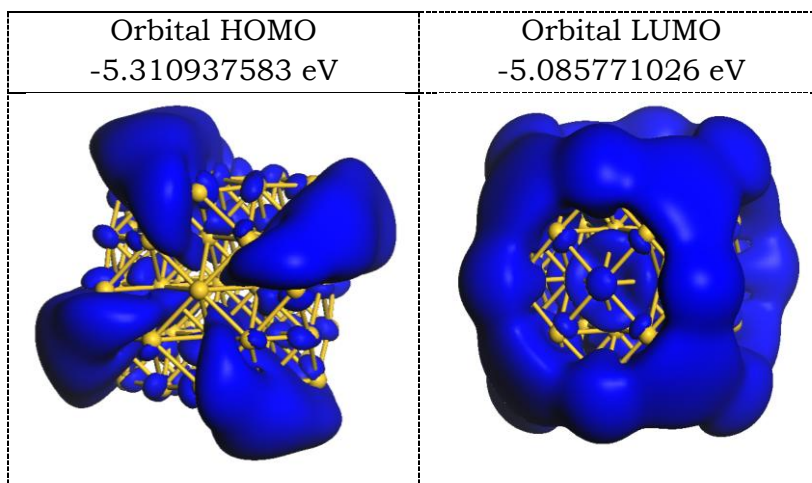


Figura 4.4. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica de . En la gráfica se reflejan los valores de energía de cada orbital así como la representación gráfica de las funciones correspondientes a cada uno de estos orbitales.

4.1.1.2. Cúmulos Monometálicos de Pd

Debido a la complejidad de la configuración electrónica del átomo de paladio , la determinación de las estructuras de mínimo global de cúmulos de usando la DFT es muy costosa desde el punto de vista computacional; sin embargo, para cúmulos de tamaño peque-

ño-intermedio, como la mayor parte de los estudiados en el presente trabajo, esta metodología podría resultar de gran ayuda en la determinación de las estructuras de mínima energía así como para el estudio de sus propiedades físicas y químicas.

En la Figura 4.5 se muestran las *geometrías optimizadas* correspondientes a la estructura de más baja energía para los cúmulos de Cu_n , Ag_n , Au_n y Pt_n obtenidas bajo el esquema de la DFT. En analogía con los cúmulos de oro, todas estas estructuras presentaron también una geometría cubo octaédrica con alta simetría. Zhang Hualei y colaboradores ⁽²³²⁾ realizaron cálculos para cúmulos de paladio de tamaño medio usando la Teoría del Funcional de la Densidad; en primer lugar generaron, a partir de un algoritmo genético, cuatro tipos de motivos estructurales con base en estructuras de tipo fcc, decaédrica, icosaédrica y elipsoidal prolato, las cuales se investigaron posteriormente a partir de esta teoría. Las estructuras de tipo fcc con base en el octaedro fueron predominantes en la ruta de crecimiento de los cúmulos.

Nava y colaboradores ⁽²⁴¹⁾ estudiaron las propiedades físicas y estructurales del Cu_n a partir de cálculos realizados con la DFT y sugirieron que la estructura del Cu_n en su estado fundamental es un octaedro altamente compacto. Este resultado está en correspondencia con lo reportado en nuestro trabajo, como se puede observar en la Figura 4.5. Chutia A. y Tokuyama M. ⁽²⁴²⁾ investigaron la relación entre las interacciones de orbitales y la energía de amarre en nanoaleaciones de Cu_n usando la Teoría del Funcional de la Densidad. En su estudio consideraron un modelo icosaédrico para el Cu_n a diferencia del reportado por nosotros donde la geometría fue de tipo cubo octaédrica.

Chutia y colegas ⁽²⁴²⁾ reportaron para el Cu_n un valor de la energía de amarre por átomo de 1.40 eV a diferencia del reportado en nuestro trabajo de 2.14 eV. Esto significa que el Cu_n es más estable desde el punto de vista termodinámico en la forma cubo octaédrica que en la icosaédrica. Ellos reportaron también un incremento en la estabilidad de las nanoaleaciones con la sustitución de los átomos de Cu , como era de esperarse.

Por otra parte, Massen y colegas ⁽¹⁰⁰⁾ reportaron una geometría doble icosaédrica para el Pd_{13} al usar potenciales de Gupta. Se han encontrado otros trabajos previos geometrías de tipo doble icosaédrica para cúmulos de Pd_{19} , Pd_{38} y Pd_{55} (243). En el trabajo de Massen y colaboradores, la estructura de mínimo global para el Pd_{13} fue un icosaedro de Mackay de capas cerradas ordenadas.

En la Tabla 4.3 se muestran las energías de amarre por átomo así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO así como sus correspondientes brechas de energía HOMO-LUMO para cada configuración de cúmulo de Pd . Se puede observar que al aumentar el número de átomos en el cúmulo, los valores de la energía de amarre por átomo también se incrementan en valor absoluto, desde un mínimo de 2.1438 eV para el Pd_{13} hasta un máximo valor de 2.8728 eV para el Pd_{116} . Este hecho pone de manifiesto que de todas las estructuras, el Pd_{116} es la más estable desde el punto de vista termodinámico. Zhang H. y colaboradores ⁽²³²⁾ también reportaron una dependencia de este tipo al estudiar cúmulos de tamaño medio con base en distintos motivos estructurales; para el octaedro completo Pd_8 , obtuvieron el mayor valor en la energía de amarre por átomo (2.392 eV) de modo que esta estructura la más estable. Aunque este valor es ligeramente superior al reportado en nuestro trabajo (2.377 eV) en 1.0063 veces; es decir, que ambos valores son prácticamente iguales, esto significa que el Pd_{116} es más estable en la geometría octaédrica Pd_8 .

Configuración de Átomos	Número de Átomos	Energía de Amarre (eV)	Orbital Homo (eV)	Orbital Lumo (eV)	Brecha de Energía (eV)
Pd13	13	-2.143776923	-4.472746573	-3.817681959	0.655064614
Pd19	19	-2.377351053	-4.489889163	-4.317075531	0.172813632
Pd38	38	-2.592892105	-4.649233617	-4.596309272	0.052924345
Pd55	55	-2.677201636	-4.538106098	-4.410298567	0.127807531
Pd116	116	-2.872758621	-4.841366675	-4.822890772	0.018475903

Tabla 4.3. Energías de enlace por átomo Pd , brechas de energía [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Pd. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica.

En particular, se debe señalar que el valor calculado de la energía de amarre por átomo para el cúmulo de Pd_{13} (2.377 eV), está en correspondencia con el valor reportado por Zhang Hualei y colaboradores⁽²³²⁾. En general, los resultados obtenidos se corresponden también con los reportados por Zhang H. y colegas⁽²³²⁾ realizados con cúmulos de paladio de pequeño tamaño (de hasta 13 átomos), donde se pone de manifiesto un incremento en la estabilidad relativa con el aumento del tamaño de los cúmulos.

Otro trabajo que sirve de base para corroborar nuestros resultados en relación a esta dependencia es el reportado por Bulumoni Kalita y colaboradores⁽²⁴⁰⁾, donde se investigaron la estructura y estabilidad relativa de pequeños cúmulos de Pd en fase gaseosa utilizando los métodos del funcional de la densidad. En este trabajo también se pone en evidencia un incremento en la estabilidad de los cúmulos con el aumento del número de átomos. Se debe señalar que para el caso del Pd_{13} , el valor obtenido en este trabajo para la energía de amarre por átomo (2.14 eV) se encuentra por encima del reportado por Bulumoni Kalita (1.87); es decir, el primero es 1.14 veces más grande que el segundo, indicando que bajo el esquema de cálculo de la DFT utilizado por Kalita y colegas, el Pd_{13} prefiere una geometría cuboctaédrica. Sin embargo, no existe gran diferencia entre nuestro valor y el reportado por Kalita y colaboradores bajo el esquema de cálculo utilizado por ellos. Por otra parte, es conocido que el icosaedro con simetría I_h para el Pd_{13} es la estructura de cúmulo más estable según se reporta en el trabajo de Bulumoni Kalita.

Xuejing y colaboradores⁽²⁴⁴⁾ reportaron, para la energía de amarre promedio, para el caso del Pd_{38} y Pd_{55} valores de 2.76 y 2.88 eV, respectivamente al considerar una geometría octaédrica truncada para estas estructuras. Estos valores se encuentran por encima de los reportados en nuestro trabajo (2.59 y 2.68 eV). Esto indica, que comparativamente, la geometría octaédrica truncada es más estable desde el punto de vista energético en el caso de las configuraciones con 38 y 55 átomos. Chutia y colegas⁽²⁴²⁾ reportaron para el Pd_{13} un valor de la energía de amarre por átomo de 1.40 eV a diferencia del reportado en nuestro trabajo de 2.14 eV. Esto significa que el Pd_{13} es más estable desde el punto de vista termodinámico en la forma cuboctaédrica que en la icosaédrica. Ellos reportaron también un incremento en la estabili-

dad de las nanoaleaciones con la sustitución de los átomos de Pd , como era de esperarse. Sin embargo, se conoce que los funcionales GGA subestiman la energía de amarre ^{(245), (246)}.

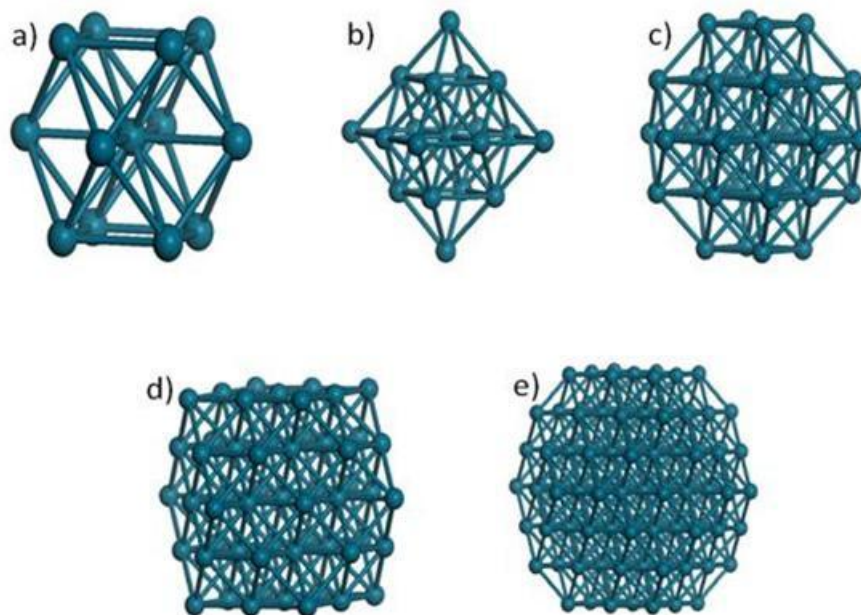


Figura 4.5. Geometrías optimizadas para el (a) Pd_7 , (b) Pd_{10} , (c) Pd_{13} , (d) Pd_{19} y (e) Pd_{28} obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Pd están representados por esferas de color verde azul.

Con el fin de complementar nuestros resultados, se calcularon también los valores de las brechas de energía HOMO-LUMO para todas las configuraciones de cúmulo, como se muestra en la Tabla 4.3. Como ya se mencionó, la brecha de energía HOMO-LUMO es una cantidad característica de la estructura electrónica de los cúmulos y también una medida de su capacidad para experimentar reacciones químicas activadas con pequeñas moléculas.

Se puede observar que a medida que el tamaño de cúmulo se incrementa, hay una disminución en los valores de $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ desde un máximo de 0.6551 eV para el Pd_7 hasta un mínimo de 0.0529 eV para el Pd_{10} , luego se produce un ligero incremento en esta cantidad hasta el valor de 0.1278 eV en el Pd_{13} para posteriormente decaer hasta el valor más pequeño (casi cero) de 0.0185 eV para el Pd_{19} . Estos resultados nos indican que el Pd_{19} es la estructura con mayor estabilidad química y por lo tanto, la menos reactiva. Asimismo, el Pd_{10} es la estructu-

ra de cúmulo menos estable químicamente y también, la más reactiva. De estos resultados se puede ver que el valor de ΔE para el C_{2v} es 35.46 veces más grande que el del C_{3v} , 12.38 veces mayor que el del C_{4v} , 5.13 veces superior al del C_{2h} y 3.79 veces más grande que el correspondiente a la configuración de C_{1h} . Esto evidencia que la estabilidad química de las configuraciones varía de manera descendente en el siguiente orden para las configuraciones estudiadas: C_{1h} , C_{2h} , C_{2v} y C_{3v} , no mostrándose una relación clara entre la estabilidad y el tamaño del cúmulo.

Estos resultados evidencian que de las cinco configuraciones investigadas, la configuración del C_{1h} es la estructura más estable desde el punto de vista termodinámico, pero la menos estable desde el punto de vista químico. Por otra parte, la configuración del C_{3v} es la más estable químicamente pero la menos estable desde el punto de vista energético. En la Figura 4.6 se muestra la dependencia entre la energía de amarre así como de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tamaño del cúmulo donde se corrobora el comportamiento observado en la Tabla 4.3. Se puede observar también que el valor de ΔE es superior para los cúmulos con n impar que para los cúmulos que tienen un número par de átomos, razón por la cual, los primeros son más estables desde el punto de vista químico que los segundos.

En la Figura 4.7 se muestran las iso-superficies para los orbitales HOMO y LUMO para el C_{1h} así como las energías correspondientes a cada orbital. Se seleccionó esta configuración por razones similares a las expuestas para el C_{2v} (tener un mejor criterio de comparación). En ella se puede apreciar que en ambos tipos de orbitales moleculares, casi toda la densidad carga se encuentra distribuida principalmente en la superficie exterior del cúmulo aunque también se observa que una parte de ella está distribuida en el cuerpo o interior de la estructura.

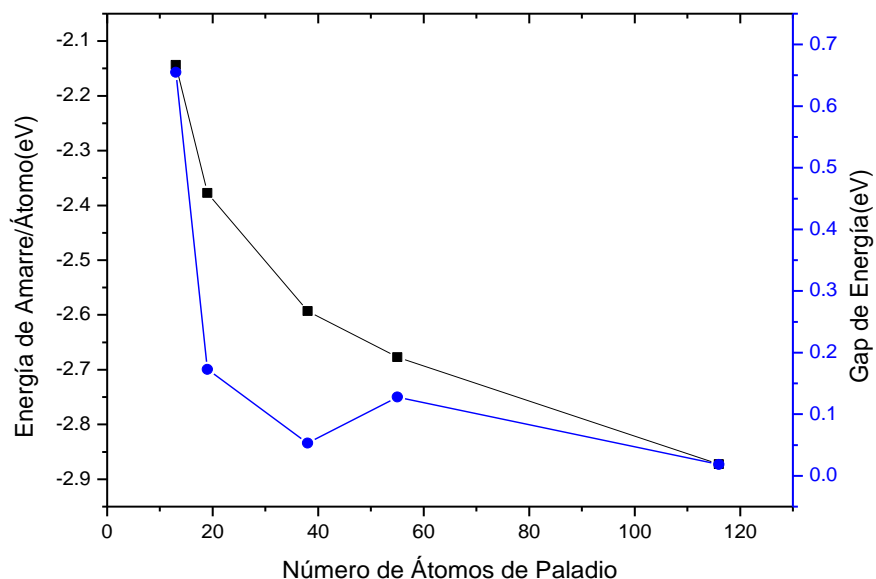


Figura 4.6. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de Pd_n . (Aquí n representa el número de átomos en el cúmulo).

Estos resultados ponen de manifiesto la presencia de electrones d los cuales se encuentran distribuidos en toda la superficie del cúmulo y esto se observa tanto para el orbital HOMO como para el LUMO. Este resultado es un indicador de la existencia de una transferencia electrónica entre ambos orbitales y por lo tanto, de una excelente actividad catalítica para dicha estructura.

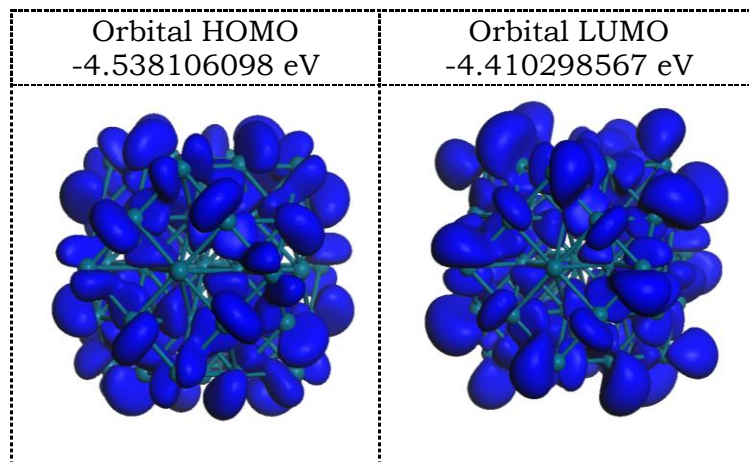


Figura 4.7. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica del Pd_n . En la figura se reflejan además, los valores de energía de cada orbital.

4.1.1.3. Cúmulos Monometálicos de Pt

La Figura 4.8 muestra las *geometrías optimizadas* correspondientes a la estructura de más baja energía para los cúmulos de Pt_3 , Pt_4 , Pt_5 y Pt_6 obtenidas bajo el esquema de la DFT. En analogía con los cúmulos de oro y paladio, todas estas estructuras también presentaron una geometría cubo-octaédrica de alta simetría en la que cada átomo de platino posee una configuración electrónica d^9 .

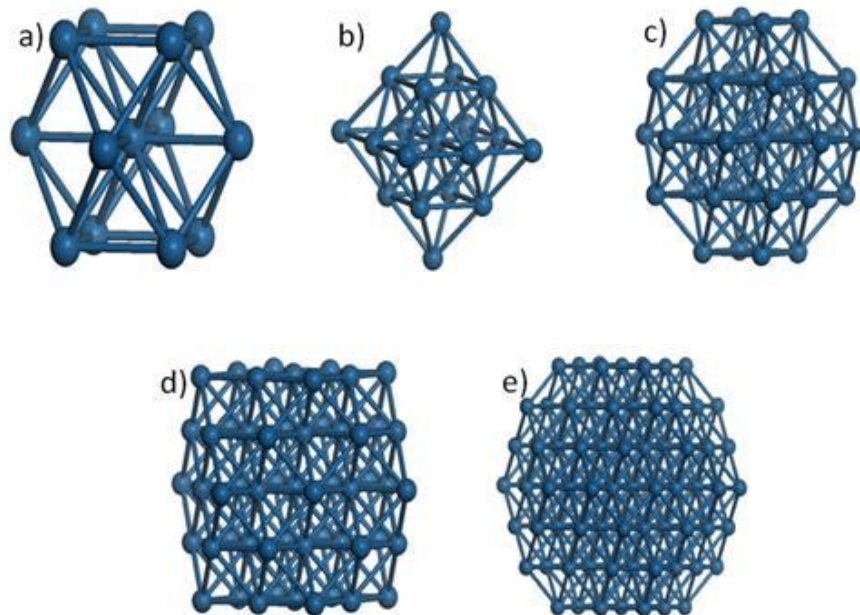


Figura 4.8. Geometrías optimizadas para el (a) Pt_3 , (b) Pt_4 , (c) Pt_5 , (d) Pt_6 y (e) Pt_7 obtenidas a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad. Los átomos de Pt están representados por esferas de color azul.

Como catalizadores efectivos, los nanocúmulos de Pt poseen muchas aplicaciones que abarcan la física, la química y la biología. Chen Z. y colaboradores ⁽²⁴⁷⁾ propusieron un esquema de optimización de la evolución diferencial paralela para cúmulos de gran tamaño, el cual combinan un algoritmo de evolución diferencial modificada con operadores genéticos mejorados y una estrategia paralela con un operador de migración para conducir los problemas de múltiples óptimos locales de gran demanda computacional. Ellos utilizaron la PDECO para optimizar cúmulos de Pt con tamaños de 3 a 130, y analizar sus propiedades estructurales y luego la DFT para investigar la dependencia con el tamaño de las propiedades electrónicas. Para el Pt_3 se reporta una simetría icosaédrica I_h , una simetría T_d para el Pt_4 , una simetría octaédrica O_h para el Pt_6 , una simetría C_{4v} para el Pt_5 y una simetría C_{3v} para el Pt_7 . Los

valores de los mínimos de energía por átomo para cada una de estas configuraciones fueron 4.994, 5.090, 5.262, 5.326 y 5.449 eV, respectivamente, para de 13, 19, 38, 55 y 116. Estos resultados evidencian un incremento en la estabilidad energética de los cúmulos a medida que aumenta el número de átomos, lo cual está en concordancia con lo reportado en nuestro trabajo. En el estudio realizado por Chen y colaboradores se reporta además que los cúmulos pequeños tenían brechas de energía más grandes, presentando algunas propiedades semiconductoras, mientras que los cúmulos más grandes presentaron los valores más pequeños de esta cantidad, acercándose al bulto del metal. Esto significa un incremento en la estabilidad electrónica y por consiguiente menos reactividad de los cúmulos, y esta evidencia concuerda con lo reportado en nuestro trabajo.

Massen y colaboradores ⁽¹⁰⁰⁾ realizaron un estudio detallado de cúmulos de y bimetálicos de - , , con hasta 56 átomos, modelados mediante el potencial de Gupta para muchos cuerpos. Se utilizó un algoritmo genético para encontrar las estructuras de más baja energía para cada nuclearidad y composición. Ellos observaron una amplia variedad de estructuras (icosaédrica, decaédrica, empaquetamiento compacto fcc y desordenada) para los cúmulos de . En particular, para el caso del y el , Massen y colaboradores reportaron icosaedros de Mackay con capas geométricas cerradas. Se encontró que para el potencial de Gupta del , el mínimo global para el se encontró en la forma icosaédrica. Sin embargo, el mínimo global para el no fue una estructura icosaédrica sino una estructura desordenada de baja simetría. Se determinó que el isómero icosaédrico del era meta estable con una energía de amarre por átomo de Este valor está muy por debajo del reportado en nuestro trabajo para esta misma configuración (5.005695455 eV), de modo que el es más estable desde el punto de vista energético en la forma cuboctaédrica.

Para el caso del , Massen y colegas ⁽¹⁰⁰⁾ reportaron un mínimo global con una geometría octaédrica truncada, encontrada previamente para cúmulos de 38 átomos de y ⁽²⁴³⁾ usando el potencial de Gupta. También se identificó en este último trabajo, un cierto número de estructuras desordenadas como el , y .

Watari y Ohnishi ⁽²⁴⁸⁾ compararon el icosaedro y el cuboctaedro al nivel de la DFT, usando la aproximación del gradiente generalizado para el potencial de intercambio-correlación y acoplamiento espín-órbita que incluye los efectos de Jahn-Teller ⁽²⁴⁸⁾. Ellos predijeron que el cuboctaedro es más estable que el icosaedro, lo cual está en concordancia con los estudios realizados por Yang y colaboradores ⁽²⁴⁹⁾, aunque estos últimos encontraron muchas estructuras desordenadas con energías más bajas que la del cuboctaedro.

En la Tabla 4.4 se muestran las energías de amarre por átomo así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO, y brechas de energía para cada configuración del . Los resultados obtenidos muestran que a medida que el tamaño del cúmulo se incrementa desde hasta , la energía de amarre promedio por átomo también aumenta en valor absoluto desde 4.092137692 eV hasta 5.335524569 eV, respectivamente.

Configuración de Átomos	Número de Átomos	— (eV)	Orbital Homo (eV)	Orbital Lumo (eV)	Brecha de Energía (eV)
Pt13	13	-4.092137692	-5.145688459	-5.105253716	0.040434743
Pt19	19	-4.540041053	-4.862781307	-4.855815429	0.006965878
Pt38	38	-4.918276316	-5.586851647	-5.473057503	0.113794144
Pt55	55	-5.005695455	-5.418827057	-5.233931981	0.184895076
Pt116	116	-5.335524569	-5.702904259	-5.625572132	0.077332127

Tabla 4.4. Energías de amarre por átomo , brechas de energía [orbital molecular más alto ocupado-orbital molecular más bajo desocupado (HOMO-LUMO)] así como las energías de estos orbitales para el estado fundamental para los cúmulos de Pt. La geometría que presenta cada estructura es cuboctaédrica .

Estos resultados indican que el es la estructura más estable desde el punto de vista energético mientras que la estructura menos estable fue el . Un comportamiento similar fue obtenido por Aihua Nie y colaboradores ⁽²⁵⁰⁾ en uno de sus trabajos donde se estudia la evolución estructural de pequeños cúmulos de platino usando la Teoría del Funcional de la Densidad. En este trabajo, Nie y colaboradores examinaron la evolución estructural de 4 cúmulos que adoptaron una geometría icosaédrica () y 4 cúmulos con geometría fcc. En este trabajo, ellos reportaron valores para la energía de amarre por átomo de

3.423 eV, 3.856 eV y 4.396 eV para el Au_3 , Au_4 y Au_5 , respectivamente, a diferencia de los valores reportados en nuestro trabajo de 4.092 eV, 4.54 eV para las mismas estructuras.

Estos resultados indican que los cúmulos de Au_3 y Au_4 son más estables cuando adoptan una geometría cubo octaédrica que cuando adoptan la geometría icosaédrica. Adicionalmente, para el caso del Au_3 , Nie y colaboradores obtuvieron un valor de 4.045 eV al seguir un patrón de crecimiento tipo fcc; este valor está por debajo del reportado en nuestro trabajo para la misma estructura con un valor de 4.918 eV. Esto indica que la estructura del Au_3 es más estable en la geometría cubo octaédrica. La estructura más estable desde el punto de vista termodinámico según Nie fue la del Au_3 , resultado que concuerda con lo reportado en este trabajo de tesis para la misma estructura.

Deka A. y colaboradores ⁽²⁵¹⁾ reportaron una oscilación impar-par en la dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el número de átomos en el cúmulo para Au_n , en la cual los cúmulos que tenían un número par de átomos presentaron los valores mayores en esta cantidad, siendo por lo tanto, los más estables desde el punto de vista químico. Estas alteraciones también han sido predichas por cálculos realizados con otros cúmulos metálicos pequeños. En nuestro trabajo solo hay una oscilación de este tipo entre Au_3 y Au_4 .

Deka A. y Deka R. C. ⁽²⁵¹⁾ realizaron cálculos relativistas escalares con todos los electrones para investigar las estructuras electrónicas de cúmulos neutros de oro en fase gaseosa usando la Teoría del Funcional de la Densidad con la Aproximación del Gradiente Generalizado. Para el caso del Au_3 , ellos obtuvieron cinco estructuras estables con dos estructuras planas, un hexágono hexa encapsulado Au_3 y una estructura hexagonal condensada plana Au_3 como las estructuras de más baja energía dentro del intervalo de coexistencia de los isómeros. Las otras estructuras estables para el Au_3 fueron tridimensionales y presentaron una energía más elevada que las planas. Entre estas se encontraban la estructura de barco tricapsulada Au_3 y dos estructuras no reportadas hasta ahora: una es una estructura de sándwich escalonada Au_3 que consta de dos anillos planos regulares de seis miembros ubicados uno encima del otro con un átomo de Au entre los planos. Los valores para la energía

de amarre promedio para estas estructuras fueron 2.047, 2.042, 1.993, 1.941 y 1.924 eV, respectivamente. Estos valores se encuentran todos por debajo del reportado en nuestro trabajo (4.092137692 eV), de modo que la estructura del Pt_4 con la geometría cuboctaédrica es más estable desde el punto de vista energético que las reportadas por Deka y colegas. Ellos también reportaron un incremento en la energía de amarre por átomo a medida que aumenta el tamaño de los cúmulos.

Al analizar los resultados correspondientes a la brecha de energía HOMO-LUMO se puede apreciar una disminución considerable de esta cantidad al pasar del Pt_4 (0.040434743 eV) al Pt_5 (0.006965878 eV) seguida de un rápido incremento en el Pt_6 (0.113794144 eV) y posteriormente de otro aumento en el Pt_7 (0.184895076 eV) para luego decrecer en el Pt_8 (0.077332127 eV). De estos resultados se puede observar que la energía de la brecha es independiente del tamaño del cúmulo y que además, los cúmulos más pequeños (Pt_4 y Pt_5) son los que tienen las bandas de energía más bajas, y por lo tanto, son los que más se parecen a los metales en sus propiedades electrónicas. Por otro lado, dado que el Pt_4 y el Pt_5 son los que tienen los mayores valores de la brecha de energía HOMO-LUMO, son los que presentan ciertas propiedades semiconductoras. Como la configuración que tiene el menor valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ es el Pt_8 (casi cero), se puede concluir que esta configuración es la que presenta una menor estabilidad química siendo por lo tanto, la más reactiva de todas las estructuras estudiadas; es decir, la más activa catalíticamente. Algo interesante que se puede notar en la Tabla 4.4 es que la estructura con mayor estabilidad energética, el Pt_8 con un valor de la energía de amarre promedio igual a -5.335524569 eV (el más pequeño de todos los valores), tiene a su vez un valor en la brecha de energía HOMO-LUMO de casi cero (0.077332127 eV). Este resultado evidencia, que la estructura más estable energéticamente (el Pt_8) es prácticamente la más activa desde el punto de vista catalítico (más reactiva) de todas las estructuras. Además, la configuración que posee un mayor valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ es el Pt_7 (0.184895076 eV) de manera que es la que posee una mayor estabilidad química siendo por lo tanto, la menos reactiva (la de menor actividad catalítica). De este modo, podemos ordenar las estructuras del platino monometálico, según su estabilidad química, en un sentido descendente de esta propiedad, de la siguiente manera: Pt_7 , Pt_6 , Pt_5 , Pt_4 y Pt_8 . Además, desde el punto de vista de su estabi-

lidad energética (termodinámica), estas estructuras se pueden ser ordenadas ascendentemente de la siguiente manera: , , , y .

En la Figura 4.9 se muestra, en una misma gráfica, la dependencia de la energía de amarre por átomo y de la brecha de energía con el número de átomos con el fin de complementar los resultados anteriores. A partir de la información de la energía de amarre promedio se puede observar un incremento en la estabilidad de los cúmulos con el incremento del número de átomos; la estructura que tiene una mayor estabilidad es el mientras que la estructura menos estable es el . Por otro lado, la estructura que tiene un mayor valor de la brecha de energía HOMO-LUMO es el siendo por ende, la más estable desde el punto de vista químico, y como una consecuencia, la menos reactiva. Asimismo, el y el son las que poseen los menores valores de brecha de energía HOMO-LUMO, siendo por lo tanto, las menos estables químicamente y por consiguiente las más catalíticas.

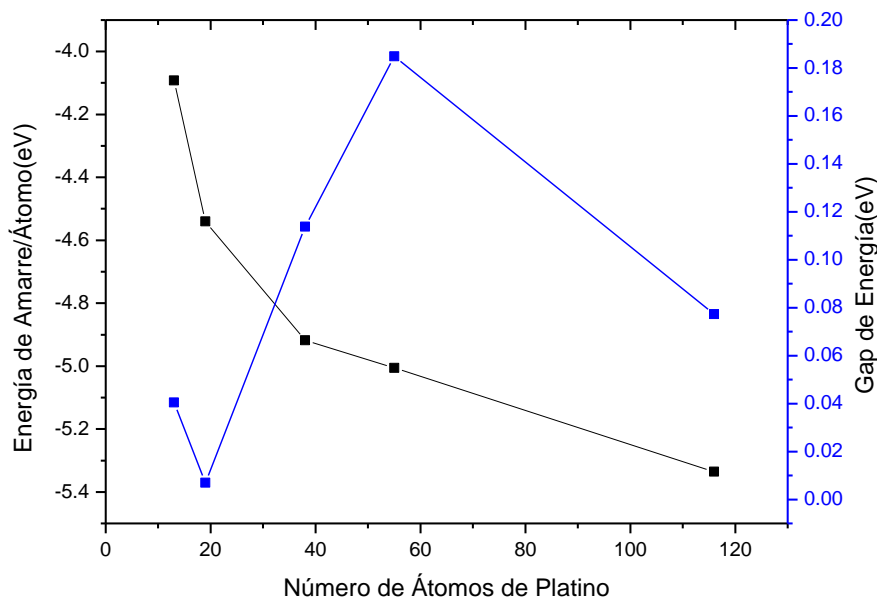


Figura 4.9. Energía de amarre (eje vertical izquierdo) y brecha de energía HOMO-LUMO (eje vertical derecho) y como función del tamaño del cúmulo para las estructuras generadas de . (Aquí representa el número de átomos en el cúmulo).

De la gráfica se reafirma el hecho de que la estructura más estable posee un valor casi cero para χ , siendo por lo tanto altamente reactiva. Este resultado es interesante pues desde el punto de vista experimental es mucho más fácil sintetizar estructuras de cúmulo de mayor tamaño en lugar de estructuras con un número muy pequeño de átomos; sin embargo, en el caso del platino, el factor económico es una limitante debido a los costos elevados de este material. Las estructuras que resultaron más reactivas, fueron las menos estables desde el punto de vista termodinámico.

En la Figura 4.10 se muestran las iso-superficies correspondientes a los orbitales HOMO y LUMO para la configuración del $[\text{Pt}_n]$. Se puede observar que tanto para el orbital HOMO como para el LUMO, la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra localizada sobre la superficie de la estructura mientras que el resto, se encuentra distribuida en el interior de la misma. A partir de la forma de la densidad de carga, se puede ver que el orbital HOMO para el $[\text{Pt}_n]$ está compuesto principalmente por electrones s y d separados entre sí.

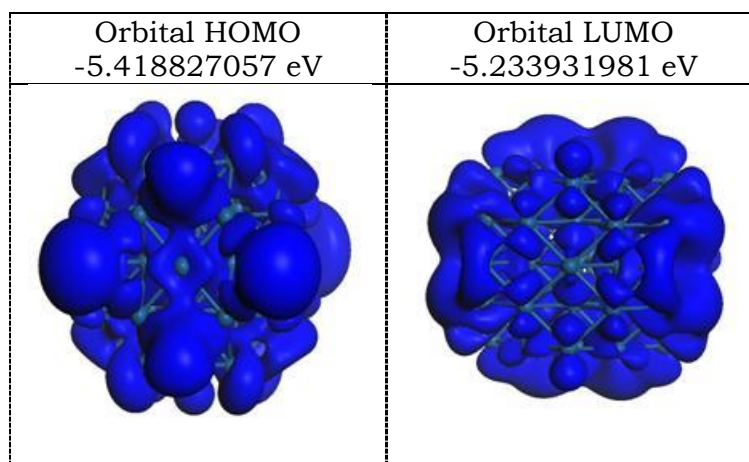


Figura 4.10. Iso-superficies de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura monometálica del $[\text{Pt}_n]$. En la gráfica se reflejan los valores de energía de cada orbital así como la representación gráfica de las funciones correspondientes a cada uno de estos orbitales.

El hecho de que los electrones locales s y d se encuentren separados es un indicador de ciertas características semiconductoras para la estructura. Para el nivel LUMO del $[\text{Pt}_n]$, los orbitales de los átomos del centro y algunos de la superficie tienen una contribución principalmente por los electrones d , algunos de ellos separados entre sí mientras que el resto de estos orbitales se encuentran traslapados. La mayor parte de estos átomos superficiales no pue-

den aceptar electrones excepto aquellos que se encuentran localizados en las esquinas formando vórtices y que están rodeados de orbitales *s*. Estos orbitales *s* sobresalen grandemente desde el cúmulo y cubren una gran parte de la superficie; así, se espera que estos sean sitios aceptores altamente reactivos en la reacciones.

Todo lo anterior es un indicador de la reactividad de esta estructura de cúmulo. Para que una estructura se catalítica no solo necesita donar sino también aceptar electrones, y esta estructura cumple con ambos requisitos, de modo que en una reacción catalítica, es una estructura activa a pesar de ser la menos reactiva de las cinco estructuras estudiadas.

4.1.2. Cúmulos Bimetálicos

4.1.2.1. Cúmulos Bimetálicos de Au-Pt

En la Figura 4.11 se muestran las estructuras optimizadas para los cúmulos de Au-Pt estudiados en nuestro trabajo. Cada una de las estructuras de mínima energía se obtuvo considerando una geometría cuboctaédrica con el fin de tener un mejor criterio de comparación. Las dos primeras estructuras son de tipo núcleo-coraza mientras que las dos últimas son de tipo aleación en la que los átomos de cada tipo fueron elegidos de manera ordenada como se muestra en dicha figura. Cada una de estas configuraciones se calculó considerando un total de 55 átomos para tener un mejor criterio de comparación. Configuraciones con estas características en su forma cuboctaédrica no han sido encontradas en la literatura revisada y hasta lo que se sabe constituyen una novedad para este trabajo.

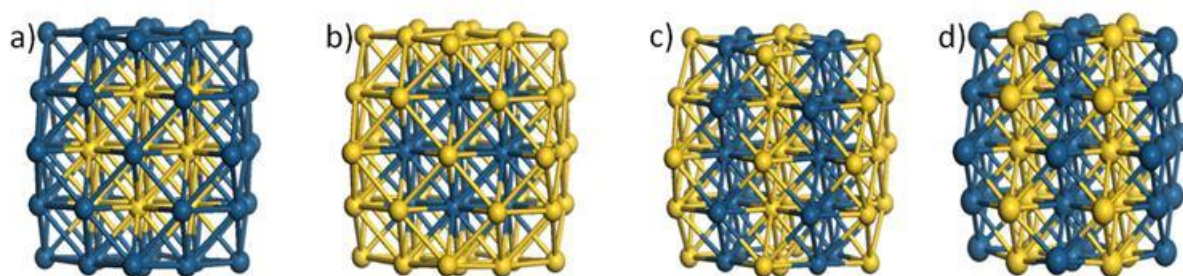


Figura 4.11. Estructuras de mínima energía para los cúmulos bimetalicos de Au-Pt de 55 átomos estudiados en el presente trabajo. (a) núcleo-coraza, (b) núcleo-coraza, (c) aleación y, (d) aleación

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados para las energías de amarre por átomo, de coherencia y la brecha de energía para las distintas aleaciones de Au-Pt consideradas en el presente trabajo, todas con 55 átomos.

Configuración	Número de Átomos		Energía de Amarre (eV)	Energía de Amarre Promedio (eV)	Energía de Coherencia (eV)	Brecha de Energía (eV)
	Au	Pt				
Au13Pt42 Core-Shell	13	42	-237.67995	-4.321453636	-8.7691447	0.10546774
Pt13Au42 Core-Shell	42	13	-186.62107	-3.393110364	-4.5612447	0.22952023
Au31Pt24 Alloy	31	24	-204.82375	-3.724068182	-1.6595913	0.08897820
Pt31Au24 Alloy	24	31	-217.09803	-3.947236909	-4.9275487	0.02340099

Tabla 4.5. Energías de amarre, de coherencia y brecha de energía HOMO-LUMO para las estructuras de Au-Pt de tipo núcleo-coraza y aleaciones bimetalicas de 55 átomos consideradas en este trabajo. Cada estructura fue calculada considerando una geometría cuboctaédrica.

Se puede observar que la estructura de cúmulo que tiene la menor energía de amarre promedio (-4.321453636 eV) es el **Au13Pt42 Core-Shell**, de tipo núcleo-coraza, de modo que es la más estable desde el punto de vista energético. Asimismo, en orden decreciente de la estabilidad, le siguen el **Pt13Au42 Core-Shell** con una energía de amarre promedio por átomo de -3.947236909 eV, el **Au31Pt24 Alloy** con -3.724068182 eV seguida por último, de la estructura **Pt31Au24 Alloy** de tipo núcleo-coraza con un valor de esta cantidad, igual a -3.393110364 eV. Estos resultados evidencian en general, una tendencia de los cúmulos bimetalicos en forma de aleación, a ser más estables energéticamente de modo que se requiere una menor energía para formar este tipo de estructuras.

Otra cantidad, que resulta un excelente indicador de la estabilidad termodinámica de cúmulos bimetalicos, es la energía de coherencia. En la tabla se observa que la estructura de tipo núcleo-coraza **Au13Pt42 Core-Shell** es la que tiene el valor más pequeño de la energía de coherencia (-8.7691447 eV) siendo por lo tanto, la más estable energéticamente, seguida luego por la aleación **Pt31Au24 Alloy** (-4.9275487 eV), el **Pt13Au42 Core-Shell** (-4.5612447 eV) y posteriormente, por la aleación **Au31Pt24 Alloy** (-1.6595913 eV). De manera general, estos resultados están en correspondencia con los de la energía de amarre por átomo, aunque se observa una discrepancia entre

las conclusiones que se desprenden de estas cantidades para las estructuras y

En la Tabla 4.5 se muestra también la brecha de energía HOMO-LUMO entre los orbitales de energía ocupado más alto y desocupado más bajo. Mientras más grande sea su valor, más estable será la estructura desde el punto de vista químico y por lo tanto, menos reactiva. La estructura de cúmulo con el valor más grande de esta cantidad es la de tipo núcleo-coraza (0.105467743 eV), siendo por lo tanto la que tiene mayor estabilidad electrónica y en consecuencia, la menos reactiva químicamente. Luego, le sigue el (0.105467743 eV) de tipo núcleo-coraza, y por último, las de tipo aleación (0.088978204 eV) y el (0.023400996 eV). En resumen, la estructura menos estable químicamente y por lo tanto la más reactiva fue el de tipo aleación. De estos resultados se puede apreciar que la estructura que tuvo la mayor estabilidad energética (el) no necesariamente fue la más catalítica (el); además, estos resultados evidencian también que las estructuras de tipo núcleo-coraza son en general, más estables desde el punto de vista químico que las aleaciones bimetálicas.

Con el fin de tener una mejor visualización de estos resultados, en la Figura 4.12 se muestra la dependencia entre la energía de amarre promedio por átomo y la energía de coherencia con el tipo de estructura. Se puede apreciar que la estructura más estable desde el punto de vista energético es el , de tipo núcleo-coraza, ya que es la que tiene los mayores valores (absolutos) tanto para la energía de amarre promedio como para la energía de coherencia. Por otro lado, las configuraciones menos estables energéticamente fueron las aleaciones de tipo núcleo-coraza y de tipo aleación.

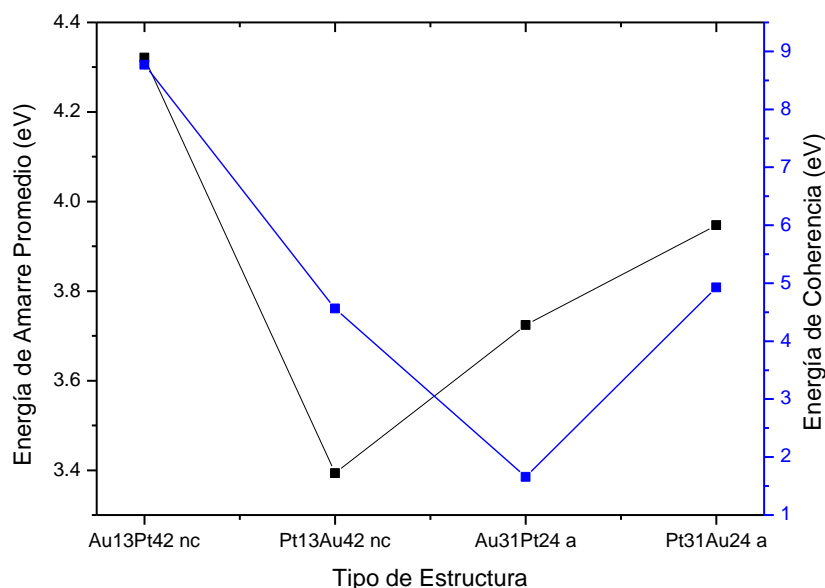


Figura 4.12. Dependencia de la energía de amarre promedio y de la energía de coherencia con el tipo de estructura. Los símbolos nc en las dos primeras estructuras y a en las dos últimas, indican que estas estructuras son de tipo núcleo-coraza y aleación, respectivamente. En esta gráfica se muestran los valores absolutos para cada cantidad.

En la Figura 4.13 se muestra la dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura. A primera vista, se puede apreciar que la estructura de cúmulo con el mayor valor de ΔE_{H-L} es la estructura de tipo núcleo-coraza $\text{Au}_{13}\text{Pt}_{42}$. Este resultado concuerda con lo reportado en la Tabla 4.5 con lo que se reafirma que esta estructura es la más estable químicamente y por consiguiente, la menos reactiva. Asimismo, se aprecia que la configuración más catalítica (menos estable químicamente) fue el $\text{Pt}_{31}\text{Au}_{24}$ de tipo aleación.

En la Figura 4.14 se muestran las isosuperficies correspondientes a los orbitales HOMO y LUMO para las estructuras $\text{Au}_{13}\text{Pt}_{42}$ (la más estable energéticamente) y $\text{Pt}_{31}\text{Au}_{24}$ (la más estable químicamente), ambas de tipo núcleo-coraza, conjuntamente con los correspondientes valores de energía de cada orbital. Se puede observar que en ambas estructuras, la mayor parte de la densidad de electrones se encuentra localizada en la superficie de las mismas mientras que el resto en el interior de los cúmulos.

Sin embargo, en el caso de la estructura $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ nc, se puede apreciar una mayor densidad de electrones en la superficie, distribuida de una manera heterogénea que en el caso de la estructura $\text{Pt}_{31}\text{Au}_{24}$ a donde la distribución es más homogénea. En la Figura 4.14 (b), se pueden observar lóbulos más pronunciados en la distribución de electrones en relación a la Figura 4.14 (a) y este hecho pudiera explicar el por qué el $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ nc es más reactivo desde el punto de vista químico que el $\text{Pt}_{31}\text{Au}_{24}$ a. La distribución homogénea de los electrones en esta última estructura en relación al $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ nc evidencia que desde el punto de vista energético es más estable, y esto corrobora los resultados reportados en la Tabla 4.5.

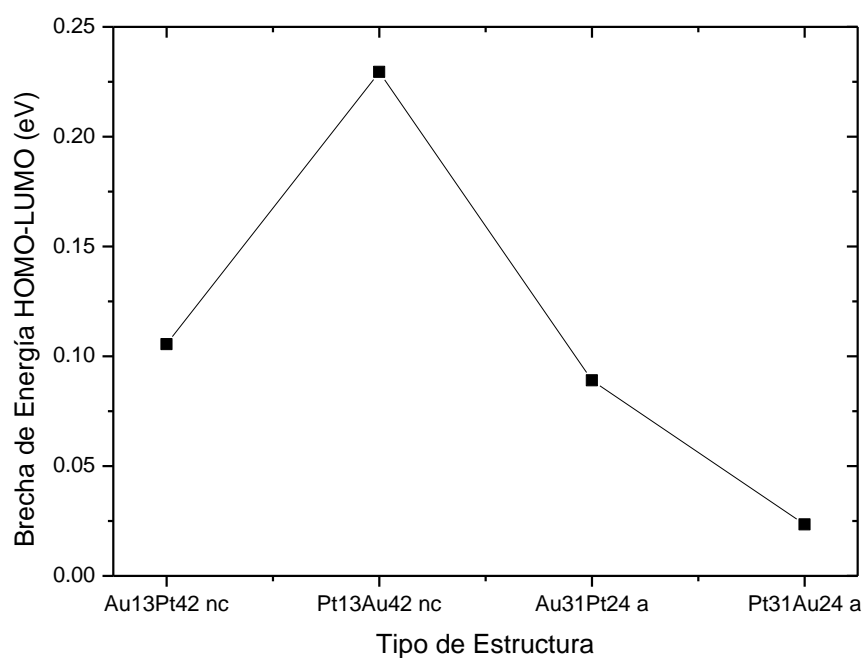


Figura 4.13. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO entre el orbital ocupado más alto y el orbital desocupado más bajo con el tipo de estructura.

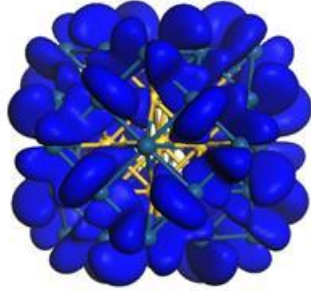
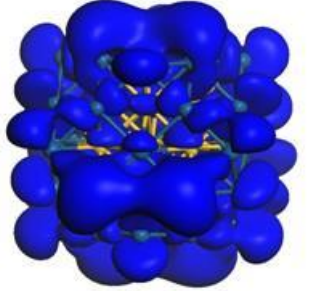
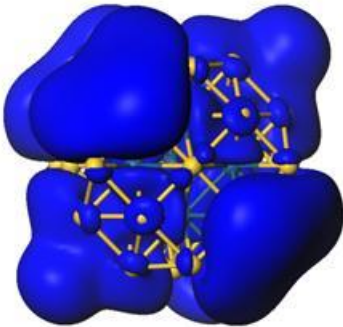
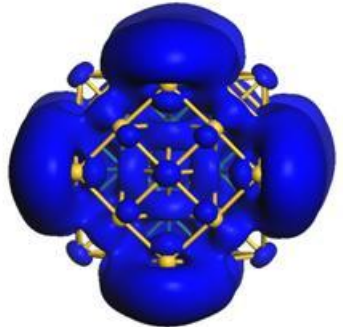
(a) HOMO -5.591613478 eV	(a) LUMO -5.486145735 eV
	
(b) HOMO -5.189061932 eV	(b) LUMO -4.959541702 eV
	

Figura 4.14. Isosuperficies HOMO y LUMO para las estructuras de tipo núcleo-coraza (a) y (b). La primera estructura fue la de mayor estabilidad energética y la segunda, la más estable químicamente. También en la tabla se muestran los valores correspondientes a las energías e los orbitales HOMO y LUMO.

4.1.2.2. Cúmulos Bimetálicos de Au-Pd

En la Figura 4.15 se muestra la estructura de mínima energía para cada una de las configuraciones estudiadas en esta sección, las dos primeras (a) y (b) correspondientes a estructuras de tipo núcleo-coraza mientras que las dos últimas (c) y (d), a aleaciones bimetálicas de los elementos Au y Pd. Cada configuración fue optimizada considerando una simetría cuboctaédrica y para poder tener un mejor criterio de comparación, los cálculos se llevaron a cabo considerando un total de 55 átomos. Dentro de la amplia variedad de información revisada en la literatura, no se encontraron en este sentido resultados similares a los reportados en nuestro trabajo de modo que las comparaciones se tuvieron que realizar entre nuestras estructuras.

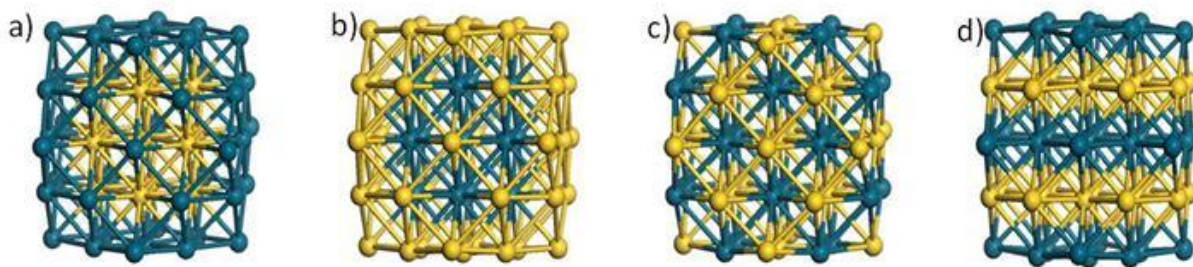


Figura 4.15. Estructuras de mínima energía para las configuraciones de tipo núcleo-coraza y aleaciones estudiadas en esta sección. (a) núcleo-coraza, (b) núcleo-coraza, (c) aleación y (d) aleación. Cada estructura tiene un total de 55 átomos.

En la Tabla 4.6 se muestran las energías de amarre, de coherencia así como la brecha de energía HOMO-LUMO entre el orbital molecular más alto ocupado y el orbital molecular más bajo desocupado para las estructuras bimetalicas de Au-Pd estudiadas en el presente trabajo.

Configuración	Número de Átomos		Energía de Amarre (eV)	Energía de Amarre Promedio (eV)	Energía de Coherencia (eV)	Brecha de Energía (eV)
	Au	Pd				
Au13Pd42 Core-Shell	13	42	-148.96809	-2.7085107	-0.3157356	0.1291680
Pd13Au42 Core-Shell	42	13	-154.75119	-2.8136580	-2.9617844	0.1312904
Au31Pd24 Alloy	31	24	-153.51890	-2.7912527	-2.9194104	0.2516151
Pd31Au24 Alloy	24	31	-152.48260	-2.7724109	-2.6403296	0.0298498

Tabla 4.6. Energías de amarre, de coherencia y brechas de energía HOMO-LUMO para las estructuras de Au-Pd de tipo núcleo-coraza y aleaciones bimetalicas de 55 átomos consideradas en este trabajo. Cada estructura fue calculada considerando una geometría cuboctaédrica.

Los resultados muestran valores muy cercanos para el caso de la energía de amarre por átomo en cada una de las estructuras de cúmulo; sin embargo, la estructura de tipo núcleo-coraza es la que tiene el menor valor para esta cantidad (-2.813658 eV), siendo por lo tanto la más estable desde el punto de vista energético. En orden decreciente de las estabildades relativas le siguen la aleación (-2.791252725 eV), la aleación (-2.772410909 eV) y por último la estructura de tipo núcleo-coraza (-2.708510727 eV); no obstante, estas estabildades son comparables. Estos resultados están en corresponden-

cia directa con los de la energía de coherencia, la cual se sabe que es un mejor indicador de la estabilidad energética para los cúmulos bimetalicos.

También se puede apreciar en la Tabla 4.6 que la estructura que tiene el menor valor para la energía de coherencia es la estructura de tipo núcleo-coraza (-2.9617844 eV), seguida luego por la aleación con un valor de -2.9194104 eV, la configuración (-2.6403296 eV) y por último la configuración de tipo núcleo-coraza (-0.3157356 eV). Ambas cantidades, que constituyen indicadores de la estabilidad relativa de los cúmulos, tienen un comportamiento similar. Esta analogía se puede apreciar mejor en la Tabla 4.6.

En la Figura 4.16 se observa un comportamiento análogo entre la energía de amarre promedio y la energía de coherencia con respecto al tipo de estructura estudiada aunque en todo momento los valores de esta última cantidad se encuentran por arriba de los correspondientes a la primera.

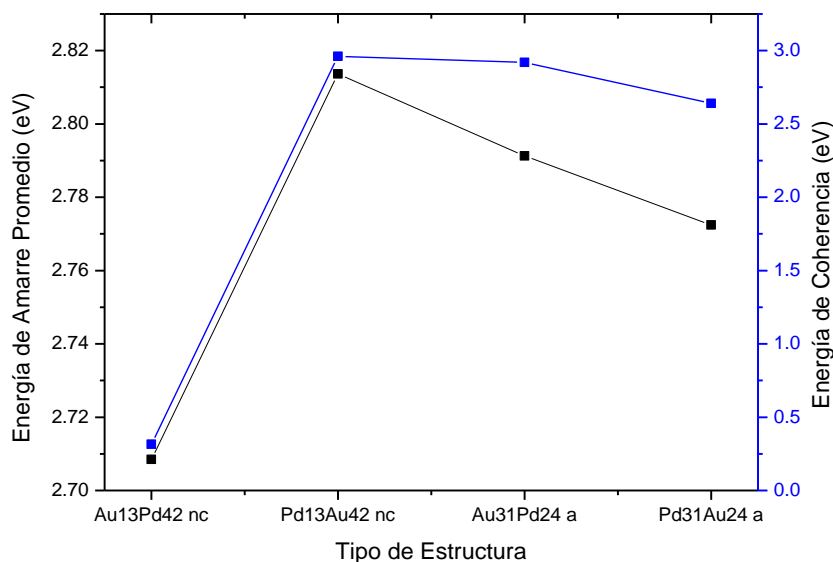


Figura 4.16. Dependencia de las energías de amarre promedio y de coherencia con el tipo de estructura para las aleaciones bimetalicas de Au-Pd estudiadas en el presente trabajo. En la figura se muestran los valores absolutos para ambas cantidades.

En la Figura 4.17 se muestra la dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura. Se observa que los valores de esta cantidad son prácticamente los mismos para el caso de las configuraciones de tipo núcleo-coraza mientras que en el caso de las aleaciones se muestra una diferencia considerable. En el caso particular de la estructura de tipo aleación se evidencia un pico pronunciado correspondiente al máximo valor para esta diferencia de energía, resultado que está en correspondencia con lo reportado en la Tabla 4.6, reafirmando así que esta estructura es la de mayor estabilidad química y por consiguiente, la menos reactiva de las cuatro. Por otra parte, la estructura menos estable químicamente, y por consiguiente la más reactiva fue el $\text{Pd}_{31}\text{Au}_{24}$ a con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.029849875 eV.

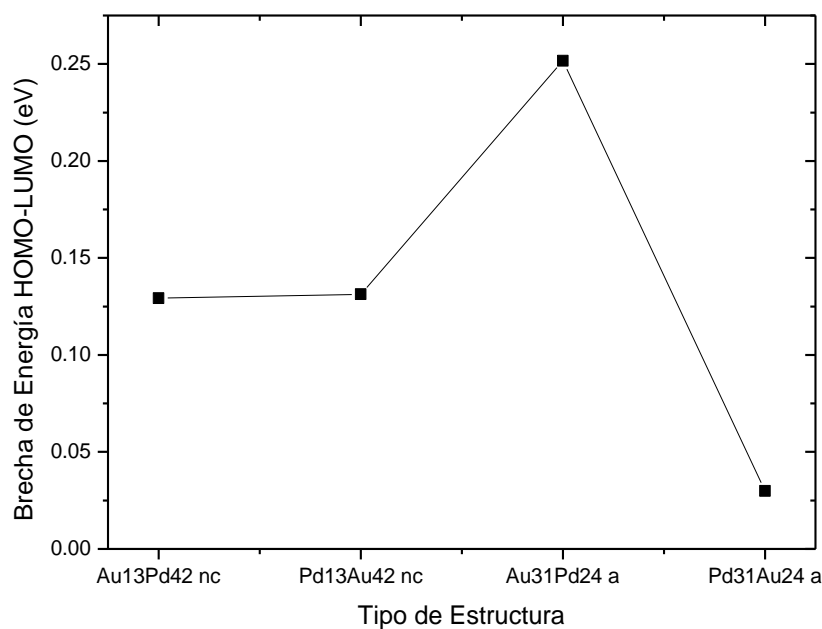


Figura 4.17. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura para los cúmulos bimetalícos investigados en el presente trabajo.

En la Figura 4.18 se muestran las isosuperficies HOMO y LUMO para las estructuras más estables energética y químicamente, estudiadas en esta sección. Se puede observar que para el caso de la estructura $\text{Au}_{31}\text{Pd}_{24}$ a de tipo núcleo-coraza de la Figura 4.18 (a) muestran que

existe una elevada distribución de la densidad electrónica sobre la superficie del cúmulo lo cual es un indicador de que esta estructura posee una elevada actividad química y energética.

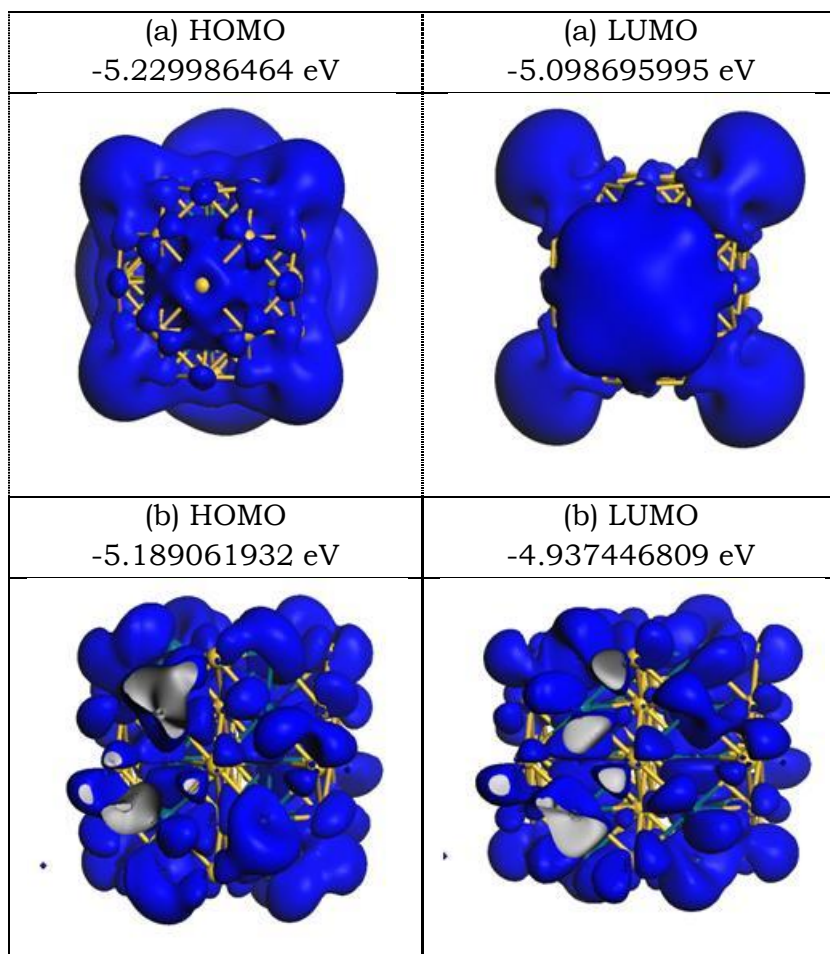


Figura 4.18. Orbitales HOMO-LUMO y sus correspondientes energías para las estructuras bimetalicas de Au-Pd con mayor estabilidad (a) energética y (b) química.

La distribución de esta densidad de electrones no es homogénea en ninguno de los orbitales. Por otro lado, en el caso de la estructura de tipo aleación se observa una distribución más homogénea de la densidad de electrones sobre los 24 átomos de paladio que conforman la superficie (coraza) del cúmulo. Estas características de la distribución de los electrones en los orbitales para esta configuración son una evidencia de que es más estable químicamente y por consiguiente, de que es reactiva a pesar de no ser la más catalítica.

4.1.2.3. Cúmulos Bimetálicos de Pd-Pt

En la Figura 4.19 se muestran las geometrías optimizadas para las estructuras de cúmulo de Pd-Pt estudiadas en el presente trabajo. Dos de estas estructuras fueron de tipo núcleo-coraza mientras que las otras dos, aleaciones bimetalicas, cada una con un total de 55 átomos y cada una presentó además una geometría cuboctaédrica.

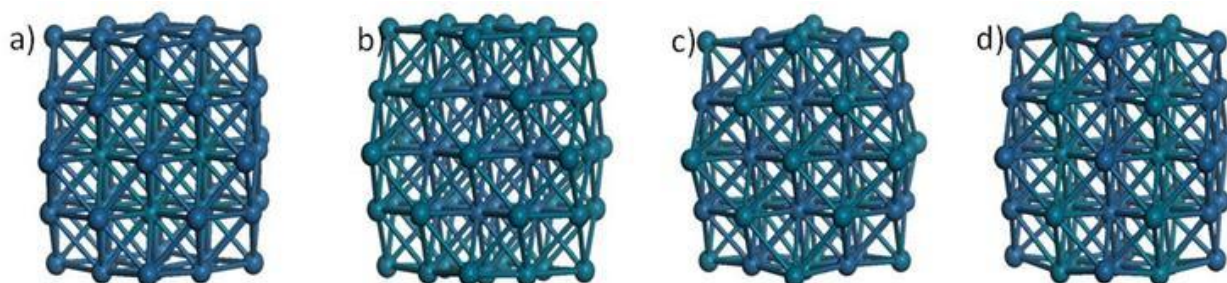


Figura 4.19. Configuraciones de mínima energía para las aleaciones bimetalicas de tipo núcleo-coraza y aleaciones de Pd-Pt, estudiadas en este trabajo. (a) núcleo-coraza, (b) núcleo-coraza, (c) aleación y (d) aleación. Las esferas de color azul representan a los átomos de platino y las de color verde a los átomos de paladio.

En la Tabla 4.7 se muestran los valores calculados para las energías de amarre, de coherencia y brecha de energía HOMO-LUMO para cada una de las estructuras bimetalicas de Pd-Pt. Se estudiaron cuatro estructuras, dos de las cuales fueron de tipo núcleo-coraza mientras que el resto fueron aleaciones bimetalicas.

Configuración	Número de Átomos		Energía de Amarre (eV)	Energía de Amarre Promedio (eV)	Energía de Coherencia (eV)	Brecha de Energía (eV)
	Pd	Pt				
Pd13Pt42 Core-Shell	13	42	-240.34607	-4.3699285	-4.696760	0.15501799
Pt13Pd42 Core-Shell	42	13	-182.93470	-3.3260854	-5.418190	0.13107278
Pd31Pt24 Alloy	31	24	-205.10418	-3.7291669	-1.974238	0.03025803
Pt31Pd24 Alloy	24	31	-218.62164	-3.9749389	-0.807758	0.10353580

Tabla 4.7. Energías de amarre, de coherencia y brechas de energía para las aleaciones bimetalicas de Pd-Pt de tipo núcleo-coraza y aleaciones estudiadas en el presente trabajo. Los cálculos se realizaron considerando una geometría cuboctaédrica para cada estructura para tener un mejor criterio de comparación.

De estos resultados se puede observar que la estructura que tiene una menor energía de amarre promedio es el [redacted] de tipo núcleo-coraza con un valor de -4.369928545 eV, siendo por lo tanto la más estable desde el punto de vista termodinámico. En un orden decreciente de estabilidades relativas, luego le sigue la aleación [redacted] con -3.974938909 eV, la aleación [redacted] con un valor de -3.729166909 eV y por último, la estructura núcleo-coraza [redacted] con un valor de -3.326085455 eV. Estos resultados muestran que el [redacted] es la estructura que requiere la menor energía para formarse. Como ya se conoce, un mejor indicador de la estabilidad termodinámica de un cúmulo que la energía de amarre por átomo, lo es la energía de coherencia.

Se puede apreciar que la estructura [redacted] de tipo núcleo-coraza es la que tiene el menor valor de energía de coherencia (-5.418190400 eV), siendo por lo tanto la más estable desde el punto de vista energético. Este resultado no está en concordancia con las conclusiones obtenidas a partir de la energía de amarre promedio aunque se sabe que para cúmulos binarios esta cantidad es un mejor indicador de la estabilidad que la energía de amarre por átomo. Sin embargo, de esta tabla se puede apreciar que los valores para la energía de coherencia del [redacted] (-4.696760400 eV) y del [redacted] (-5.418190400 eV), ambas estructuras de tipo núcleo-coraza, no discrepan mucho entre sí. El valor correspondiente a la última configuración es 1.15 veces más grande que el correspondiente a la primera; es decir, son valores prácticamente iguales; sin embargo, estrictamente hablando, la última configuración es la más estable desde el punto de vista energético.

En el orden descendiente de las estabilidades le sigue posteriormente la estructura de tipo núcleo-coraza [redacted] con un valor de [redacted] y posteriormente, las estructuras de tipo aleación [redacted] y el [redacted] con valores para la energía de amarre promedio de -1.974238400 y -0.807758400 eV, respectivamente. Estos resultados se complementan en la Figura 4.20.

En la gráfica se puede apreciar que la estructura con mayor estabilidad energética le corresponde al [redacted] núcleo-coraza por ser la que tiene el menor valor de la energía de

coherencia y esto se refleja en el pico observado en esta cantidad para dicha estructura. De la figura se puede concluir que las estructuras de tipo núcleo-coraza tienden a ser más estables que las aleaciones bimetalicas, de manera que requieren menos energía para su formación.

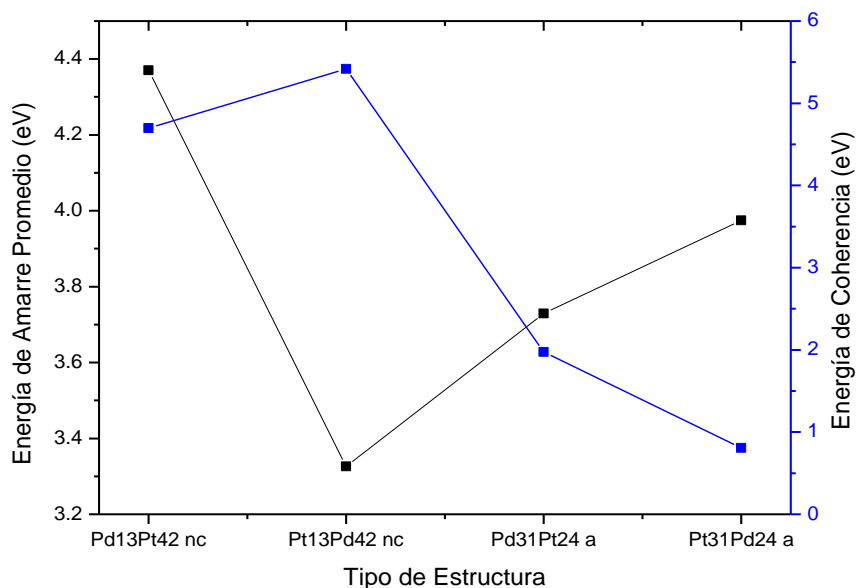


Figura 4.20. Dependencia de la energía de amarre promedio y de la energía de coherencia con el tipo de estructura para las aleaciones bimetalicas de Pd-Pt de 55 átomos estudiadas en el trabajo. Los símbolos nc y a se refieren al tipo de estructura, núcleo-coraza o aleación, respectivamente.

En la Figura 4.21 se muestra la dependencia entre la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura. Se puede observar que estos resultados están en concordancia con los valores registrados en la Tabla 4.7. El hecho de que el de tipo núcleo-coraza sea la estructura que posee el valor más alto en la brecha de energía HOMO-LUMO (0.15501799 eV) es un indicador de que esta configuración es la que tiene una mayor estabilidad química y por lo tanto, es la menos reactiva. Asimismo, la aleación bimetalica es la más catalítica de todas las estructuras ya que es la que tiene el valor más pequeño de (0.030258031 eV) y por lo tanto, la menos estable desde el punto de vista químico.

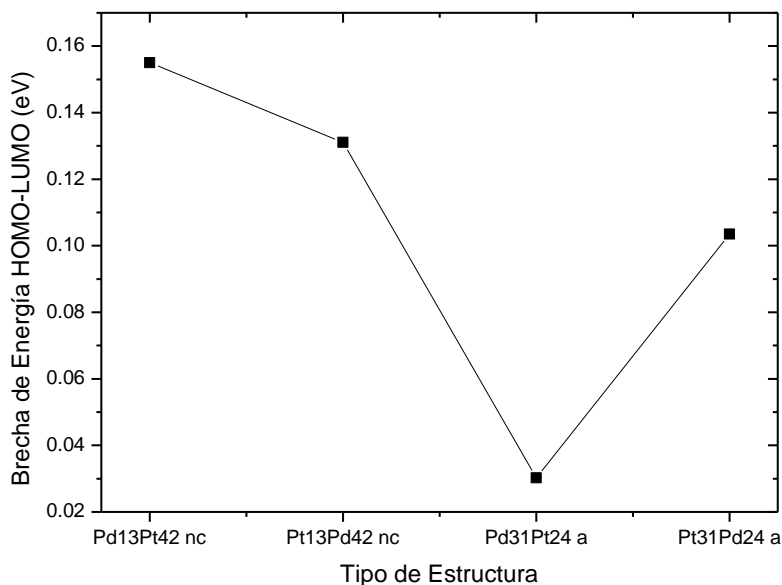


Figura 4.21. Dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura. Estructuras bimetalicas de tipo núcleo coraza y aleación. Los símbolos nc y a se refieren al tipo de estructura, ya sea núcleo-coraza o aleación, respectivamente.

En la Figura 4.22 se muestran las isosuperficies HOMO y LUMO para las estructuras con mayor estabilidad termodinámica y química. Se puede apreciar que en ambos casos toda la densidad electrónica se encuentra distribuida básicamente sobre la superficie de los cúmulos mientras que una fracción muy pequeña de estos, se encuentra en el interior de las estructuras. Esto es un indicador de la ocurrencia de transferencia electrónica entre estos orbitales, y por lo tanto, constituye una evidencia de su reactividad química. Se puede apreciar además la presencia de electrones *d* en estos orbitales y algunos lóbulos que representan a electrones de orbitales de tipo *s*.

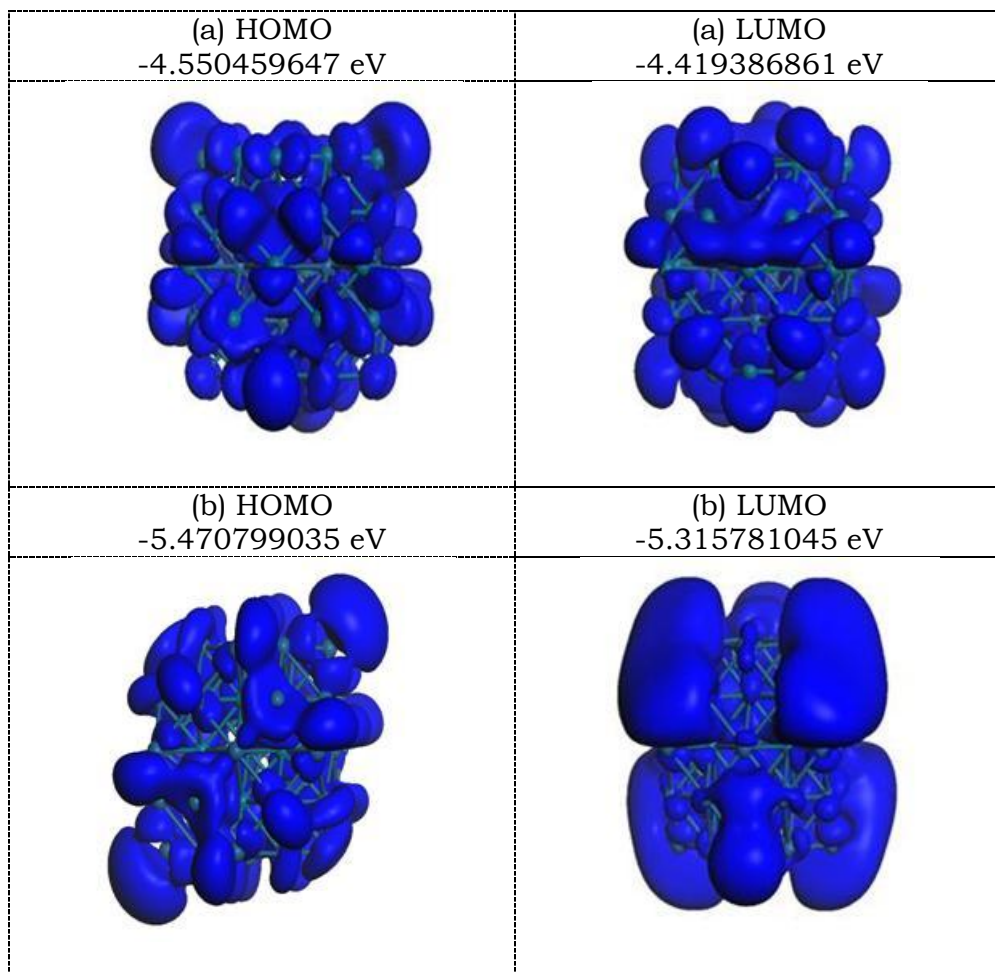


Figura 4.22. Isosuperficies HOMO_LUMO para las estructuras de Pd-Pt con mayor estabilidad termodinámica estudiadas en este trabajo. (a) y (b), ambas de tipo aleación.

En la Figura 4.23 se muestra la dependencia de la brecha de energía HOMO-LUMO con el tipo de estructura para las configuraciones de mayor actividad catalítica (menos estables químicamente) calculadas en este trabajo. Claramente se puede observar que de todas las estructuras, la configuración con mayor actividad catalítica, y por consiguiente, la menos estable químicamente es el por ser, de las seis configuraciones, la que tiene el valor más pequeño de la brecha de energía HOMO-LUMO (0.006965878 eV), seguida luego por el (0.018475903 eV), las aleaciones bimetálicas (0.023400996 eV), (0.029849875 eV), (0.030258031 eV) y por último, la configuración de tipo núcleo-coraza (0.139562450 eV).

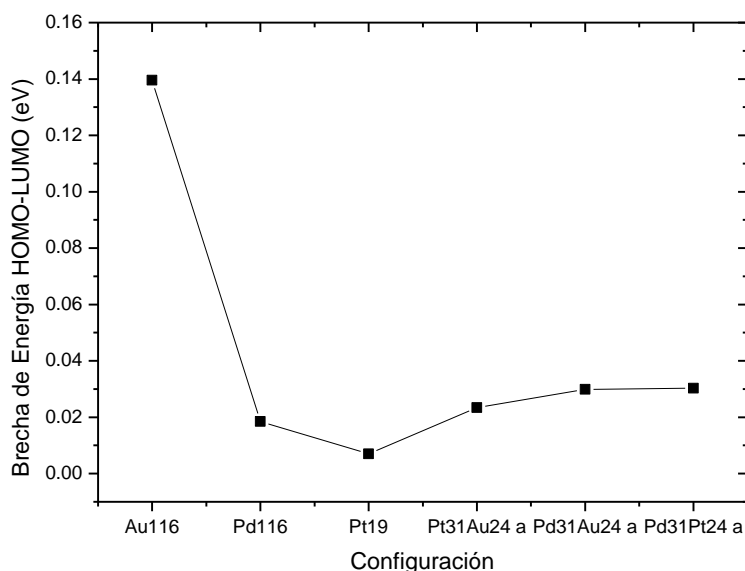


Figura 4.23. Dependencia entre la brecha de energía HOMO-LUMO y el tipo de configuración para las estructuras con mayor actividad catalítica investigadas en este trabajo.

Tomando en cuenta a la energía de amarre por átomo como descriptor de la estabilidad energética de cúmulos es posible determinar, de todas las configuraciones que resultaron más estables desde el punto de vista energético, la estructura con la mayor estabilidad.

En la Figura 4.24 se muestra la dependencia de la energía de amarre promedio con el tipo de estructura para las configuraciones óptimas de mayor estabilidad energética calculadas en este trabajo. Se tomó a este indicador ya que es el único que está presente tanto en cúmulos monoatómicos como diatómicos, aunque se sabe que la energía de coherencia es un indicador mejor para estabilidad en cúmulos formados por átomos de más de un elemento.

Se puede ver claramente que de todas las configuraciones estudiadas en este trabajo, la estructura de cúmulo más estable desde el punto de vista energético fue el Pt_{19} ya que es la que posee el menor valor para la energía de amarre por átomo. Asimismo, la estructura con el valor más grande de esta cantidad fue el Au_{116} de tipo núcleo-coraza. No obstante, se puede apreciar que las estabilidades relativas para el Pt_{19} , el $\text{Pt}_{31}\text{Au}_{24}$ y la estructura de tipo

núcleo-coraza son prácticamente iguales ya que para formar estas estructuras, se requiere prácticamente la misma energía de amarre.

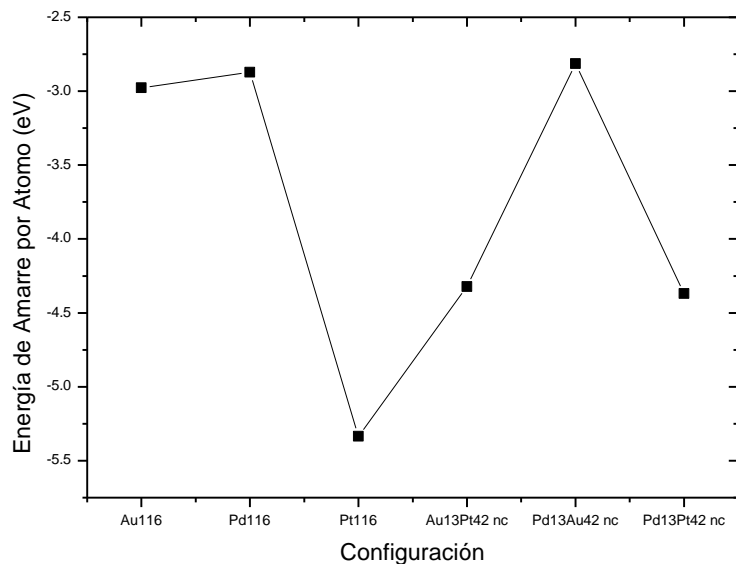
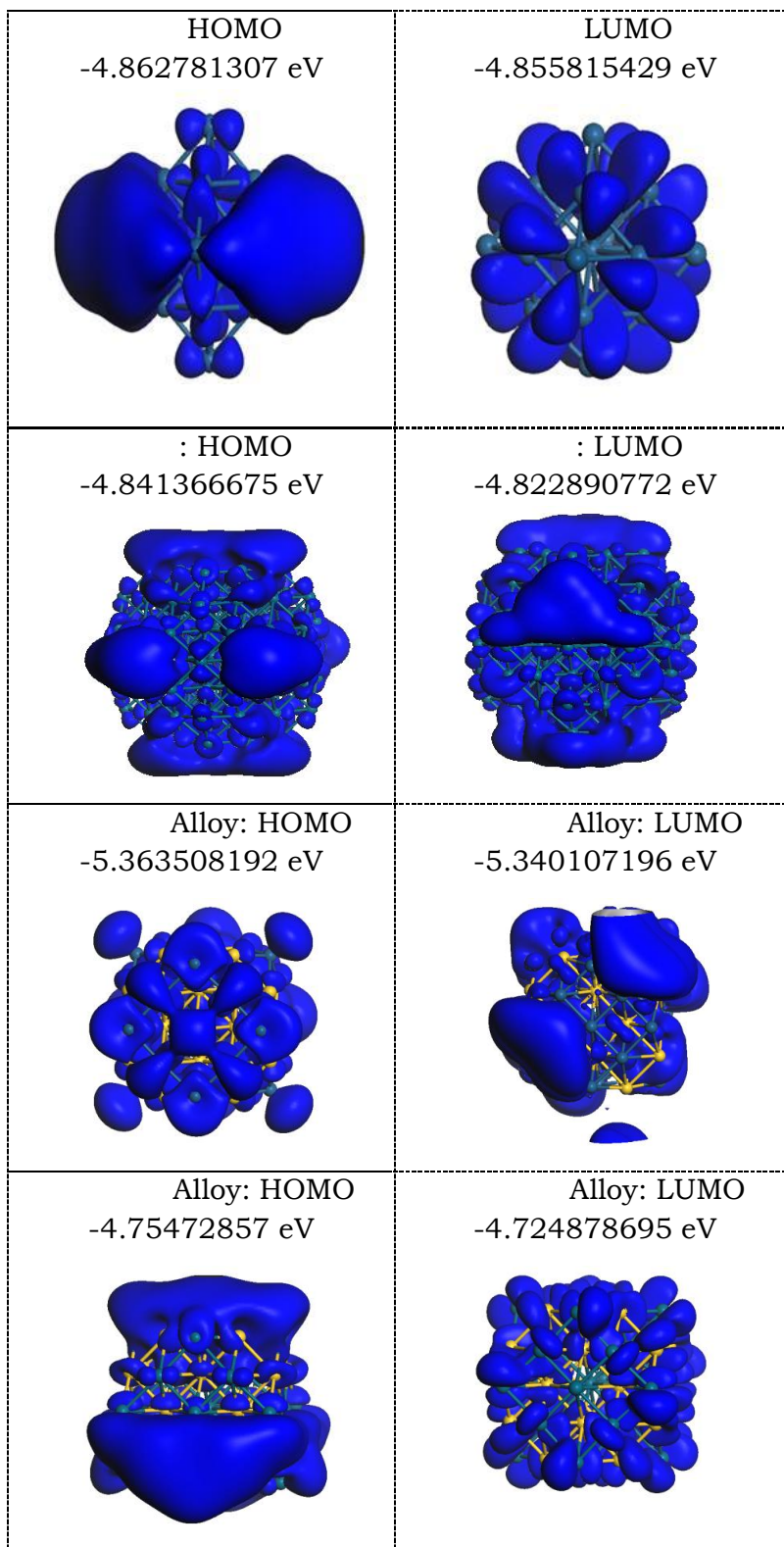


Figura 4.24. Dependencia de la energía de amarre por átomo con el tipo de configuración para las estructuras con mayor estabilidad energética estudiadas en este trabajo.

También se aprecia que las estructuras de tipo núcleo-coraza y tienen prácticamente la misma estabilidad energética ya que sus valores para la energía de amarre promedio son casi los mismos; la energía que se requiere para formar estas estructuras es muy similar.

A modo de resumen, en la Figura 4.25 se muestran los orbitales HOMO y LUMO para las configuraciones más activas catalíticamente estudiadas en este trabajo de tesis.



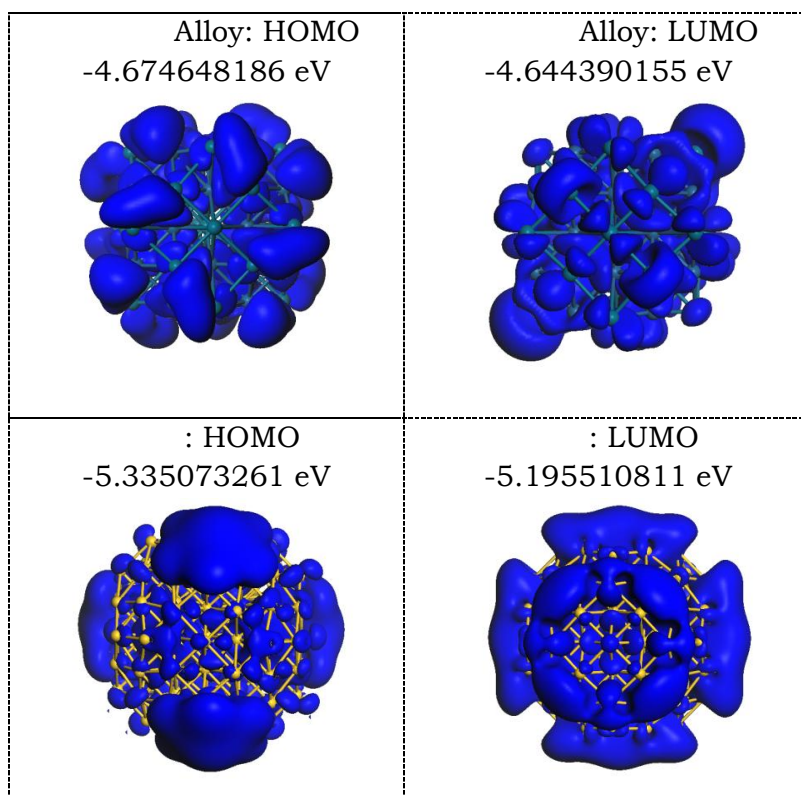


Figura 4.25. Isosuperficies HOMO-LUMO para las estructuras óptimas con mayor actividad catalítica estudiadas en este trabajo.

Se observa que la estructura con mayor actividad catalítica fue el Pt_{100} por tener la menor brecha de energía HOMO-LUMO mientras que la estructura menos reactiva fue el Pt_{100} . Estos resultados complementan a todos los referenciados con anterioridad en cada una de las tablas y figuras y muestran la manera en que cambia la reactividad con el tipo de configuración. Se puede apreciar que de todas las configuraciones calculadas, el platino monometálico es el más reactivo, como era de esperarse, de modo que sigue siendo un candidato efectivo para aplicaciones catalíticas.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Para el caso del oro monometálico, se puede concluir que de las cinco configuraciones estudiadas la más estable energéticamente fue el [redacted] ya que tuvo el mayor valor absoluto en la energía de amarre promedio (2.977240345 eV). La estructura con mayor estabilidad química y por lo tanto, menor reactividad (estabilidad química y electrónica) fue la correspondiente al [redacted] con un valor en la brecha de energía igual a 0.994270208 eV (mayor valor). La estructura con mayor actividad catalítica (mayor reactividad) y por lo tanto, la menos estable químicamente fue el [redacted] con un valor en la brecha de energía HOMO-LUMO de 0.139562450 eV. Este resultado evidencia que no necesariamente la estructura más estable energéticamente es la más estable químicamente. Asimismo, se puede concluir que el [redacted] fue la estructura con mayor estabilidad energética y reactividad.
2. Para el caso del paladio monometálico, la configuración [redacted] fue la más estable desde el punto de vista termodinámico con un valor absoluto de [redacted] por átomo igual a 2.872758621 eV; además, la configuración con la mayor estabilidad química le correspondió al [redacted] con el mayor valor de [redacted] igual a 0.655064614 eV. La estructura más catalíticamente activa (más reactiva) fue el [redacted] con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.018475903 eV.
3. Para el caso del platino monometálico, se puede concluir que la configuración con mayor estabilidad química, bajo el esquema de cálculo predefinido, fue la correspondiente al [redacted] por ser la que presentó el mayor valor de [redacted] (0.184895076 eV), siendo por lo tanto, la menos reactiva. Asimismo, el [redacted] resultó ser la configuración con mayor estabilidad termodinámica por ser la que tuvo el valor más alto en la energía de amarre por átomo (5.335524569 eV). Adicionalmente, la estructura con mayor actividad catalítica (químicamente la más reactiva) fue el [redacted] con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.006965878 eV.

4. De todas las estructuras monometálicas estudiadas en este trabajo y bajo el esquema de cálculo implementado, la configuración más estable desde el punto de vista energético fue el [redacted] con un valor de la energía de amarre por átomo de 5.335524569 eV. La estructura que tuvo la mayor estabilidad química fue el [redacted] con un valor de [redacted] igual a 0.994270208 eV y la estructura más catalítica fue el [redacted] con un valor de esta cantidad igual a 0.006965878 eV. No necesariamente la estructura más estable desde el punto de vista energético es la más catalítica.

5. Para el caso de las configuraciones binarias Au-Pt se puede concluir que la estructura con mayor estabilidad termodinámica fue el [redacted], de tipo núcleo-coraza, con un valor promedio de la energía de amarre igual a -4.321453636 eV y que la configuración con mayor actividad catalítica fue la aleación bimetálica [redacted] con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.023400996 eV.

6. Para el caso de las configuraciones binarias Au-Pd se puede concluir que la estructura con mayor estabilidad termodinámica fue la configuración de tipo núcleo-coraza [redacted] con valores de las energías de amarre por átomo y de coherencia de -2.813658000 eV y -2.9617844 eV, respectivamente. Por otra parte, la estructura con menor estabilidad química, y por lo tanto la más reactiva (más catalítica), le correspondió a la aleación bimetálica [redacted] con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.029849875 eV.

7. Para el caso de las configuraciones binarias Pd-Pt se puede concluir que la estructura con mayor estabilidad termodinámica fue el [redacted] de tipo núcleo-coraza con un valor de energía de coherencia igual a -5.418190400 eV y que la estructura con mayor actividad catalítica fue la aleación bimetálica [redacted] con un valor de brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.030258031 eV.

8. Para fines de aplicación en procesos que involucren reacciones catalíticas, de todas las configuraciones estudiadas en este trabajo, la estructura que tuvo una mayor ac-

tividad catalítica (mayor reactividad) fue el con un valor en la brecha de energía HOMO-LUMO igual a 0.006965878 eV como era de esperarse. Sin embargo, debido a los costos de este material para aplicaciones catalíticas, se podría utilizar cualquiera de las configuraciones bimetalicas de tipo aleación estudiadas aquí y que presentaron una elevada reactividad o en su defecto el en lugar del .

9. Para el caso de las aleaciones bimetalicas, las estructuras de tipo aleación resultaron más catalíticas que las de tipo núcleo-coraza.

Tomando en consideración las dificultades (costos computacionales) que se presentaron al realizar los cálculos de las nanoestructuras con el incremento del número de átomos en los cúmulos, se recomienda como una continuidad de este trabajo de tesis, la aplicación de las técnicas de dinámica molecular y algoritmos genéticos las cuales resultan más viables para el estudio de sistemas mucho más grandes. Asimismo se propone desarrollar la síntesis de nanopartículas de elementos monometálicos y cúmulos bimetalicos con el fin de poder corroborar experimentalmente los resultados obtenidos mediante los cálculos teóricos.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Shells of Atoms*. **Martin, T. P.** 4, Agosto de 1996, Physics Reports, Vol. 273, págs. 199-241.
2. *Experimental Studies of Small Particle Structures* . **Marks, L. D.** 6, Junio de 1994, Reports on Progress in Physics, Vol. 57, pág. 603.
3. **Johnston, R. L.** *Atomic and Molecular Clusters*. London : Taylor and Francis, 2002.
4. *Structure and Magnetism of Neutral and Anionic Palladium Clusters*. **Moseler, M., y otros.** 12, 19 de Marzo de 2001, Physical Review Letters, Vol. 86, págs. 2545-2548.
5. *Size Effects in the Optical Properties of AuAg Embedded Clusters*. **Cottancin, E., y otros.** 8, 15 de Agosto de 2000, Physical Review B, Vol. 62, págs. 5179-5185.
6. *First-Principles Investigation into the Structural Stability of Icosahedral $Ti_{12}X$ Clusters ($X = B, C, N, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co$ and Ni)*. **Wang, S. Y., Duan, W. H. y Wang, C. Y.** 19, 16 de Septiembre de 2002, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 35, pág. 4015.
7. *Hydrogen Multicenter Bonds and Reversible Hydrogen Storage*. **Tarakeshwar, P., Kumar, T. J. D. y Balakrishnan, N.** 11, 16 de Marzo de 2009, The Journal of Chemical Physics, Vol. 130, págs. 114301-114310.
8. *Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters*. **Garzón, I. L., y otros.** 8, 24 de Agosto de 1998, Physical Review Letters, Vol. 81, págs. 1600-1603.
9. *Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters* . **Wilcoxon, J. P. y Abrams, B. L.** 11, 6 de Octubre de 2006, Chemical Society Reviews, Vol. 35, págs. 1162-1194.
10. *Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles*. **Ferrando, R., Jellinek, J. y Johnston, L.** 3, 12 de Marzo de 2008, Chemical Reviews, Vol. 108, págs. 845-910.
11. *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. **Daniel,**

M. C. y Astruc, D. 1, 20 de Diciembre de 2004, Chemical Reviews, Vol. 104, págs. 293-346.

12. *Do Quantum Size Effects Control CO Adsorption on Gold Nanoparticles?* **Lemire, C., y otros.** 1, 22 de Diciembre de 2003, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 43, págs. 118-121.

13. *Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold.* **Liu, Z. P., Hu, P. y Alavi, A.** 49, 13 de Noviembre de 2002, Journal of the American Chemical Society, Vol. 124, págs. 14770-14779.

14. *Identifying Structural Patterns in Disordered Metal Clusters.* **Doye, J. P. K.** 19, 21 de Noviembre de 2003, Physical Review B, Vol. 68, págs. 195418-195429.

15. *Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization.* **Wolf, M. D. y Landman, U.** 30, 3 de Julio de 1998, The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 102, págs. 6129-6137.

16. *The Lycurgus Cup-A Roman Nanotechnology.* **Freestone, I., y otros.** 4, London : World Gold Council, 2007, Gold Bulletin, Vol. 40, págs. 270-277.

17. *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light.* **Faraday, M.** London : Royal Society, 5 de February de 1857, Philosophical Transactions of the Royal Society, Vol. 147, págs. 145-181.

18. *On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular-Kinetic Theory of Heat.* **Einstein, A.** 4, Leipzig : s.n., 18 de Julio de 1905, Annalen der Physik, Vol. 17, págs. 549-560.

19. **Zsigmondy, R.** 1906, Z. Phys. Chem., Vol. 25, pág. 65.

20. *Nobel Lecture: Properties of Colloids.* **Zsigmondy, R.** s.l. : Nobel Foundation, 1926.

21. **Ostwald, W.** *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen.* Dresden : Steinkopf, 1914.

22. **Rao, C. N. R., Thomas, P. J. y Kulkarni, G. U.** *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications.* Berlin : Springer, 2007.

23. *Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System.* **Brust, M., y otros.** 7, 1994, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, págs. 801-802.
24. *Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX.* **Schmid, G., y otros.** 7, s.l. : Wiley, Julio de 1991, Angewandte Chemie, International Edition in English, Vol. 30, págs. 874-876.
25. *Monolayer-Protected Bimetal Cluster Synthesis by Core Metal Galvanic Exchange Reaction.* **Shon, Y-S., y otros.** 10, s.l. : ACS Publications, 20 de Abril de 2002, Langmuir, Vol. 18, págs. 3880-3885.
26. **Schmid, G.** *Nanoparticles: From Theory to Application.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
27. **Jellinek, J. y Krissinel, E. B.** *Theory of Atomic and Molecular Clusters.* Jellinek J. Berlin : Springer, 1999. pág. 277.
28. **Hosokawa, M., y otros.** *Nanoparticle Technology Handbook.* 1. Oxford : Elsevier, 2007.
29. *When Gold is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles.* **Haruta, M.** 2, s.l. : Wiley, 29 de Abril de 2003, The Chemical Record, Vol. 3, págs. 75-87.
30. *Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles.* **Buffat, Ph. y Borel, J-P.** 6, Junio de 1976, Physical Review A, Vol. 13, págs. 2287-2298.
31. *Three-Dimensional Atomic-Scale Structure of Size-Selected Gold Nanoclusters.* **Li, Z. Y., y otros.** 3 de Enero de 2008, Nature, Vol. 451, págs. 46-48.
32. *Size and Shape Dependent Lattice Parameters of Metallic Nanoparticles.* **Qi, W. H. y Wang, M. P.** 1, Febrero de 2005, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 7, págs. 51-57.
33. *Elastic Properties of Individual Nanometer-Size Supported Gold Clusters.* **Schaefer, D. M., y otros.** 8, 15 de Febrero de 1995, Physical Review B, Vol. 51, págs. 5322-5332.
34. *Quantum Size Effects in Metal Particles.* **Halperin, W. P.** 3, 1986, Reviews on Modern Physics, Vol. 58, págs. 533-606.

35. *Quantum-Size Effects in the Thermodynamic Properties of Metallic Nanoparticles*. **Volokitin, V., y otros**. 26 de Diciembre de 1996, *Nature*, Vol. 384, págs. 621-623.
36. *Quantum Chemical Treatments of Metal Clusters*. **Weigend, F. y Ahlrichs, R.** 28 de Marzo de 2010, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 368, págs. 1245-1263.
37. *Ellipsoidal Shell Structure in Free-Electron Metal Clusters*. **Clemenger, K.** 2, 15 de Julio de 1985, *Physical Review B*, Vol. 32, págs. 1359-1362.
38. **Pearson, W. B.** *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. s.l. : New York, Wiley-Interscience, 1972.
39. *Equilibrium and Stability of Phase-Separating Au-Pt Nanoparticles*. **Braidy, N., Purdy, G. R. y Botton, G. A.** 20, Diciembre de 2008, *Acta Materialia*, Vol. 56, págs. 5972-5983.
40. **Cohen, M. L. y Knight, W. D.** *Low Dimensional Systems and Nanostructures. The Physics of Metal Clusters*. [Curso]. s.l. : Physics Today, 1990.
41. *Alloying in Cu/Pd Nanoparticle Catalysts*. **Molenbroek, A. M., Haukka, S. y Clausen, B. S.** 52, 3 de Diciembre de 1998, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, págs. 10680-10689.
42. **Schmid, G.** In *Metal Clusters in Chemistry*. [ed.] P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby. s.l. : Wiley-VCH: Weinheim, 1999, Vol. 3, pág. 1325.
43. *Gas-phase "Molecular Alloys" of Bulk Immiscible Elements: Iron-Silver (FeAg)*. **Andrews, M. P. y O'Brien, S. C.** 21, Octubre de 1992, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, págs. 8233-8241.
44. *Growth of Three-Shell Onionlike Bimetallic Nanoparticles*. **Baletto, F., Mottet, C. y Ferrando, R.** 13, 2 de Abril de 2003, *Physical Review Letters*, Vol. 90, págs. 135504-135507.
45. *Structure and Chemical Order in Co-Rh Nanoparticles*. **Fromen, M. C., y otros.** 6, 1 de Febrero de 2006, *Europhysics Letters*, Vol. 73, pág. 885.

46. *The Onion-Ring Structure for Pd–Pt Bimetallic Clusters.* **Cheng, D., Wang, W. y Huang, S.** 33, 2 de Agosto de 2006, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, págs. 16193-16196.
47. *Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles.* **Ferrer, D., y otros.** 6, 11 de Mayo de 2007, Nanoletters, Vol. 7, págs. 1701-1705.
48. *New Insights Into the Structure of Pd-Au Nanoparticles as Revealed by Aberration-Corrected STEM.* **Deepak, F. L., y otros.** 1, 2011, Journal of Crystal Growth , Vol. 325, págs. 60-67.
49. *Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects.* **Baletto, F. y Ferrando, R.** 1, 24 de Mayo de 2005, Reviews in Modern Physics, Vol. 77, págs. 371-423.
50. *Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters.* **Rossi, G., y otros.** 10, 2 de Septiembre de 2004, Physical Review Letters, Vol. 93, pág. 105503.
51. *Theoretical Study of Cu–Au Nanoalloy Clusters Using a Genetic Algorithm .* **Darby, S., y otros.** 4, 2002, The Journal of Chemical Physics, Vol. 116, págs. 1536-1551.
52. *Electronic and Structural Shell Closure in AgCu and AuCu Nanoclusters.* **Barcaro, G., y otros.** 46, 26 de Octubre de 2006, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, págs. 23197-23203.
53. *Energy Level Reordering and Stability of MPb₁₂ Clusters: An Interplay Between Geometry and Electronic Structure.* **Rajesh, C. y Majumder, C.** 1-3, 19 de Octubre de 2006, Chemical Physics Letters, Vol. 430, págs. 101-107.
54. **Astruc, D.** *Nanoparticles and Catalysis.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
55. *Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts.* **Oh, H. S., y otros.** 2, 10 de Septiembre de 2002, Journal of Catalysis, Vol. 210, págs. 375-386.
56. *Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers.* **Kidambi, S., y otros.** 9, 17 de Febrero de 2004, Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, págs. 2658-2659.

57. *Shape-Selective Enantioselective Hydrogenation on Pt Nanoparticles*. **Schmidt, E., y otros.** 34, 30 de Julio de 2009, The Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, págs. 12358-12367.
58. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes*. **Wang, C., y otros.** 2, 30 de Diciembre de 2004, Nanoletters, Vol. 4, págs. 345-348.
59. *Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity*. **Tian, N., y otros.** 5825, 4 de Mayo de 2007, Science, Vol. 316, págs. 732-735.
60. *Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability*. **Stamenkovic, V. R., y otros.** 5811, 11 de Enero de 2007, Science, Vol. 315, págs. 493-497.
61. *A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen*. **Wang, C., y otros.** 19, 28 de Abril de 2008, Angewandte Chemie. International Edition, Vol. 47, págs. 3588-3591.
62. *Ru-Pt Core-Shell Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen*. **Alayoglu, S., y otros.** 16 de Marzo de 2008, Nature Materials, Vol. 7, págs. 333-338.
63. **Sinfelt, J. H.** *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*. New York : Wiley, 1983.
64. *The Catalytic Activity of Platinum Supported on Carbon for Electrochemical Oxygen Reduction in Phosphoric Acid*. **Kunz, H. R. y Gruver, G. A.** 10, 1975, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, págs. 1279-1287.
65. *Development of Alloy Electrocatalysts for Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)*. **Stonehart, P.** 11, 1992, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 22, págs. 995-1001.
66. *The Colour of Metal Clusters and of Atomic Nuclei*. **Broglia, R. A.** 2, 1994, Contemporary Physics, Vol. 35, págs. 95-104.
67. *Structural Evolution and Magnetic Properties of Nano-Granular Metallic Alloys*. **Sumiyama, K., y otros.** 2 de Diciembre de 1995, Journal of Non-Crystalline Solids, Vols. 192-193, págs. 539-545.

68. *The Use of Nanocrystals in Biological Detection*. **Alivisatos, P.** 2 de Enero de 2004, *Nature Biotechnology*, Vol. 22, págs. 47-52.
69. *Nanostructures in Biodiagnostics*. **Rosi, N. L. y Mirkin, C. A.** 4, 23 de Marzo de 2005, *Chemical Reviews*, Vol. 105, págs. 1547-1562.
70. *Colorimetric Detection of DNA Sequences Based on Electrostatic Interactions with Unmodified Gold Nanoparticles*. **Li, H. y Rothberg, L.** 39, 2004, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 101, págs. 14036-9.
71. *Detection of PCR Products in Solution Using Surface Plasmon Resonance*. **Kai, E., y otros.** 4, 9 de Enero de 1999, *Analytical Chemistry*, Vol. 71, págs. 796-800.
72. *The Use of Nanocrystals in Biological Detection*. **Alivisatos, P.** 2004, *Nature Biotechnology*, Vol. 22, págs. 47-52.
73. *DNA-Modified Core-Shell Ag/Au Nanoparticles*. **Cao, Y. W., Jin, R. C. y Mirkin, C. A.** 32, 24 de Julio de 2001, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, págs. 7961-7962.
74. *Three-Dimensional Monolayers: Nanometer-Sized Electrodes of Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Molecules*. **Green, S. J., y otros.** 14, 3 de Abril de 1997, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, págs. 2663-2668.
75. *A Nanometre-Scale Electronic Switch Consisting of a Metal Cluster and Redox-Addressable Groups*. **Gittins, D. I., y otros.** 2 de Noviembre de 2000, *Nature*, Vol. 408, págs. 67-69.
76. *A Single Molecule Switch Based on Two Pd Nanocrystals Linked by a Conjugated Dithiol*. **Agrawal, V. V., y otros.** 5, Noviembre de 2005, *Pramana-Journal of Physics*, Vol. 65, págs. 769-775.
77. *A Single-Electron Transistor Made From a Cadmium Selenide Nanocrystal*. **Klein, D. L., y otros.** 16 de Octubre de 1997, *Nature*, Vol. 389, págs. 699-701.
78. *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*. **Sun, S., y otros.** 5460, 17 de Marzo de 2000, *Science*, Vol. 287, págs. 1989-1992.

79. *Electric-Field-Induced Charge Transfer Between Gold Nanoparticle and Capping 2-Naphthalenethiol and Organic Memory Cells*. **Ouyang, J. Y., y otros.** 12, 16 de Marzo de 2005, Applied Physics Letters, Vol. 86, pág. 123507.
80. *Polyaniline Nanofiber/Gold Nanoparticle Nonvolatile Memory*. **Tseng, R. J., y otros.** 6, 12 de Mayo de 2005, Nanoletters, Vol. 5, págs. 1077-1080.
81. *Bimetallic Nanoparticles—Novel Materials for Chemical and Physical Applications*. **Toshima, N. y Yonezawa, T.** 11, 1998, New Journal of Chemistry, Vol. 22, págs. 1179-1201.
82. **Bradley, J. S.** *In Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. [ed.] G. Schmid. Weinheim : VCH, 1994. pág. 459.
83. *A Mixed Structural Motif in 34-Atom Pd-Pt Clusters*. **Paz-Borbón, L. O., y otros.** 7, 26 de Enero de 2007, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, págs. 2936-2941.
84. *Searching for the Optimum Structures of Alloy Nanoclusters*. **Ferrando, R., Fortunelli, A. y Johnston, R. L.** 5, 2008, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 10, págs. 640-649.
85. **De Boer, F. R., y otros.** *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*. Amsterdam : Elsevier, 1988.
86. *Theory of Segregation Using the Equivalent-Medium Approximation and Bond-Strength Modifications at Surfaces: Application to fcc Pd-X Alloys*. **Rousset, J. L., Bertolini, J. C. y Miegge, P.** 8, 15 de Febrero de 1996, Physical Review B, Vol. 53, págs. 4947-4957.
87. *Surface Segregation and Reconstructive Behaviour of the (1 0 0) and (1 1 0) Surfaces of Platinum-Palladium Bulk Alloy Single Crystals: A Voltammetric and LEED/AES Study*. **Watson, D. J. y Attard, G. A.** 1, Agosto de 2002, Surface Science, Vol. 515, págs. 87-93.
88. *Structure and Catalytic Activity of Palladium-Platinum Aggregates Obtained by Laser Vaporisation of Bulk Alloys*. **Renouprez, A. J., y otros.** 1-2, 4 de Octubre de 2001, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 328, págs. 50-56.

89. *Hydrogenation of Tetralin in the Presence of Sulfur over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd-Pt Model Catalysts.* **Rousset, J. L., y otros.** 1, 15 de Agosto de 2001, Journal of Catalysis, Vol. 202, págs. 163-168.
90. *Pd Segregation to the Surface of Bimetallic Pt-Pd Particles Supported on H- β Zeolite Evidenced with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Argon Cation Bombardment.* **Fiermans, L., y otros.** 1, 1 de Julio de 2000, Journal of Catalysis, Vol. 193, págs. 108-114.
91. *Structural Analysis of Polymer-Protected Palladium/Platinum Bimetallic Clusters as Dispersed Catalysts by Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.* **Toshima, N., y otros.** 19, Septiembre de 1991, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 95, págs. 7448-7453.
92. *Polymer-Protected Palladium-Platinum Bimetallic Clusters: Preparation, Catalytic Properties and Structural Considerations .* **Toshima, N., Yonezawa, T. y Kushiashi, K.** 14, 1993, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions , Vol. 89, págs. 2537-2543.
93. *Preparation of Pd-Pt Bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structures.* **Wang, Y. y Toshima, N.** 27, 3 de Julio de 1997, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, págs. 5301-5306.
94. *Novel Synthesis, Structure and Catalysis of Inverted Core/Shell Structured Pd/Pt Bimetallic Nanoclusters .* **Toshima, N., y otros.** 1, 15 de Septiembre de 2001, The European Physical Journal D, Vol. 16, págs. 209-212.
95. *Structural and Thermal Behavior of Compact Core-Shell Nanoparticles: Core Instabilities and Dynamic Contributions to Surface Thermal Stability.* **Aguado, A. y López, J. M.** 20, 14 de Noviembre de 2005, Physical Review B, Vol. 72, págs. 205420-205432.
96. *Electronic Alterations Caused by Ruthenium in Pt-Ru Alloy Nanoparticles as Revealed by Electrochemical NMR.* **Babu, P. K., y otros.** 31, 8 de Julio de 2003, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, págs. 7595-7600.

97. *195-Pt NMR of Polymer-Protected Pt/Pd Bimetallic Catalysts*. **Tong, Y. Y., y otros.** 2, 11 de Enero de 1996, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, págs. 730-733.
98. *Investigation of Tetraalkylammonium Bromide Stabilized Palladium/Platinum Bimetallic Clusters Using Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. **Kolb, U., y otros.** 8, 14 de Agosto de 1996, *Chemistry of Materials*, Vol. 8, págs. 1889-1894.
99. *H₁₂Pd₂₈(PtPMe₃)(PtPPh₃)₁₂(CO)₂₇, a High-Nuclearity Pd₂₈Pt₁₃ Cluster Containing 12 Hydrido Atoms: A Possible Molecular Hydrogen-Storage Model for Palladium Metal*. **Bemis, J. M. y Dahl, L. F.** 19, 14 de Mayo de 1997, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119, págs. 4545-4546.
100. *Geometries and Segregation Properties of Platinum–Palladium Nanoalloy Clusters*. **Massen, C., Mortimer-Jones, T. V. y Johnston, R. L.** 23, 29 de Octubre de 2002, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, págs. 4375-4388.
101. *Theoretical Investigation of Isomer Stability in Platinum–Palladium Nanoalloy Clusters*. **Lloyd, L. D., y otros.** 11, 13 de Abril de 2004, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, págs. 1691-1704.
102. *Structures of Small Pd–Pt Bimetallic Clusters by Monte Carlo Simulation*. **Cheng, D.-J., Huang, S.-P. y Wang, W.-C.** 3, 21 de Noviembre de 2006, *Chemical Physics*, Vol. 330, págs. 423-430.
103. *Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. II. Size-Matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt Systems*. **Rossi, G., y otros.** 19, 17 de Mayo de 2005, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, págs. 194309-194317.
104. *Structural Properties of Bimetallic Clusters from Density Functional Calculations*. **Fernández, E. M., y otros.** 15n17, 10 de Julio de 2005, Vol. 19, págs. 2339-2344.
105. *Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX*. **Schmid, G., y otros.** 7, Julio de 1991, *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 30, págs. 874-876.

106. *Structural and Catalytic Properties of Novel Au/Pd Bimetallic Colloid Particles: EXAFS, XRD, and Acetylene Coupling.* **Lee, A. F., y otros.** 16, Abril de 1995, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, págs. 6096-6102.
107. *Properties of Au-Pd Nanoparticles Prepared by Sonochemical Technique.* **Takatani, H., y otros.** 3, 2003, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 28, pág. 871.
108. *Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination.* **Nutt, M. O., Hughes, J. B. y Wong, M. S.** 5, 15 de Enero de 2005, Environmental Science & Technology, Vol. 39, págs. 1346-1353.
109. *Structural Incoherency and Structure Reversal in Bimetallic Au-Pd Nanoclusters.* **Liu, H. B., y otros.** 7, 3 de Febrero de 2005, Physical Review B, Vol. 71, págs. 075403-075408.
110. *Preparation and Catalysis of Inverted Core/Shell Structured Pd/Au Bimetallic Nanoparticles.* **Shiraishi, Y., Ikenaga, D. y Toshima, N.** 10, 2003, Australian Journal of Chemistry, Vol. 56, págs. 1025-1029.
111. *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using TiO₂-Supported Au-Pd Catalysts.* **Edwards, J. K., y otros.** 1, 15 de Noviembre de 2005, Journal of Catalysis, Vol. 236, págs. 69-79.
112. *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts .* **Enache, D. I., y otros.** 5759, 20 de Enero de 2006, Science, Vol. 311, págs. 362-365.
113. *Interaction of Oxygen and Hydrogen with Pd-Au alloys: An AES and XPS Study.* **Hilaire, A., y otros.** 1, 1 de Febrero de 1981, Surface Science, Vol. 103, págs. 125-140.
114. *Structural Analysis of Sonochemically Prepared Au/Pd Nanoparticles Dispersed in Porous Silica Matrix.* **Nakagawa, T., y otros.** 4, Marzo de 2005, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 12, págs. 249-254.
115. *Ultrasonic Synthesis and Optical Properties of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles in Ethylene Glycol .* **Kan, C. X., y otros.** 13, 18 de Junio de 2003, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 36, pág. 1609.

116. *Core/shell-Structured Bimetallic Nanocluster Catalysts for Visible-Light-Induced Electron Transfer.* **Toshima, N.** 1-2, 2000, Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, págs. 317-325.
117. *Synthesis of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles in Reverse Micelles.* **Wu, M.-L., Chen, D.-H. y Huang, T.-C.** 13, 2 de Junio de 2001, Langmuir, Vol. 17, págs. 3877-3883.
118. *Transmission Electron Microscopy and Theoretical Analysis of AuCu Nanoparticles: Atomic Distribution and Dynamic Behavior.* **Ascencio, J. A., y otros.** 7, Julio de 2006, Microscopy Research and Technique, Vol. 69, págs. 522-530.
119. **Pearson, W. B., [ed.].** *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* New York : Willey, 1972.
120. *Surface and Quantum-Size Effects in Pt and Au Nanoparticles Probed by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy.* **Paulus, P. M., y otros.** 20, 6 de Noviembre de 2001, Physical Review B, Vol. 64, págs. 205418-205435.
121. *Gold-Platinum Alloy Nanoparticle Assembly as Catalyst for Methanol Electrooxidation.* **Lou, Y.-B., y otros.** 5, 19 de Febrero de 2001, Chemical Communications, págs. 473-474.
122. *Structure, Stability and Catalytic Activity of Chemically Synthesized Pt, Au, and Au-Pt Nanoparticles.* **Esparza, R., y otros.** 4, Abril de 2005, Vol. 5, págs. 641-647.
123. *Stable Hydrosols of Metallic and Bimetallic Nanoparticles Immobilized on Imogolite Fibers.* **Liz-Marzán, L. M. y Philipse, A. P.** 41, Octubre de 1995, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, págs. 15120-15128.
124. *Radiation-Induced Synthesis of Mono- and Multi-Metallic Clusters and Nanocolloids .* **Belloni, J., y otros.** 11, 1998, New Journal of Chemistry, Vol. 22, págs. 1239-1255.
125. *Preparation and Optical Absorption Spectra of Au-corePt-shell and Pt-coreAu-shell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution.* **Henglein, A.** 10, 18 de Febrero de 2000, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, págs. 2201-2203.

126. *Tuning the Spectral and Temporal Response in PtAu Core–Shell Nanoparticles* . **Hodak, J. H., Henglein, A. y Hartland, G. V.** 6, 2001, The Journal of Chemical Physics, Vol. 114, págs. 2760-2765.
127. *Kinetically Controlled Pt Deposition onto Self-Assembled Au Colloids: Preparation of Au (Core)–Pt (Shell) Nanoparticle Assemblies.* **Cao, L.-Y., y otros.** 17, 31 de Julio de 2004, Chemistry of Materials, Vol. 16, págs. 3239-3245.
128. *A Density Functional Theory Study of CO Adsorption on Pt–Au Nanoparticles.* **Ge, Q., Song, C. y Wang, L.** 3, Marzo de 2006, Computational Materials Science, Vol. 35, págs. 247-253.
129. *Core–Shell Gold Nanoparticle Assembly as Novel Electrocatalyst of CO Oxidation.* **Maye, M. M., Lou, Y.-B. y Zhong, C. J.** 19, 17 de Agosto de 2000, Langmuir, Vol. 16, págs. 7520-7523.
130. *Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions.* **Son, S. U., y otros.** 16, 31 de Marzo de 2004, Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, págs. 5026-5027.
131. *Bimetallic Palladium Catalysts: Influence of the Co-metal on the Catalyst Performance.* **Coq, B. y Figueras, F.** 1-2, 10 de Septiembre de 2001, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 173, págs. 117-134.
132. *γ -Alumina-Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction: A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation* . **Chang, J. R., Chang, S. L. y Lin, T. B.** 1, 1 de Julio de 1997, Journal of Catalysis, Vol. 169, págs. 338-346.
133. *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review.* **Stanislaus, A. y Cooper, B. H.** 1, 1994, Catalysis Reviews: Science and Engineering , Vol. 36, págs. 75-123.
134. *Confirmation of Sulfur Tolerance of Bimetallic Pd–Pt Supported on Highly Acidic USY Zeolite by EXAFS.* **Yasuda, H., y otros.** 1-2, Agosto de 1998, Catalysis Letters, Vol. 54, págs. 23-27.
135. *Aromatic Hydrogenation of Distillates over SiO₂-Al₂O₃-Supported Noble Metal Catalysts.* **Fujikawa, T., y otros.** 2, 14 de Febrero de 2000, Applied Catalysis A: General, Vol. 192, págs. 253-261.

136. *Structure and Size of Bimetallic Palladium-Platinum Clusters in an Hydrotreatment.* **Bazin, D., y otros.** 5, Septiembre-Octubre de 2005, Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles, Vol. 60, págs. 801-813.
137. *Bimetallic Ag-Pt and Au-Pt Aggregates Synthesized by Radiolysis.* **Remita, S., Mostafavi, M. y Delcourt, M. O.** 2, Febrero de 1996, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 47, págs. 275-279.
138. **Bönnemann, H. y Brijoux, W.** *In Metal Clusters in Chemistry.* [ed.] P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby. Weinheim : Wiley-VCH, 1999. pág. 913. Vol. 2.
139. *An SiO₂-Embedded Nanoscopic Pd/Au Alloy Colloid.* **Bönnemann, H., y otros.** 5, Mayo de 2000, European Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 2000, págs. 819-822.
140. *Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs.* **Wang, C. B. y Zhang, W. X.** 7, 30 de Junio de 1997, Environmental Science & Technology, Vol. 31, págs. 2154-2156.
141. *Metallurgy in a Beaker: Nanoparticle Toolkit for the Rapid Low-Temperature Solution Synthesis of Functional Multimetallic Solid-State Materials.* **Schaak, R. E., y otros.** 10, 19 de Febrero de 2005, Journal of the American Chemical Society, Vol. 127, págs. 3506-3515.
142. *Direct Formation of Hydrogen Peroxide from H₂/O₂ Using a Gold Catalyst .* **Landon, P., y otros.** 18, 14 de Agosto de 2002, Chemical Communications, págs. 2058-2059.
143. *Palladium Nanoclusters in Microcapsule Membranes: From Synthetic Shells to Synthetic Cells.* **Turkenburg, D. H., y otros.** 10, 26 de Abril de 2005, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 7, págs. 2237-2240.
144. *A Kinetic Study of Vinyl Acetate Synthesis over Pd-Based Catalysts: Kinetics of Vinyl Acetate Synthesis over Pd-Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ Catalysts.* **Han, Y.-F., y otros.** 2, 10 de Junio de 2005, Journal of Catalysis, Vol. 232, págs. 467-475.
145. *The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold.* **Chen, M., y otros.** 5746, 14 de Octubre de 2005, Science, Vol. 310, págs. 291-293.

146. **Rivera, R. R.** Simulación Molecular de Nanotubos de Carbono Funcionalizados con Grupo Tiol. *Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico*. Puebla, Puebla, México : s.n., Mayo de 2010.
147. *The Development of Computational Chemistry in the United Kingdom.* **Smith, S. J. y Sutcliffe, B. T.** 1997, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 10, págs. 271-316.
148. **Schaefer, F. H.** *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*. Massachusetsss : Massachusetsss: Addison-Wesley Publishing Co., 1972. pág. 146.
149. *Automatic Fundamental Calculations of Molecular Structure.* **Boys, S. F., y otros.** 1 de Diciembre de 1956, *Nature*, Vol. 178, págs. 1207-1209.
150. **Richards, W. G., Walker, T. E. y Hinkley, R. K.** *A Bibliography of ab Initio Molecular Wave Functions*. s.l. : Oxford: Clarendon Press, 1971.
151. *Das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren und Seine Varianten.* **Preuss, H.** 5, Septiembre de 1968, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 2, págs. 651-662.
152. *Ab Initio SCF Calculations for Azulene and Naphthalene.* **Buenker, R. J. y Peyerimhoff, S. D.** 1, Enero de 1969, *Chemical Physics Letters*, Vol. 3, págs. 37-42.
153. **Schaefer, H. F.** *Quantum Chemistry*. s.l. : Oxford: Clarendon Press, 1984.
154. **Streitwieser, A., Brauman, J. I. y Coulson, C. A.** *Supplementary Tables of Molecular Orbital Calculations*. s.l. : Oxford: Pergamon Press, 1965.
155. **Pople, A. J. y Beveridge, L. D.** *Approximate Molecular Orbital Theory*. Michigan : McGraw-Hill, 1970.
156. **Sidney, F. y Haskell, T. A.** *Computers and their Role in the Physical Sciences*. s.l. : Gordon and Breach, 1970.
157. **Kaufmann, J. W. y Smarr, L. L.** *Supercomputing and the Transformation of Science*. s.l. : Scientific American Library, 1993.
158. *New Dimensions en Simulation.* 7, Febrero de 1996, *Physics World*, Vol. 9, págs. 29-48.

159. **Tran, D. T.** Gold-Containing Bimetallic Nanoparticles. *A Thesis Submitted to the University of Birmingham for the Degree of Doctor of Philosophy*. [Thesis]. Birmingham : School of Metallurgy and Materials, Septiembre de 2010.
160. *Tuning Selectivity in Catalysis by Controlling Particle Shape*. **Lee, I., y otros.** 18 de Enero de 2009, *Nature Materials*, Vol. 8, págs. 132-138.
161. **Wales, D. J.** *Energy Landscape*. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.
162. *Evolving Better Nanoparticles: Genetic Algorithms for Optimising Cluster Geometries* . **Johnston, R. L.** 22, 1 de Septiembre de 2003, *Dalton Transactions*, págs. 4193-4207.
163. *Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms*. **Wales, D. J. y Doye, J. P. K.** 28, 10 de Julio de 1997, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 101, págs. 5111-5116.
164. *Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules*. **Wales, D. J. y Scheraga, H. A.** 5432, 27 de Agosto de 1999, *Science*, Vol. 285, págs. 1368-1372.
165. *Structural Consequences of the Range of the Interatomic Potential A Menagerie of Clusters* . **Doye, J. P. K. y Wales, D. J.** 24, 1997, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 93, págs. 4233-4243.
166. *NinAlm Alloy Clusters: Analysis of Structural Forms and their Energy Ordering*. **Jellinek, J. y Krissinel, E. B.** 1-2, 9 de Agosto de 1996, *Chemical Physics Letters*, Vol. 258, págs. 283-292.
167. **Gross, E. K. U. y Dreizler, R. M.** *Density Functional Theory*. New York : NATO ASI Series B, Plenum Press, 1995. Vol. 337.
168. **Parr, R. G. y Yang, W.** *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford : OUP, 1989.
169. *Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Prioprietá dell'Atome*. **Fermi, E.** 1927, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei*, Vol. 6, págs. 602-607.

170. *Inhomogeneous Electron Gas*. **Hohenberg, P. y Kohn, W.** 3 B, 9 de Noviembre de 1964, Physical Review, Vol. 136, págs. 864-871.
171. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. **Kohn, W. y Sham, L. J.** 4 A, Noviembre de 1965, Physical Review Letters, Vol. 140, págs. 1133-1138.
172. *Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals*. **Kohn, W.** 5, 1999, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, págs. 1253-1266.
173. **Dreizler, R. M. y Gross, E. K. U.** *Density Functional Theory*. Berlin : Springer Verlag, 1990.
174. **Perdew, J. P.** *Electronic Structure of Solids 91*. Berlin : P. Ziesche and H. Eschrig Akademie Verlag, 1991.
175. *All-Electron Study of Gradient Corrections to the Local-Density Functional in Metallic Systems*. **Khein, A., Singh, D. J. y Umrigar, C. J.** 7, 15 de Febrero de 1995, Physical Review B, Vol. 51, págs. 4105-4109.
176. *Molecular Integrals Over Spherical Gaussian-type Orbitals: I*. **Kuang, J. y Lin, C. D.** 11, 14 de Junio de 1997, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 30, pág. 2529.
177. **Pope, M. y Swenberg, C. E.** *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2da. New York : Oxford University Press, 1999.
178. *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I*. **Mulliken, R. S.** 10, 1955, The Journal of Chemical Physics, Vol. 23, pág. 1833.
179. **Csizmadia, I. G.** *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*. Amsterdam : Elsevier, 1976.
180. **Cramer, C. J.** *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Methods*. New York : Wiley, 2002.
181. *Electronegativity*. **Iczkowski, R. P. y Margrave, J. L.** 17, Septiembre de 1961, Journal of the American Chemical Society, Vol. 83, págs. 3547-3551.

182. *Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy*. **Perdew, J. P., y otros.** 23, 6 de Diciembre de 1982, Physical Review Letters, Vol. 49, págs. 1691-1694.
183. *Perspective on "Density-functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy"*. **Zhang, Y. y Yang, W.** 3-4, Febrero de 2000, Theoretical Chemistry Accounts, Vol. 103, págs. 346-348.
184. *The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms*. **Pauling, L.** 9, Septiembre de 1932, Journal of the American Chemical Society, Vol. 54, págs. 3570-3582.
185. *Electronegativity: The Density Functional Viewpoint* . **Parr, R. G., y otros.** 8, 1978, The Journal of Chemical Physics, Vol. 68, págs. 3801-3807.
186. *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms*. **Koopmans, T. A.** 1-6, 1934, Physica, Vol. 1, págs. 104-113.
187. *The Electronic Chemical Potential and Chemical Hardness*. **Pearson, R. G.** 24 de Marzo de 1992, Journal of Molecular Structure:THEOCHEM, Vol. 255, págs. 261-270.
188. *Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in Density-Functional Theory*. **Janak, J. F.** 12, 15 de Diciembre de 1978, Physical Review B, Vol. 18, págs. 7165-7168.
189. *Statistical Exchange and the Total Energy of a Crystal*. **Slater, J. C. y Wood, J. H.** Supplement S4, 19/24 de Enero de 1970, International Journal of Quantum Chemistry, Vol. 5, págs. 3-34.
190. **Yamagouchi, Y., y otros.** *III. A New Dimension to Quantum Chemistry*. Nueva York : Oxford University Press, 1994.
191. *Electronegativity and Hardness of Chemical Groups*. **Komorowski, L., Lipinski, J. y Pyka, J.** Abril de 1993, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 13, págs. 3166-3170.
192. *Electronegativity is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms*. **Allen, L. C.** 25, Diciembre de 1989, Journal of the American Chemical Society, Vol. 111, págs. 9003-9014.

193. *Extension and Completion of the Periodic Table*. **Allen, L. C.** 4, Febrero de 1992, Journal of the American Chemical Society, Vol. 114, págs. 1510-1511.
194. *Electronegativity Scales*. **Allen, L. C.** 6, Junio de 1990, Accounts of Chemical Research, Vol. 23, págs. 175-176.
195. *Electronegativity: Why Has it Been so Difficult to Define?* **Allen, L. C. y Knight, E. T.** 31 de Julio de 1992, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Vol. 261, págs. 313-330.
196. *On Atomic and Orbital Electronegativities and Hardnesses*. **Liu, G. H. y Parr, R. G.** 11, Marzo de 1995, Journal of the American Chemical Society, Vol. 117, págs. 3179-3188.
197. *Electronegativity. I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms*. **Hinze, J. y Jaffé, H. H.** 4, Febrero de 1962, Journal of the American Chemical Society, Vol. 84, págs. 540-546.
198. *Electronegativity Through the Energy Function*. **Komorowski, L.** 3, 30 de Diciembre de 1983, Chemical Physics Letters, Vol. 103, págs. 201-204.
199. *Empirical Evaluation of Chemical Hardness*. **Komorowski, L.** 6, 20 de Marzo de 1987, Chemical Physics Letters, Vol. 134, págs. 536-540.
200. *Electronegativity and Hardness in the Chemical Approximation*. **Komorowski, L.** 1, 15 de Mayo de 1987, Chemical Physics, Vol. 114, págs. 55-71.
201. *Hard and Soft Acids and Bases*. **Pearson, R. G.** 22, Noviembre de 1963, Journal of the American Chemical Society, Vol. 85, págs. 3533-3539.
202. *Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity*. **Parr, R. G. y Pearson, R. G.** 26, Diciembre de 1983, Journal of the American Chemical Society, Vol. 105, págs. 7512-7516.
203. *Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry*. **Pearson, R. G.** 4, Febrero de 1988, Inorganic Chemistry, Vol. 27, págs. 734-740.
204. *Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry*. **Pearson, R. G.** 6, Marzo de 1989, The Journal of Organic Chemistry, Vol. 54, págs. 1423-1430.

205. **Pearson, R. G.** *In Theoretical Models of Chemical Bonding.* [ed.] Z. B. Maksic. Berlin : Springer-Verlag, 1990. pág. 45. Segunda Parte.
206. *The Electronegativity of Groups.* **Huheey, J. E.** 10, Octubre de 1965, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, págs. 3284-3291.
207. *Halogen Electronegativity and Isomer Shifts of Tin Compounds. Another Example of the Importance of Charge Capacity.* **Huheey, J. E. y Watts, J. C.** 7, Julio de 1971, Inorganic Chemistry, Vol. 10, págs. 1553-1554.
208. *Electronegativity, Acids, and Bases. IV. Concerning the Inductive Effect of Alkyl Groups.* **Huheey, J. E.** 1, Enero de 1971, The Journal of Organic Chemistry, Vol. 36, págs. 204-205.
209. **Geerlings, P., De Proft, F. y Martin, J. M. L.** *In Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory.* [ed.] J. M. Seminario. Amsterdam : Elsevier, 1996. pág. 773.
210. *Variational Method for Determining the Fukui Function and Chemical Hardness of an Electronic System .* **Chattararaj, P. K., Cedillo, A. y Parr, R. G.** 17, 28 de Julio de 1995, Journal of Chemical Physics, Vol. 103, págs. 7645-7646.
211. *Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity.* **Parr, R. G. y Yang, W.** 14, Julio de 1984, Journal of the American Chemical Society, Vol. 106, págs. 4049-4050.
212. *Perspective on “Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity”.* **Ayers, P. W. y Levy, M.** 3-4, Febrero de 2000, Theoretical Chemistry Accounts, Vol. 103, págs. 353-360.
213. *A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons .* **Fukui, K., Yonezawa, Y. y Shingu, H.** 4, 1952, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, págs. 722-725.
214. *Kenichi Fukui: Recollections of a Friendship.* **Parr, R. G. y Parr, J. B.** 1-6, Junio de 1999, Theoretical Chemistry Accounts, Vol. 102, págs. 4-6.
215. *Perspective on “A molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons”.* **Kato, S.** 3-4, Febrero de 2000, Theoretical Chemical Accounts, Vol. 103, págs. 219-220.

216. *The Fukui Function: A Key Concept Linking Frontier Molecular Orbital Theory and the Hard-Soft-Acid-Base Principle*. **Li, Y. y Evans, J. N. S.** 29, Julio de 1995, The Journal of the American Chemical Society, Vol. 117, págs. 7756-7759.
217. *On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics*. **Kato, T.** 2, 1957, Communications on Pure and Applied Mathematics, Vol. 10, págs. 151-177.
218. *Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited*. **Ayers, P. W. y Parr, R. G.** 9, 23 de Febrero de 2000, Journal of the American Chemical Society, Vol. 122, págs. 2010-2018.
219. **Ascencio Gutiérrez, J. A.** *Tesis Doctoral, UAEM*. México : s.n., 2001.
220. **Tyutyunnikov, D.** High Resolution Transmission Electron Microscopy Investigations of FePt and Au Nanoparticles. *Tesis de Diploma*. Duisburg-Essen, Alemania : s.n., Agosto de 2010.
221. **Accelrys.** Materials Studio Modeling. 3.1 [ed.] copyright 2004 by Accelrys Software Inc. 2004.
222. *From Molecules to Solids with the DMol3 Approach*. **Delley, B.** 18, 2000, The Journal of Chemical Physics, Vol. 113, págs. 7756-7764.
223. *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy*. **Perdew, J. P. y Wang, Y.** 23, 15 de Junio de 1992, Physical Review B, Vol. 45, págs. 13244-13249.
224. *First-Principles Study of the Electronic Structures of Icosahedral TiN (N=13, 19, 43, 55) Clusters*. **Wang, Shan-Ying, y otros.** 18, 8 de Mayo de 2004, Journal of Chemical Physics, Vol. 120, págs. 8463-8468.
225. **Seminario, J. M.** *Theoretical and Computational Chemistry*. New Orleans : ELSEVIER, 1996. pág. 526. Vol. 4.
226. *Structure of Pure Metallic Nanoclusters: Monte Carlo Simulation and ab Initio Study*. **Hijazi, I. A. y Park, Y. H.** 2010, The European Physical Journal D, Vol. 59, págs. 215-221.

227. *Molecular-Dynamics Study of the Structures, Binding energies, and Melting of Clusters of FCC Transition and Noble Metals Using the Voter and Chen Version of the Embedded-Atom Model.* **García-Rodeja, J., y otros.** 12, 15 de Marzo de 1994, Physical Review B, Vol. 49, págs. 8495-8498.
228. *Monte Carlo Computer Simulation of Copper Clusters.* **Erkoç, S. y Shaltaf, R.** Octubre de 1999, Physical Review A, Vol. 60, págs. 3053-3057.
229. *The 13-Atom Encapsulated Gold Cage Clusters .* **Chuan-Hui, Z., Hang, C. y Jiang, S.** 10, Octubre de 2012, Chinese Physics B, Vol. 21, págs. (103102-1)-(103102-5).
230. *Structural Evolution Study of 1-2 nm Gold Clusters.* **Beltrán, M. R., Suárez Raspopov, R. y González, G.** 2011, The European Physical Journal D, Vol. 65, págs. 411-420.
231. *Role of Ga-Doping in Iron-Gallium Alloy Clusters.* **Tang, P.-Z., y otros.** 2, 2012, Chinese Physics B, Vol. 21, págs. 027104-027104-8.
232. *Structural Evolution of Medium-Sized Pd_n (n =15-25) Clusters from Density Functional Theory.* **Zhang, H., Tian, D. y Zhao, J.** 2008, The Journal of Chemical Physics, Vol. 129, págs. (114302-1)-(114302-8).
233. *Structural Characteristics of Chemically Synthesized Au Nanoparticles.* **Esparza, R. y Rosas, G.** 5, Septiembre de 2007, Revista Mexicana de Física , Vol. S 53, págs. 67-71.
234. *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Small Gold Clusters with a Copper Impurity.* **Kuang, X., Wang, X. y Liu, G.** 6, Septiembre de 2011, Transition Metal Chemistry, Vol. 36, págs. 643-652.
235. *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Au_nPt (n=1-12) Clusters in Comparison with Corresponding Pure Au_{n+1} (n=1-12) Clusters.* **Kuang, X. J., Wang, X. Q. y Liu, G. B.** 2011, The European Physical Journal D, Vol. 63, págs. 111-122.
236. *Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Gold Clusters: Highly Symmetric Tubelike Cages.* **Zhao, L.-X., y otros.** 2009, Physica B, Vol. 404, págs. 1705-1708.

237. *Computational Exploration of the Nanogold Energy Landscape*. **McGuigan, M. y Davenport, J. W.** 29 de Diciembre de 2009, Condensed Matter-Mesoscale and Nanoscale Physics, págs. 1-15.
238. *Structures and Stabilities: uantum-Chemical Study of Aun (n=2-2016) Nanoclusters by Extended Huckel and DFT Approaches*. **Rasulev, B., y otros.** 2012, Nanoscience & Nanotechnology-Asia, Vol. 2, págs. 2-10.
239. *Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains*. **Nilius, N., Wallis, T. M. y Ho, W.** 5588, 13 de Septiembre de 2002, Science, Vol. 297, págs. 1853-1856.
240. *Density Functional Studies on Structure and Reactivity of Pdn Clusters for n=1-13*. **Kalita, B. y Deka, R. C.** 2006, Bulletin of the Catalysis Society of India, Vol. 5, págs. 110-120.
241. *Density Functional Study of Palladium Clusters* . **Nava, P., Sierka, M. y Ahlrichs, R.** 16, 7 de Julio de 2003, Physical Chemistry Chemical Physics , Vol. 5, págs. 3372-3381.
242. *Orbital Interaction and Local Stability of Ni Substituted Pd Nanoalloys*. **Chutia, A. y Tokuyama, M.** 2011, Chemical Physics Letters, Vol. 515, págs. 96-101.
243. *Theoretical Study of Cu-Au Nanoalloy Clusters Using a Genetic Algorithm*. **Darby, S., y otros.** 2002, The Journal of Chemical Physics, Vol. 116, pág. 1536.
244. *DFT Study on Stability and Structure of Bimetallic AumPdn (N=38, 55, 79, N=m+n, m/n=2:1 y 5:1) Clusters*. **Liu, X., Tian, D. y Meng, C.** 2012, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 999, págs. 246-250.
245. *Density Functional Study of the Structural Properties of Silver Halides: LDA vs GGA Calculations*. **Palomino-Rojas, L. A., y otros.** 9, Septiembre de 2008, Solid State Sciences, Vol. 10, págs. 1228-1235.
246. *Cohesive Properties of Group-III Nitrides: A Comparative Study of All-Electron and Pseudopotential Calculations Using the Generalized Gradient Approximation*. **Fuchs, M., y otros.** 24, 24 de Junio de 2002, Physical Review B, Vol. 65, págs. 245212-245222.

247. *PDECO: Parallel Differential Evolution for Clusters Optimization*. **Chen, Z., y otros.** 2013, Journal of Computational Chemistry, Vol. 34, págs. 1046-1059.
248. *Atomic and Electronic Structures of Pd₁₃ and Pt₁₃ Clusters*. **Watari, N. y Ohnishi, S.** 15 de Julio de 1998, Physical Review B, Vol. 583, págs. 1665-1677.
249. *Density Functional Studies of Small Platinum Clusters* . **Yang, S. H., y otros.** 5 de Febrero de 1997, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 9, pág. L39.
250. *Structural Evolution of Subnano Platinum Clusters*. **Nie, A., y otros.** 2007, International Journal of Quantum Chemistry, Vol. 107, págs. 219-224.
251. *Structural and Electronic Properties os Stable Aun (n=2-13) Clusters: A Density Functional Study*. **Deka, A. y Deka, R. C.** 2008, Journal of Molecular Structure: Theochem, Vol. 870, págs. 83-93.
252. *The Calculation of Atomic Fields*. **Thomas, L. H.** 5, Enero de 1927, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 23, págs. 542-548.