



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE NANOCÚMULOS DE
PLATINO-PALADIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ALEJANDRO RADILLO DÍAZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. LUIS ANTONIO PÉREZ LÓPEZ

2007



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno
Apellido paterno: Radillo
Apellido materno: Díaz
Nombre(s): Alejandro
Teléfono: 55 59 43 04
Universidad: Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad: Facultad de Ciencias
Carrera: Física
Número de cuenta: 097548650
2. Datos del Tutor
Grado: Dr
Nombre(s): Luis Antonio
Apellido paterno: Pérez
Apellido materno: López
3. Datos del sinodal 1
Grado: Dr
Nombre(s): Ignacio Luis
Apellido paterno: Garzón
Apellido materno: Sosa
4. Datos del sinodal 2
Grado: Dr
Nombre(s): Luis Antonio
Apellido paterno: Pérez
Apellido materno: López
5. Datos del sinodal 3
Grado: Dr
Nombre(s): Miguel
Apellido paterno: Cruz
Apellido materno: Irisson
6. Datos del sinodal 4
Grado: Dr
Nombre(s): Ernesto José María
Apellido paterno: Belmont
Apellido materno: Moreno
7. Datos del sinodal 5
Grado: Dr
Nombre(s): Jorge Alejandro
Apellido paterno: Reyes
Apellido materno: Esqueda

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios Profesionales



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente.

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

“Propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos de platino-paladio”

realizado por **Radillo Díaz Alejandro**, con número de cuenta **09754865-0**, quien opta por titularse en la opción **Tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario	Dr.	Ignacio Luis Garzón Sosa	
Tutor(a) Propietario	Dr.	Luis Antonio Pérez López	
Secretario	Dr.	Miguel Cruz Irisson	
Suplente	Dr.	Ernesto José María Belmont Moreno	
Suplente	Dr.	Jorge Alejandro Reyes Esqueda	

Atentamente
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
Ciudad Universitaria, D.F., a 22 de febrero del 2007.
**LA COORDINADORA DEL COMITÉ DE TITULACIÓN
DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA**

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ

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

DEDICATORIA

A mis padres: Irene Díaz y Juan José Radillo.

A mis hermanos, cerca y lejos: Juan José, Carlos, Irene y Pablo.

A mis tías Martha, Susana, e Isabel Díaz, a mi tío Carlos Díaz,
y a mi abuela Irene Marsch.

A mi novia: Gaby Saldaña.

A mis grandes amigos: Víctor Zapata, Paco Rodríguez, Mauricio Muñoz, Heinrich
Terborg, J J Salas, Roberto Romero, Saúl Soto, Yaxk'In Coronado, José Barrios, Juan
Carlos Cajas y Ata Kramer.

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, mis tías, mi tío y mi abuela que siempre me enseñaron a no dejar las cosas a la mitad y a trabajar duro. El transmitir una actitud de dicha naturaleza puede muchas veces ser más valioso que muchos conocimientos.

A todos mis hermanos también deseo agradecerles por el ejemplo a seguir que me han dado de su profesionalismo.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Antonio Pérez López, por su paciencia y por el apoyo que me ha brindado al realizar mi tesis, aclarando dudas siempre que las tuve y siempre motivándome.

Agradezco también a Gaby Saldaña, cuyo apoyo y motivación han sido fundamentales para poder realizar este trabajo.

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

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

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

Quiero también agradecer a la UNAM y, en especial, a la Facultad de Ciencias, quienes durante los últimos años me han enseñado la belleza del pensamiento humano traducido como ciencia. Me siento orgulloso de haber sido parte de una institución que no tiene igual.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS	4
1.1 Nanoestructuras	4
1.2 Nanocúmulos y Nanoaleaciones	4
1.3 Platino y paladio como catalizadores	5
1.4 Estudios previos de cúmulos de Pt, Pd y Pt-Pd	6
1.4.1 Cúmulos de platino	6
1.4.2 Cúmulos de paladio	7
1.4.3 Cúmulos de platino-paladio	8
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	9
2.1. Métodos de simulación computacional	9
2.2. Potenciales Modelo	10
2.2.1. Potencial de Gupta	10
2.3. Métodos de optimización	12
2.3.1. Algoritmos genéticos	12
2.4. Teoría del Funcional de la Densidad	14
2.4.1. Aproximación Born – Oppenheimer	14
2.4.2. Los teoremas de Hohenberg y Kohn	15
2.4.3. Ecuaciones de Kohn y Sham	16
2.4.4. Aproximación GGA	18
2.4.5. Pseudopotenciales	19
2.4.6. Bases	19
2.4.7. Fuerzas interatómicas	20
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	21
CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	54

RESUMEN

El platino (Pt) y el paladio (Pd) han sido usados ampliamente como catalizadores en diversos tipos de reacciones, la mayoría involucrando hidrogenación. Experimentalmente se ha comprobado que existen efectos sinérgicos en los cúmulos bimetalicos de Pt y Pd que hacen que dichos nanocúmulos sean catalíticamente más activos para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos que aquellos hechos de cualquiera de los dos elementos aislados. Sin embargo, existen escasos estudios teóricos de las propiedades físicas de las nanoaleaciones de Pt-Pd.

El objetivo de la presente tesis consistió en llevar a cabo un estudio sistemático de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de los nanocúmulos bimetalicos del tipo $(PtPd)_n$, con $n = 2 - 28$. Para ello, primero se realizó una optimización geométrica de estos nanocúmulos para cada tamaño por medio de un algoritmo genético y utilizando el potencial semi-empírico de Gupta. Esto proporcionó una distribución de isómeros de más baja energía que después fueron optimizados usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

Se observó que el ordenamiento de energías de los isómeros más estables predichos por DFT-GGA, en general no concuerda con el obtenido a partir del potencial semi-empírico de Gupta. Asimismo, se comprobó que existe segregación en todos los cúmulos bimetalicos de $(PtPd)_n$ estudiados, en la que el núcleo del cúmulo está formado por átomos de platino mientras que los átomos de paladio son segregados a la superficie del mismo. Más aún, se identificaron las estructuras de tamaño n con mayor estabilidad relativa con respecto a sus vecinos de tamaño $n+1$ y $n-1$. Por otra parte, la brecha HOMO-LUMO presenta un comportamiento irregular como función de n , tendiendo a cero conforme n crece. Finalmente, a partir de un estudio sistemático de la densidad de estados electrónicos, se encontraron los posibles sitios con mayor actividad catalítica.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años hemos presenciado un desarrollo vertiginoso de dos nuevos campos, conocidos ahora como nanociencia y nanotecnología. La nanociencia, como su nombre lo indica, estudia las propiedades de la materia a escala nanométrica mientras que la nanotecnología se ocupa del control o la manipulación de estructuras con un tamaño de unos cuantos nanómetros (entre 1 y 100 nm, por ejemplo) así como la creación de componentes y dispositivos con propiedades y funciones inéditas, útiles para posibles innovaciones.

El primero en considerar el potencial de la nanociencia fue Richard Feynman en 1959, quien se refirió a la posibilidad de generar nanoestructuras átomo por átomo. Estas nanoestructuras son objetos intermedios entre átomos y la materia en bulto. Sus propiedades físicas son cualitativamente diferentes de las propiedades de los átomos que las forman y de las correspondientes a la fase en bulto, y pueden variar dramáticamente con el tamaño. En particular, los nanocúmulos son nanoestructuras de gran importancia en la nanotecnología. Éstos son agregados que contienen entre algunos y varios millones de átomos o moléculas, de especies iguales o distintas. En contraste con las moléculas, los nanocúmulos no tienen un tamaño o composición fijos y para un tamaño dado, presentan una gran variedad de morfologías. Los cúmulos pueden ser homogéneos, es decir compuestos de un solo tipo de átomo o molécula, o heterogéneos. Los cúmulos compuestos por unos cuantos cientos de partículas tienen propiedades que dependen fuertemente del tamaño, tales como estructura geométrica y electrónica, energía de amarre y temperatura de fusión. Por otra parte, los cúmulos más grandes, compuestos por varios miles de partículas tienen un comportamiento que varía de manera más suave con el tamaño y que tiende al límite de bulto cuando su tamaño se incrementa.

De entre la gran diversidad de nanocúmulos cabe destacar a los nanocúmulos bimetálicos, también llamados nanoaleaciones. Éstas se caracterizan por el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden regularse variando no solamente el tamaño y el ordenamiento atómicos (como ocurre con los nanocúmulos homogéneos), sino también variando su composición. Esto abre el camino para una gran variedad de aplicaciones potenciales. En particular, cambiando las estructuras y composiciones de ciertas nanoaleaciones es posible modificar dramáticamente sus actividades catalíticas. Más aún, los catalizadores bimetálicos presentan generalmente un mucho mejor desempeño que los catalizadores monometálicos. Estos cúmulos de aleaciones también son interesantes porque presentan estructuras y propiedades distintas a las de los cúmulos de elementos puros. Inclusive existen ejemplos de pares de elementos, como el hierro y la plata, que son inmiscibles en bulto pero se mezclan fácilmente en cúmulos finitos.

El particular interés que han cobrado los cúmulos bimetálicos se debe no sólo a la modificación de sus propiedades con respecto a cúmulos monometálicos, sino también a sus aplicaciones potenciales tales como la catálisis heterogénea.

Actualmente se cuenta sólo con un número limitado de estudios teóricos sobre las propiedades estructurales de los cúmulos bimetálicos. La mayoría de ellos se basan en el modelado de los enlaces metálicos mediante potenciales semi-empíricos de muchos

cuerpos. Estos potenciales modelo contienen parámetros que se obtienen generalmente a través del ajuste de datos experimentales de dichas aleaciones en la fase bulto. No obstante, en caso de que no se cuente con dichos datos, una forma de abordar el problema es tomando como datos a los promedios de los parámetros de la fase bulto de los elementos puros. Estos potenciales son posteriormente utilizados en los cálculos para la estructura de los cúmulos, ya sea usando técnicas de optimización globales (algoritmos genéticos) o locales para obtener los isómeros de más baja energía para un determinado tamaño y composición.

La confiabilidad de las estructuras más estables resultantes para cúmulos bimetalicos obtenidos por dicha metodología depende de la capacidad del potencial (con parámetros ajustados según las propiedades de la fase bulto) para modelar los enlaces metálicos existentes en la nanoaleación. No existe en la actualidad información suficiente para evaluar la precisión de esta metodología.

El objetivo principal de este trabajo consiste en llevar a cabo un estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos de $(PtPd)_n$, donde $n = 2-28$. Hasta donde se sabe, no existe ningún estudio *ab initio* de nanoaleaciones de PtPd. Para ello, primero se obtiene una distribución de los isómeros de menor energía de los cúmulos bimetalicos (para una determinada composición y tamaño) mediante el potencial semi-empírico de Gupta y una técnica de optimización global (algoritmos genéticos). Posteriormente, se realiza optimización estructural local mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) sobre los diez isómeros más estables predichos por medio del potencial de Gupta. Adicionalmente, mediante el análisis del ordenamiento por energías y las propiedades estructurales de los isómeros de los cúmulos obtenidos en los dos pasos mencionados anteriormente, es posible también validar la precisión del potencial semi-empírico usado para modelar nanocúmulos bimetalicos.

Este trabajo está organizado de la manera siguiente:

En el primer capítulo se hace una breve revisión de las principales características de las nanoestructuras, los nanocúmulos y las nanoaleaciones, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Asimismo, se menciona el papel que juegan el platino y el paladio como catalizadores, terminando con un resumen de los estudios teóricos previos de los cúmulos de platino, paladio y Pt-Pd.

El segundo capítulo se avoca a la metodología utilizada en este trabajo, por lo que se abordan las propiedades y el funcionamiento de potenciales semi-empíricos, con especial atención al potencial de muchos cuerpos de Gupta. Asimismo, se abordan también los principales métodos de optimización, con especial atención sobre los algoritmos genéticos. Finalmente se elucida la teoría del funcional de la densidad, desarrollando cada uno de los temas necesarios para comprender el funcionamiento de la misma.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados sobre las propiedades estructurales y electrónicas obtenidas para los diversos nanocúmulos estudiados.

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

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS

1.1 Nanoestructuras

La síntesis de nanoestructuras como tales se presenta de manera definitiva en 1984 tras el descubrimiento de nanoestructuras de carbono por Smalley y Kroto que se denominaron fullerenos, aunque antes Osawa, en 1970, había dado ya una descripción teórica del comportamiento de éstos. Este descubrimiento condujo casi inmediatamente a estudios sobre las propiedades y aplicaciones de los fullerenos y nanotubos de carbono esencialmente. Además, se percataron que la adición de diversos metales a estas estructuras variaban considerablemente sus propiedades, en especial las electrónicas. A Smalley, Kroto y Curl se les otorgó el premio Nobel en 1996 de Física por su descubrimiento, y por haber sintetizado estos materiales mediante un aparato de descarga eléctrica. Las aplicaciones no se hicieron esperar, dado que poco después de su síntesis, se logró introducir átomos en la cavidad de los fullerenos, modificando sus propiedades debido a la transferencia de carga entre los huéspedes y la cápsula. Los fullerenos fluorinados, por ejemplo, se comenzaron a usar como lubricantes mientras que, en medicina, los fullerenos se investigaron pues favorecían la conversión de O₂ en oxígeno singulete y los endofullerenos de galio se usan como contraste en estudios de resonancia magnética nuclear. Más aún, el éxito de los nanotubos se debe a su alta resistencia mecánica y plasticidad. En la actualidad se considera usarlos para acumular carga en baterías; como soporte de materiales catalíticos; como puntas luminosas en pantallas planas de alto brillo; en electrónica en el área de nanocircuitos y nanomemorias; y en medicina como nanoagujas en manipulación a nivel celular [Di Ventra, M. *et al.*, 2004].

1.2 Nanocúmulos y Nanoaleaciones

Como se mencionó anteriormente, los cúmulos son agregados entre unos cuantos y varios millones de átomos o moléculas. Éstos pueden ser homogéneos (para átomos de una sola especie) o heterogéneos (de diversas especies). Las propiedades que manifiestan suelen ser diferentes a las que manifiestan en fase bulto. Como ejemplo, se sabe que el paladio en fase bulto no es magnético, mientras que en cúmulos discretos presenta momentos magnéticos distintos de cero [Massen, C. *et al.*, 2002].

La mayoría de los estudios con que se cuenta son para cúmulos monometálicos. Esto probablemente se debe a que es más fácil modelarlos dado que las interacciones sólo son entre átomos de un mismo tipo. Para cúmulos intermetálicos se debe también considerar interacciones entre átomos de distinta especie (heterointeracciones), por lo que su modelado resulta considerablemente más difícil [Jellinek, J. *et al.*, 1999].

Por otra parte, los acomodamientos de menor energía de los átomos que conforman los cúmulos bimetálicos, es decir, las estructuras de menor energía, suelen ser más difíciles de encontrar que para los cúmulos monometálicos. Esto se debe a que cuando se tienen elementos distintos en un cúmulo, como es el caso de este trabajo, los diversos elementos pueden estar organizados de distintas maneras. Esto es, hay isómeros geométricos, además de las posibles permutaciones entre átomos de especie distinta. Por ejemplo, para una cierta configuración espacial (geometría) de un cúmulo de (PtPd)_n dado pueden haber

distintas permutaciones de los átomos de Pt con los de Pd. A estas distintas configuraciones se les ha denominado *homótopos* [Jellinek, J. *et al.*, 1999]. La presencia de homótopos e isómeros estructurales son, precisamente, factores que dificultan el encontrar cuál es la estructura de mínima energía para cúmulos bimetálicos en comparación con los monometálicos [Fernández, E. M. *et al.*, 2004]. Aún quitando aquellos casos en que hay equivalencia de los compuestos por su simetría, la cantidad de homótopos en cuestión suele ser muy grande para cúmulos de varios átomos, debido a que dicha cantidad aumenta proporcional a las combinaciones posibles entre átomos.

Las propiedades de los cúmulos son particularmente dependientes del tamaño si éstos no rebasan un tamaño correspondiente a 300 partículas, principalmente debido a que el alto cociente superficie/volumen hace más evidente la contribución energética de la superficie (que usualmente se desprecia para moléculas de gran tamaño) [Baletto, F. *et al.*, 2005]. En unidades de longitud de diámetro, generalmente se clasifican las moléculas como pequeñas (≤ 1.9 nm), intermedias (1.9 – 8.6 nm) y grandes (> 8.6 nm). Es a partir de las moléculas grandes (>8.6 nm) que las propiedades ya no dependen particularmente del tamaño, siendo las propiedades de fase bulto las preponderantes [Di Ventra, M. *et al.*, 2004].

El interés que han despertado los cúmulos intermetálicos se debe principalmente a que sus propiedades suelen ser diferentes con respecto a aquellas de metales de una sola especie. Esto se debe a que existen efectos sinérgicos entre las distintas especies que lleva al realce de ciertas propiedades no evidentes para un solo elemento. Es precisamente debido a efectos sinérgicos de este tipo que ahora tienen un gran campo de aplicación que involucra la electrónica, ingeniería y catálisis. La gran flexibilidad de los materiales intermetálicos, así como la manipulación de sus propiedades han hecho de las nanoaleaciones (compuestos generalmente bimetálicos) un tema estudiado considerablemente en la actualidad. Es por ello que en esta tesis se considera la actividad catalítica de las nanoaleaciones de $(\text{PtPd})_n$, dado que, en particular, éstas son utilizados en los convertidores catalíticos para la reducción de emisiones en los motores de automóviles [Massen, C. *et al.*, 2002].

La mayoría de los estudios teóricos con que se cuenta han sido realizados usando potenciales empíricos. En el presente trabajo se involucra también el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para el estudio de sus propiedades. Esto es principalmente debido a que se deben considerar efectos cuánticos (que son tomados en cuenta por DFT) al tener cúmulos de dimensiones nanométricas. Un potencial semi-empírico que se usa frecuentemente es el de Gupta. Éste, al igual que el método de optimización más usado (algoritmos genéticos), se discuten más a fondo en el capítulo 2, debido a que es sobre estructuras generadas de esta manera que finalmente se realiza DFT para obtener las propiedades de dichos cúmulos.

1.3 Platino y Paladio como catalizadores

El platino y paladio son usados ampliamente como catalizadores en diversos tipos de reacciones, la mayoría involucrando hidrogenación. Por ejemplo, los cúmulos bimetálicos de Pt y Pd con diversas concentraciones de Pt respecto a Pd se utilizan para la hidrogenación parcial del 1,3 ciclo-octadieno hacia ciclo-octaeno [Toshima, N., 2000].

Existen efectos sinérgicos en los cúmulos bimetálicos de Pt y Pd que hacen que dichos nanocúmulos sean catalíticamente más activos para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos que aquellos hechos de cualquiera de los dos elementos aislados [Massen, C. *et al.*, 2002; Toshima, N., 2000]. Es por ello que se usan en los convertidores catalíticos de los automóviles para reducir la emisión de gases. Para cúmulos monometálicos de Pt o Pd, la reducción por hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en el combustible sufre del problema de envenenamiento por H₂S (generado por impurezas que contienen azufre en el combustible). Se ha mencionado que las nanoaleaciones de Pt-Pd, además de ser catalíticamente más activas para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, son también más resistentes al envenenamiento por azufre en comparación con los cúmulos monometálicos de estas especies. No obstante, este punto continúa siendo un tema de debate [Massen, C. *et al.*, 2002].

Existe evidencia experimental de que los cúmulos bimetálicos de Pt-Pd presentan segregación, en la que la tendencia del Pt es ocupar el núcleo del cúmulo, mientras que el Pd forma la superficie del mismo [Toshima, N., 2000]. Esta propiedad es especialmente evidente cuando la razón del número de átomos de paladio es mayor a la de átomos de platino, aunque también es visible para cúmulos con razón 1:1 como se verá más adelante en este trabajo. Asimismo, Toshima mostró que los nanocúmulos más activos catalíticamente son aquellos para los cuales la razón Pd/Pt = 4. A pesar de que los cúmulos monometálicos de paladio son considerablemente más activos catalíticamente que los monometálicos de platino, se ha visto que los bimetálicos de Pt-Pd son aún más activos que los de paladio únicamente. Esto se atribuye a que los paladios en la superficie que tienen vecinos de platino del núcleo del cúmulo son más activos que los de la superficie para cúmulos monometálicos de paladio, lo que se explica por el efecto electrónico que los átomos de platino tienen sobre los de paladio. Esto es, los átomos de paladio resultan más activos por ceder carga a los platinos interiores, quedando de esta manera con una carga neta positiva [Toshima, N., 2000].

1.4 Estudios previos de cúmulos de Pt, Pd y Pt-Pd

1.4.1 Cúmulos de platino

En trabajos previos ya se han calculado las estructuras de cúmulos de platino usando el método EAM (embedded atom method), tomando como estructuras iniciales las icosaédricas y cubo-octaédricas, y comparándolas con las obtenidas por el método de Monte Carlo Simulated Annealing (MCSA) [Sachdev, A., *et al.*, 1993]. Se encontró que el relajar los cúmulos icosaédricos y cubo-octaédricos conllevaba a estructuras irregulares, aunque más compactas y esféricas. Los isómeros de menor energía encontrados mediante MCSA tienen simetría menor que la icosaedrales y la cubo-octaedrales, aún para el caso de los “*números mágicos*” de 13 y 55 átomos, donde el icosaedro y el cubo-octaedro tienen capas cerradas y se esperaría que fueran particularmente estables. Por otra parte, también se encontraron en dicho trabajo otras estructuras de energía semejante a la de los mínimos globales pero que fueron más desordenadas que el icosaedro. En otro trabajo [Doye, J. P., *et al.*, 1998] se predijeron las estructuras de cúmulos de platino hasta de 80 átomos mediante el potencial de muchos cuerpos Sutton-Chen y la minimización mediante Monte Carlo. Se encontró que, en el caso de Pt₁₃, el mínimo global corresponde a un icosaedro. No obstante, para

otros tamaños, los mínimos globales estuvieron representados por estructuras de redes cúbicas centradas en las caras (*fcc* por sus siglas en inglés) que es precisamente la estructura del platino en fase bulto, así como por decaedros y estructuras amorfas (esto es, sin un ordenamiento particular).

Las estructuras pequeñas, esto es, de hasta ocho átomos de tamaño, han sido estudiadas por varios grupos. Por ejemplo, Yang y colaboradores [Yang, S. H. *et al.*, 1997] encontraron, utilizando LDA (siglas en inglés de *local density approximation* en DFT que se discutirá más adelante) en su versión no autoconsistente del funcional de Harris, estructuras planas para $n = 4-6$. Particularmente, para Pt_5 se encontró una estructura en forma de W, mientras que para Pt_6 fue una estructura triangular compuesta de cuatro triángulos menores. Por otra parte, Kua y colaboradores [Kua, J. *et al.*, 1998] encontraron como estructura preferida para Pt_6 una formada por tetraedros compartiendo aristas. Para Pt_7 y Pt_8 encontraron estructuras planas. Así pues, sólo hubo discrepancia respecto a Pt_6 en los resultados de estos grupos.

Una estructura de mucho interés y que, por lo mismo, ha sido estudiada ampliamente es Pt_{13} . No obstante, no existe como tal un acuerdo sobre el isómero más estable para esta configuración. Tanto Sachdev y colaboradores [Sachdev, A., *et al.*, 1993], como Yang y colaboradores [Yang, S. H. *et al.*, 1997] y Lin y colaboradores [Lin, X. *et al.*, 2001] han encontrado que los mínimos globales corresponden a estructuras desordenadas utilizando EAM. García Rodeja y colaboradores [García Rodeja, J. *et al.*, 1994], así como Uppenbrink y colaboradores [Uppenbrink, J. *et al.*, 1993] encontraron (aplicando EAM) como estructura estable al icosaedro, aunque se menciona que se encontraron también diversas otras estructuras irregulares cercanas al mínimo global. La comparación entre la estructura de cubo-octaedro con la de icosaedro a nivel DFT, usando la aproximación GGA que se comentará más adelante, fue realizada por Watari y colaboradores [Watari, N. *et al.*, 1998]. Encontraron más estable al cubo-octaedro en concordancia con los resultados de Yang y colaboradores, aunque estos últimos encontraron diversas estructuras desordenadas con energías menores que para el cubo-octaedro.

1.4.2 Cúmulos de paladio

Sachdev y colaboradores [Sachdev, A. *et al.*, 1993] encontraron usando EAM que, para $n = 13$ y 55 , los mínimos globales corresponden a icosaedros. Para otro número de átomos, aunque las estructuras ya no son icosaedros, aquellas semejantes a icosaedros presentan energías similares a los mínimos globales de la configuración correspondiente. En general, varios trabajos reportan empaquetamiento tipo icosaedro para la mayoría de los tamaños [Reddy, B. V. *et al.*, 1993; Stave, M. S. *et al.*, 1992], aunque Reddy y colaboradores también incluyen estructuras octaédricas de alta simetría como las óptimas. Efremenko [Efremenko, I., 2001] obtuvo, como más estables, a estructuras de tipo tanto icosaedro como cubo-octaedro para Pd_{13} mediante cálculos por amarre fuerte. No obstante, se menciona que hay conflicto con los resultados que obtuvo mediante DFT.

La tendencia reportada para los experimentos es que las partículas pequeñas de Pd tienden a ser icosaedros, con una tendencia a formar redes cúbicas centradas en las

caras (*fcc*), decaedro, cubo-octaedros y estructuras amorfas al aumentar el número de átomos [Pennison, J. M. *et al.*, 1990; José-Yacamán, M. *et al.*, 2001].

1.4.3 Cúmulos de platino-paladio

Las aleaciones de platino-paladio (en bulto) son soluciones sólidas. Esto es, son estructuras en las cuales los átomos se encuentran aleatoriamente mezclados, sin presencia de segregación, para todas las configuraciones. En los elementos puros y las aleaciones en fase bulto, los átomos se empaquetan formando una red cúbica centrada en la cara (*fcc*). En el trabajo de Renouprez y colaboradores [Renouprez, A. J. *et al.*, 2001], se realizaron estudios experimentales extensos de las estructuras, composiciones y actividad catalítica de partículas Pt-Pd generadas por vaporización por láser de aleaciones en fase bulto. Se determinó, a través de microscopía electrónica de transmisión, que las estructuras de dichas partículas fueron principalmente cubo-octaédricas con empaquetamiento *fcc*, tal como se observa en la fase bulto. Mediante análisis por dispersión energética de rayos X (EDX) se observó que las composiciones de las partículas son muy similares a aquellas correspondientes a las aleaciones usadas como el blanco para la vaporización por láser. Mediciones obtenidas a partir de absorción extendida de rayos X mostraron que las partículas de Pt-Pd corresponden a aleaciones, pero también se observó que hubieron más interacciones Pt-Pt que las esperadas para una solución Pt-Pd. Esto se puede explicar por la segregación presente en dichas partículas, pero ausente en la fase bulto. De manera análoga, mediante dispersión iónica de baja energía se detectó que las superficies de dichas partículas son ricas en paladio. También se encontró que, tras someter las partículas a bombardeo iónico, la especie separada preferentemente fue el paladio, lo cual también concuerda con el hecho de que la superficie se encuentra enriquecida con paladio.

A la fecha existen muy pocos cálculos teóricos sobre nanoaleaciones de Pt-Pd, la mayoría de ellos realizados a partir de potenciales semi-empíricos [Massen, C. *et al.*, 2002; Rossi, G. *et al.*, 2005] y solamente uno de ellos a partir de DFT, realizado por Fernández y colaboradores [Fernández, E. M. *et al.*, 2005].

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

2.1 Métodos de Simulación Computacional

La complejidad inherente a los nanomateriales ha favorecido el desarrollo de métodos teóricos / computacionales que, conjuntamente con resultados experimentales, brindan una herramienta para tratar dichos sistemas. Un ejemplo de la aportación del avance brindado por las computadoras fue el uso de orbitales moleculares para calcular propiedades de compuestos químicos de interés para la industria farmacéutica en la década de los 80s. Actualmente, no sólo se calculan las propiedades de compuestos, sino que, además, se pueden diseñar de manera teórica. Por ejemplo, el diseño se puede lograr sugiriendo prototipos basados en resultados teóricos para luego fabricar los compuestos deseados. Este proceder ya ha sido también puesto en práctica en la industria farmacéutica.

Los dos grandes grupos en que se clasifican los métodos de simulación computacional son los métodos atomísticos o clásicos, y los microscópicos, también conocidos como *ab initio* o a primeros principios. En los primeros, los nanomateriales interactúan mediante potenciales modelo. En los *ab initio* se toma en cuenta la interacción explícita entre los electrones que forman los átomos en los materiales.

En los métodos clásicos, las interacciones entre los átomos son descritas por potenciales modelo que dependen de las posiciones de los átomos en el espacio. Con estos métodos es posible describir interacciones iónicas, covalentes, metálicas y de van der Waals y, como se verá en breve, los parámetros utilizados se ajustan a datos experimentales, por lo que también se conocen como potenciales semi-empíricos. Los métodos clásicos suelen ser utilizados, además, en métodos de optimización de estructura tales como los algoritmos genéticos, que también serán discutidos posteriormente.

Dentro de los métodos *ab initio* se puede citar el método de orbitales moleculares (OM), en el cual se considera a dichos orbitales como una combinación lineal de los orbitales atómicos. Dicho método hace uso de la aproximación de Hartree-Fock para describir la interacción entre electrones y entre éstos y los núcleos, dado que se necesitan un gran número de funciones base para representar de forma aproximada la función de onda total de los electrones y, por tanto, la densidad de carga. Otro método *ab initio* es DFT (teoría del funcional de la densidad). Éste hace uso de las aproximaciones LDA (local density approximation) y GGA (generalized gradient approximation) para simplificar los cálculos y es el que se usó en el presente trabajo, por lo que se discutirá más adelante. En el caso de nanocúmulos formados por unas cuantas decenas de átomos, es práctico utilizar los métodos computacionales de DFT que, bajo otras condiciones, pueden ser excesivamente costosos desde el punto de vista computacional.

Como ya se mencionó, en el caso de cúmulos bimetálicos hay tanto isómeros geométricos como homótopos para las estructuras. Es por ello que se buscan compuestos en los cuales los arreglos sean estables (esto es, que correspondan a mínimos locales de la energía potencial). Esto se puede lograr mediante métodos clásicos, donde la interacción entre los átomos se simula por un potencial modelo. Además, mediante algoritmos

genéticos se pueden buscar las configuraciones que minimicen la energía potencial de manera eficiente.

2.2 Potenciales Modelo

Los potenciales empíricos de muchos cuerpos pueden reproducir con gran exactitud las propiedades estructurales y termodinámicas de la mayoría de los metales de transición. Dichos potenciales representan una manera práctica de simular las propiedades de superficie de los metales de transición y aleaciones intermetálicas [Cleri, F. *et al.*, 1993].

El potencial de Gupta, así como los demás potenciales semi-empíricos, permiten la simulación de arreglos de muchos átomos para los cuales las aproximaciones *ab initio* involucrarían recursos computacionales con los que en la actualidad aún no se cuenta. Una manera relativamente simple de relacionar la estructura atómica y electrónica es la teoría de amarre fuerte. En ella, se considera que el Hamiltoniano del sistema se puede aproximar por aquél correspondiente a un átomo aislado centrado en cada punto de la red. Lo que el término *amarre fuerte* implica es que, más allá de una distancia correspondiente a la constante de la red, los orbitales del Hamiltoniano atómico se pueden despreciar por su pequeño valor. A continuación se proporciona una explicación más detallada del potencial de Gupta.

2.2.1 El potencial de Gupta

El potencial de Gupta se deriva de ajustar datos experimentales (de ahí el nombre de semi-empíricos) a valores calculados usando un potencial en forma de funcional [Massen, C. *et al.*, 2002]. Dicho potencial se basa en la segunda aproximación al momento en la teoría de amarre fuerte y, como se vera en breve, está basado en un pequeño conjunto de parámetros ajustables [Cleri, F. *et al.*, 1993]. Aunque no hayan sido utilizados en el presente trabajo, cabe mencionar que existen otros potenciales empíricos para sistemas metálicos, tales como el de átomos embebidos y el llamado Sutton-Chen [Baletto, F. *et al.*, 2005]. Una de las ventajas del potencial de Gupta es que, aunque la aproximación generalmente se hace a primeros vecinos, el involucrar vecinos de mayor orden suele mejorar la calidad de los resultados. Además, permite una optimización global para sistemas de orden de hasta 200 átomos, así como relajación local de cúmulos hasta de 10^5 átomos [Baletto, F. *et al.*, 2005]. El potencial de Gupta está expresado en términos del par repulsivo V^r y los términos atractivos de muchos cuerpos V^m , que se obtienen de sumar sobre todos los átomos, como se puede observar en la siguiente ecuación:

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

en donde

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

y

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

Las sumas en las dos últimas expresiones van sobre toda j distinta de i . El parámetro r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Los parámetros r_0 , ξ , p y q son los ajustados a valores experimentales relacionados con la energía de cohesión, parámetros de la red y constantes elásticas independientes para $T=0K$. N se refiere a los átomos totales en cuestión. i y j representan las etiquetas para los átomos i y j respectivamente [Lloyd, L. D. *et al.*, 2004]. Los parámetros adoptan diversos valores correspondientes a los tres tipos de interacción que, en el caso particular de este trabajo, son la interacción Pt-Pt, la Pd-Pd y la Pt-Pd. Los parámetros p/r_0 y q/r_0 son una indicación del rango de interacción repulsiva y atractiva respectivamente.

Generalmente, los valores de los parámetros para las interacciones heteronucleares, en este caso para la interacción Pt-Pd, se escogen como el promedio de los valores de parámetros de las interacciones homonucleares, en este caso Pt-Pt y Pd-Pd. La justificación para esto es que, para muchas aleaciones, dichos valores de los parámetros son cercanos a los promedios y generalmente caen entre los límites de los valores de los parámetros de interacción homonucleares [Cleri, F. *et al.*, 1993]. Se encuentra que para A , p , q y r_0 los promedios geométrico y aritmético concuerdan hasta dos cifras decimales, mientras que para ξ , concuerdan hasta la primera cifra decimal, por lo que estos promedios redondeados (ver Tabla 1) fueron los que se utilizaron en este trabajo al igual que en el trabajo de Massen y colaboradores [Massen, C. *et al.*, 2002].

	Pt-Pt	Pd-Pd	Pt-Pd
A (eV)	0.2975	0.1746	0.23
ξ (eV)	2.695	1.718	2.2
p	10.612	10.867	10.74
q	4.004	3.742	3.87
R_0 (Å)	2.7747	2.7485	2.76

Tabla 1. Valores de los parámetros del potencial de Gupta para las interacciones Pt-Pt y Pd-Pd [Cleri, F. *et al.*, 1993], así como para Pt-Pd [Massen, C. *et al.*, 2002].

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

2.3 Métodos de optimización

Cuando se busca el arreglo de átomos en un cúmulo tal que éste represente un mínimo de la energía potencial, el número de mínimos crece de manera semejante a la exponencial conforme aumenta el número de átomos. Para facilitar la solución de este problema se usan métodos de optimización, entre los que se puede mencionar la dinámica molecular, el método de Monte Carlo con sus diferentes variaciones y el de algoritmos genéticos. Este último es el que se utiliza en el presente trabajo. Dicho método se puede usar en cualquier problema en el que se busque optimizar alguna variable y, como lo indica su nombre, está basado en los principios de la evolución natural. Esto es, se usan operadores análogos a procesos evolutivos tales como el entrecruzamiento, mutación y selección natural. Las variables en cuestión se codifican en forma de una cadena de información (análogo a un cromosoma). Cada cromosoma representa una posible solución al problema. La manera en que se opera la información es mediante el intercambio de información entre cromosomas, generando así nuevas soluciones. Esto es análogo a como se hereda y disemina la información biológicamente [Massen, C. *et al.*, 2002]. A continuación se explica de manera más detallada el uso de los algoritmos genéticos.

2.3.1 Algoritmos Genéticos

Inicialmente se generan aleatoriamente un número de cúmulos de N átomos. Posteriormente se manipulan para minimizar su energía, generando así la población inicial o *generación cero*. Una vez minimizada la energía de los cúmulos se le asigna a cada cúmulo un valor que indica cuan apto es. Debido a que se buscan aquellos que son los más estables, un individuo será más apto si su energía potencial (V_{clus}) es menor. La *aptitud* se expresa como una función que depende de los valores máximo y mínimo de la energía de los cúmulos. Si la aptitud de un cierto cúmulo supera un cierto valor dado aleatoriamente, este cúmulo será candidato para ser progenitor. Esto es, dicho cúmulo podrá pasar su información genética junto con los otros que también cumplan esa propiedad. Todo el proceso se repite sucesivamente, heredándose la información de los cúmulos estructuralmente más estables [Massen, C. *et al.*, 2002].

Una vez escogido un par de progenitores, éstos se pueden entrecruzar de diversas maneras. Por ejemplo, se pueden rotar ambos progenitores sobre ejes aleatorios ortogonales y luego se cortan (*slice*) por un plano paralelo al xy , finalmente uniéndose los fragmentos de cada uno con los del otro progenitor [Deaven, D. M. *et al.*, 1995]. A partir de ahí se minimiza su energía, a menos que el cúmulo se seleccione para mutación. Es importante recordar que la unión de fragmentos se da sólo si el nuevo cúmulo mantiene la composición de los originales (esto es, se debe conservar el número de átomos de cada especie) [Darby, S. *et al.*, 2002].

La mutación se realiza con el fin de que haya diversidad genética (el entrecruzamiento no brinda necesariamente nueva información genética). Los tipos de mutación que suelen usarse son: a) **reemplazo**, donde se cambia completamente un cúmulo por uno generado aleatoriamente; b) **desplazamiento**, en el cual una cierta fracción de los átomos se desplazan a nuevas posiciones aleatorias; c) **torsión**, en la cual la cúpula superior del cúmulo se rota un cierto ángulo aleatorio alrededor del eje z respecto a la inferior; y d) **permutación**, en la cual se intercambian átomos de una cierta fracción de

los átomos del cúmulo que sean de distinta especie procurando no alterar la geometría [Massen, C. *et al.*, 2002].

Una vez realizada la mutación se seleccionan los elementos de menor energía. Se ordenan de acuerdo a ésta los cúmulos originales y los nuevos (mutados y los descendientes) y, de esta manera, se escogen los elementos de la siguiente generación. Este proceso se repite un cierto número escogido de veces [Massen, C. *et al.*, 2002].

Otro proceso que se utiliza es el de la simbiosis [Michaelian, K., 1998], debido a que tiene una gran cantidad de ventajas sobre el algoritmo genético simple. En éste método, los N átomos del cúmulo se generan en posiciones aleatorias en una esfera de radio $r = r_{75}(n/75)^{1/3}$, que representa un volumen un poco mayor al que guardaría la estructura icosaédrica típica correspondiente a un cúmulo de n átomos [Michaelian, K. *et al.*, 1999]. El parámetro r_{75} corresponde a un radio típico para una configuración con 75 átomos, y es obtenido de manera heurística. El cromosoma se compone de la configuración (esto es, lleva las 3 coordenadas espaciales de cada átomo una tras otra en el orden en que fueron generados). Se define posteriormente una celda esférica de radio 1.4 que contiene en promedio 8 átomos, y que está centrada en la posición del primer átomo que apareció. Las variables correspondientes a las coordenadas de los átomos dentro de esta celda se someten a evolución por algoritmos genéticos como explicado en los párrafos anteriores. Igualmente se realiza la selección basada en la función de aptitud $E_c = \sum_{l < k}^m V_{kl}$. La suma es sólo sobre los m átomos que se encuentran en

la celda. Cada uno de los átomos se optimiza simultáneamente respecto a los restantes en la celda. El resto de cúmulos fuera de la celda ($n-m$ átomos) contribuye a la energía total con una magnitud fija. La evolución dentro de la celda se detiene cuando la mejor energía encontrada para la celda no cambia en siete generaciones consecutivas, lo cual representa un criterio sencillo de aplicar y funciona mejor que otros criterios. La solución más apta forma entonces una simbiosis con el resto del cúmulo si al unírsele se genera una energía total aún menor para el cúmulo completo. Se define luego una segunda celda centrada en el segundo átomo que apareció y se repite el proceso. La simbiosis se hace de esta manera para los n átomos del cúmulo y vuelve a repetirse todo hasta que el mejoramiento del amarre es casi imperceptible [Michaelian, K., 1998].

La evolución de celda en celda y la generación de una simbiosis que será sujeta nuevamente a evolución es considerablemente más eficiente que la evolución de un cúmulo como un sistema individual [Michaelian, K. *et al.*, 1999].

Los cúmulos generados al final son buenos candidatos a ser mínimos energéticos, y serán manipulados ahora por métodos *ab initio* como DFT. Cabe mencionar, además, que una gran ventaja de este método es que se pueden buscar varios mínimos en vez de uno solo (por ejemplo, de ciertas configuraciones iniciales se pueden realizar una gran cantidad de optimizaciones por algoritmos genéticos, de las cuales se buscan los 10 mínimos energéticos de todos). Este abordaje, que ya ha sido usado en trabajos recientes [Fernández, E. M., *et al.*, 2004], brinda la ventaja de poder optimizar localmente mediante DFT varios mínimos obtenidos de esta manera. Existe la posibilidad de que un mínimo obtenido, por ejemplo, mediante el potencial de Gupta, pueda no corresponder a un mínimo tras optimización local. Es por ello útil contar con varios mínimos en vez de uno solo.

2.4 Teoría del Funcional de la Densidad

Debido a que los problemas de más de dos cuerpos interactuantes son insolubles matemáticamente de manera exacta, se han desarrollado aproximaciones para poder calcular las propiedades de los átomos, las moléculas y los sólidos. En este último caso esto es especialmente útil dado que en los problemas reales se trata un número de átomos del orden de 10^{23} . De dichos métodos aproximados destacan los empíricos (se basan en la obtención, a partir de resultados experimentales, de expresiones algebraicas con que se puedan calcular las variables macroscópicas de un sistema), semi-empíricos (buscan la descripción de los materiales utilizando la teoría microscópica y ajustando parámetros de acuerdo a los datos experimentales), y *ab initio* o “a primeros principios” (basados en la mecánica cuántica y en los que, idealmente, sólo se necesita especificar la especie atómica y su posición en el sistema). Los métodos *ab initio* pueden predecir, en principio, las propiedades de sólidos que aún no se han estudiado experimentalmente, por lo que tienen un lugar especial en el diseño de materiales.

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método *ab initio* que fue formalmente desarrollado en 1965 por Kohn y Sham [Kohn, W. *et al.*, 1965] a partir de la teoría previa desarrollada por Hohenberg y Kohn. Esta última fue, a su vez, inspirada por el estudio de gases de electrones interactuantes (modelo de Thomas – Fermi). DFT utiliza, como variable fundamental, a la densidad electrónica ρ simplificando considerablemente los cálculos, como se verá más adelante. El punto de partida para el estudio de un conjunto de átomos es el hamiltoniano de dicho sistema:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{m_e} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e(-e)}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

En esta expresión, el primer término representa la energía cinética de los M núcleos de masa M_{α} (cuyas posiciones están representadas por \mathbf{R}_{α}), mientras que el segundo término representa la energía cinética de los N electrones de masa m_e (cuyas posiciones están representadas por \mathbf{r}_i). El tercer término representa la energía potencial de los núcleos (con carga positiva $Z_{\alpha}e$), el cuarto representa la energía potencial entre núcleos y electrones, y finalmente, el último término representa la energía potencial entre electrones. Como se puede observar, resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria, $\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\})$, correspondiente resulta un trabajo muy difícil en especial si se cuenta con una gran cantidad de átomos. Es por ello que se utilizan algunas aproximaciones, tales como la de Born – Oppenheimer, dado que éstas favorecen la reducción de cálculos al eliminar términos de la ecuación.

2.4.1 Aproximación adiabática o de Born - Oppenheimer

En la aproximación de Born – Oppenheimer los núcleos se consideran estáticos. Esto se justifica dado que un núcleo es, en el menor de los casos, 1800 veces más pesado que un electrón. Esto implica que los electrones se ajustan instantáneamente a cambios en la posición de los núcleos, y que cambios en la posición de los electrones casi no tienen efecto sobre la posición de los núcleos. La gran ventaja de esta aproximación es que implica que las variables \mathbf{R}_{α} pueden considerarse constantes y, por lo tanto, el término de la energía cinética de los núcleos es cero, eliminando así el primer término de la

ecuación. Asimismo, dentro de esta aproximación, la energía potencial de interacción entre núcleos es una constante y puede considerarse igual a cero. De esta forma, el hamiltoniano resultante para los electrones puede escribirse como

$$\hat{H} = T + V_{ext} + V_{ee} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

A pesar de la simplificación, este problema resulta ser también insoluble debido a su elevada complejidad. A continuación veremos una manera de abordar dicho problema.

2.4.2 Los teoremas de Hohenberg y Kohn

Estos dos teoremas son fundamentales para las ecuaciones de Kohn y Sham, que se presentarán más adelante, por lo que se anexa una breve descripción de cada uno.

El primer teorema enuncia que, *para un estado base no degenerado, el potencial externo está totalmente determinado por la densidad de carga $\rho(r)$, salvo una constante aditiva*. La demostración está basada mediante reducción al absurdo.

Supóngase que se tienen dos potenciales externos $v(\mathbf{r}) \neq v'(\mathbf{r})$ (esto es, difieren en más que sólo una constante aditiva) pero tales que dan una misma densidad de carga $\rho(r)$ para el estado base. Sabemos que la energía del estado base (E_0) es cota inferior, es decir,

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E_0' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d^3r. \end{aligned}$$

En esta desigualdad, Ψ y Ψ' son las funciones propias en el estado base tales que, bajo el operador respectivo \hat{H} y \hat{H}' dan E_0 y E_0' respectivamente (esto es, $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ y $E_0' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$). Dichas funciones serán también diferentes entre sí debido a que $v(r) \neq v'(r)$. Por otra parte, también tenemos la siguiente desigualdad

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d^3r. \end{aligned}$$

Sumando ambas desigualdades, se llega a que $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$, lo cual es absurdo. Por lo tanto, si comparten la $\rho(\mathbf{r})$, entonces tendrán el mismo potencial externo, que es lo que se deseaba demostrar [Hohenberg, P. *et al.*, 1964].

La implicación de regreso de este teorema también es válida (esto es, no hay dos potenciales externos que difieran en más de una constante aditiva tales que generen una misma densidad de carga $\rho(r)$). Además, de este teorema se desprende que de la densidad de carga podemos, en principio, obtener una única función de onda asociada. Esquemáticamente se tiene que $\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow v_{ext} \Rightarrow \hat{H}_{edo.base} \Rightarrow \Psi_{edo.base}$. Por otra parte, es claro que de la función de onda se puede obtener la densidad de carga en \mathbf{r}_I integrando sobre las $3(N-1)$ coordenadas de los N electrones del sistema, es decir, $\rho(\mathbf{r}_I) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N$.

El segundo teorema establece que, *para todas las aproximaciones de la densidad del estado base no degenerado $\rho_{eb}(\mathbf{r})$ que cumplen que $\rho_{eb}(\mathbf{r}) \geq 0$, $N = \int \rho_{eb}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, y para un*

potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado, $E(\rho_{eb})$ tiene su único mínimo para la densidad correcta del estado base $\rho_{eb}(\mathbf{r})$. A este teorema también se le conoce como *principio variacional*.

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

Así pues, la densidad de carga $\rho_{eb}(\mathbf{r})$ resulta ser la variable que cuenta en un sistema de electrones interactuantes **en el estado base**. Además, toda observable es un funcional dependiente de $\rho_{eb}(\mathbf{r})$ (uno de ellos es la energía, cuyo mínimo, como se vio, corresponde a la $\rho_{eb}(\mathbf{r})$ del estado base). Es por eso que recibe también el nombre de variacional [Cottenier, S., 2002], dado que la densidad de carga del estado base se puede obtener, en principio, minimizando la energía.

A pesar de lo atractivo de estos dos teoremas, es claro que no dan una receta para encontrar el funcional de la energía diferente a la definición original en términos de la función de onda de muchos cuerpos. Una manera de abordar este problema es a través del método de Kohn y Sham, que consiste en reemplazar el problema de muchos cuerpos interactuantes original por un problema alternativo de partículas independientes y que se explica a continuación.

2.4.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham supusieron que la densidad del estado base del problema original de muchas partículas interactuantes coincide con la de algún sistema de partículas independientes. No obstante, para poder hacer este cambio, el nuevo potencial externo, V_{ext} , del sistema alternativo de partículas independientes debe contener información del problema original de partículas con interacción, por lo que hay que recalcularlo. A partir de la relación: $E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]$, tenemos que

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

donde $J[\rho] = e^2 \int \frac{\rho[\mathbf{r}]\rho[\mathbf{r}']}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$ (funcional de Hartree) y T_s representa al funcional

de energía cinética de electrones libres. Definiendo la energía de intercambio y correlación como $E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$, se tiene entonces que:

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

Nótese que $E_{XC}[\rho]$ es la diferencia de la energía cinética y la energía de interacción entre partículas del sistema de muchas partículas original con respecto a la energía del sistema de partículas independientes con las interacciones electrón – electrón reemplazadas por la energía de Hartree.

Suponiendo que la densidad de carga del sistema de partículas independientes coincide con la del problema real (esto es, $\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$, con φ_i la función de onda de cada electrón), tenemos la siguiente expresión, al desarrollar todos los términos, para la energía

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

Aplicando el segundo teorema de Hohenberg – Kohn para este caso, $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \varphi_i} = 0$, es posible llegar al siguiente sistema de ecuaciones de Schrödinger para N partículas independientes

$$H_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, \dots, N,$$

donde H_{KS} es el hamiltoniano de Kohn y Sham [Kohn, W. *et al.*, 1965] dado por $H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})$, $V_{Hartree} = \frac{\delta J}{\delta \rho}$ y $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$.

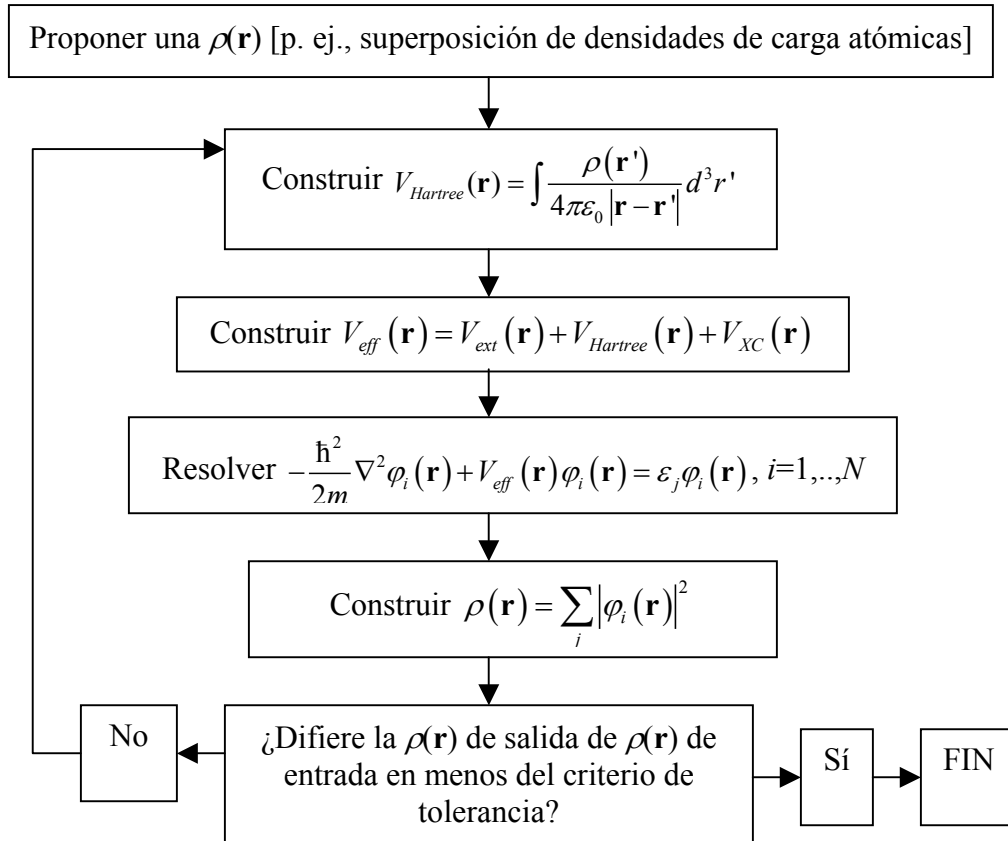
De esta manera, las φ_i que minimizan la energía satisfacen una ecuación de Schrödinger para una partícula en un potencial efectivo V_{eff} dado por $V_{eff} = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{XC}$. El problema se ha reducido a resolver N ecuaciones de Schrödinger independientes. No obstante, aún queda el término $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ como

desconocido. Nótese que si el funcional *universal* E_{XC} fuera conocido, entonces la energía y la densidad del estado base del problema original podrían encontrarse resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham para partículas independientes. En la práctica solamente es posible utilizar aproximaciones de dicho funcional. Por ejemplo, una manera de aproximarlos es mediante el modelo de “*jellium gas*”, el cual consiste de un gas homogéneo de N electrones interactuantes sobre un fondo de carga positiva uniforme, para el cual se conoce E_{XC} de manera exacta: $E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho)$,

donde $E_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho}{\pi}}$ y E_C se obtiene numéricamente (por ejemplo, se puede, a partir de datos experimentales, interpolar y obtener una función analítica para E_C). En la aproximación más simple, conocida como “aproximación local de la densidad” o LDA por sus siglas en inglés, la energía de intercambio y correlación se supone igual a la de un gas de electrones homogéneo con esa densidad.

En forma de diagrama [Sutton, A. P., 1994] (el cual es útil para fines del algoritmo usado por los programas de DFT), el problema se puede abordar de manera autoconsistente como sigue. Se propone una densidad de carga inicial en términos de funciones de onda de una sola partícula, la cual nos determina un potencial efectivo V_{eff} . Después se resuelven las N ecuaciones de Kohn y Sham, para un solo electrón (en vez de resolver la ecuación para los N electrones) obteniendo un conjunto de N funciones de onda, las cuales a su vez proporcionan una nueva densidad de carga para realizar

nuevamente el ciclo hasta que la densidad de carga de salida sea semejante a la de entrada de acuerdo a un criterio de tolerancia. En forma de diagrama de flujo:



Esto se puede hacer recursivamente varias veces hasta que la diferencia entre densidades electrónicas sucesivas sea menor que cierto valor, siendo este el criterio para detener el ciclo. Este es el procedimiento que siguen los programas de DFT. La densidad de entrada para el ciclo siguiente se introduce de acuerdo a la siguiente relación: $\rho_{ent}^{n+1} = \alpha \rho_{sal}^n + (1-\alpha) \rho_{ent}^n$, donde el subíndice *ent* denota entrada, y el subíndice *sal* denota salida, y α es un parámetro inicial (que es precisamente la proporción de la densidad de salida que se incluirá en la siguiente iteración) y de la cual suele depender la velocidad de convergencia.

2.4.4 Aproximación GGA (Generalized Gradient Approximation)

Las dos aproximaciones más conocidas para la energía de intercambio y correlación (E_{XC}) son LDA (Local Density Approximation) y GGA (Generalized Gradient Approximation). En este trabajo se utilizó la aproximación de gradiente generalizado GGA, la cual se basa en calcular E_{XC} considerando una variación continua de la densidad de carga entre densidades distintas. En este aspecto es superior a LDA, dado que no considera a la densidad de carga como constante en las diversas regiones del espacio. Así pues, se tiene que $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} = V_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$. Esto es, el potencial

de intercambio y correlación depende no sólo de la densidad electrónica, sino también de la variación de dicha densidad. Actualmente, existen diversos funcionales de

intercambio y correlación en esta aproximación formuladas por varios autores [Baletto, F. *et al.*, 2005]. El que se utilizó para este trabajo fue el de Perdew-Burke-Ernzerhof (abreviado PBE). Se escogió GGA para este trabajo debido a que se ha observado que la aproximación que brinda es especialmente útil para metales de transición [Perdew, J. P. *et al.*, 1996].

2.4.5 Pseudopotenciales

En el formalismo de DFT se acostumbra hacer una aproximación más para facilitar la solución del problema electrónico. El potencial externo o iónico se escribe como la suma del potencial electrostático de interacción de los electrones con los núcleos y un potencial modelo que reemplaza a la interacción con los electrones de coraza, llamado pseudopotencial. Esto representa un ahorro considerable en el tiempo de cómputo con respecto a los cálculos “*all electron*”. La razón física que justifica el uso de pseudopotenciales es que los electrones cercanos al núcleo no participan en los enlaces químicos (lo que también se puede ver como que las funciones de onda de dichos electrones no cambian al cambiar el ambiente químico al que se expone el material). La participación máxima que brindan los electrones cercanos al núcleo es, en todo caso, asegurar la ortogonalidad de las funciones de onda de los de valencia. Para generar el pseudopotencial, se desarrollan cálculos “*all electron*” en estado base y algunos estados excitados para un determinado átomo, utilizando una forma dada del potencial de intercambio y correlación. Se obtienen entonces un conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia del átomo. Los parámetros de este pseudopotencial son ajustados de tal forma que, en un cálculo utilizando dicho pseudopotencial (además del mismo potencial de intercambio y correlación que se uso en el cálculo “*all electron*”), se conserve la norma. Esto es, las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia y sus magnitudes (densidad de carga) deberán coincidir con las eigenfunciones de onda reales fuera de un radio de corte y los pseudoeigenvalores deberán coincidir con los eigenvalores reales. En particular el programa SIESTA, usado en este trabajo, utiliza como método de generación de pseudopotenciales, el propuesto por Troullier y Martins [Troullier, N. *et al.*, 1991].

2.4.6 Bases

Finalmente, para construir una función de onda (φ_i) u orbital de Kohn y Sham, es necesario escoger una base $\{\phi_n\}$, es decir $\varphi_i = \sum_{n=1}^M C_n \phi_n$, donde las funciones ϕ_n se pueden elegir, por ejemplo, como una gaussiana o como un orbital atómico. El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés) es la aproximación que más se utiliza para la expansión de las funciones de onda en la búsqueda de la solución a las ecuaciones de Kohn y Sham. El programa SIESTA utiliza concretamente la forma de expansión propuesta por Sankey y Niklewski [Sankey, O. F. *et al.*, 1989]. En este método se sugiere la expansión de la función de onda en pseudorbitales atómicos (PAO's). Utilizando el pseudopotencial como se vio en la sección anterior, se obtienen los pseudorbitales atómicos de los electrones de valencia para un átomo en el estado base. El método de Sankey y Niklewski impone, además, que estos pseudo-orbitales atómicos sean de corto alcance, es decir, que se anulen fuera de cierto radio de corte, lo que se traduce en una reducción considerable de los cálculos

involucrados. Así pues, la aproximación consiste en que los elementos de matriz correspondientes a orbitales alejados entre sí serán nulos.

2.4.7 Fuerzas Interatómicas

Como se ha visto anteriormente, los ciclos de autoconsistencia son ciclos en los que se manipula la densidad de carga. No obstante, para obtener las coordenadas de la estructura de mínima energía (relajación de la geometría), es también necesario manipular la posición de los núcleos para encontrar la geometría donde las fuerzas que actúan sobre cada uno de los átomos son menores a un cierto valor cercano a cero. Para ello, se realiza una minimización de la energía probando las direcciones preferentes en la búsqueda del mínimo por medio de la técnica de Gradiente Conjugado (CG) [Payne, M. C. *et al.*, 1992; Soler, J. M. *et al.*, 2003].

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

$$F_i = \frac{\delta E_T}{\delta \mathbf{R}_i},$$

donde E_T es la energía total y \mathbf{R}_i es la posición del i -ésimo núcleo. Las nuevas condiciones iniciales (en el siguiente movimiento CG) para las ecuaciones de Kohn y Sham estarán dadas por las coordenadas obtenidas tras la minimización. Así pues, se hará autoconsistencia para dichas nuevas coordenadas, y todo este ciclo ha de repetirse hasta que las fuerzas interatómicas estén debajo del valor propuesto (esto es, alrededor de un mínimo energético que corresponde a que la estructura se encuentre relajada).

CAPÍTULO 3: RESULTADOS































En este capítulo se resumen los principales resultados teóricos obtenidos en esta investigación sobre las propiedades estructurales y electrónicas de los nanocúmulos $(\text{PtPd})_n$, con $n = 2-28$. Como ya se mencionó, el paso inicial para determinar las estructuras de más baja energía de nanocúmulos bimetalicos consiste en realizar una optimización global usando el potencial de muchos cuerpos de Gupta y un algoritmo genético. Con el fin de comparar los resultados con cálculos previos, se utilizó el conjunto de parámetros I de la referencia [Massen, C. *et al.*, 2002] para los cúmulos de Pt-Pd. Asimismo, para la optimización global de los cúmulos bimetalicos se utilizó una generalización del algoritmo genético simbiótico de K. Michaelian [Michaelian, K., 1998; Michaelian, K. *et al.*, 1999]. Estas optimizaciones globales proveen una distribución de isómeros de baja energía para una composición y un tamaño dados. Estos isómeros fueron a su vez optimizados localmente mediante un procedimiento de gradientes conjugados usando las fuerzas obtenidas a partir de un cálculo de DFT-GGA. Se utilizó el código de primeros principios SIESTA [Soler, J. M. *et al.*, 2003], que emplea pseudopotenciales estándar relativistas que conservan la norma [Troullier, N. *et al.*, 1991] en su forma completamente no local [Kleinman, L. *et al.*, 1982]. Dichos pseudopotenciales fueron generados a partir de las configuraciones d^9s^1 atómicas de los electrones de valencia para los átomos de Pt y Pd. Los radios de coraza considerados (entiéndase por éstos aquellos que corresponden a la esfera de electrones que no son de valencia) fueron los siguientes (dados en unidades atómicas): Pt: s(2.35), p(2.50), d(1.24); y para Pd: s(2.25), p(2.25), d(2.25). Para el conjunto de las bases se utilizaron combinaciones lineales de los pseudo-orbitales atómicos (PAO), lo que permite usar múltiples ζ así como orbitales de polarización. Para restringir el rango de las bases de pseudo-orbitales, éstos son ligeramente excitados por un “desplazamiento de energía” (que en este caso fue de 0.01 Ry) y truncados en el nodo radial resultante. Para este trabajo se usaron bases s , d doble ζ , y orbitales p de polarización, con un radio de corte máximo de 6.81 Å para Pt y 7.93 Å para Pd. Las funciones base y la densidad electrónica se proyectaron en una malla uniforme en el espacio real para así poder calcular los potenciales de Hartree y de intercambio y correlación, así como los elementos de matriz. La finura de la malla está determinada por el parámetro de corte de energía (*energy cutoff*) de las ondas planas que pueden ser representadas en dicha malla sin deformación. En este trabajo se utilizó el valor de 120 Ry para el *energy cutoff*.

Se usó la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof [Perdew, J. P. *et al.*, 1996] y no se consideró polarización de espín. El cálculo de gradientes de densidad se hizo numéricamente [Balbás, L. C. *et al.*, 2001] utilizando la interpolación de Lagrange de cinco puntos para el conjunto discreto de puntos de la malla consistente con la forma discreta utilizada en SIESTA. Se realizó una relajación estructural sin restricciones mediante gradientes conjugados utilizando las fuerzas obtenidas por DFT [Balbás, L. C. *et al.*, 2001] para varias estructuras iniciales (típicamente 10 para cada configuración). Para los dímeros metálicos se obtuvieron distancias interatómicas de 2.357 Å y 2.500 Å para Pt_2 y Pd_2 , respectivamente. Asimismo, las energías de amarre por átomo obtenidas para Pt_2 y Pd_2 fueron 2.117 eV y 1.026 eV, respectivamente. Los datos experimentales para las distancias interatómicas de los dímeros son 2.33 Å [Airolo, M. B. *et al.*, 2002] y 2.48 Å [Huber, K. P. *et al.*, 1979] para Pt_2 y Pd_2 , respectivamente; mientras que las energías de amarre por átomo experimentales son de 1.57 eV [Taylor, S. *et al.*, 1988] y 0.698 eV [Huber, K. P. *et al.*,

1979] para Pt₂ y Pd₂, respectivamente. El error porcentual para las distancias interatómicas entre nuestros cálculos y el experimento resulta ser de 1.16% y 0.81% para el Pt₂ y Pd₂, respectivamente. Por otra parte, se sabe que el error entre la energía de los cálculos que utilizan aproximaciones XC y el experimento suele ser bastante considerable. No obstante, en el presente trabajo interesan los cambios relativos de las propiedades del cúmulo al variar su tamaño más que el valor absoluto de alguna propiedad en particular. Cabe señalar que en la fase de bulto a temperatura ambiente y presión atmosférica, tanto el platino como el paladio forman una red cúbica centrada en las caras con parámetros de red de 3.92 Å y 3.89 Å, y distancias entre primeros vecinos de 2.77 Å y 2.75 Å, respectivamente [Wyckoff, W. G., 1981]. Asimismo, las energías de amarre por átomo en la fase bulto del platino y del paladio son 5.84 eV y 3.89 eV, respectivamente [Kittel, C., 1996].

Se obtuvo una distribución de isómeros para cúmulos bimetálicos de (PtPd)_n, con $n = 2 - 22$ mediante el algoritmo de optimización genética y el potencial de muchos cuerpos de Gupta descritos en la sección de metodología. Para los casos $n = 23 - 28$ se estudiaron, como se menciona más adelante, sólo la configuración de más baja energía para cada caso. A los diez isómeros más estables (nuevamente para $n = 2 - 22$) obtenidos por éste método se les aplicó una relajación local utilizando el método DFT-GGA con los parámetros ya descritos. En la Figura 1 se presentan las geometrías obtenidas para cada tamaño de cúmulo bajo dicho procedimiento (los átomos claros corresponden a paladio y los oscuros a platino). En la columna de la izquierda se muestra la geometría de energía más baja predicha usando el potencial de Gupta. En la segunda y tercera columnas se muestran, respectivamente, las geometrías para el primer y segundo isómeros más estables predichos por DFT de las 10 configuraciones de energía mínima obtenidas mediante optimización por algoritmos genéticos. El valor presentado en cada ventana es la energía de amarre (Δ) por átomo del cúmulo en cuestión, donde Δ se define como $\Delta = E(N) - \sum_i N_i \varepsilon_i$, donde $E(N)$ es la energía total de la estructura en cuestión (que tiene un total de N átomos), N_i es el número de átomos de la especie i , y ε_i es la energía de un átomo de la especie i . Para este trabajo en particular, la ecuación se reduce a $\Delta(n) = E(n) - n(E_{Pt} + E_{Pd})$, con $E(n)$ la energía total del cúmulo (PtPd)_n, E_{Pt} la energía de un átomo de platino y E_{Pd} la energía de un átomo de paladio.

Como se observa en la Figura 1, en varios casos las configuraciones de la primera columna tuvieron diferencias considerables con las de las otras dos columnas, mientras que las diferencias entre configuraciones de la segunda y tercera columna fueron más escasas. De igual manera, las energías de amarre por átomo fueron más semejantes entre los isómeros de la segunda y tercera columna, manteniendo en la mayoría de los casos mayor diferencia con los isómeros de la primera columna, lo que implica que los isómeros más estables de cúmulos bimetálicos predichos por DFT no suelen corresponder a los predichos por el potencial de Gupta [Fernández, E. M. *et al.*, 2004]. De hecho, los únicos tamaños para los cuales el isómero más estable predicho por Gupta coincide con el predicho por DFT son $n = 7, 13, 14, 18, 21$ y 22 .

Isómeros de menor energía y Δ			
Pt₃Pd₃	 3.048	 3.115	 3.106
Pt₄Pd₄	 3.305	 3.332	 3.332
Pt₅Pd₅	 3.496	 3.576	 3.575
Pt₆Pd₆	 3.680	 3.727	 3.723
Pt₇Pd₇	 3.878	 3.878	 3.876
Pt₈Pd₈	 3.925	 3.948	 3.939
Pt₉Pd₉	 4.023	 4.057	 4.027
Pt₁₀Pd₁₀	 4.079	 4.089	 4.088
Pt₁₁Pd₁₁	 4.145	 4.145	 4.145
Pt₁₂Pd₁₂	 4.182	 4.184	 4.183































Isómeros de menor energía y Δ			
Pt₁₃Pd₁₃	 4.243	 4.243	 4.243
Pt₁₄Pd₁₄	 4.262	 4.262	 4.261
Pt₁₅Pd₁₅	 4.290	 4.301	 4.290
Pt₁₆Pd₁₆	 4.326	 4.326	 4.326
Pt₁₇Pd₁₇	 4.349	 4.351	 4.350
Pt₁₈Pd₁₈	 4.385	 4.385	 4.384
Pt₁₉Pd₁₉	 4.404	 4.405	 4.404
Pt₂₀Pd₂₀	 4.432	 4.433	 4.432
Pt₂₁Pd₂₁	 4.451	 4.451	 4.432
Pt₂₂Pd₂₂	 4.463	 4.463	 4.462

Figura 1. Estructuras de menor energía y energías de amarre Δ (eV/átomo) para cúmulos de (PtPd)_n, $n = 3-22$. Los átomos de Pt están representados por esferas oscuras. La columna izquierda presenta las estructuras de mínima energía predichas por el potencial de Gupta. La segunda y tercera columnas presentan las dos estructuras de más baja energía predichas por DFT-GGA.

Entre las estructuras más estables para cada tamaño que pudieron identificarse, se pueden mencionar las siguientes. En el caso del cúmulo (PtPd)₂ todas las estructuras de más baja energía fueron tetraedros con pequeñas diferencias en las distancias interatómicas. Fue a partir del cúmulo (PtPd)₃ que comenzaron a verse diferencias notables entre las estructuras de más baja energía. Para $n = 3$, la estructura más estable correspondió a un octaedro. Para $n = 7$ (que fue un caso en que la estructura más estable predicha por Gupta fue también predicha como más estable por DFT) la estructura tiene una base estructural idéntica a $n = 6$, con un átomo de Pd completando la base pentagonal incompleta de $n = 6$ y otro átomo de Pd más en el extremo opuesto formando, de esta forma, una base hexagonal irregular de 4 átomos de Pt y 2 de Pd. Para el caso $n = 8$, la estructura de la configuración más estable correspondió a un icosaedro deformado donde uno de los vértices es sustituido por un plano formado por 4 átomos (3 de Pd y 1 de Pt). Para la estructura más estable de $n = 9$, ésta estuvo dispuesta como 2 mitades de icosaedro unidas por una base pentagonal de 5 átomos de Pt. Esto es, hubo 3 pentágonos paralelos, uno central formado por 5 átomos de Pt y otro Pt central y 2 pentágonos a los lados formados, uno por 4 átomos de Pd y un Pt más un Pt central, y el otro pentágono formado por 5 átomos de Pd con un átomo de Pt central.

Las diferencias y similitudes más trascendentes encontradas entre las configuraciones obtenidas a partir del potencial de Gupta y las optimizadas por DFT fueron las siguientes. Por un lado se obtuvo que el isómero más estable predicho mediante el potencial de Gupta para $n = 6$ corresponde a un icosaedro que carece de un vértice. Dicho icosaedro está formado por un anillo pentagonal de 5 átomos de Pt más un átomo de Pt y otro de Pd situados sobre el centro y a cada lado de dicha cara. Las 5 caras triangulares que se forman entre el anillo pentagonal y el vértice de Pt están cubiertas con 5 átomos de Pd. Por otra parte, la estructura más estable predicha por DFT tiene una base pentagonal incompleta formada por 4 átomos de Pt, y sobre el centro de dicha base y de cada lado de la cara hay un átomo de Pt. Las 6 caras triangulares que se forman entre las bases y los vértices se encuentran cubiertas por sendos átomos de Pd. En el caso $n = 10$, la estructura predicha por el potencial de Gupta corresponde a una estructura con simetría pentagonal cuyo centro es un icosaedro compuesto por 10 platinos y 3 paladios y que está rodeado por 7 paladios externos a manera de corona, mientras que DFT predice una estructura basada en un icosaedro deformado compuesto por 9 átomos de Pt y 4 de Pd, más 4 átomos de Pd y uno de Pt formando un plano pentagonal en uno de los vértices del icosaedro y los 2 Pd restantes situados en los dos extremos opuestos de la parte central del icosaedro base. Para el caso $n = 19$, la estructuras predichas tanto por el potencial de Gupta como por DFT resultaron ser un octaedro truncado con empaquetamiento tipo fcc. Cabe mencionar que dicha tendencia se observó también para la estructura correspondiente a $n = 20$, obtenida tanto por el potencial de Gupta como por DFT, para la cual la única diferencia respecto a la estructura correspondiente a $n = 19$ constó en la adición de 2 átomos de Pd a un octaedro truncado (formado por 20 Pt y 18 Pd), uno sobre una cara cuadrada y el otro sobre una triangular.

Cabe señalar que en este estudio también se incluyeron las estructuras de (PtPd) _{n} , con $n = 23 - 28$ obtenidas por Massen y colaboradores a partir del potencial de Gupta [Massen, C. *et al.*, 2002]. Sin embargo, ellos solamente obtuvieron una configuración de más baja energía y no un conjunto de ellas para su posterior comparación después de relajar con DFT. De éstas cabe mencionar que la estructura para $n = 24$ conservó la estructura de $n = 19$ (caras hexagonales flanqueadas por caras cuadradas) con la salvedad de que la

introducción de los diez átomos adicionales se manifestó como una capa suplementaria también con caras pentagonales y cuadradas. No obstante, a pesar de que la adición de átomos deformó la estructura original obtenida para $n = 19$, se conservó en gran medida el empaquetamiento tipo fcc.

Como ya mencionamos, los isómeros más estables predichos por el potencial de Gupta no suelen corresponder a los más estables predichos por DFT. Más aún, los isómeros más estables no necesariamente corresponden a los más simétricos o los que presentan estructuras cristalinas. Una manera de caracterizar el empaquetamiento de los átomos en un cúmulo es a través de un histograma de distancias interatómicas. En una estructura cristalina por ejemplo, el histograma de distancias interatómicas resulta constar de picos poco dispersos separados por distancias bien definidas. Este criterio es especialmente útil para cúmulos de gran tamaño en los que la contribución a los picos está dada por varios átomos. Por otra parte, para cúmulos muy pequeños no siempre brinda información útil debido a que el histograma para unos cuantos átomos siempre consistirá de picos separados, sin que esto necesariamente corresponda a una estructura muy simétrica.

En las figuras 2 y 3 se presentan, a manera de ejemplo, los histogramas de distancias interatómicas de los isómeros $(PtPd)_n$ más estables predichos por Gupta y DFT para $n = 6$ y $n = 10$, respectivamente. En la figura 2(a) ($n = 6$) se incluyó, además, el histograma de distancias interatómicas para la estructura más estable predicha por Gupta no relajada junto con el de la relajada. Por *no relajada* se entiende que es aquella predicha por Gupta pero que no ha sido sometida a relajación local por DFT. Nótese que la estructura relajada por DFT no es tan simétrica como la estructura antes de relajar. En la figura 2(b) se incluye el histograma de distancias interatómicas para la estructura predicha como más estable por DFT. En este caso, a diferencia de la mayoría, la estructura predicha como más estable por DFT resultó ser más simétrica (bajo el criterio del histograma) que la predicha por el potencial de Gupta. Por otra parte, en la figura 3 ($n = 10$) se puede observar que la estructura predicha por DFT como más estable fue menos simétrica (bajo el criterio del histograma) que la predicha por el potencial de Gupta. Esto ocurrió de manera general para todos los tamaños estudiados.

Otra similitud importante que se observó en todos los casos es que los platinos tienden a ocupar el centro de la molécula, estando éstos rodeados por una coraza de paladios. A este efecto, que por cierto no ocurre macroscópicamente, se le conoce como *segregación*, y concuerda con resultados previos [Massen, C. *et al.*, 2002; Fernández, E. M. *et al.*, 2004]. La segregación se analizará más adelante con mayor profundidad.

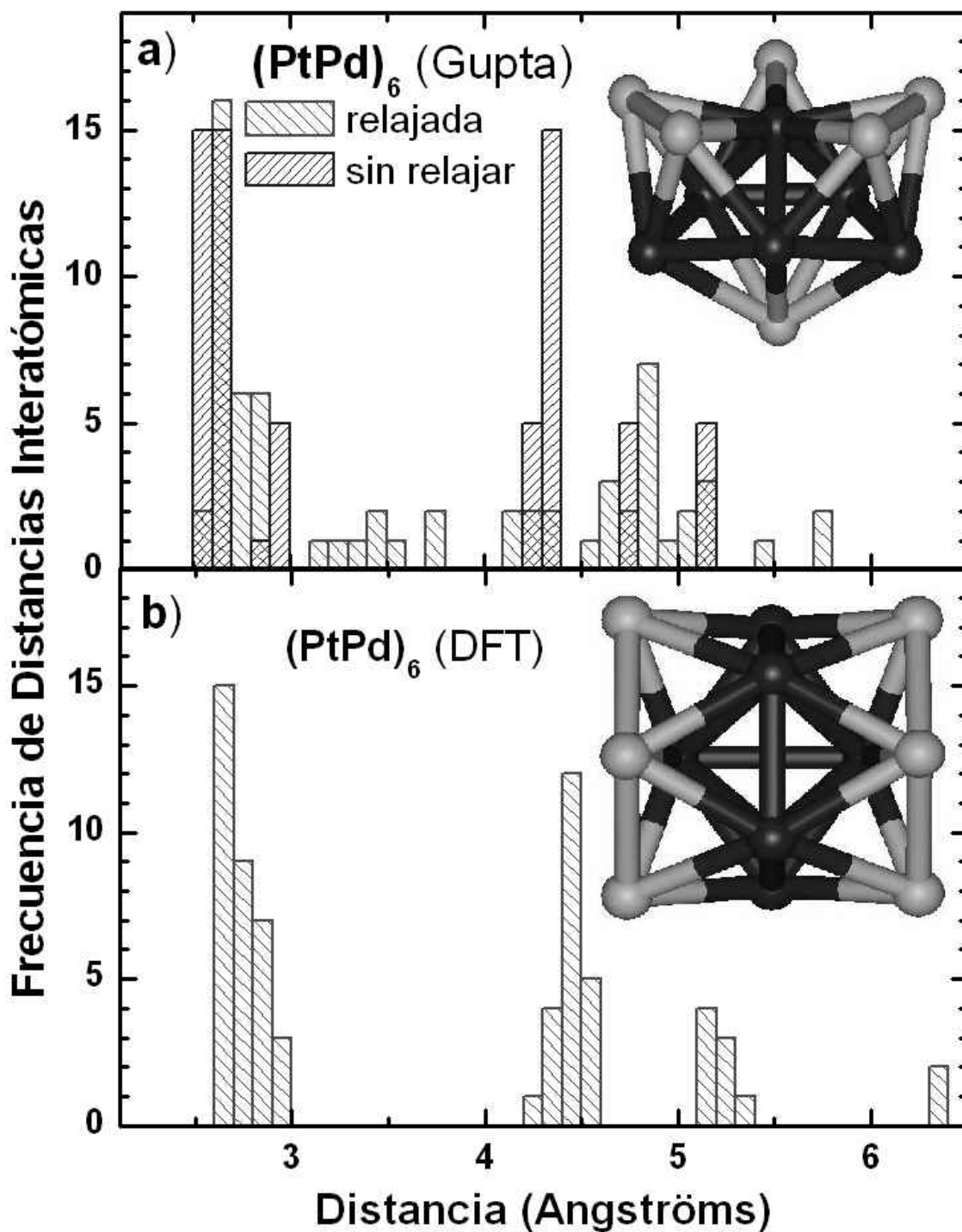


Figura 2. Histogramas comparativos de distancias interatómicas para los isómeros (PtPd)₆ más estables predichos por medio de (a) el potencial de Gupta y (b) DFT. En (a) se incluye, además, el histograma correspondiente al isómero más estable predicho por Gupta antes de relajar con DFT.

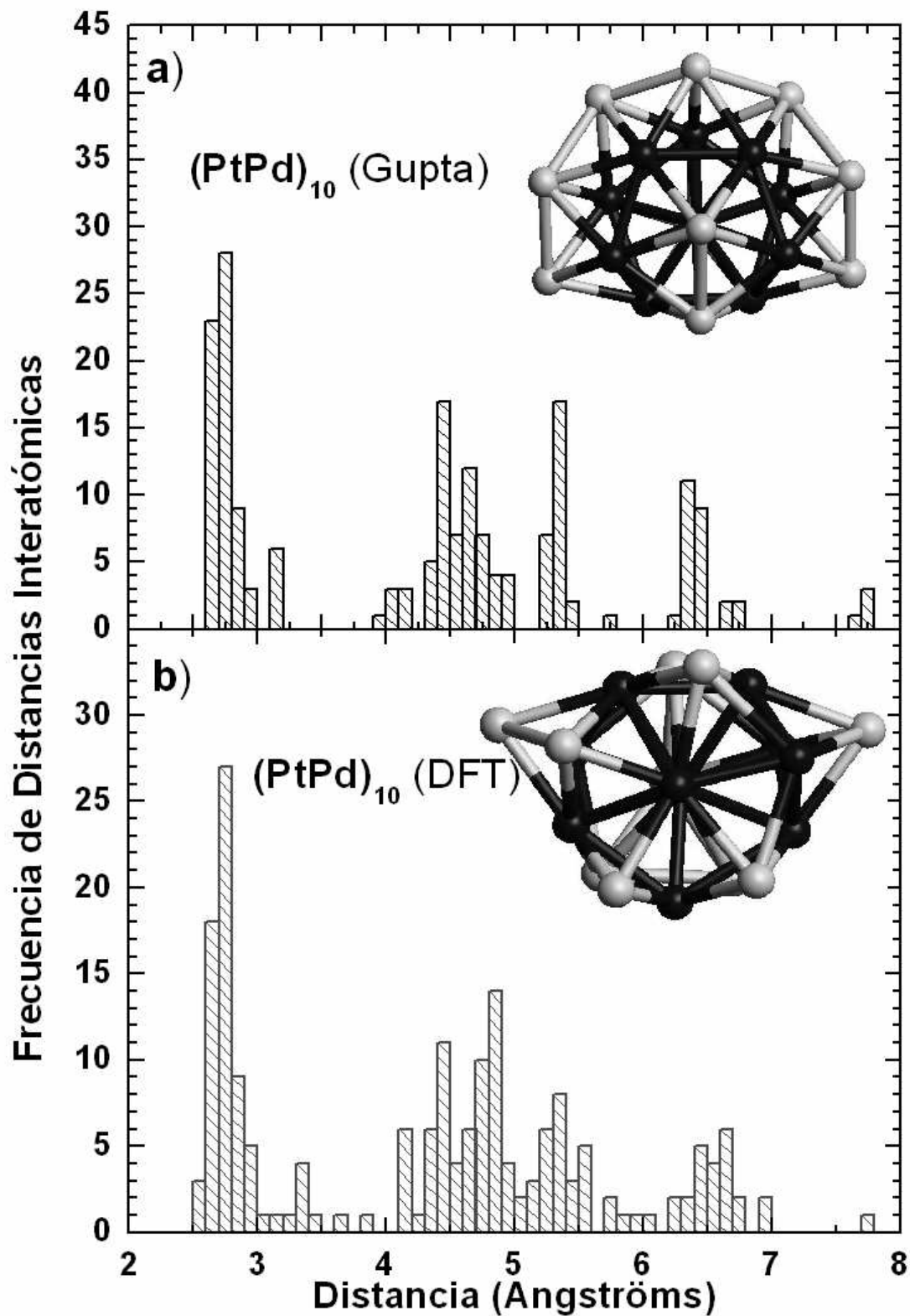


Figura 3. Histogramas comparativos de distancias interatómicas para los isómeros $(\text{PtPd})_{10}$ más estables predichos por medio de (a) el potencial de Gupta y (b) DFT.

Con el fin de caracterizar a los isómeros de mínima energía para cada tamaño, en las figuras 4 – 10 se presentan los correspondientes histogramas de eigenvalores de la energía con una imagen de la configuración correspondiente, en la que las esferas oscuras representan a los átomos de Pt y las esferas claras representan a los átomos de Pd. Asimismo, en la columna de la derecha en cada caso se incluye un histograma de distancias interatómicas para cada cúmulo del mismo tipo presentado para las figuras 2 y 3.

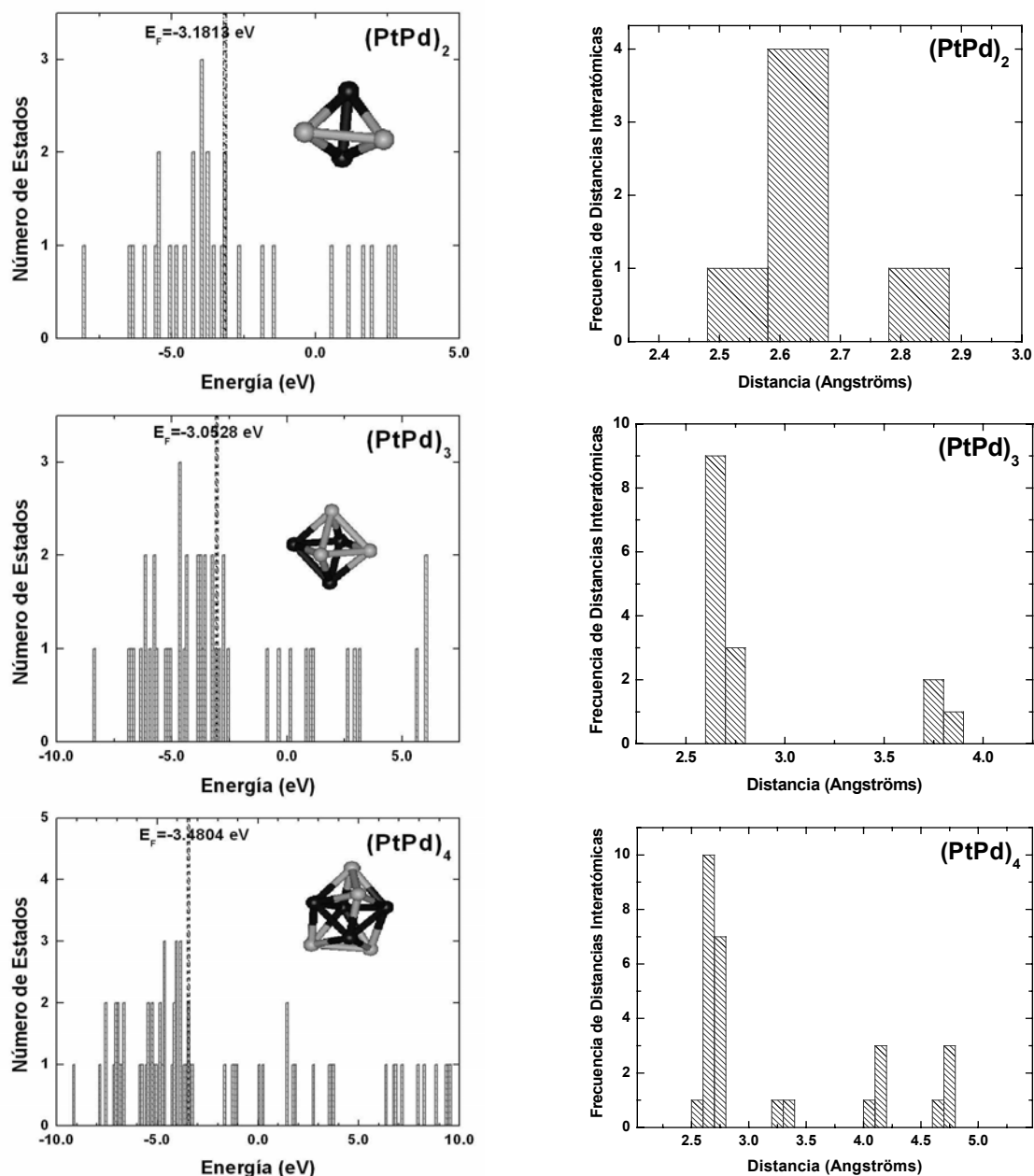


Figura 4. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(PtPd)_n$ para $n = 2 - 4$.

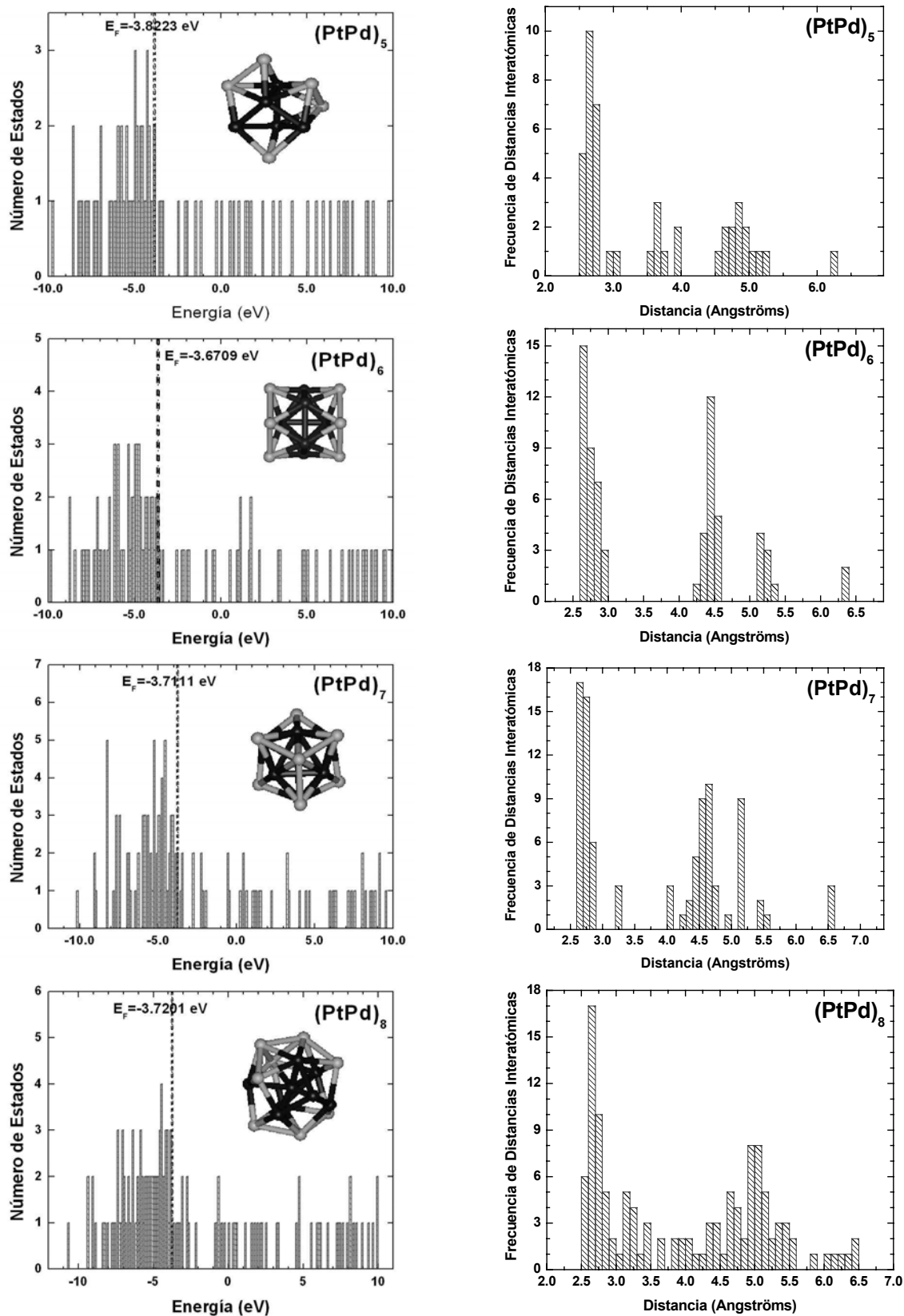


Figura 5. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$ para $n = 5 - 8$.

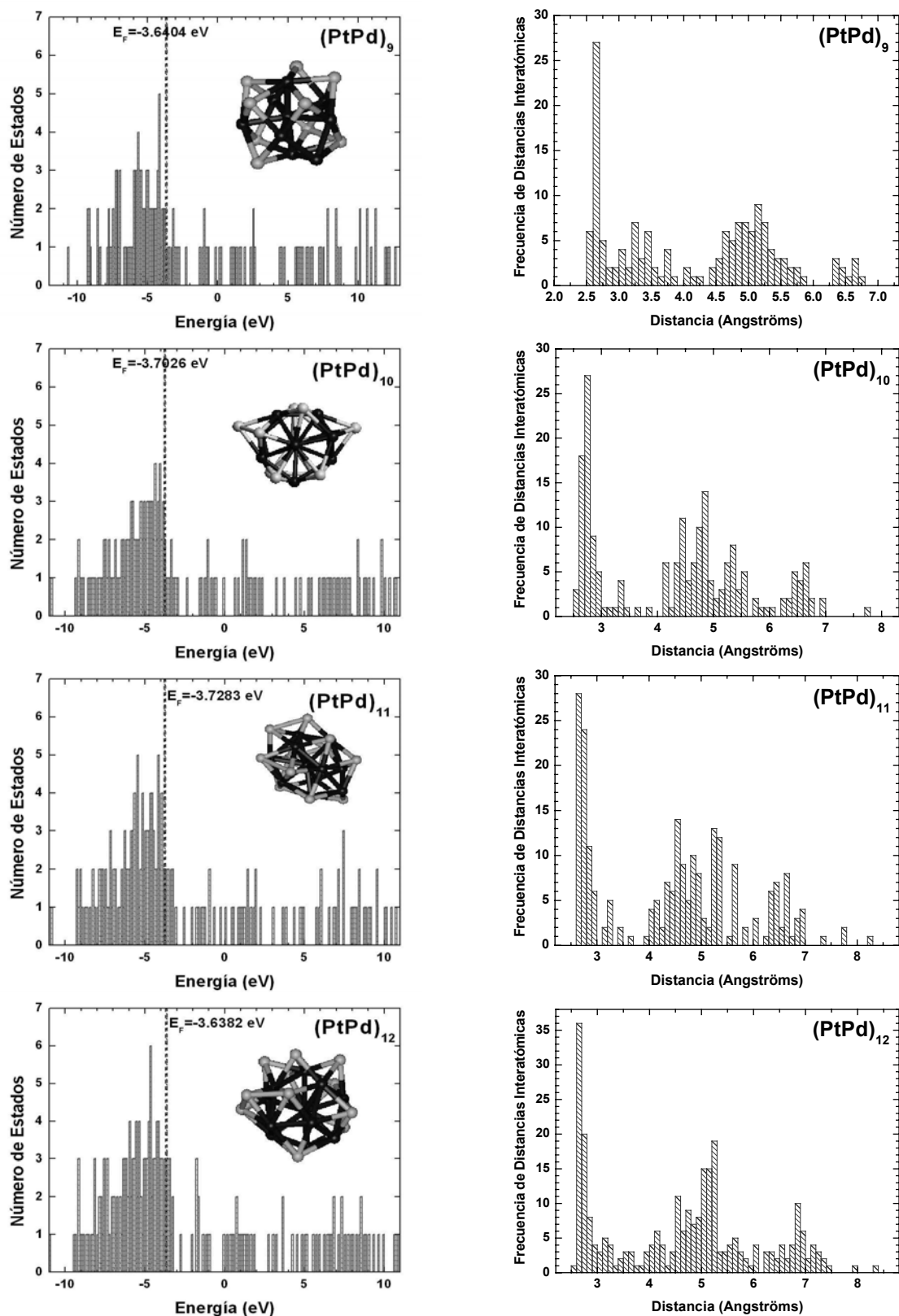


Figura 6. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$ para $n = 9 - 12$.

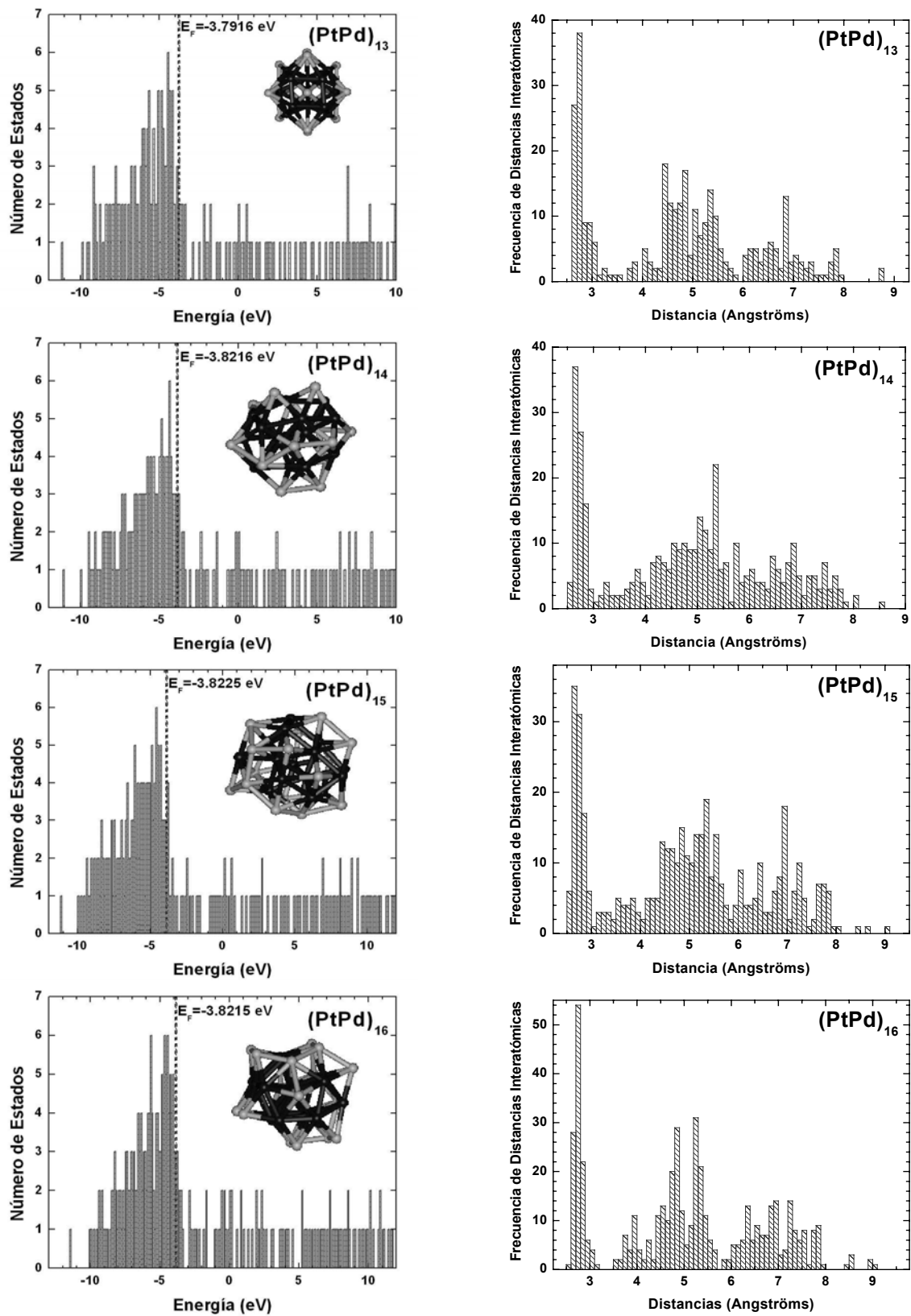


Figura 7. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(PtPd)_n$ para $n = 13 - 16$.

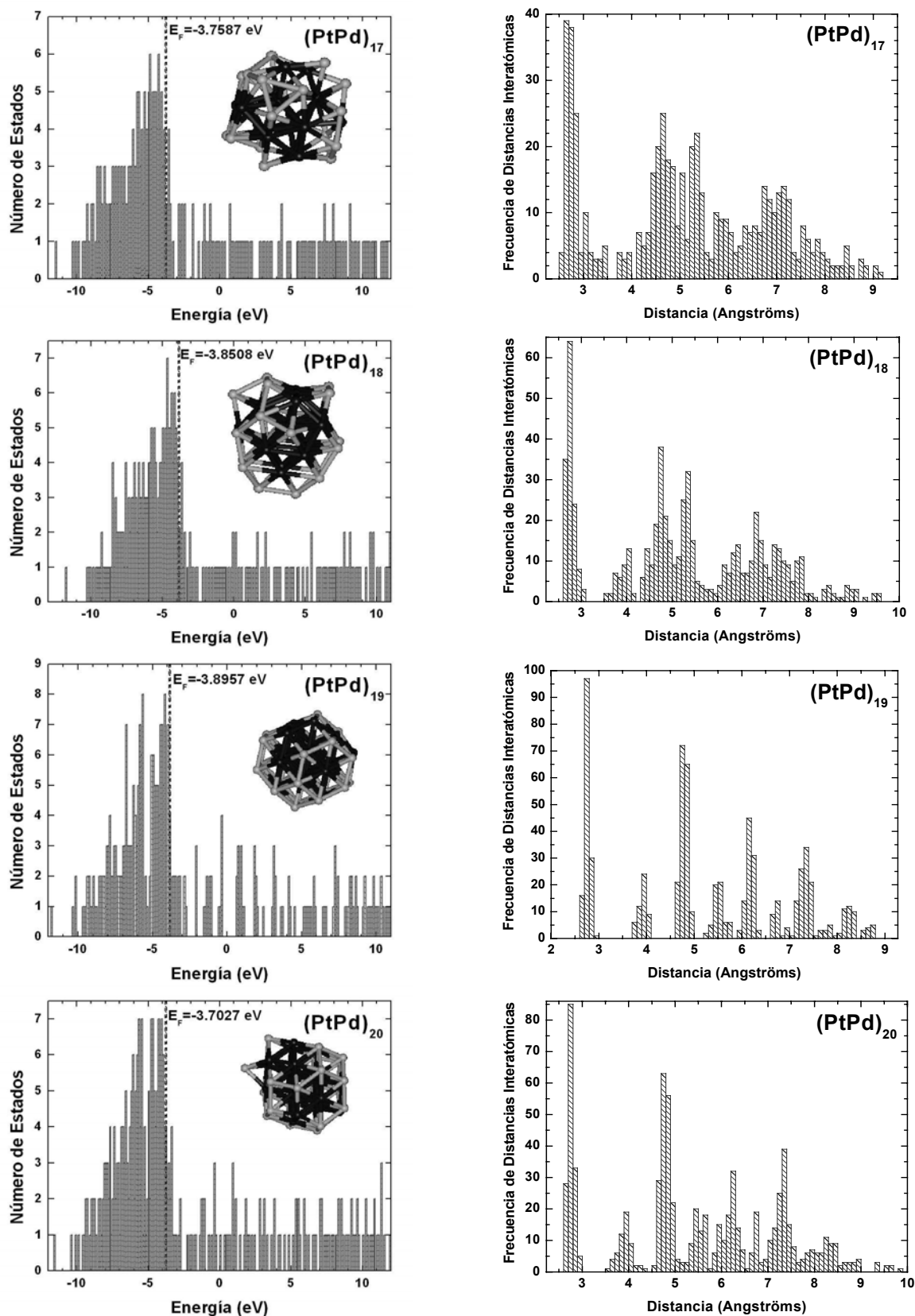


Figura 8. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$ para $n = 17 - 20$.

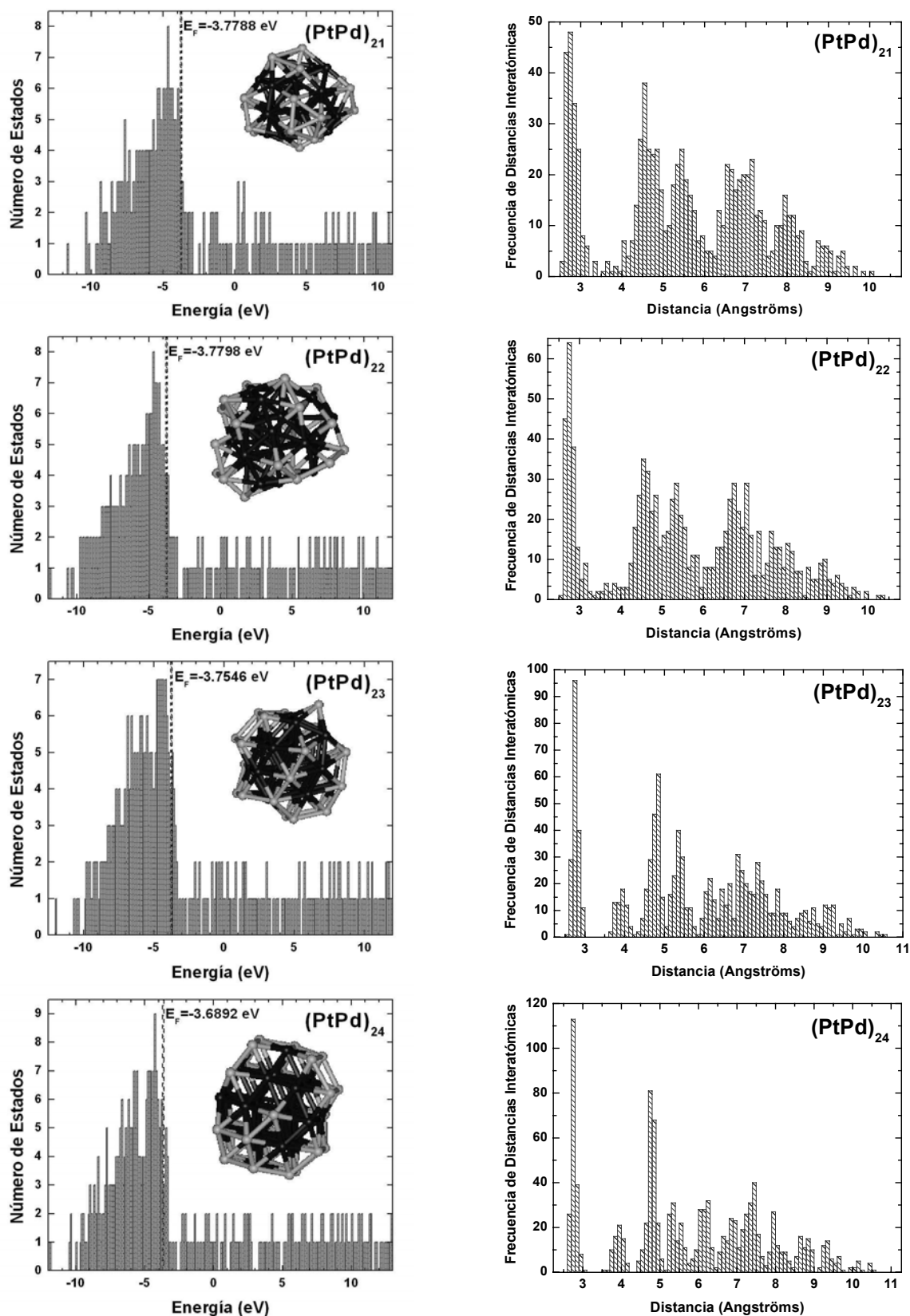


Figura 9. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$ para $n = 21 - 24$.

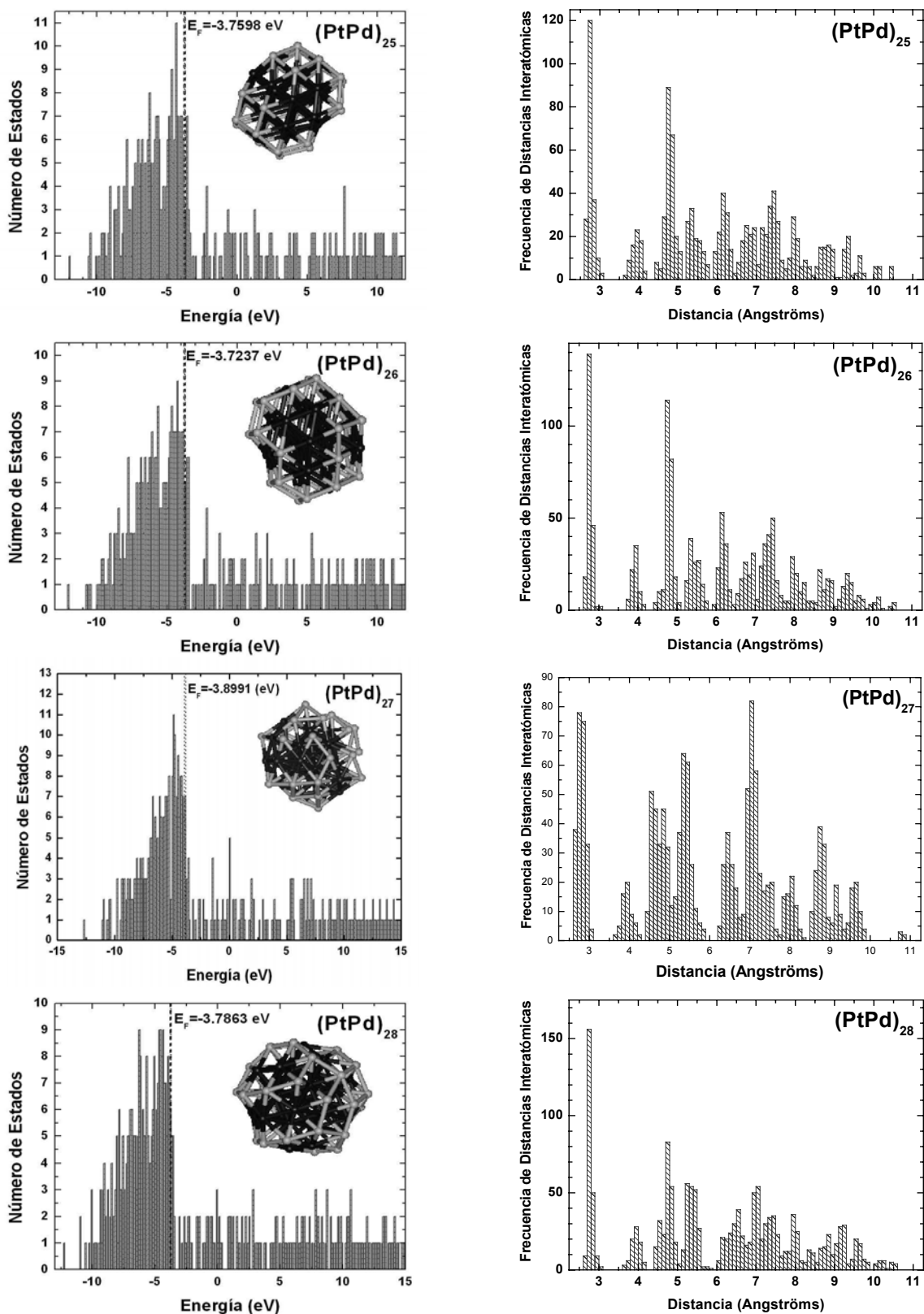


Figura 10. Histogramas de eigenvalores de la energía (columna izquierda) y de distancias interatómicas (columna derecha) de los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$ para $n = 25 - 28$.

Como ya se explicó, los histogramas de distancias interatómicas permiten dar una descripción cuantitativa de las estructuras geométricas de los cúmulos anteriormente descritas. Una característica general de estas estructuras es que las geometrías que presentan un alto grado de simetría mostrarán una distribución de distancias con mayor degeneración que las correspondientes a geometrías de baja simetría, en las cuales la distribución de distancias interatómicas se vuelve más ancha. De la misma forma, el histograma de eigenvalores de energía refleja como las propiedades electrónicas del sistema dependen de la estructura geométrica de los isómeros. Si el cúmulo fuera homogéneo, una estructura de alta simetría espacial presentaría un histograma de eigenvalores de energía con alta degeneración, mientras que una geometría de baja simetría, tendría un histograma de eigenvalores de energía, con menor degeneración y mayor dispersión en el rango de energía correspondiente. En el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aunque la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución similar a la de distancias, como puede observarse en las figuras 5 – 7.

Los isómeros de mínima energía $(PtPd)_n$ que resultaron con estructuras geométricas más simétricas y que presentaron un empaquetamiento ordenado (esto bajo el criterio de picos pronunciados y de baja dispersión en el histograma de distancias interatómicas) correspondieron a $n = 2, 3, 4, 6, 7, 19, 20$ y 27 .

Como se mencionó, un criterio que indica si un nanocúmulo tiene una alta simetría espacial es la existencia de picos pronunciados en los histogramas de eigenvalores (estados con alta degeneración), mientras que una geometría de baja simetría presentará un histograma de eigenvalores de energía con menor degeneración y mayor dispersión. No obstante, es de esperar que la densidad de estados máxima aumente conforme aumenta el número de átomos en el cúmulo. Por lo tanto, no es suficiente considerar simplemente los picos más altos. Es conveniente considerar la magnitud del pico porcentual respecto al número de estados total para tener en cuenta el crecimiento inherente al aumentar el número de átomos del cúmulo. En la figura 11 se presenta un gráfico del porcentaje de la degeneración máxima respecto al número total de estados para los cúmulos $(PtPd)_n$ de menor energía con $n = 2 - 28$. Los picos en dicha distribución corresponden, así pues, a cúmulos $(PtPd)_n$ con mayor simetría. Cabe esperar picos en cúmulos pequeños debido a que no existe una gran gama de estados que compitan con el más degenerado. Por lo mismo, el criterio expuesto es especialmente efectivo para cúmulos de tamaño considerable.

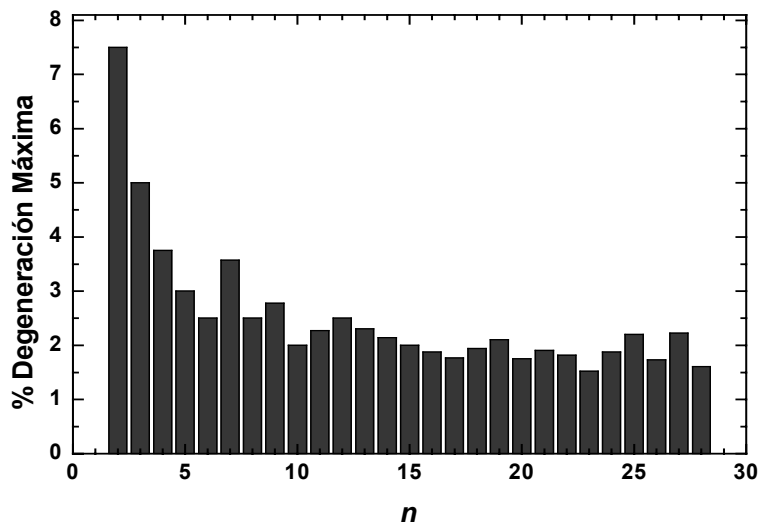


Figura 11. Porcentaje de degeneración máxima (máxima degeneración respecto al número total de estados) para los cúmulos más estables de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 2 - 28$.

Así pues, los cúmulos que resultan más simétricos bajo el criterio anteriormente considerado ocurren para $n = 2, 3, 7, 12, 19, 25$ y 27 . En particular, para el isómero con $n = 19$ era de esperarse dado que ya se conocía que la estructura para 38 átomos era semejante a un octaedro truncado, lo que concuerda con la literatura [Massen, C. *et al.*, 2002].

En la figura 12 se presenta, para los cúmulos más estables de $(\text{PtPd})_n$ con $n=2 - 22$ y los predichos como más estables por el potencial de Gupta para $n = 23 - 28$, una gráfica de la brecha HOMO-LUMO definida como la diferencia entre la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés) y la del orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés).

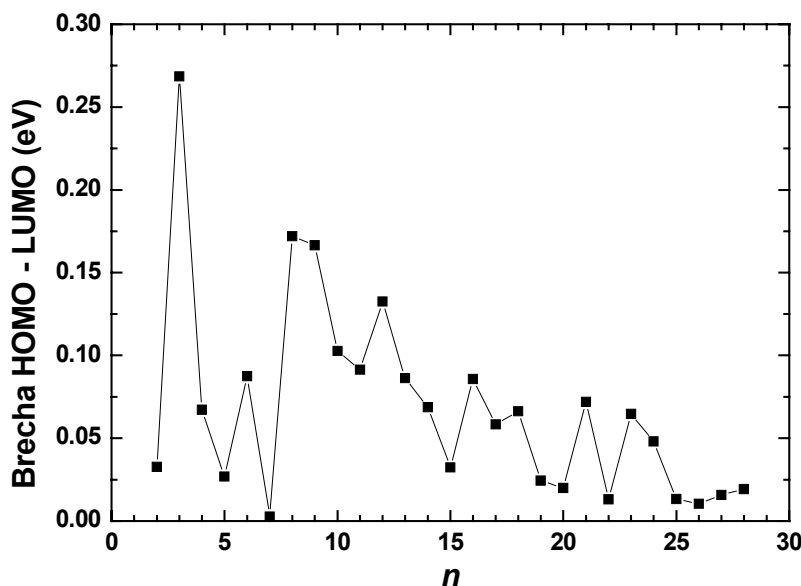


Figura 12. Brecha HOMO - LUMO para los cúmulos $(\text{PtPd})_n$ de menor energía, con $n = 2 - 28$.

Nótese el comportamiento irregular de la brecha HOMO – LUMO, aunque la tendencia general indica que dicha brecha tiende a disminuir con el tamaño y se espera que en el límite de bulto dicha brecha sea cero. Esto es, se espera que en fase bulto la aleación de PtPd sea un conductor. Los nanocúmulos con la mayor brecha HOMO-LUMO correspondieron, en orden decreciente, a $n = 3, 8, 9, 12$ y 10 . Obsérvese que muchos de los cúmulos con mayor simetría geométrica tuvieron una brecha HOMO-LUMO relativamente pequeña, tal fue el caso de los nanocúmulos con $n = 7$ y 19 . Sin embargo, como ya se mencionó, en el caso de un nanocúmulo heterogéneo, aunque la estructura geométrica subyacente sea simétrica, la diferencia entre los diferentes átomos que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente presenta una distribución con poca dispersión, la cual daría lugar a una brecha HOMO-LUMO relativamente grande.

Ya previamente se mencionó el efecto conocido como segregación, en la que los átomos de una especie tienden a formar el núcleo del cúmulo, mientras que los átomos de la otra especie se ubican en la superficie. Para estudiar con mayor detalle dicho fenómeno, se obtuvo la distribución de los átomos de las dos especies con respecto al centro de masa del cúmulo. A partir de las coordenadas atómicas de los isómeros más estables se obtuvieron las gráficas mostradas en las figuras 13 - 16. En estas figuras, el eje horizontal corresponde a la etiqueta del átomo en cuestión (los cuadrados sólidos corresponden a los Pt y los círculos abiertos a los Pd) mientras que el eje vertical corresponde a su distancia al centro de masa del cúmulo.

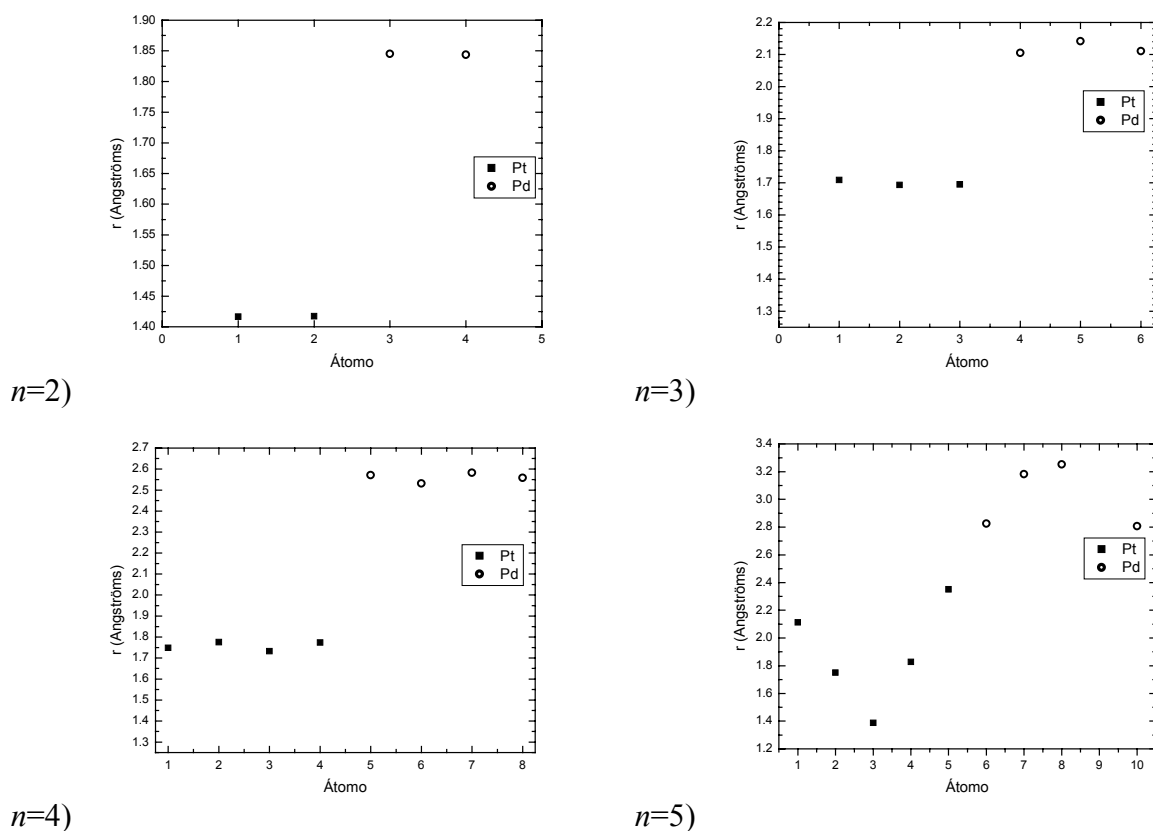
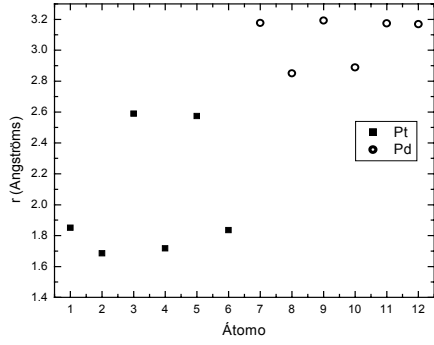
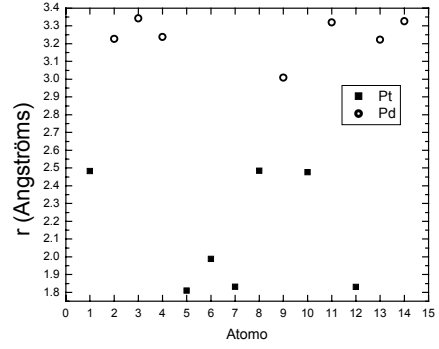


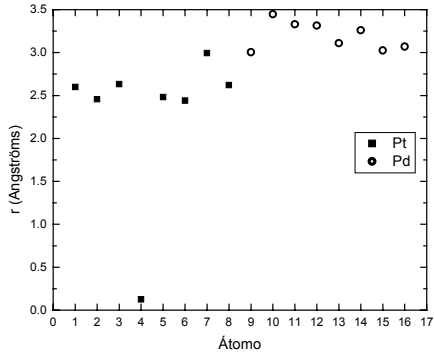
Figura 13. Distribución desde el centro de masa para los isómeros de más baja energía de $(PtPd)_n$, con $n = 2 - 5$.



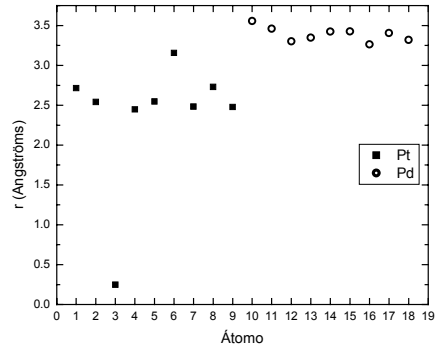
$n=6)$



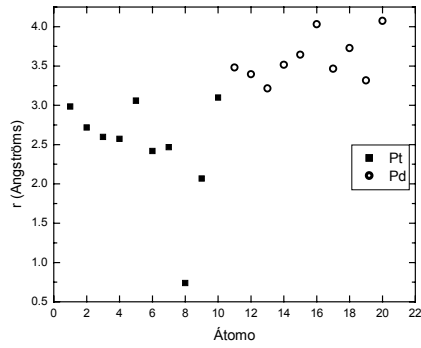
$n=7)$



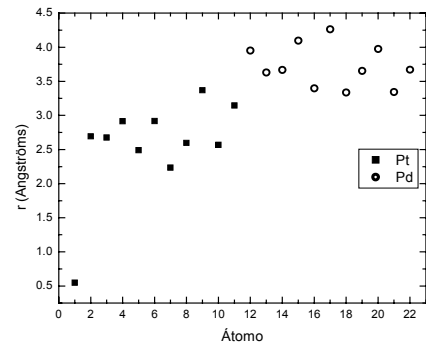
$n=8)$



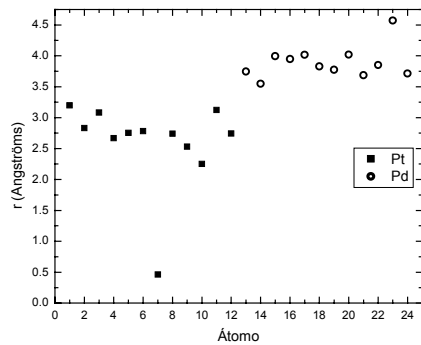
$n=9)$



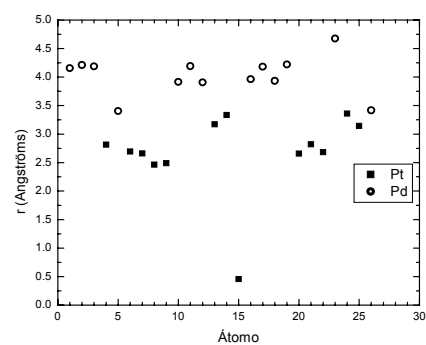
$n=10)$



$n=11)$

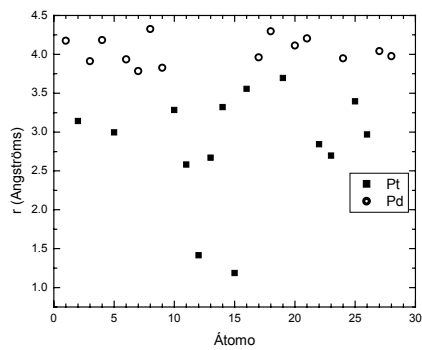


$n=12)$

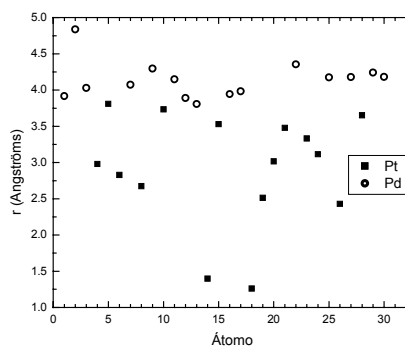


$n=13)$

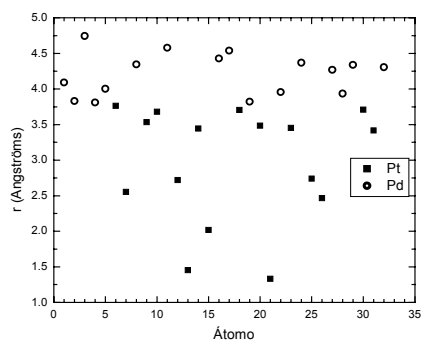
Figura 14. Distribución desde el centro de masa para los isómeros de más baja energía de $(PtPd)_n$, con $n = 6 - 13$.



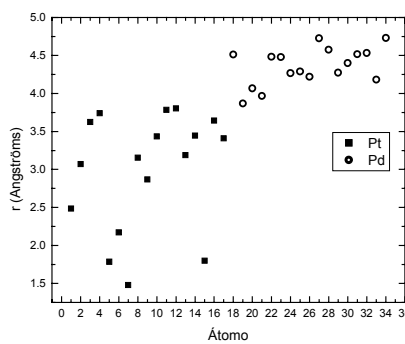
$n=14)$



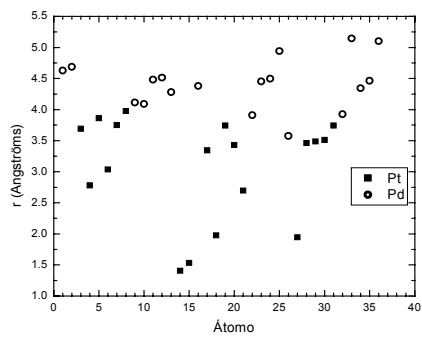
$n=15)$



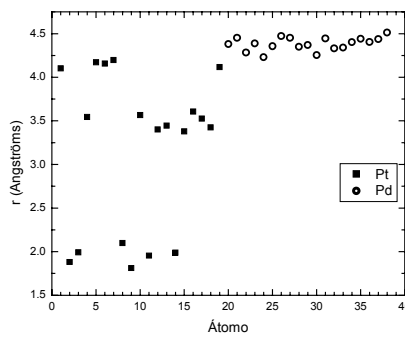
$n=16)$



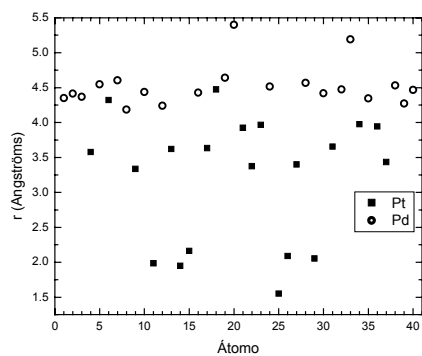
$n=17)$



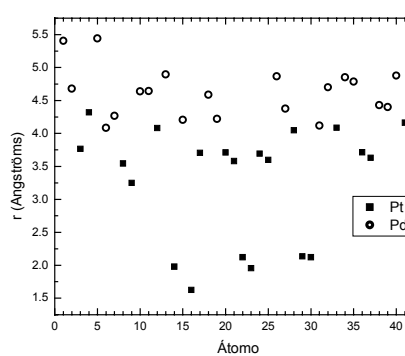
$n=18)$



$n=19)$

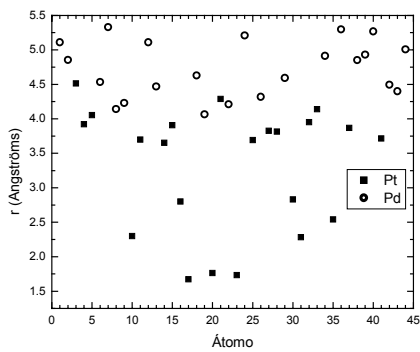


$n=20)$

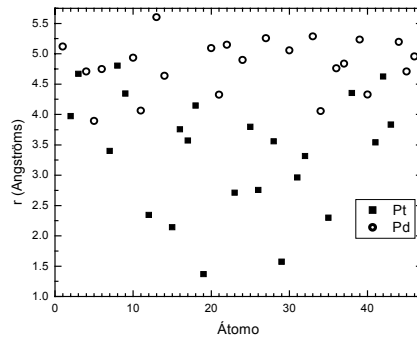


$n=21)$

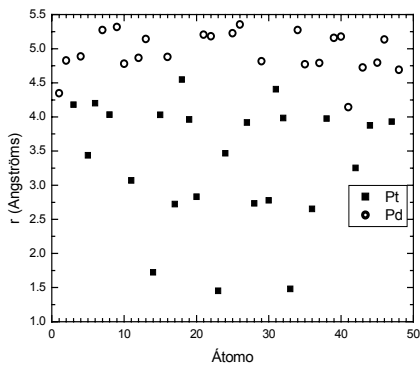
Figura 15. Distribución desde el centro de masa para los isómeros de más baja energía de $(PtPd)_n$, con $n = 14 - 21$.



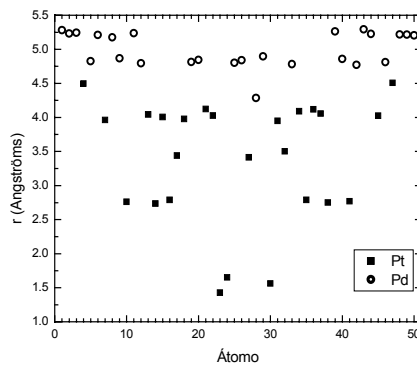
$n=22)$



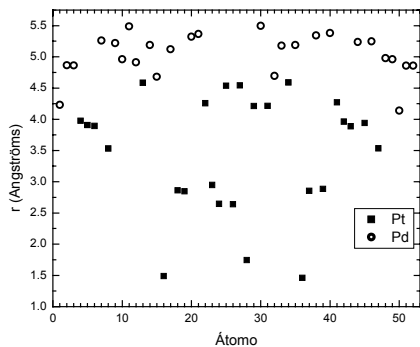
$n=23)$



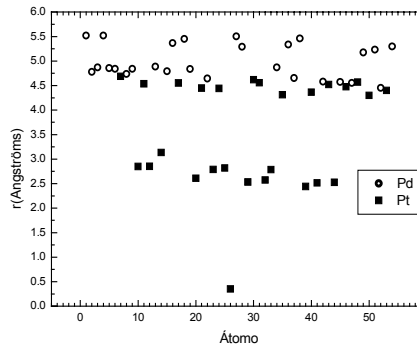
$n=24)$



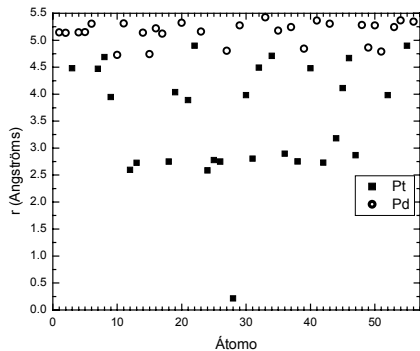
$n=25)$



$n=26)$



$n=27)$



$n=28)$

Figura 16. Distribución desde el centro de masa para los isómeros de más baja energía de $(PtPd)_n$, con $n = 22 - 28$.

En todas las gráficas se puede observar que los átomos de paladio se encuentran a una distancia mayor del centro de masa que los átomos de platino. Esto es, en todas las configuraciones se puede observar de manera cuantitativa la segregación entre las dos especies que forman los cúmulos y en la cual, los átomos de paladio se ubican en la superficie del cúmulo mientras que los átomos de platino forman el núcleo del mismo.

Se descartó que la segregación pudiera deberse a la diferencia entre los radios atómicos de las dos especies, dada la similitud entre ellos (el radio reportado para Pt es de 1.39 Å y para Pd es 1.38 Å) [Pearson, W. B., 1972]. Para investigar la posible causa de la segregación, se escogió una estructura, en este caso la más estable de $(PtPd)_{19}$, y se hizo un cálculo de energía sin relajación geométrica para un cúmulo con la misma configuración pero con todos sus átomos de la misma especie, Pt o Pd. La energía de amarre por átomo para el cúmulo de Pt resultó ser 5.248 eV mientras que la de Pd resultó ser 3.319 eV. Debido a que la energía de amarre por átomo del Pt es mucho mayor que la del Pd, desde el punto de vista energético resulta más conveniente para un cúmulo bimetalico de Pt y Pd mantener lo más cercanos entre sí a los átomos de Pt y desde un punto de vista geométrico, esto se obtiene cuando dichos átomos se agrupan para formar el núcleo del cúmulo.

Por otra parte, anteriormente se mencionó que las energías de amarre por átomo de la fase bulto del platino y paladio son 5.84 y 3.89 eV, respectivamente. Como se observa en la figura 17, en la que se grafica la energía de amarre por átomo para cúmulos $(PtPd)_n$, como función de n , la gráfica tiene una asíntota cercana a 4.52 eV. Por lo tanto, se espera que la energía de amarre de la fase bulto de la aleación Pt-Pd (composición 1:1) a 0K es cercana a dicho valor, el cual queda entre los valores correspondientes al platino y al paladio puros en su fase bulto.

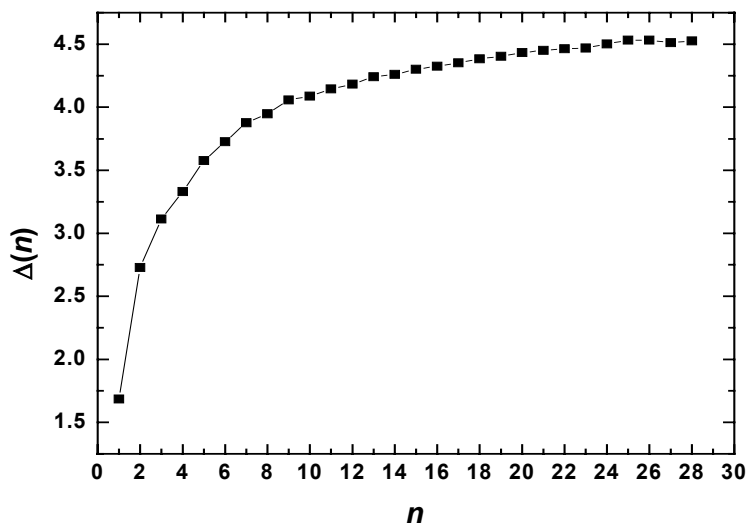


Figura 17. Energía de amarre por átomo ($\Delta(n)$) en eV respecto a n para cúmulos $(PtPd)_n$.

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

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

Esta fórmula es una leve modificación de aquella usada previamente [Harbola, M. K., 1992; Knight, W. D., *et al.*, 1984], dado que las estructuras vecinas, en este caso, se diferencian por dos átomos en vez de un solo átomo. $\Delta_2(n)$ es la energía de amarre relativa de un cúmulo de $2n$ átomos con respecto a aquella de los cúmulos con $2n+2$ y $2n-2$ átomos (sus vecinos estructurales) y por lo tanto los puntos máximos de la gráfica representan los cúmulos relativamente más estables. En la figura 18 se muestra el gráfico de $\Delta_2(n)$ para los isómeros $(\text{PtPd})_n$ de menor energía.

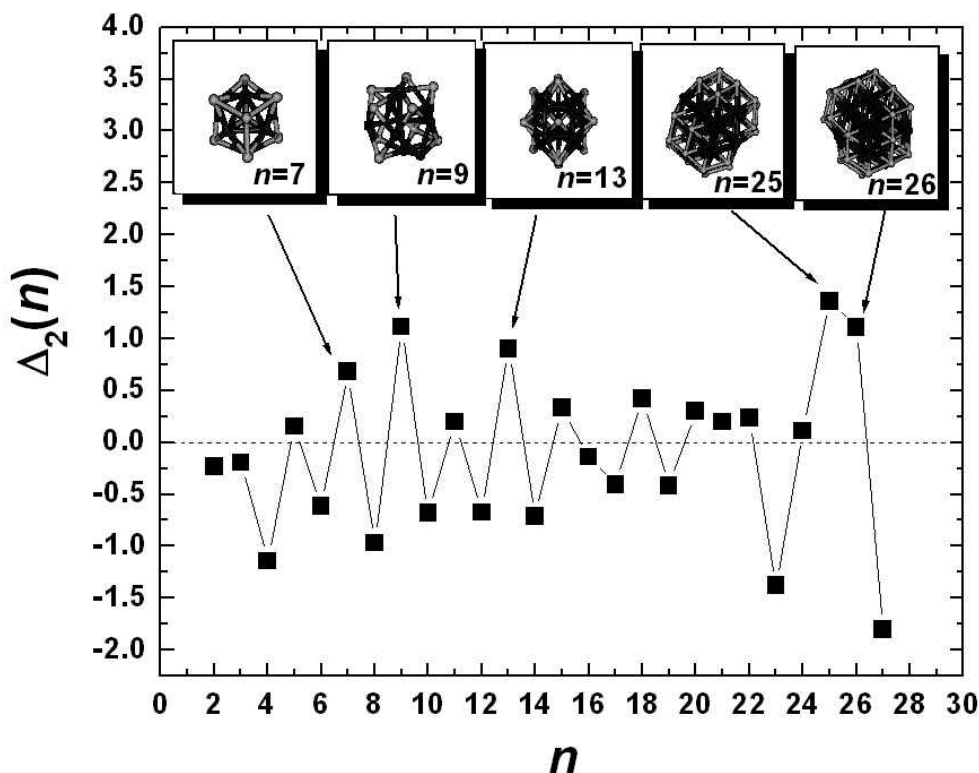


Figura 18. Δ_2 [eV] como función de n . Los picos corresponden a las estructuras más estables.

De dicha gráfica se puede observar que las estructuras más estables respecto a sus vecinos resultaron ser $n = 7, 9, 13, 25$ y 26 .

Por otra parte, la actividad catalítica de los cúmulos se estudió basándose en la disponibilidad de donación / recepción de electrones de los átomos de la superficie para los isómeros más estables de $(\text{PtPd})_n$. El criterio considerado fue que los átomos más activos fueron aquellos que presentaron una densidad de estados mayor en la energía de Fermi (E_F). Así pues, estos átomos tienen un HOMO (highest occupied molecular orbital) y un LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) mayores, lo que precisamente se traduce en una mayor cantidad de electrones disponibles para donación, así como también una mayor posibilidad de recibir electrones. En las figuras 19 – 27 se muestran las densidades de estados (DOS) para los átomos de superficie de las tres configuraciones. Las flechas en los esquemas indican al átomo más activo (que corresponde a la curva que representa mayor densidad de estados sobre E_F , y que se encuentra marcada como la curva con mayor grosor) bajo el criterio explicado anteriormente.

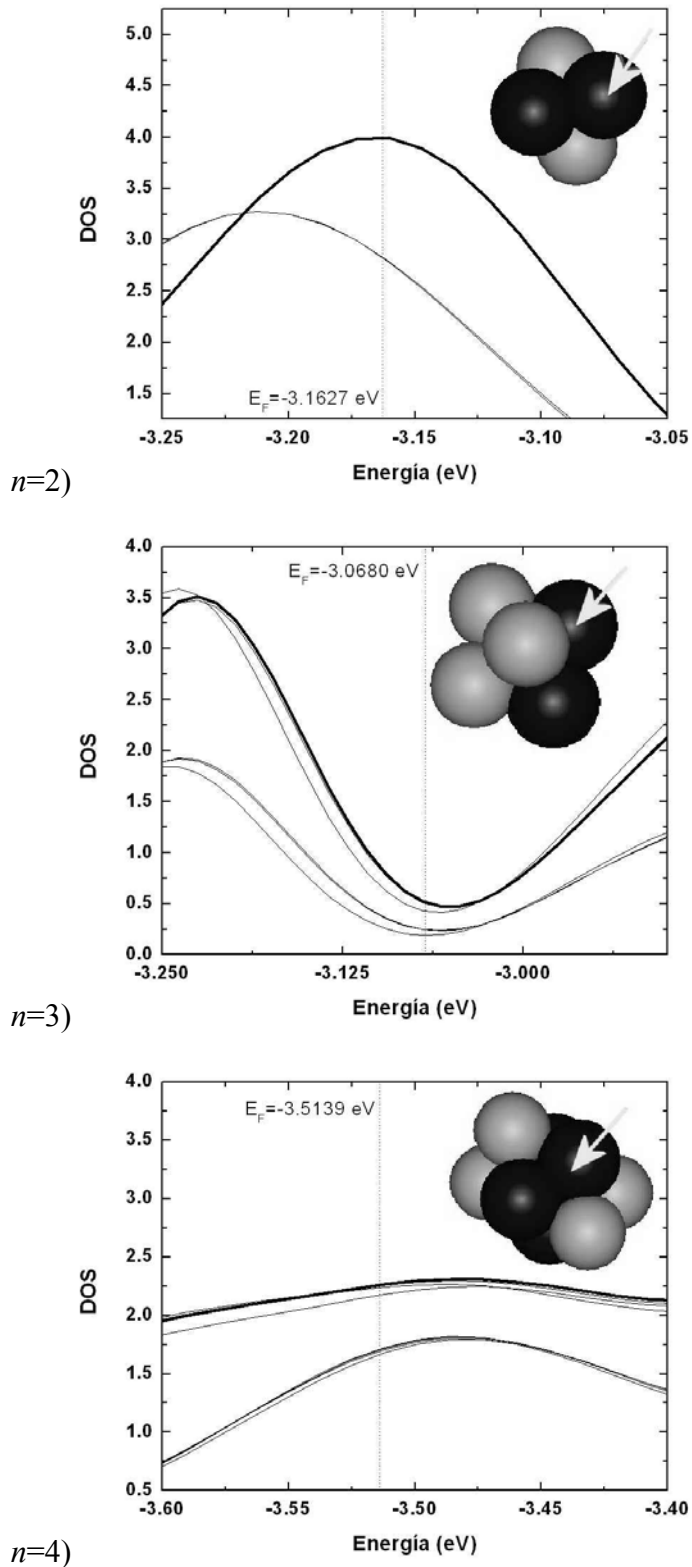


Figura 19. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 2, 3$ y 4 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

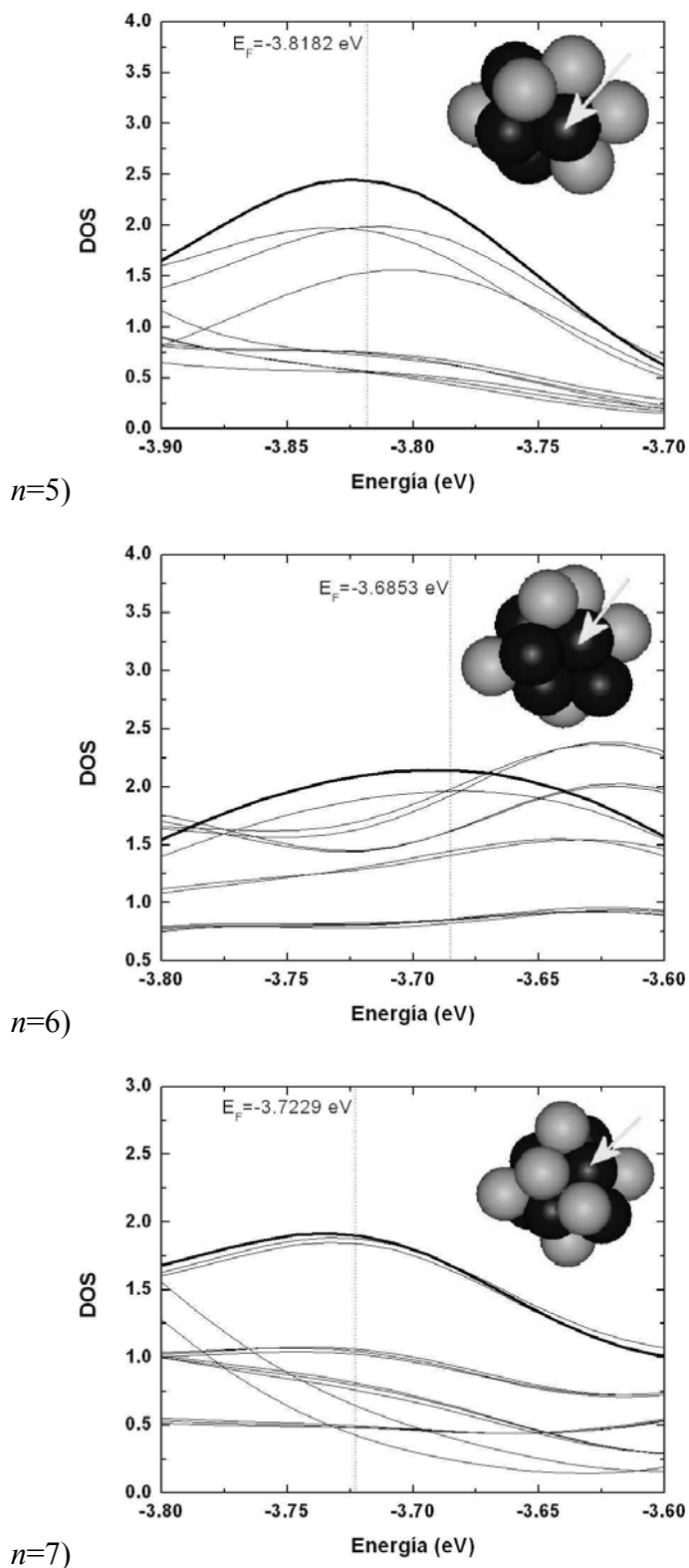


Figura 20. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 5, 6$ y 7 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

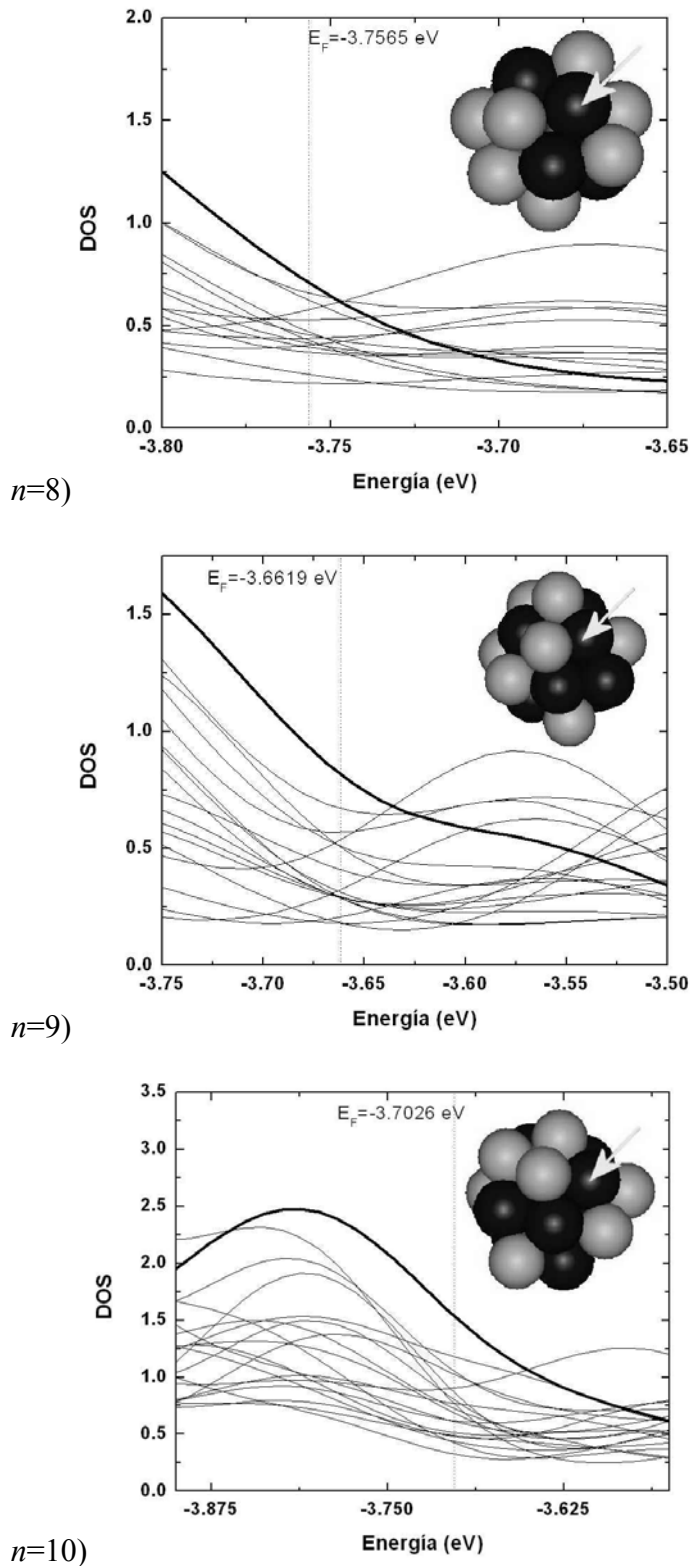


Figura 21. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 8, 9$ y 10 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

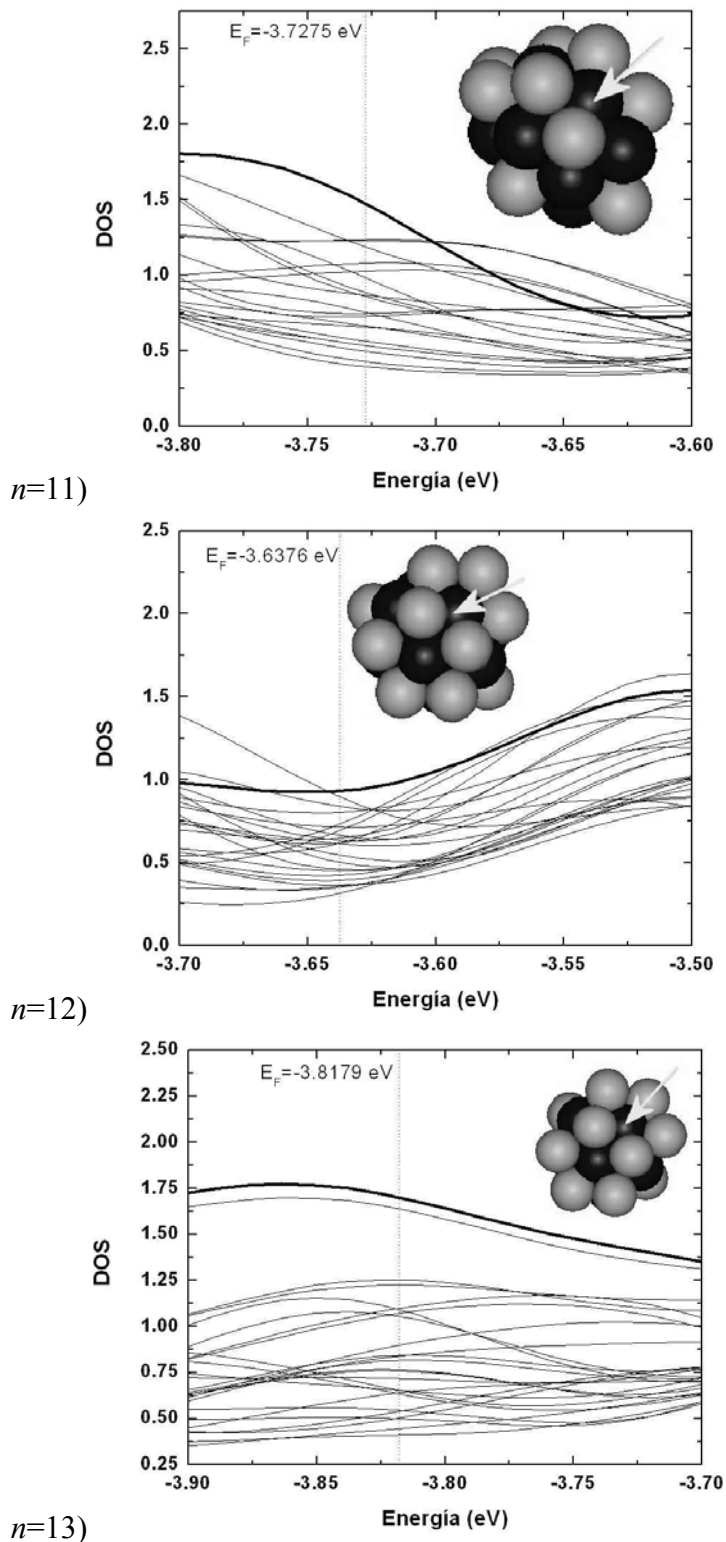


Figura 22. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 11, 12$ y 13 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

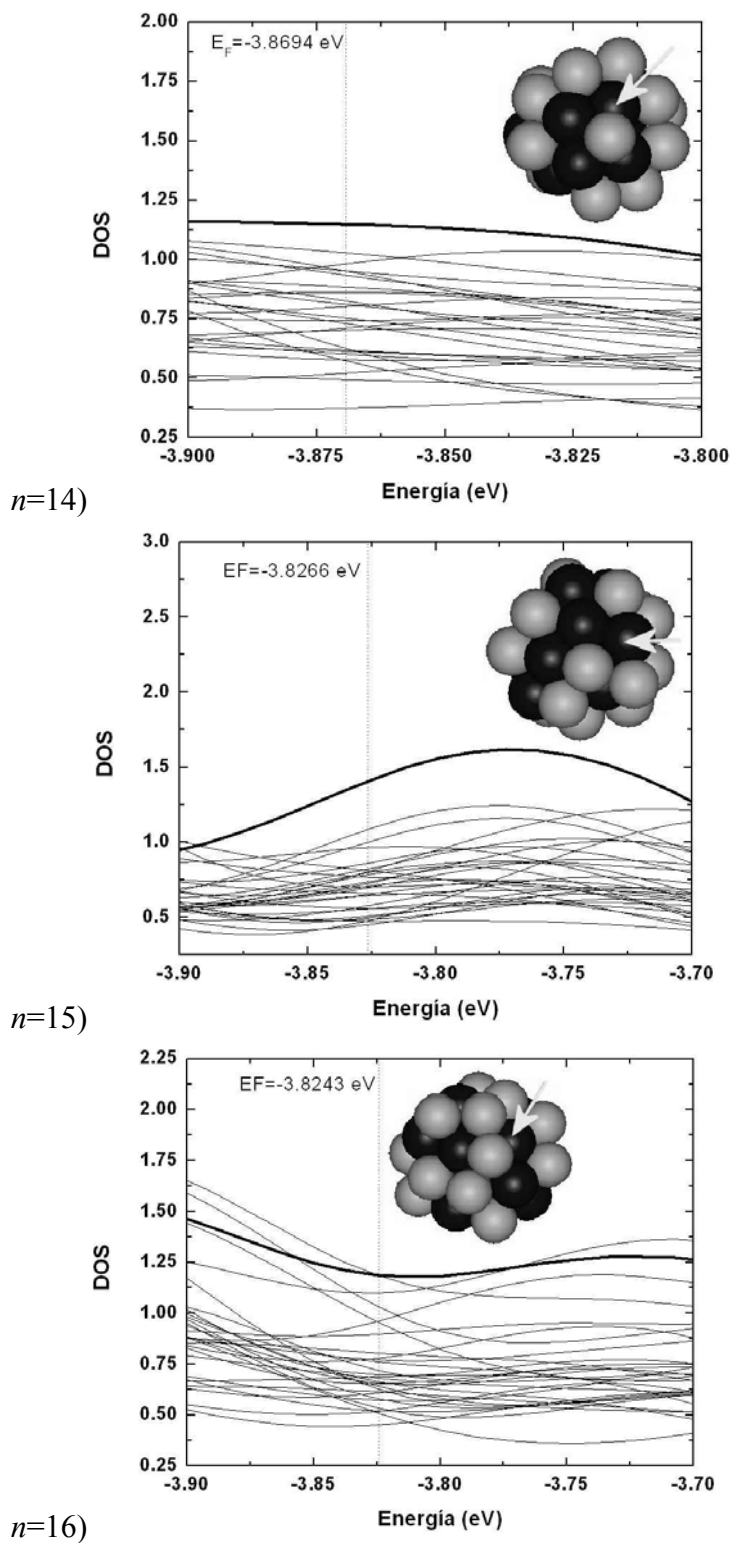


Figura 23. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 14, 15, 16$. La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

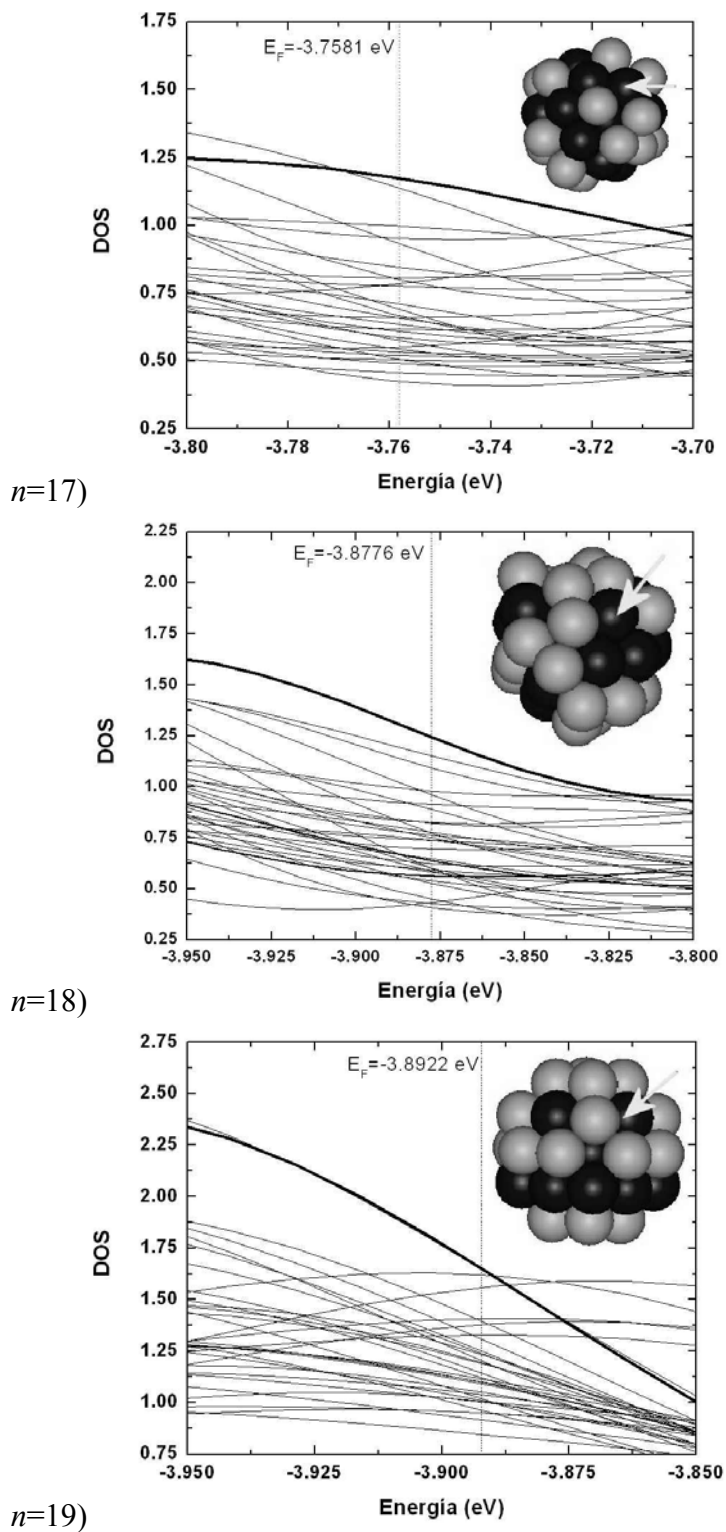


Figura 24. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 17, 18$ y 19 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

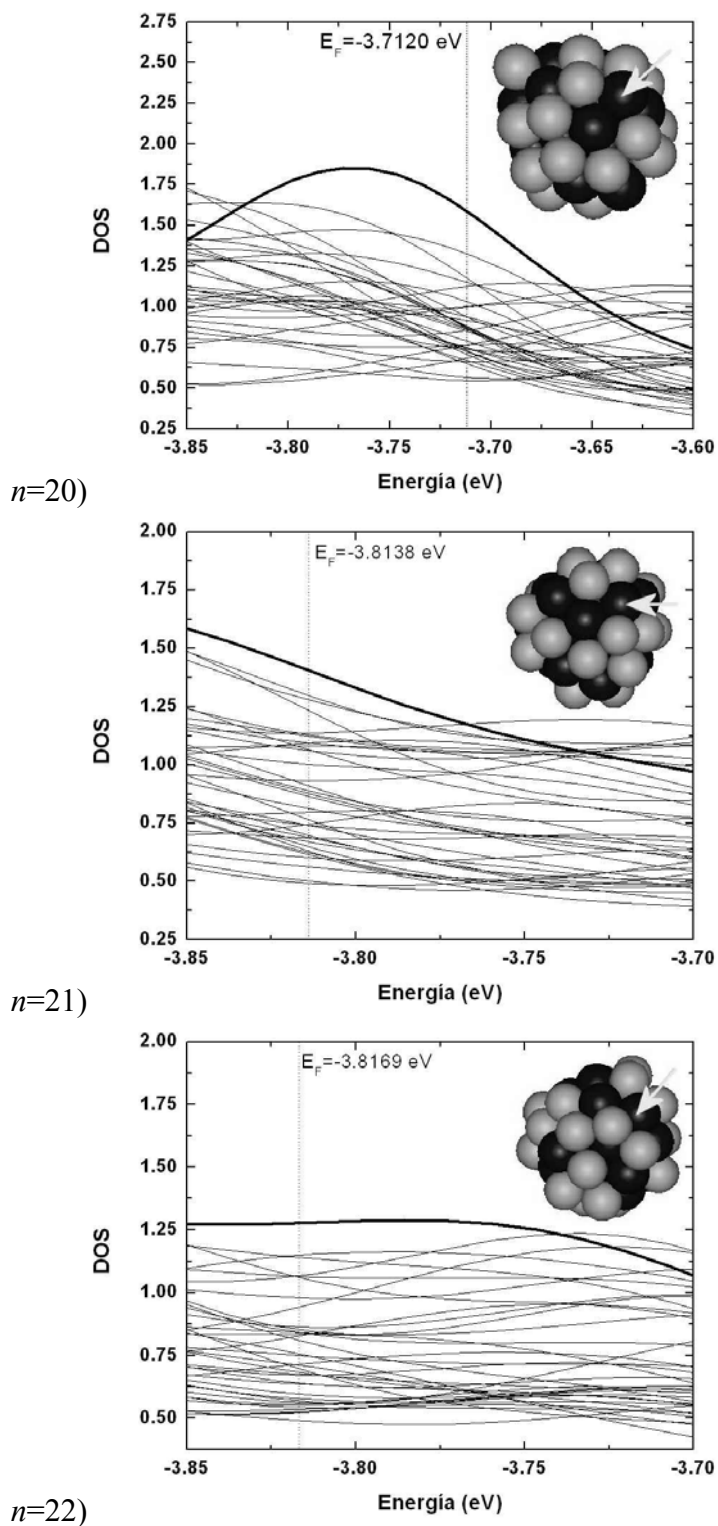


Figura 25. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 20, 21$ y 22 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

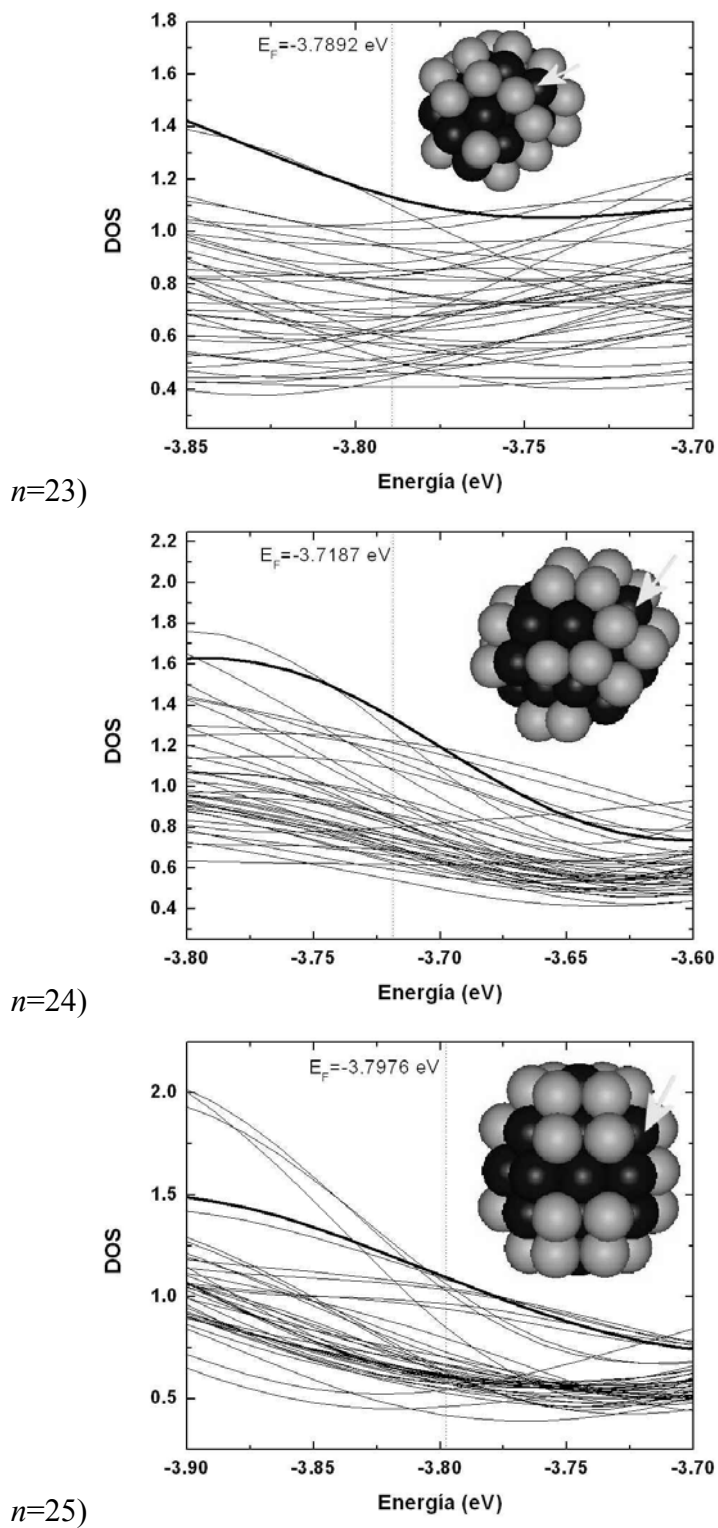


Figura 26. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 23, 24$ y 25 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

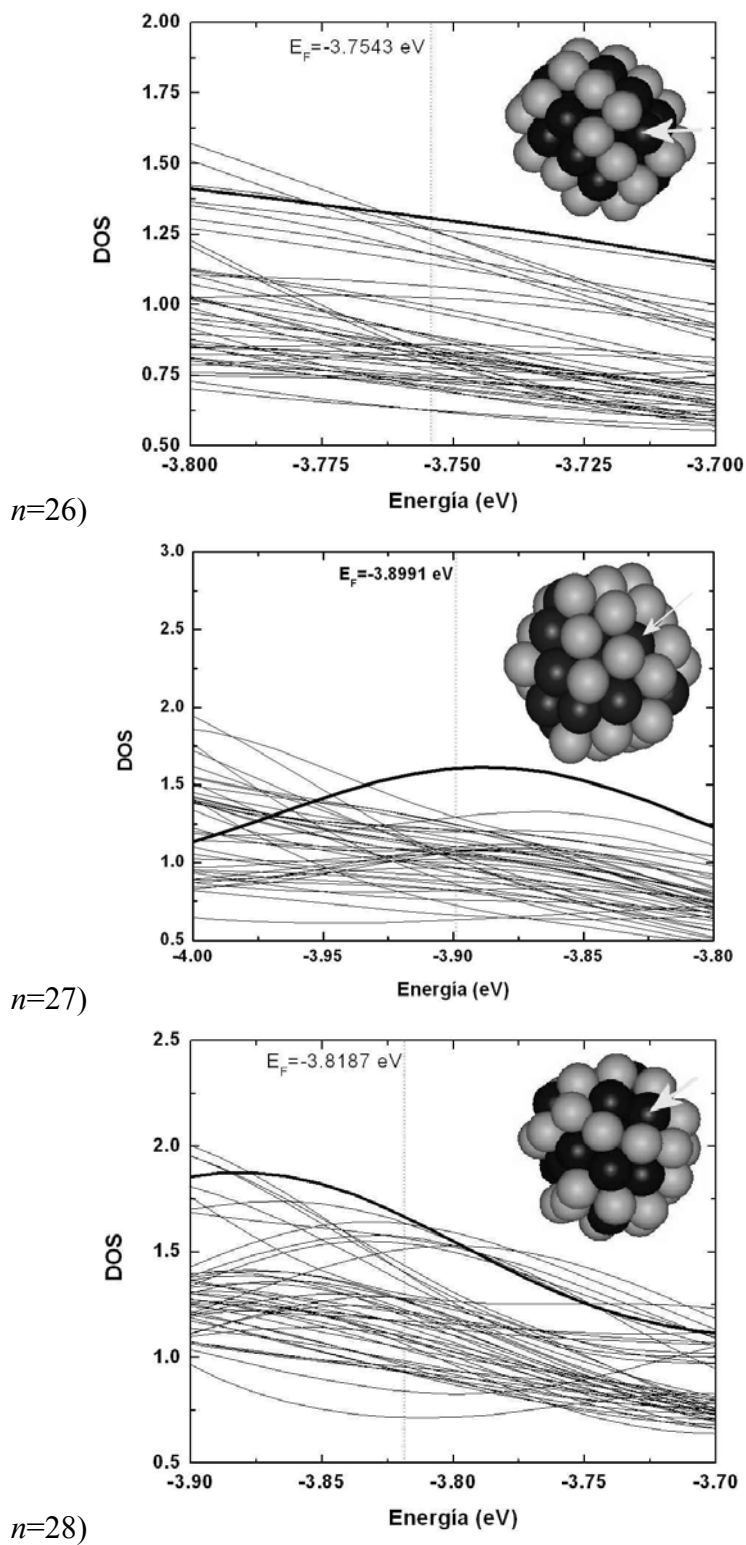


Figura 27. Densidad de estados (DOS) local para los átomos de superficie para los isómeros de menor energía de $(\text{PtPd})_n$, con $n = 26, 27$ y 28 . La línea gruesa indica la mayor DOS local en la energía de Fermi, y cuyo átomo correspondiente está indicado por una flecha.

En todos los casos anteriores, los átomos más reactivos bajo el criterio mencionado fueron átomos de platino. En la mayoría de los casos, cuando menos la mitad de los primeros vecinos del átomo más reactivo fueron de la especie paladio. Las excepciones a esta tendencia ocurrieron para $n = 6, 13, 17, 26$ y 27 . En resumen, se puede observar que, para configuraciones en las que la proporción entre ambas especies es 1:1, y en las que la superficie no puede estar completamente constituida de paladio, la especie más reactiva resulta ser el platino bajo el criterio de la mayor densidad de estados sobre E_F .

Utilizando la población de Mulliken [Mulliken, R. S., 1955] como criterio para conocer la cantidad de electrones asociados a un átomo en el cúmulo se observó que, en general, los pocos átomos de platino de la superficie (presentes dado que hay igual número de platinos que de paladios y la superficie para cúmulos pequeños es comparable con el volumen) tienden a perder electrones cediéndolos a los paladios. Dicho efecto es más evidente para cúmulos de mayor tamaño que para cúmulos más pequeños. Esto es, cuando los platinos constituyen parte de la superficie de los cúmulos, suelen ser éstos quienes ceden carga a los paladios, y no viceversa como ocurre en el caso descrito por Toshima [Toshima, N., 2000]. No obstante, el caso de Toshima corresponde a cúmulos en que el paladio constituye completamente la superficie (proporción de platino a paladio de 1:4). Así pues, en este caso resultan ser los platinos los más reactivos, en especial si tienen más vecinos de la especie paladio a quienes ceder carga. El mecanismo, por otra parte, concuerda con el trabajo de Toshima [Toshima, N., 2000], dado que en el caso de esta tesis, los átomos más reactivos (platinos) fueron aquellos que se encontraron más privados de electrones. Así pues, una posibilidad para aumentar la actividad catalítica sería crear cúmulos de Pt-Pd donde intencionalmente todos los platinos se encuentren en la superficie (esto es, en contra de la segregación), aumentando así, la superficie activa catalíticamente.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha abordado el estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos bimetalicos (PtPd)_n, con $n = 2 - 28$, por medio de la teoría del funcional de la densidad dentro de la aproximación del gradiente generalizado.

Las principales conclusiones de esta investigación son las siguientes:

El ordenamiento de energías de los isómeros más estables predichos por DFT-GGA, en general, no concuerda con el obtenido a partir del potencial semi-empírico de Gupta. Más aún, en algunos casos los cúmulos más estables predichos por ambos métodos corresponden a geometrías muy diferentes entre sí.

Existe segregación en todos los cúmulos bimetalicos de (PtPd)_n estudiados, en la que el núcleo del cúmulo está formado por átomos de platino mientras que los átomos de paladio son segregados a la superficie del mismo. Este fenómeno se debe a la mayor energía de amarre de los átomos de platino con respecto a la de los átomos de paladio.

Las estructuras más estables de los cúmulos (PtPd)_n se obtuvieron para $n = 25, 26, 9, 13$ y 7 , en orden decreciente de estabilidad.

La magnitud de la brecha HOMO – LUMO de los cúmulos más estables tiene un comportamiento irregular, aunque la tendencia general indica que dicha brecha tiende a disminuir con el tamaño y se espera que en el límite de bulto dicha brecha sea cero.

El histograma de distancias interatómicas de las estructuras más simétricas muestra una mayor degeneración que para las estructuras amorfas, tal es el caso de los cúmulos (PtPd)_n con $n = 2, 3, 4, 6, 7, 19, 20$ y 27 .

El histograma de eigenvalores de los cúmulos bimetalicos presenta, en general, una distribución diferente al de distancias interatómicas. En particular, si la estructura geométrica subyacente tiene cierta simetría y, por lo tanto, su histograma de distancias interatómicas presenta picos con poca dispersión; la diferencia entre las especies atómicas que la decoran dará lugar a un histograma de eigenvalores que no necesariamente corresponde una distribución con poca dispersión.

En los cúmulos bimetalicos estudiados, se encontró que los sitios con posible mayor actividad catalítica (mayor densidad de estados local en el nivel de Fermi) corresponden a algunos de los pocos átomos de platino situados en la superficie. Más aún, de acuerdo con el criterio de Mulliken, se observa una transferencia de carga de los átomos de platino hacia los átomos de paladio para todos los cúmulos con $n > 2$.

La presente investigación puede extenderse para analizar la energía de adsorción del monóxido de carbono (CO) en la superficie de los nanocúmulos estudiados en esta tesis, para así determinar con mayor certeza los sitios catalíticamente más activos, en este caso para la oxidación del CO.

BIBLIOGRAFÍA

- Airola, M. B., M. D. Morse; 2002, *J. Chem Phys.*, **116** (4), 1313.
- Balbás, L. C., J. L. Martins, J. M. Soler; 2001, *Phys. Rev.*, **B64**, 165110.
- Baletto, F., R. Ferrando; 2005, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 371.
- Cleri, F., V. Rosato; 1993, *Phys. Rev. B*, **48**, 22.
- Cottenier, S.; 2002, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Bélgica.
- Darby, S., T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, C. Roberts; 2002, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1536.
- Deaven, D. M., K. M. Ho; 1995, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 288.
- Di Ventra, M., S. Evoy, J. R. Heflin; 2004, *Introduction to Nanoscale and Technology*. Springer Science + Business Media. E. U.
- Doye, J. P., D. J. Wales; 1998, *New J. Chem. B*, **22**, 733.
- Efremenko, I.; 2001, *J. Mol. Catal. A*, **173**, 19.
- Fernández, E. M., L. C. Balbás, L. A. Pérez, K. Michaelian, I. L. Garzón; 2004, *Int. J. Mod. Phys. B*, **19**, 2339.
- García Rodeja, J., C. Rey, L. J. Gallego, J. A. Alonso; 1994, *Phys. Rev. B*, **49**, 8495.
- Harbola, M. K.; 1992, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **89**, 1036.
- Huber, K. P., G. Herzberg; 1979, *Molecular Spectra and Molecular Structure, 4: Constants of Diatomic Molecules*. Editorial Van Nostrand Reinhold, E. U. A.
- Hohenberg, P., W. Kohn; 1964, *Phys. Rev.*, **136**, B864.
- Jellinek J., E. B. Krissinel; 1999, *Theory of Atomic and Molecular Clusters (with a glimpse at experiments)*, ed. J. Jellinek, Springer, Alemania.
- José-Yacamán, M., M. Marín Almazo, J. A. Ascencio; 2001, *J. Mol. Catal. A*, **173**, 61.
- Kittel, C.; 1996, *Introduction to Solid State Physics*, 7ª edición, John Wiley & Sons, E. U.
- Kleinman, L., D. M. Bylander; 1982, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1425.
- Knight, W. D., K. Clemenger, W. A de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen; 1984, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141.
- Kohn, W., L.J. Sham; 1965, *Phys. Rev.* **140**, A1133.
- Kua, J., W. A. Goddard; 1998, *J. Phys Chem. B*, **102**, 9481.
- Lin, X., N. J. Ramer, A. M. Rappe, K. C. Hass, W. F. Schneider, B. L. Trout; 2001, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7739.
- Lloyd, L. D., R. L. Johnston, S. Salhi, N. T. Wilson; 2004, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1691.
- Martin, R. M.; 2004, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, Gran Bretaña.
- Massen, C., T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, 2002, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **23**, 4375.

- Michaelian, K.; 1998, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 202.
- Michaelian, K., N. Rendón, I. L. Garzón; 1999, *Phys. Rev. B*, **60**, 2000.
- Mulliken, R. S.; 1955, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833; **23**, 2343.
- Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos; 1992, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045.
- Pearson, W. B.; 1972, *Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley – Interscience. Gran Bretaña.
- Pennison, J. M., A. Renou; 1990, *J. Cryst. Growth*, **102**, 585.
- Perdew, J. P., K. Burke, M. Ernzerhof; 1996, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865.
- Reddy, B. V., S. N. Khanna, B. I. Dunlap; 1993, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3323.
- Renouprez, A. J., J. L. Rousset, A. M. Cadrot, Y. Soldo, L. Stievano; 2001, *J. Alloy. Comp.* **328**, 50.
- Rossi, G., R. Ferrando, A. Rapallo, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, R. L. Johnston; 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 194309.
- Sachdev, A., R. I. Masel, J. B. Adams; 1993, *Z. Phys. D*, **26**, 310.
- Sankey, O. F., D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B*, **40**, 3979.
- Soler, J. M., E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal; 2002, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745.
- Stave, M. S., A. E. DePristo; 1992, *J. Chem. Phys.*, **97**, 3386.
- Sutton, A. P.; 1994, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, Gran Bretaña.
- Taylor, S., E. M. Spain, M. D. Morse; 1989, *J. Chem. Phys.*, **92** (5), 2710.
- Toshima, N.; 2000, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 317.
- Troullier, N., J. L. Martins; 1991, *Phys. Rev. B*, **43**, 1993.
- Uppenbrink, J., D. J. Wales; 1993, *Z. Phys. D*, **26**, 258.
- Watari, N., S. Ohnishi; 1998, *Phys. Rev. B*, **58**, 1665.
- Wyckoff, R. W.; 1981, *Crystal Structures*, 2ª edición, Krieger Publishing Co., E. U.
- Yang, S. H., D. A. Drabold, J. B. Adams, P. Ordejón, K. Glassford; 1997, *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, L39.