



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NANOCÚMULOS METÁLICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. GREGORIO LÓPEZ ARVIZU

Tutor: Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez



MÉXICO, D.F.

2009



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.

Índice

Introducción	i
1 Antecedentes	1
1.1 Cúmulos de paladio	1
1.2 Cúmulos de oro	5
1.3 Cúmulos de oro-paladio	6
2 Metodología y detalles computacionales	8
2.1 La teoría de funcionales de la densidad	8
2.2 Detalles computacionales	9
2.3 Potenciales de ionización, afinidades electrónicas, energías de disociación	10
3 Resultados y análisis de cúmulos de paladio formados por 1 a 5 átomos	14
3.1 Átomo de paladio	14
3.2 Dímeros de paladio	14
3.3 Trímeros de paladio	19
3.4 Tetrámeros de paladio	22
3.5 Pentámeros de paladio	26
4 Resultados y análisis de cúmulos bimetálicos oro-paladio	33
4.1 Dímero oro-paladio	33
4.2 Trímeros con 1 átomo de oro y 2 átomos de paladio	34
4.3 Trímeros con 2 átomos de oro y 1 átomo de paladio	37
4.4 Tetrámeros con 1 átomo de oro y 3 átomos de paladio	40
4.5 Tetrámeros con 2 átomos de oro y 2 átomos de paladio	43
4.6 Tetrámeros con 3 átomos de oro y 1 átomo de paladio	48
4.7 Pentámeros con 1 átomo de oro y 4 átomos de paladio	53
4.8 Pentámeros con 2 átomos de oro y 3 átomos de paladio	57
4.9 Pentámeros con 3 átomos de oro y 2 átomos de paladio	62
Conclusiones	68
Anexo A DFT	71
Bibliografía	79

Introducción

El estudio de los cúmulos atómicos ha retomado relevancia internacional en la última década debido a las extraordinarias propiedades que presenta la materia cuando es llevada a escalas nanométricas. Los avances en esta área son vertiginosos tanto a nivel básico como aplicado. Cada día se suman más artículos de investigación básica en temas relacionados a los nanomateriales, esto ha dado lugar al surgimiento de una nueva rama de la ciencia, la llamada nanociencia, que trata del estudio de estructuras con dimensiones del orden de nanómetros (10^{-9}m). Sin embargo es en el desarrollo de la incipiente nanotecnología, que existe la necesidad de un claro entendimiento de las propiedades electrónicas tanto físicas como químicas a nivel nanométrico, con el fin de poder lograr la exitosa producción de dispositivos a esta escala.

Los cúmulos en general se caracterizan por poseer un número de átomos finito con geometrías bien definidas y la presencia de isómeros estructurales. Los cúmulos pueden estar formados por un gran número de elementos de la tabla periódica y pueden ser de un solo elemento o bien estar formados por dos o más especies diferentes. En realidad los cúmulos atómicos han formado parte de nuestras vidas durante muchos años, por ejemplo cúmulos de cobre, plata y oro los podemos encontrar en vidrios polarizados, en el vidrio rojo y en las artesanías. Existe gran interés tanto académico como tecnológico en el entendimiento de los cúmulos, sus estructuras geométricas y electrónicas. Los cúmulos tienen estructuras únicas y propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas que dependen fuertemente su tamaño y de la geometría. Los estudios teóricos y experimentales sobre la dependencia del tamaño y la geometría con las propiedades físicas y químicas es una de las principales áreas de interés en la actualidad.

La gran proporción de átomos en la superficie de los cúmulos con respecto a los átomos internos, hacen que tengan algunas características en común con ciertas superficies del compuesto en bulto, los átomos de la superficie tienen por definición, números de coordinación menores (pocos vecinos cercanos o primeros vecinos) que los átomos del interior. Esto hace a los cúmulos una herramienta muy útil para ayudarnos a comprender los fenómenos que ocurren en las superficies de la materia. La reactividad de los átomos de la superficie en los cúmulos es de gran interés, por ejemplo: como modelos para catálisis heterogénea en la superficie de metales. De hecho, algunos cúmulos metálicos finamente dispersados (generalmente soportados en un sustrato óxido inerte) pueden utilizarse como catalizadores. [1, 2, 3]

En los últimos años los cúmulos formados por dos o más diferentes elementos han llamado mucho la atención debido al potencial que tienen para su aplicación en muchos campos como la catálisis química, los fenómenos de superficie y la nanotecnología. El estudio de estos sis-

temas es particularmente interesante ya que se sabe muy poco de la relación que existe entre las propiedades electrónicas y la geometría de este tipo de cúmulos. En la mayoría de los casos uno nunca esta seguro de la estructura que tendran estos cúmulos bimetálicos, ya que el conocimiento que tenemos de las estructuras en bulto no aplica a estas nanoestructuras. Así que una de las partes fundamentales de la investigación en nanocúmulos bimetálicos es buscar las estructuras de mínima energía que sirvan como base para la comprensión de sus propiedades electrónicas. En esta tesis se presenta un estudio sistemático de cúmulos de paladio y de cúmulos binarios de paladio y oro. Sus propiedades electrónicas son sorprendentes, en particular en la región de estudio de este trabajo que corresponde a la región conocida como “no escalable” en donde cada átomo, cada electrón y cada espín cuenta y modifica sus propiedades.

El objetivo principal en este trabajo es identificar claramente las estructura de mínima energía para cada combinación de átomos de paladio en cúmulos neutros y en cúmulos cargados positiva y negativamente, así como todas sus posibles configuraciones de espín utilizando un método muy conocido y aceptado dentro de esta área de estudio, llamado Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), utilizando una base orbital de tipo gaussiana y realizando pruebas con varios funcionales de intercambio y correlación electrónica. Un segundo objetivo es realizar este mismo estudio en cúmulos binarios formados a partir de Au-Pd mediante un detallado estudio de todas las combinaciones posibles de composición por tamaño, distintas cargas y posibles cofiguraciones de espín. Una vez realizada la búsqueda de configuraciones de mínima energía calcular las siguientes propiedades: potencial de ionización, afinidad electrónica, energía de atomización ó disociación y el espectro de frecuencias en cada caso.

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes al tema de cúmulos, en específico en cúmulos de Pd y Pd-Au. En el capítulo 2 se describen en detalle la teoría de los métodos computacionales utilizados durante el transcurso de este trabajo de tesis. Los resultados correspondientes a los cúmulos de paladio se presentan en el capítulo 3. Los resultados correspondientes a los cúmulos de oro-paladio se presentan en el capítulo 4 y al final presentamos nuestras conclusiones.

Abreviaturas utilizadas en esta tesis

- **ADF** *Amsterdam Density Functional*. Es un software de química cuántica basado en la teoría de funcionales de la densidad.
- **Ab initio** De primeros principios, no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales.
- **B88** Funcional de intercambio de Becke 1988. [4]
- **B-LYP** Funcional de intercambio de Becke 1988. [4] con la correlación de Lee-Yang-Parr [5].
- **B3LYP** Funcional de tres parámetros híbrido de Becke 1988. [6]
- **BOP** Combinación del funcional de intercambio de Becke 1988 (B88) [4] con la correlación de un parámetro progresivo (OP) [7].
- **CASPT2** Método que aplica la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a una función de onda de orden cero.
- **CPMD** Método de Car-Parrinello. Es un tipo de dinámica molecular de primeros principios.
- **d** Distancia interatómica media.
- **D₀** Energía de disociación.
- **DFT** Teoría de Funcionales de la Densidad, DFT por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*.
- **Dgauss** Es un software de química cuántica basado en la teoría de funcionales de la densidad.
- **DZP** Base orbital, Doble Z más polarización.
- **DZP** Base orbital, Doble Z de valencia más polarización. [8]
- **E^o** Energía total de los cúmulos neutros.
- **E⁺** Energía total de los cúmulos cationes.
- **E⁻** Energía total de los cúmulos aniones.
- **EH** Hückel Extendido. Método semiempírico de un electrón para moléculas no planares.
- **FBD** Formalismo de Foiles Baskes Daw. [9], [10]
- **G** Formalismo de Gupta. [11]
- **GGA** Aproximación del gradiente generalizado.
- **HF** Hartree-Fock.
- **HUZINAGA** Base orbital de huzinaga. [12]
- **KS** Kohn-Sham.
- **Lanl2DZ** Base orbital relativista de Hay y Wadt. [13]
- **LCGTO** Combinación lineal de orbitales tipo gaussiano.
- **MM** Formalismo de Murrell y Mottram. [14]
- **MO** Orbitales Moleculares.
- **MP2** Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden. Tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en la que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock, donde el dos indica la inclusión de la corrección energía hasta segundo orden.
- **MP3** Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de tercer orden. Tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en la que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock, donde el dos indica la inclusión de la corrección energía hasta tercer orden.

- **MP4** Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de cuarto orden. Tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en la que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock, donde el dos indica la inclusión de la corrección energía hasta cuarto orden.
- **MRSDCI** Método de interacción de configuraciones multidiferencial.
- **N** Número de átomos.
- **PBE** Funcional de intercambio (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) más el funcional de correlación (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) [15].
- **PW86** Funcional de intercambio (Perdew-Wang, 1986) más el funcional de correlación (Perdew, 1986) [16, 17, 18].
- **PW91** Funcional de intercambio de Perdew-Wang con la correlación de Lee-Yang-Parr [19].
- **SC** Formalismo de Sutton y Chen. [20]
- **SIESTA** *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*. Es un software de química cuántica basado en la teoría de funcionales de la densidad.
- **STO** Orbital tipo Slater
- \bar{T} Operador de energía cinética electrónica.
- \bar{V}_{ee} Operador de energía de repulsión electrón-electrón.
- \bar{V}_{Ne} Operador de energía de atracción electrón-núcleo
- **VASP** *Vienna Ab-initio simulation Package*. Es un software de química cuántica para desarrollar cálculos de dinámica molecular.
- **VC** Formalismo de Voter y Chen. [21]
- **VDE** *Vertical Detachment Energy*
- **VWN** Funcional de intercambio local y funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN, 1980) [22].
- **XPS** *X-ray Photoelectron Spectroscopy*
- **Z** Número de coordinación.

1 Antecedentes

En este capítulo se presentan los trabajos previos de cúmulos de paladio y cúmulos de oro-paladio, donde se espera dar una amplia visión sobre el tema que estamos tratando. Para esto se realizó una búsqueda bibliográfica lo más extensa posible, de los trabajos previos anteriores en los que se emplearon diferentes técnicas experimentales y teóricas.

1.1 Cúmulos de paladio

Los cúmulos de paladio han sido objeto de un amplio estudio tanto teórico como experimental [23 – 43]. El paladio es uno de los metales más utilizados en catálisis. Aunque existe una serie de procesos de catálisis homogénea ¹ basados en paladio, es utilizado principalmente en catálisis heterogénea ². Su particular poder de absorber hidrógeno hace al paladio un catalizador común para hidrogenación de hidrocarburos (por ejemplo, el paladio soportado en alúmina cataliza la hidrogenación de acetilenos). Para otras aplicaciones es utilizado en reducción selectiva de grupos funcionales, síntesis en fase vapor de acetato de vinilo a partir de etileno, oxígeno y ácido acético (Pd en SiO₂ ó Al₂O₃), oxidación de metano a metanol (Pd en Al₂O₃) y en la composición de catalizadores para el control de emisiones vehiculares. [23, 24]

Aunque existen varios experimentos en cúmulos de paladio, las investigaciones se han enfocado principalmente en su comportamiento catalítico. Por ejemplo, Fayet *et al.*, [25] encontraron que la quimiabsorción de N₂, C₂H₄ y C₂H₆ en cúmulos pequeños de paladio varía considerablemente con el tamaño del cúmulo. En este experimento el Pd₁₀ muestra una gran actividad mientras que en el Pd₉ es baja. También se han realizado estudios experimentales de las propiedades ópticas de cúmulos de paladio, Adelt *et al.*, [26] midieron el espectro de luminiscencia de cúmulos de paladio de 1.0 a 3.5 nanómetros (nm) de diámetro depositados en un sustrato de Al₂O₃ ellos encontraron que la máxima luminiscencia de esa partícula se encuentra en los cúmulos con diámetro promedio de 1 nm. Además la posible existencia de ferromagnetismo en cúmulos de Pd ha sido investigada tanto teórica como experimentalmente durante muchos años. Desde el punto de vista experimental, la mayoría de los estudios han encontrado un comportamiento no-magnético o un magnetismo muy débil [27, 28, 29, 30], y sólo Shinohara *et al.*, [31] han reportado momentos magnéticos grandes en la superficie (100) de partículas finas de Pd ($0.75 \pm 0.31 \mu B$ por átomo) en contraste con trabajos previos del mismo grupo [29] que reportó un momento magnético muy débil de $0.23 \pm 0.19 \mu B$ por átomo. Todos estos resultados nos dan idea del complejo comportamiento presentado en cúmulos de paladio.

¹La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea sólida, líquida o gaseosa.

²La catálisis heterogénea se produce cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos

Algunas características importantes de estas pequeñas nanopartículas, tales como su estructura y la relación entre su actividad catalítica y varias propiedades electrónicas, no han sido aún encontradas por los experimentos, aunque tal información es crítica para el entendimiento de los procesos catalíticos y el diseño de nuevos y eficientes catalizadores. En esta tesis se presentan propiedades electrónicas y datos de la estructura de los cúmulos de paladio que ayudaran a el diseño de futuros catalizadores.

Dado que existen muchos estudios similares en la literatura en cúmulos de paladio, sólo se presentan algunos de los trabajos más relevantes y cercanos a esta tesis.

Kumar *et al.*, [32] realizaron un estudio de cúmulos formados por 2 y hasta 155 átomos de paladio. Para este estudio utilizaron un método basado en ondas planas con un radio de corte de 14.63 Ry, la energía de intercambio y correlación se cálculo con la aproximación de gradiente generalizado (GGA ver pag. 78). En este trabajo reportaron valores de energía de disociación por átomo, momentos magneticos, geometría y distancias promedio a los átomos vecinos más cercanos.

Aguilera *et al.*, [33] realizaron un estudio de las propiedades electrónicas de cúmulos de paladio utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) y diferentes bases de átomos. Realizaron un estudio teórico de las propiedades magnéticas colineales y no colineales en cúmulos formados desde 2 hasta 21 átomos de paladio. Los cálculos en DFT fueron hechos con el código SIESTA, el cuál no es del todo apropiado para el estudio de estos sistemas con degeneración de sus niveles 3d dado que las bases manejadas por el paquete SIESTA son numéricas y en general muy “cortas”. Se presenta en la tabla 1 un breve resumen de los resultados obtenidos por Aguilera *et al.*, y que son comparables con los obtenidos en este trabajo.

N	d	Z	<i>Estructura</i>	D_0
2	2.45	2.0	Lineal	1.84
3	2.50	2.0	Triángulo	3.34
4	2.58	3.0	Tetraedro	4.34
5	2.62	3.6	Hexaedro	4.74

Tabla 1: Distancia interatómica media (d) en Å, número de coordinación (Z), estructura geométrica de los cúmulos correspondientes al estado base de Pd_N y la energía de disociación (D_0) en eV. Publicados por Aguilera *et al.*, [33]

Bertani *et al.*, [34], estudiaron cúmulos de paladio formados por 2 hasta 7 átomos de paladio y su interacción con CH, CH₂ y CH₃. Realizaron cálculos con DFT utilizando el código Gaussian 98 con el funcional B3LYP y la base Lanl2DZ. Todas las estructuras estables encontradas por

ellos son tripletes. Para Pd₃ reportaron un triángulo isósceles con lados de 2.55 y 2.76 Å, para Pd₄ un tetraedro distorsionado con enlaces de 2.60, 2.71 y 2.72 Å y para Pd₅ una bipirámide triangular con un triángulo equilátero de 3.05 Å de lado y vértices equidistantes de 2.61 Å.

Yanagisawa *et al.*, [35] utilizaron la teoría DFT para calcular las distancias de enlace, energías de disociación y frecuencias de los dímeros del segundo renglón de la tabla de los elementos correspondiente a los metales de transición. Utilizaron el funcional B3LYP y diferentes bases. Estos resultados los compararon con los obtenidos por otras técnicas como MP2 (*Møller-Plesset second-order perturbation*) y HF (Hartree-Fock). En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos por este grupo de investigación para el dímero de paladio.

Molécula	Método				
	BOP	B3LYP	B88	MP2	Ab initio MO
	Distancia de equilibrio (Å)				
Pd ₂	2.524	2.503	2.586	2.312	2.426(CASPT2)
	Energía de disociación (eV)				
Pd ₂	1.96	1.70	1.56	1.83	1.86(CASPT2)
	Frecuencias (cm ⁻¹)				
Pd ₂	193.9	205.5	176.3	336.3	159(MRSDCI/RCI)

Tabla 2: Distancias de equilibrio, energías de disociación y frecuencias calculadas con la base (23s, 18p, 15d, 4f/9s, 5p, 6d, 2f) con los métodos empleados por Yanagisawa *et al.*, [35]

Rogan *et al.*, [36] realizaron un estudio de cúmulos de paladio hasta de 13 átomos utilizando la teoría de funcionales de la densidad implementada en el código SIESTA en el cuál utilizaron la base DZP y el funcional VWN que sólo es local. Además compararon estos resultados con otros métodos Car-Parinello Md (CPMD), el formalismo de Foiles, Baskes y Daw (FBD), el de Voter y Chen (VC), el de Gupta (G), Sutton y Chen (SC) y el de Mottram (MM). En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos por este grupo de trabajo en cúmulos de paladio formados por dos hasta 5 átomos de paladio que son comparables con este trabajo.

N	PG	CPMD	SIESTA	FBD	VC	G	SC	MM
2	D _{∞h}	2.56	2.45	1.84	2.50	2.28	2.39	2.67
3	D _{3h}	2.66	2.50	2.25	2.52	2.41	2.49	2.68
4	T _d	2.68	2.58	2.39	2.55	2.49	2.55	2.69
5	D _{3h}	2.75	2.69	2.53	2.59	2.56	2.60	2.70

Tabla 3: Distancias interatómicas (en Å) con su correspondiente grupo de simetría con los diferentes métodos empleados por Rogan *et al.*, [36]

Seminario *et al.*, [37] estudiaron los cúmulos de Pd₂ y Pd₃ utilizando diferentes bases y funcionales implementados en los códigos Gaussian 92, Gaussian 94 y deMon. Con diferentes métodos HF, MP2, MP3 y MP4 con las bases DZVP y HUZINAGA en combinación con los funcionales PW86, B-LYP y B3LYP. En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos por este grupo de trabajo.

Método	Singlete			Triplete			Separación (Kcal/mol)
	Energía (hartrees)	d (Å)	D _e (Kcal/mol)	Energía (hartrees)	d (Å)	D _e (Kcal/mol)	
MP4SDTQ/DZVP	-9874.64119	3.106	3.9	-9874.60786	2.491	-17.0	20.9
MP2/HUZINAGA	-9875.82892	3.006	3.4	-9875.81266	2.460	-6.8	10.2
MP3/HUZINAGA	-9875.80625	3.044	2.8	-9875.79378	2.501	-5.0	7.8
MP4SDTQ/HUZINAGA	-9875.82509	3.006	3.7	-9875.81584	2.48	-2.1	5.8
B3-LYP/DZVP	-9879.38803	2.897					
B-LYP/HUZINAGA	no converge			-9880.40649	2.586	168.1	
B3-LYP/HUZINAGA	-9880.36519	2.824	10.8	-9880.36665	2.559	11.7	-0.9
B-PW86/HUZINAGA	no converge			-9881.25092	2.549	25.2	
B3-PW86/HUZINAGA	-9882.67216	2.789	10.1	-9882.66710	2.530	6.9	3.2
B3-PW91/HUZINAGA	-9880.46902	2.810	9.2	-9880.46517	2.542	6.8	2.4

Tabla 4: Resultados para el Pd₂ con los diferentes métodos empleados por Seminario *et al.*, [37]

Efremenko *et al.*, [38] estudiaron cúmulos de paladio formados por dos y hasta 7 átomos de paladio con el método de Hückel extendido (EH) y para Pd₂ y Pd₃ con la teoría de funcionales de la densidad, utilizando el código Gaussian 94 empleando el funcional B3LYP y la base LANL2DZ. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos por este grupo de trabajo para Pd₂ y Pd₃ cuando utilizaron DFT.

Cúmulo	Propiedades	Pd _n ⁺	Pd _n ⁰	Pd _n ⁻
Pd ₂	r _e (Å)	2.661	2.761	2.675
	D ₀ por átomo (eV)	-1.059	-0.308	-0.944
Pd ₃	r _e (Å)	2.756	2.816	2.604
	D ₀ por átomo (eV)	-1.185	-0.507	-1.503

Tabla 5: Longitudes de enlace y energías de disociación para los cúmulos Pd₂ y Pd₃ neutros cationes y aniones obtenidos por Efremenko *et al.*, [38]

Zhang *et al.*, [39] realizaron un estudio de cúmulos de paladio hasta 55 átomos, utilizando la teoría de funcionales de la densidad con una base de ondas planas y el funcional PW91, implementando todo esto en el código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) de estos

reportan estructura, momentos magnéticos y energía de disociación de estos cúmulos.

Fahmi *et al.*, [40] realizaron un estudio de cúmulos de paladio formados por 2 hasta 6 átomos y su interacción con la molecula de etileno (C_2H_4) utilizando la teoría de funcionales de la densidad implementada en el código *Amsterdam Density Functional* (ADF) con el funcional VWN y una base DZV.

Qiu *et al.*, [41] realizaron un estudio de cúmulos de paladio formados por hasta 10 átomos con la teoría de funcionales de la densidad con el funcional PBE en combinación con una base doble numérica con polarización y después a estos cúmulos les probaron su interacción con un átomo de azufre.

Ho *et al.*, [42, 43] realizaron dos estudios de Pd_2 por espectroscopía fotoelectrónica, determinaron un valor de frecuencia vibracional de $210 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, una afinidad electrónica adiabática de $1.685 \pm 0.008 \text{ eV}$ y una energía de disociación de $1.03 \pm 0.16 \text{ eV}$.

1.2 Cúmulos de oro

Los cúmulos y nanoparticulas de oro han recibido considerable atención durante los ultimos años. El interes inicial en la estructura y propiedades electrónicas de los cúmulos de oro en funcion de su tamaño se debio al descubrimiento de una inusual actividad catalítica de estos pequeños cúmulos que no se presenta en el material en bulto. Existe una gran cantidad de articulos dedicados a estudiar la estructura de cúmulos neutros, los cationes y los aniones. [44–77]

Bravo-Pérez *et al.*, [50] investigaron cúmulos formados por hasta 6 átomos de oro utilizando metodos de Hartree-Fock y post-Hartree-Fock. H. Häkkinen y U. Landman [53] investigaron cumulos neutros y anionicos de oro formados por dos hasta 10 átomos de oro con una aproximación de gradiente generalizado (GGA). H. Grönbeck y W. Andreoni [55] investigaron cúmulos de Au_2 hasta Au_5 con el funcional de Becke-Lee-Yang-Parr. Wang *et al.*, [62] investigaron las estructuras de más baja energía y propiedades electrónicas de los cúmulos Au_n ($n=2-20$) utilizando la teoria de funcionales de la densidad con la aproximación de densidad local. Para cúmulos más grandes formados de hasta 147 átomos de oro O.D. Häberlen *et al.*, [48] investigaron varios números magicos con estructuras isocaedricas, octaedricas y cuboctaedricas. En una combinación de calculos con la teoría de funcionales de la densidad y un algoritmo genetico, I.L. Garzón *et al.*, [68] encontraron estructuras amorfas en los cúmulos de Au_{38} , Au_{55} y Au_{75} . Solo por mencionar algunos ejemplos representativos, si se revisan cuidadosamente estos articulos se nota que uno de los aspectos fundamentales en el estudio de cúmulos de oro es determinar sus estructuras y propiedades y como estas varian conforme el tamaño de los cúmulos aumenta.

La estructura de los cúmulos pequeños de oro cambia de ser planar (dos dimensiones 2D) a

tridimensional (3D) y esto afecta las propiedades de los cúmulos de oro. Sin embargo el valor n en el cual la estructura cambia de ser plana a tridimensional no esta determinada. Existen muchos articulos que pretenden identificar el punto en el cual los cúmulos se vuelven tridimensionales conforme se incrementa el tamaño del cúmulo [69 – 73], donde los métodos empleados varían de primeros principios, ondas planas, DFT o cúmulos acoplados. Experimentos de espectroscopia fotoelectrónica y movilidad de iones han confirmado que las estructuras se mantienen planas hasta 12 átomos para cúmulos anionicos la transición de 2D a 3D ocurre en los cationes ocurre en Au_8^- [52, 58]. R.M. Olson *et al.*, [68] realizaron un experimento en cúmulos neutros de oro que predice que el cambio de 2D a 3D se da en Au_8 pero sus resultados no son lo suficientemente precisos para asegurarlo. Los resultados de los estudios realizados con la teoría de funcionales de la densidad predicen que el cambio se da entre Au_{11} y Au_{14} [58, 72].

Ruamps *et al.*, [74] realizaron un estudio espectroscopico en fase gas en alta resolución donde reportan una frecuencia de $w_e = 190.9 \text{ cm}^{-1}$ para Au_2 . Simard y Hackett [75] realizaron una espectroscopia de alta resolución donde reportan una distancia de enlace para Au_2 de 2.4715 \AA . Bishea y Morse [76] obtuvieron una energía de disociación D_0 de 2.290 eV con un experimento de fotoionización resonante. Bishea y Morse [77] reportaron una energía de disociación D_0 de 1.15 eV para el cúmulo de Au_3 .

1.3 Cúmulos de oro-paladio

Los cúmulos bimetálicos han sido materia de creciente interés en la investigación de cúmulos [78 – 81]. La razón de este desarrollo es evidente: cuando dopamos metales puros o superficies de metales con heteroátomos metálicos, el nuevo sistema frecuentemente tiene propiedades más adecuadas para aplicaciones que los metales puros no dopados [82]. Una de estas aplicaciones es la catálisis heterogénea en donde incrementar la actividad catalítica y la selectividad es logrado frecuentemente utilizando catalizadores bimetálicos dopados [83].

La investigación de cúmulos bimetálicos o aleaciones provee de una herramienta fundamental para ganar conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los sistemas bimetálicos, así como de la estructura electrónica y geométrica en función del tamaño y composición. Los pequeños cúmulos de metales Cu, Ag y Au han sido estudiados en diversos trabajos teóricos y los trabajos experimentales incluyen reactividad química [95, 96, 97], espectroscopia fotoelectrónica de iones negativos (*photoelectron spectroscopy of negative ions*) [98, 99, 100], espectroscopia de absorción de cúmulos embebidos (*absorption spectroscopy of embedded clusters*) [101]. Especialmente la actividad catalítica de los cúmulos de Au soportados en un sustrato oxido inerte son dignos de particular atención [102]. Los cúmulos bimetálicos de Cu, Ag y Au pueden ser especialmente intrigantes debido a la adición de un segundo componente metálico que juega un papel importante en el control de la actividad y estabilidad.

En este trabajo se estudian los cúmulos bimetalicos de oro-paladio de manera sistemática. Existen cuatro trabajos teóricos previos a éste en los que se estudian estos cúmulos [103, 104, 105, 106] pero no de la misma manera en que se hizo en este trabajo, tratándose en ellos sólo casos particulares. Nuestro trabajo de investigación es mucho más extenso ya que en esta tesis se tratan más combinaciones de átomos de oro con paladio que en los otros trabajos no se tratan.

Harada *et al.*, [103] realizaron un estudio de los dímeros de Pd₂, Rh₂, Ru₂, Au₂, Pt₂, PdPt, RhPt y PdAu, utilizaron DFT implementado en el programa Dgauss con la base DZVP y los funcionales VWN y PBE. En este trabajo presentaron un análisis de cargas de Mulliken y se calcularon distancias de enlace, frecuencias y energías de disociación de estos dímeros.

Sahu *et al.*, [104] realizaron un estudio de las siguientes moléculas: AuPd, AuPd⁺, Au₂Pd, Au₂Pd⁺, Au₃Pd, Au₃Pd⁺, Au₄Pd, Au₄Pd⁺. Utilizaron un pseudo potencial de ondas planas basada en el formalismo DFT y una aproximación de gradiente generalizado (GGA). Propusieron estructuras atómicas, calcularon energías de disociación y afinidades electrónicas, más no realizaron análisis de frecuencias.

Guo *et al.*, [106] realizaron el estudio de las siguientes moléculas Au₂, Pd₂, AuPd₂, Au₂Pd₂, Au₃Pd₂, Au₄Pd₂. Utilizaron DFT implementada en el programa GAUSSIAN 98 con el funcional B3LYP y la base LANL2DZ. Propusieron estructuras atómicas, calcularon energías de disociación y frecuencias.

Wu *et al.*, [105] realizaron el estudio de las siguientes moléculas AuPd, AuPd⁺, AuPd⁻, Au₂Pd, Au₂Pd⁺, Au₂Pd⁻, Au₃Pd, Au₃Pd⁺, Au₃Pd⁻, Au₄Pd, Au₄Pd⁺ y Au₄Pd⁻. Utilizaron DFT implementada en el programa GAUSSIAN 98 con el funcional B3LYP y la base LANL2DZ, al igual que Guo *et al.*, [106]. Propusieron estructuras atómicas, calcularon afinidades electrónicas adiabáticas, afinidades electrónicas verticales y potenciales de ionización, dicen haber realizado un análisis de frecuencias sin embargo no publican estos datos.

En cuanto a la parte experimental, existe un trabajo de Kiichirou Koyasu *et al.*, [107] en el que se determinaron las afinidades electrónicas adiabáticas y las VDE de las siguientes moléculas AuPd⁻, Au₂Pd⁻, Au₃Pd⁻ y Au₄Pd⁻. Se utilizó espectroscopia fotoelectrónica de iones negativos (*anión photoelectron spectroscopy*). Este trabajo es de gran utilidad ya que con base el vamos a validar nuestro trabajo teórico casi en su totalidad.

A continuación se presenta nuestra estrategia, la metodología utilizada en nuestro estudio y los detalles computacionales del cálculo.

2 Metodología y detalles computacionales

Históricamente la teoría ha jugado y continúa jugando un importante papel en el desarrollo del estudio y la aplicación de los cúmulos. Debido a que muchas propiedades de los cúmulos (como geometrías y momentos magnéticos, entre otras cantidades) no son fácilmente medibles a través de experimentos, los modelos teóricos y los métodos computacionales han sido de gran ayuda no sólo para interpretar datos experimentales, sino dado su desarrollo en la última década los cálculos teóricos en ésta área tienen capacidades predictivas, abriéndose así la posibilidad de prediseñar nuevos materiales “a nuestro capricho o necesidad”. Uno de los retos pendientes para la teoría es lograr que sea aplicable desde unos cuantos átomos hasta miles de átomos. [2]

2.1 La teoría de funcionales de la densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema de muchos electrones puede expresarse a partir de la densidad electrónica. El uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la DFT. Se ha popularizado para el cálculo de sistemas muy complejos como por ejemplo los metales de transición. Los métodos DFT se derivan a partir de la ecuación de Schrödinger para muchas partículas, no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

donde el Hamiltoniano está dado por las contribuciones del potencial externo debido a los núcleos, al operador de energía cinética electrónica y al operador de repulsión electrón-electrón respectivamente, (ver anexo A página 71 y siguientes).

$$\hat{H} = \bar{V}_{Ne} + \bar{T} + \bar{V}_{ee}. \quad (2)$$

La función de onda Ψ depende de los N electrones en la molécula,

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N). \quad (3)$$

En lugar de resolver la función de onda para la ecuación (1), la teoría de funcionales de la densidad transforma la ecuación de Schrödinger en

$$\hat{H}_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda, \quad (4)$$

con el Hamiltoniano modificado definido como

$$\hat{H} = \bar{T} + \lambda \bar{V}_{Ne} + \lambda \bar{V}_{ee}, \quad (5)$$

donde el potencial \hat{v}_λ es ajustado para reproducir la misma densidad ρ del Hamiltoniano sin modificar \hat{H} :

$$\rho(r_1) = N \int dr_2 dr_3, \dots, dr_N |\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2, \quad (6)$$

para cualquier λ entre cero y uno (cero en un sistema de electrones no interactuantes y uno para un sistema real). La energía total del sistema real esta dada por

$$E = T_s + \int \bar{V}_{Ne}(r) \rho(r) dr + \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda, \quad (7)$$

donde T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes ($\lambda=0$); T_s y $\rho(r)$ pueden ser expresadas exactamente usando la función de onda de un sistema de electrones no interactuantes cuya densidad sea idéntica a la del sistema real. La integral en λ es un funcional de la densidad ρ . Sin embargo, el tratamiento analítico es muy difícil y sólo algunas aproximaciones “no ajustadas” se han logrado realizar: la aproximación local, la aproximación de gradiente corregido y la aproximación generalizada de gradiente corregido de Perdew-Wang[16]. La mayoría de las aproximaciones comienzan con la siguiente partición:

$$\int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda = \frac{1}{2} \int \int dr_1 dr_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + E_{ci}(\rho), \quad (8)$$

en donde la repulsión clásica electrón-electrón se ha restado de la integral no conocida y el resto se ha definido como la energía de intercambio y correlación E_{ci} . Esta partición nos permite encontrar una solución exacta para un gas de electrones ideal (*jellium model*)³, el cual nos da los llamados funcionales locales. Estos funcionales pueden modificarse y volverse funcionales no locales o de gradiente corregido. Una vez obtenido el funcional de intercambio-correlación, la energía puede ser obtenida, y el problema se reduce a un conjunto de ecuaciones de un electrón de la forma,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \varphi(r) + \mu_{xc}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad (9)$$

que puede ser resuelta de manera autoconsistente; donde $v(r)$ es el potencial externo, $\varphi(r)$ es el potencial de Coulomb y $\mu_{xc}(r)$ corresponde al potencial de intercambio-correlación [37]. Los teoremas fundamentales de DFT y una explicación con más detalles y desarrollos se puede consultar en el anexo A página 71 y siguientes.

2.2 Detalles computacionales

El presente trabajo fue realizado utilizando el programa deMon2k [112], el programa es desarrollado por grupos de científicos de varias partes del mundo. La versión principal actual es

³*jellium model* es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme

deMon2k, sin embargo hay varias ramas deMon2k [112] y programas relacionados con deMon2k, que tienen una composición diferente o amplían la funcionalidad de deMon2k, estos codigos son; DeMon2k QM/MM, deMon2K_KSCED y StoBe, deMon2k densidad de Montréal (*density of Montréal*) es un paquete de software para cálculos con la teoría de funcionales de la densidad (DFT). [110, 111]. Utiliza una combinación lineal de orbitales tipo Gaussiano (LCGTO) para la solución de las ecuaciones de campo autoconsistente de Kohn-Sham (KS) DFT. En el anexo A página 73 hemos tratado con mas detalle el método de Kohn-Sham.

Los cálculos presentados en esta tesis se realizaron utilizando los siguientes funcionales;

Funcional GGA (PBE): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de intercambio (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) más el funcional de correlación (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) [15].

Funcional GGA (PW86): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de intercambio (Perdew-Wang, 1986) más el funcional de correlación (Perdew, 1986) [16, 17, 18].

Funcional LDA (VWN): El funcional de intercambio local y funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN, 1980) [22].

En la mayor parte de los métodos mecánico-cuánticos, el cálculo comienza con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri}\chi_r$. Una base mínima consta de un orbital de tipo Slater (STO) por cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una base doble zeta (DZ) se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales ζ (zeta). En una base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

Se utilizaron para desarrollar estos cálculos las funcion de base DZVP: Doble-zeta más polarización optimizada con el funcional VWN (DZVP-LDA) [113] y optimizada con el funcional PW86 (DZVP-GGA).[113]. Esta base se utilizó con y sin los siguientes pseudopotenciales: RMCP16|LK y RMCP17|LK: Relativista escalar de modelo de potencial central (*Scalar-relativistic model core potential*). [114]

2.3 Potenciales de ionización, afinidades electrónicas, energías de disociación

El potencial de ionización es uno de los parámetros más importantes de una especie química. La mayor o menor facilidad con la que una especie química neutra puede perder un electrón es un factor que habla, aunque parcialmente, de su mucha o poca reactividad frente a otras especies. Para el potencial de ionización emplearemos el simbolo IP. Su definición seria la siguiente:

$$IP = E_{cación} - E_{neutro}.$$

La diferencia de energía entre la especie química con carga eléctrica positiva, estos es, con defecto de electrones y la especie química neutra se define como el potencial de ionización.

La afinidad electrónica está relacionada con el proceso de aceptación de un electrón por una especie química, complementando el dato de potencial de ionización, pues con ambos se tiene información sobre la facilidad relativa con la que una especie química acepta o pierde un electrón. Para la afinidad electrónica emplearemos el simbolo AE. Su definición seria la siguiente.

$$AE = E_{neutro} - E_{anión}.$$

La diferencia de energía entre la especie química neutra, y la especie química con carga eléctrica negativa, es decir, con exceso de electrones se define como la afinidad electrónica.

La energía de disociación de enlace, D_0 , es una medida de la fuerza de enlace en un enlace químico. Se define como el cambio de entalpía estándar ⁴ cuando se rompe un enlace por homólisis⁵, con los reactivos y productos de la reaccin de homólisis a 0K (cero absoluto).

Los valores de potencial de ionización para cúmulos de paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$IP = E(Pd_n^+) - E(Pd_n)$$

donde:

IP es el potencial de ionización;

$E(Pd_n^+)$ es la energía total del cúmulo de paladio cargado positivamente, en la geometría encontrada como mínimo global de Pd_n^+ ;

$E(Pd_n)$ es la energía total del cúmulo de paladio neutro, en la geometría encontrada como mínimo global de Pd_n .

Los valores de potencial de ionización para cúmulos de oro-paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$IP = E(Au_nPd_n^+) - E(Au_nPd_n)$$

⁴La variación de entalpía expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinmico, o, lo que es lo mismo, la cantidad de energía que tal sistema puede intercambiar con su entorno.

⁵Ruptura de un enlace químico en el que cada átomo participante del enlace retiene un electrón del par que constituía la unión.

donde:

\mathbf{IP} es el potencial de ionización;

$\mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n^+)$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio cargado positivamente, en la geometría encontrada como mínimo global de Au_nPd_n^+ ;

$\mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n)$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio neutro, en la geometría encontrada como mínimo global de Au_nPd_n .

Los valores de afinidad electrónica adiabática para los cúmulos de paladio se calcularon de la siguiente manera:

$$\mathbf{AE} = \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n) - \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n^-)$$

donde:

\mathbf{AE} es la afinidad electrónica;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n)$ es la energía total del cúmulo de paladio neutro, en la geometría encontrada como mínimo global de Pd_n ;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n^-)$ es la energía total del cúmulo de paladio cargado negativamente, en la geometría encontrada como mínimo global de Pd_n^- .

Los valores de afinidad electrónica adiabática para los cúmulos de oro-paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$\mathbf{AE} = \mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n) - \mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n^-)$$

donde:

\mathbf{AE} es la afinidad electrónica;

$\mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n)$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio neutro en la geometría encontrada como mínimo global de Au_nPd_n ;

$\mathbf{E}(\mathbf{Au}_n\mathbf{Pd}_n^-)$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio cargado negativamente en la geometría encontrada como mínimo global Au_nPd_n^- .

Los valores de VDE (*Vertical Detachment Energy*) para los cúmulos de paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$\mathbf{AE}_v = \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n)^* - \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n^-)$$

donde:

\mathbf{AE}_v es la afinidad electrónica;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n)^*$ es la energía total del cúmulo de paladio de carga neutra, calculado con la geometría

del anión que fue encontrada como mínimo global.

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n^-)$ es la energía total del cúmulo de paladio anión, que fue encontrada como mínimo global de \mathbf{Pd}_n^- .

Los valores de VDE (*Vertical Detachment Energy*) para los cúmulos de oro-paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$\mathbf{AE}_v = \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n)^* - \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n^-)$$

donde:

\mathbf{AE}_v es la afinidad electrónica;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n)^*$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio neutro calculado con la geometría del anión, encontrado como mínimo global;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n^-)$ es la energía total del cúmulo de oro-paladio anión encontrado como mínimo global de $\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n^-$.

Los valores de energía de disociación por átomo para los cúmulos de paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$\mathbf{D}_0 = -(\mathbf{E}_n - \mathbf{n} \mathbf{E}_0) / \mathbf{n}$$

donde:

\mathbf{D}_0 es la energía de disociación por átomo;

\mathbf{E}_n es la energía total del cúmulo de paladio neutro, en la geometría encontrada como mínimo global;

\mathbf{E}_0 es la energía total del estado basal de un átomo de paladio;

\mathbf{n} es el número de átomos del cúmulo.

Los valores de energía de disociación para los cúmulos de oro-paladio se calcularon con la fórmula que se muestra a continuación:

$$\mathbf{D}_0 = \mathbf{n}^*\mathbf{E}(\mathbf{Pd}) + \mathbf{n}^*\mathbf{E}(\mathbf{Au}) - \mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n)$$

donde:

\mathbf{D}_0 es la energía de disociación;

$\mathbf{n}^*\mathbf{E}(\mathbf{Pd})$ es la energía de un átomo de paladio por el número de átomos de paladio;

$\mathbf{n}^*\mathbf{E}(\mathbf{Au})$ es la energía de un átomo de oro por el número de átomos de oro;

$\mathbf{E}(\mathbf{Pd}_n\mathbf{Au}_n)$ es la energía del cúmulo oro-paladio neutro, en la geometría encontrada como mínimo global.

3 Resultados y análisis de cúmulos de paladio formados por 1 a 5 átomos

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos de paladio. Para el átomo de paladio y Pd₂ se realizó un estudio empleando diferentes combinaciones de base, potencial de coraza y funcionales que teníamos disponibles en el código deMon, estos resultados se compararon con resultados tanto teóricos como experimentales disponibles y con base en estos resultados, se escogió la mejor combinación de base, potencial de coraza y funcional a emplear en el estudio de cúmulos más grandes.

3.1 Átomo de paladio

Comenzamos por el estudio de un átomo de paladio para el cuál realizamos cálculos con la función de base, Doble-zeta más polarización DZVP en la aproximación LDA y GGA con y sin pseudopotenciales [113, 114], en combinación con los funcionales de correlación e intercambio más conocidos y por lo tanto utilizados en el estudio de estos sistemas: VWN [22], PBE [15] y PW86 [16, 17, 18].

Base	All Electron ó Pseudopotencial	Funcional	Energía total (eV)
DZVP-LDA	All Electron	VWN	-134274.47822
DZVP-GGA	All Electron	PBE	-134338.20070
DZVP-GGA	All Electron	PW86	-134350.99415
DZVP-LDA	RMCP16 LK	VWN	-2664.56217
DZVP-GGA	RMCP16 LK	PBE	-2677.94957
DZVP-GGA	RMCP16 LK	PW86	-2678.99168

Tabla 6: Energía total de los cúmulos de Pd con las combinaciones de base, pseudopotencial y funcionales empleados.

Los resultados de las energías totales se presentan en la tabla 6. Estas energías no son comparables entre si se presentan en la tabla 6 porque forman parte del trabajo de esta tesis y debido a la importancia que tienen ya que el cálculo detallado del átomo es indispensable para luego poder realizar los cálculos de propiedades electrónicas como la energía de disociación.

3.2 Dímeros de paladio

En esta sección presentamos un estudio sistemático para el dímero de paladio. Realizándose cálculos con los funcionales de correlación e intercambio: VWN, PBE y PW86 [16, 17, 18] en combinación con la base DZVP en la aproximación LDA y GGA. Se realizaron cálculos con todos los electrones (*all electron*) y cálculos en los cuales utilizamos potenciales de coraza para

representar los electrones de capas internas. En todos los casos se calcularon: energías totales, distancias de enlace, frecuencias, y energías de atomización. Se realizaron optimizaciones con diferentes multiplicidades de espín: para los sistemas neutros los cationes y aniones. Los datos completos se pueden consultar en las tablas 7, 8 y 9.

<i>Funcional</i>	<i>Base</i>	<i>Pseudopotencial</i>	<i>Multiplicidad 2S+1</i>	E° (eV)	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Distancia de enlace (Å)</i>
VWN	DZVP-LDA		1	<u>-268569.58889</u>	<u>147.3</u>	<u>2.69</u>
			3	-268569.50649	209.1	2.47
			5	-288566.66713	197.8	2.45
			7	-268560.90919	222.2	2.36
			9	-268553.75504	270.4	2.30
PBE	DZVP-GGA		1	<u>-268696.60858</u>	<u>108.4</u>	<u>2.86</u>
			3	-268696.43603	171.0	2.59
			5	-268693.70328	143.3	2.60
			7	-268688.09122	178.8	2.49
			9	-268681.22	175.4	2.51
PW86	DZVP-GGA		1	<u>-268722.47097</u>	<u>128.3</u>	<u>2.80</u>
			3	-268722.46012	181.9	2.57
			5	-268719.90355	158.6	2.58
			7	-268714.33727	189.3	2.47
			9	-268707.45122	185.2	2.49
VWN	DZVP-LDA	RMCP16 LK	1	-5330.68614	169.8	2.60
			3	<u>-5331.19668</u>	<u>229.7</u>	<u>2.40</u>
			5	-5328.96978	210.2	2.40
			7	-5320.84969	225.8	2.28
			9	-5308.93834	346.1	2.21
PBE	DZVP-GGA	RMCP16 LK	1	-5356.50997	119.3	2.79
			3	<u>-5356.95785</u>	<u>190.5</u>	<u>2.50</u>
			5	-5354.76797	182.1	2.45
			7	-5346.97151	121.5	2.69
PW86	DZVP-GGA	RMCP16 LK	1	-5359.2718	134.1	2.76
			3	<u>-5359.8125</u>	<u>182.7</u>	<u>2.53</u>
			5	-5357.7193	180.8	2.48
			7	-5349.6700	192.5	2.38

Tabla 7: Energías totales, frecuencias y distancias de enlace para diferentes multiplicidades en Pd₂.

<i>Funcional</i>	<i>Base</i>	<i>Pseudopotencial</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S+1$	E° (eV)	<i>Frecuencias</i> (cm^{-1})	<i>Distancias</i> <i>de enlace</i> (Å)
VWN	DZVP-LDA		2	<u>-267653.88897</u>	<u>163.9</u>	<u>2.58</u>
			4	-267652.70036	218.8	2.41
			6	-267647.90763	159.0	2.47
			8	-267639.88000	206.2	2.40
PBE	DZVP-GGA		2	<u>-268689.32523</u>	<u>116.8</u>	<u>2.74</u>
			4	-268688.01647	168.6	2.53
			6	-268683.42717	82.0	2.73
PW86	DZVP-GGA		2	<u>-268714.81489</u>	<u>136.3</u>	<u>2.70</u>
			4	-268713.75735	183.5	2.52
			6	-268709.38656		2.65
VWN	DZVP-LDA	RMCP16 LK	2	<u>-5322.88618</u>	<u>179.2</u>	<u>2.52</u>
			4	-5322.39847	241.7	2.33
			6	-5318.305	166.9	2.40
PBE	DZVP-GGA	RMCP16 LK	2	<u>-5349.30000</u>	<u>138.6</u>	<u>2.65</u>
			4	-5348.57157	184.8	2.43
PW86	DZVP-GGA	RMCP16 LK	2	<u>-5351.64566</u>	<u>148.0</u>	<u>2.64</u>
			4	-5351.10661	179.3	2.47

Tabla 8: Energías totales, frecuencias y distancias de enlace para diferentes multiplicidades en el sistema Pd_2^+ .

<i>Funcional</i>	<i>Base</i>	<i>Pseudopotencial</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S+1$	E° (eV)	<i>Frecuencias</i> (cm^{-1})	<i>Distancias</i> <i>de enlace</i> (Å)
VWN	DZVP-LDA		2	<u>-268571.37828</u>	<u>147.2</u>	<u>2.58</u>
			4	-268570.22247	174.2	2.55
			6	-268566.08509	229.9	2.40
PBE	DZVP-GGA		2	<u>-268697.93542</u>	<u>105.7</u>	<u>2.77</u>
			4	-268696.92929	130.8	2.69
			6	-268692.90585	163.5	2.56
			8	-268687.92113	211.1	2.43
PW86	DZVP-GGA		2	<u>-268724.48423</u>	<u>186.1</u>	<u>2.54</u>
			4	-268723.28630	140.1	2.68
			6	-268719.33266	181.0	2.52
			8	-268714.341797	216.1	2.42
VWN	DZVP-LDA	RMCP16 LK	2	<u>-5333.43581</u>	<u>246.6</u>	<u>2.35</u>

			4	-5332.16665	165.5	2.37
			6	-5327.47785	258.4	2.32
			8	-5319.49728	206.2	2.31
PBE	DZVP-GGA	RMCP16 LK	2	-5358.63076	199.1	2.45
			4	-5357.65529	160.1	2.57
			6	-5353.09629	234.4	2.36
PW86	DZVP-GGA	RMCP16 LK	2	-5361.95821	185.8	2.50
			4	-5360.87728	152.8	2.63
			6	-5356.21643	221.8	2.40
			8	-5348.34331	165.1	2.42

Tabla 9: Energías totales, frecuencias y distancias de enlace para diferentes multiplicidades en el sistema Pd_2^- .

Es de llamar la atención como la utilización o no del pseudopotencial RMCP16|LK provoca un cambio en la multiplicidad del sistema del estado de más baja energía o estado base. Esto debido a las correcciones relativistas tomados en cuenta de forma escalar. Experimentalmente se sabe que el triplete es el más estable. [42, 43].

Base	All Electron ó Pseudopotencial	Funcional	Frecuencias (cm^{-1})	Potencial de Ionización (eV)	Afinidad Electrónica Adiabática (eV)	Energía de Disociación (eV)	Distancia Enlace
DZVP-LDA	All Electron	VWN	147.3	7.73	1.751	0.447	2.69
DZVP-GGA	All Electron	PBE	108.4	7.28	1.292	0.229	2.86
DZVP-GGA	All Electron	PW86	128.3	7.65	2.013	0.366	2.80
DZVP-LDA	RMCP16 LK	VWN	229.7	8.31	2.239	0.840	2.40
DZVP-GGA	RMCP16 LK	PBE	190.5	7.65	1.673	0.537	2.50
DZVP-GGA	RMCP16 LK	PW86	182.7	8.17	2.145	0.718	2.53
Valor Experimental			210±10	—	1.685±0.008	1.03 ± 0.16 eV	—

Tabla 10: Propiedades electrónicas de los dímeros de Pd_2 con las diferentes bases y funcionales empleados. Así como su comparación con los valores experimentales del grupo de W.C. Lineberger [42, 43].

Para cada caso estudiado hemos realizado cálculos del potencial de ionización, la afinidad electrónica adiabática, la energía de disociación, así como sus frecuencias de vibración con el fin

de comparar nuestros resultados con datos experimentales existentes [42, 43]. La tabla 10 muestra las cantidades calculadas, que se mencionan en el párrafo anterior, y se comparan nuestros resultados con los valores experimentales obtenidos por el grupo del Prof. W.C. Lineberger. De la revisión cuidadosa de la tabla 10 se puede llegar a la conclusión que la mejor combinación dado nuestro pequeño análisis, se logra mediante la base DZVP-GGA con el potencial de coraza relativista RMCP16|LK y el funcional PBE, ya que en este caso los resultados se acercan más a los datos experimentales. Con base en estos resultados es que se decidió continuar el estudio sistemático de cúmulos de paladio con la base DZVP-GGA con el pseudopotencial RMCP16|LK, y en combinación con el funcional PBE.

Ahora bien, no sólo hemos comparado nuestros resultados con algunos datos experimentales, también les hemos comparando con otros resultados teóricos para el dímero de Pd publicados con anterioridad. Específicamnete aquellos en los que fue utilizada la Teoría de Funcionales de la Densidad, como puede verse en la tabla 11. Nuestros datos caen dentro de la media de todos los resultados anteriores y corresponden a los distintos tipos de funcional de correlación e intercambio y bases utilizados en trabajos anteriores. Una vez realizadas estas comparaciones logramos calibrar nuestro “aparato teórico” para proceder con nuestro estudio.

Referencia	Distancia (Å)	Frecuencia (cm ⁻¹)	D_0 por átomo (eV)
Aguilera <i>et al.</i> , [33]	2.45	—	—
Yanagisawa <i>et al.</i> , [35]	2.52	205.5	1.7
Rogan <i>et al.</i> , [36]	2.45	—	1.03
Seminario <i>et al.</i> , [37]	2.58, 2.55, 2.54, 2.53, 2.62, 2.81	—	—
Efremenko <i>et al.</i> , [38]	2.76	—	—
Zhang <i>et al.</i> , [39]	2.49	—	2.63
Fahmi <i>et al.</i> , [40]	2.56	213.0	—
Qiu <i>et al.</i> , [41]	2.72	—	0.43

Tabla 11: Comparación con resultados de trabajos previos de Pd₂

3.3 Trímeros de paladio

Para el estudio de los cúmulos Pd_3 , Pd_3^+ y Pd_3^- se probaron tres isómeros como candidatos a mínimos globales, que corresponden a estructuras lineales y triangulares que se pueden ver en la figura 1. En estos tres isómeros se optimizaron diferentes multiplicidades de espín. Los datos completos se pueden consultar en la tabla 12, donde se resaltan los cúmulos con más baja energía. Para el trímero neutro, el isómero con más baja energía después de la optimización es el isómero B, el cuál tiene una forma triangular con distancias de enlace Pd-Pd de 2.57 Å, 2.52 Å y 2.58 Å. Después del proceso de optimización el trímero catión que alcanzo la más baja energía fue el isómero B, formó una estructura triangular con 2 enlaces Pd-Pd, de 2.64 Å y un enlace de 2.51 Å. El trímero anión que después de optimizar adquirió la más baja energía fue el isómero B, que formó un triángulo equilátero con los tres enlaces Pd-Pd de 2.59 Å. Se pueden apreciar mejor estos cúmulos en la figura 2, donde también se puede ver la multiplicidad correspondiente a cada uno de estos mínimos.

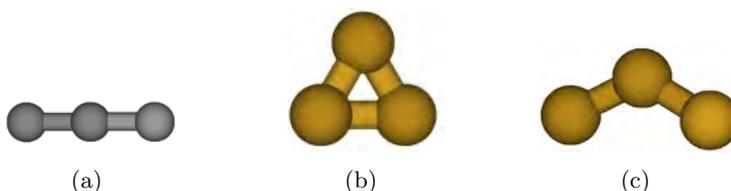


Figura 1: Trímeros de paladio utilizados en éste trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i>	E^0 (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Pd_3	A	1	-8035.53075		
		3	-8035.85413		
		5	-8035.28905		
		7	-8032.22085		
		9	-8024.65137		
Pd_3^+ , Pd_3^-		2		-8028.49440	-8037.93729
		4		-8028.53331	-8037.88072
		6		-8027.07926	-8035.80835
		8			-8030.54480
Pd_3	B	1	-8036.67204		
		3	-8036.80084		
		5	-8034.84419		

		7	-8032.56248		
		9	-8025.01629		
$\text{Pd}_3^+, \text{Pd}_3^-$		2		-8028.88202	-8038.70317
		4		-8029.00565	-8037.69025
		6			-8036.20766
		8		-8022.57183	-8031.32381
Pd_3	C	1	-8036.67206		
		3	-8036.77971		
		5	-8035.25638		
		7	-8032.26881		
		9	-8025.03437		
$\text{Pd}_3^+, \text{Pd}_3^-$		2		-8028.86183	-8037.94376
		4		-8029.00449	-8037.86765
		6		-8027.10283	-8036.04194
		8		-8023.02626	-8031.32476

Tabla 12: Energías totales de los isómeros A, B y C para diferentes multiplicidades en el sistema Pd_3 , Pd_3^+ , Pd_3^- .

Con las formulas descritas en la sección 2.3 se calcularon las siguientes propiedades electrónicas: energía de disociación dando un valor de 0.98 eV, el potencial de ionización dando un valor de 7.79 eV y la afinidad electrónica adiabática que dio como resultado 1.90 eV.

Comparando estos resultados con otros resultados teóricos publicados con anterioridad en la tabla 13, se observa que se encuentran en el mismo rango. En estos trabajos previos sólo, Efremenko *et al.*, [38] hace un estudio de cúmulos de paladio cargados utilizando el método de Hückel extendido, por lo que nuestro trabajo aporta nuevos datos al estudiar cúmulos de paladio cargados utilizando la teoría de funcionales de la densidad.

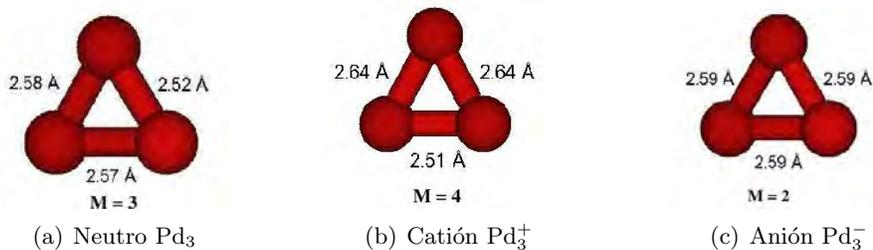


Figura 2: Estructuras de mínima energía de Pd₃, Pd₃⁺ y Pd₃⁻

Referencia	Geometría	Distancia (Å)	Frecuencia (cm ⁻¹)	D_0 por átomo (eV)
Aguilera <i>et al.</i> , [33]	Triangular	2.50	—	—
Rogan <i>et al.</i> , [36]	Triangular	2.50	—	—
Seminario <i>et al.</i> , [37]	Triangular	2.60	141, 141, 237	—
Efremenko <i>et al.</i> , [38]	Triangular	2.81	—	—
Zhang <i>et al.</i> , [39]	Triangular	2.53	—	1.23
Fahmi <i>et al.</i> , [40]	Triangular	2.76	—	—
Qiu <i>et al.</i> , [41]	Triangular	2.72	—	0.77
Este trabajo	Triangular	2.57, 2.52, 2.58	100.3, 118.3, 204.8	0.98

Tabla 13: Comparación con resultados de trabajos previos de Pd₃

3.4 Tetrámeros de paladio

Para el estudio de los tetrámeros de Pd_4 , Pd_4^+ y Pd_4^- se probaron siete isómeros como candidatos a mínimos globales, estos isómeros se escogieron de manera arbitraria y se pueden apreciar en la figura 3. En estos isómeros se optimizaron diferentes multiplicidades de espín, los datos se pueden revisar de manera detallada en las tablas 14 y 15, los isómeros con más baja energía se resaltan con negritas y subrayándolos. El isómero neutro que después del proceso de optimización tiene la energía más baja es el isómero A, que formó una estructura piramidal con distancias de enlace Pd-Pd de 2.56 Å a 2.61 Å la cuál se puede ver en la figura 4, en esta figura se resalta la multiplicidad de esta estructura que en este caso fue de 3. El isómero con más baja energía de Pd_4^+ corresponde a una estructura tetraédrica con distancias de enlace Pd-Pd de 2.57 Å y que se obtuvo a partir del isómero B y que tiene una multiplicidad de 4. La estructura de este tetrámero se puede apreciar en la figura 4. El isómero con más baja energía de Pd_4^- corresponde a un rombo con distancias de enlace de 2.57 Å y un ángulo diédrico de 38° con multiplicidad 2.

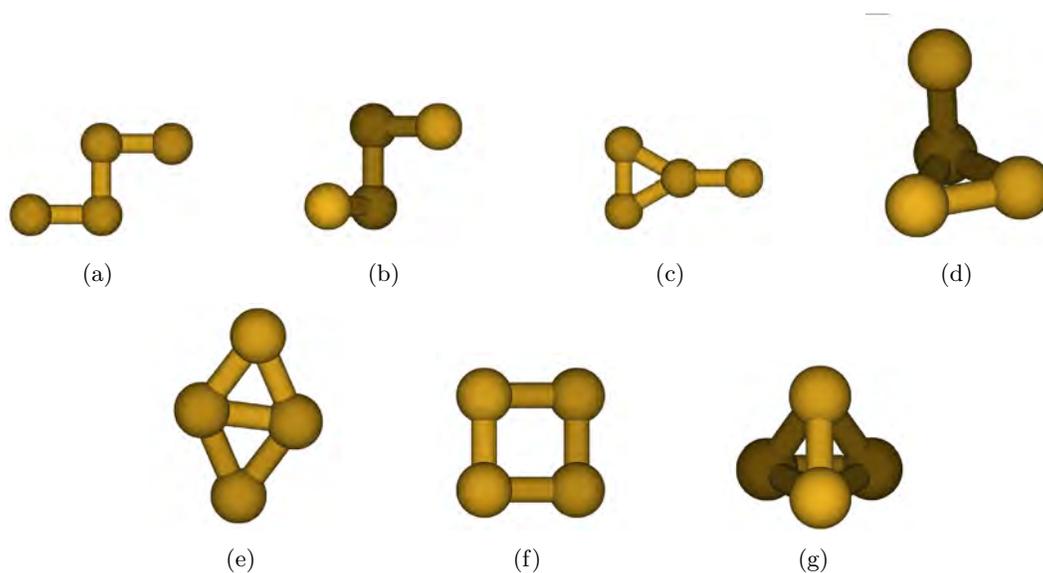


Figura 3: Tetrámeros de paladio utilizados en éste trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
Pd ₄	A	1	-10716.25180		
		3	-10717.28924		
		5	-10715.86838		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		2		-10708.80257	
		4			-10718.20059
		6			-10717.25886
		8			-10705.08280
Pd ₄	B	1	-10716.78349		
		3	-10717.07582		
		5	-10715.99338		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		2		-10710.08547	-10718.48914
		4		-10710.41766	-10718.20042
		6			-10717.18257
Pd ₄	C	1	-10716.78337		
		3	-10715.73295		
		5	-10715.99338		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		7	-10713.21856		
		2		-10708.45243	-10708.45305
		6		-10707.77165	-10716.82749
Pd ₄	D	1	-10716.78340		
		3	-10717.07588		
		5	-10715.76367		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		9	-10710.33932		
		2		-10709.86885	-10718.47144
		4		-10710.19321	-10718.20085
		6		-10707.63610	-10717.41319

Tabla 14: Energías totales de los isómeros A, B, C, D para diferentes multiplicidades en el sistema Pd₄, Pd₄⁺ y Pd₄⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E+ (eV)</i>	<i>E- (eV)</i>
Pd ₄	E	1	-10716.25118		
		3	-10717.07600		
		5	-10715.42909		
		7	-10713.53436		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		2		-10709.86880	-10718.53912
		4		-10707.61329	-10718.19518
		6			-10717.26946
		8			-10714.29987
Pd ₄	F	1	-10716.37231		
		3	-10716.42565		
		5	-10715.43903		
		7	-10713.66401		
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		2		-10708.91307	-10718.30849
		4		-10708.94234	-10717.93896
		6			-10717.15195
Pd ₄	G	1	-10716.58608		
		3	-10717.28911		
		5	-10715.76416		
		2		-10709.86797	-10718.48933
Pd ₄ ⁺ , Pd ₄ ⁻		4		-10710.19316	-10717.18276
		6			-10715.08186

Tabla 15: Energías totales de los isómeros E, F y G en diferentes multiplicidades para el sistema Pd₄, Pd₄⁺ y Pd₄⁻.

Referencia	Geometría	Distancias promedio (Å)	D_0 por átomo (eV)
Aguilera <i>et al.</i> , [33]	Tetraedro distorsionado	2.58	—
Rogan <i>et al.</i> , [36]	Tetraedro regular	2.58	—
Zhang <i>et al.</i> , [39]	Pirámide distorsionada	2.56, 2.57 2.63, 2.65	—
Fahmi <i>et al.</i> , [40]	Tetraedro regular	2.75	—
Qiu <i>et al.</i> , [41]	Tetraedro regular	—	1.02
Este trabajo	Pirámide distorsionada	2.56, 2.61 2.60, 2.56	1.37

Tabla 16: Comparación con resultados de trabajos previos de Pd₄

Utilizando las formulas de la sección 2.3 se calcularon varias propiedades. La energía de disociación se calculó con la energía total del tetrámero de paladio neutro y la energía del átomo de paladio dando un valor de 1.37 eV. Con la energía total del tetrámero cargado positivamente y la energía del tetrámero neutro, se calculó el potencial de ionización dando un valor de 6.87 eV. Con la energía del tetrámero aniónico y la energía del tetrámero neutro se calculó la afinidad electrónica adiabática dando como resultado 1.24 eV.

En la tabla 16 se hace una comparación con trabajos teóricos previos que utilizaron DFT para cúmulos de Pd₄, en esta tabla se puede ver que coincidimos con el trabajo de Zhang *et al.*, [39] al encontrar una pirámide distorsionada como el cúmulo con más baja energía. El valor de energía de disociación encontrado en este trabajo fue mayor al obtenido por Qiu *et al.*, [41]. No encontramos después de nuestra revisión bibliografica trabajos experimentales con los cuales comparar estos resultados, pero se ve claramente que no nos alejamos de los resultados de trabajos previos sobre el tema, por lo que de nuevo comprobamos que la elección de la base y funcional empleada para la realización de este trabajo es correcta.

De la revisión bibliografica no encontramos más trabajos que reportaran un estudio de cúmulos de Pd₄⁺ y Pd₄⁻ utilizando DFT, ya que se limitan al estudio de cúmulos neutros por lo que esta es una aportación de esta tesis a la comprensión de estos cúmulos.

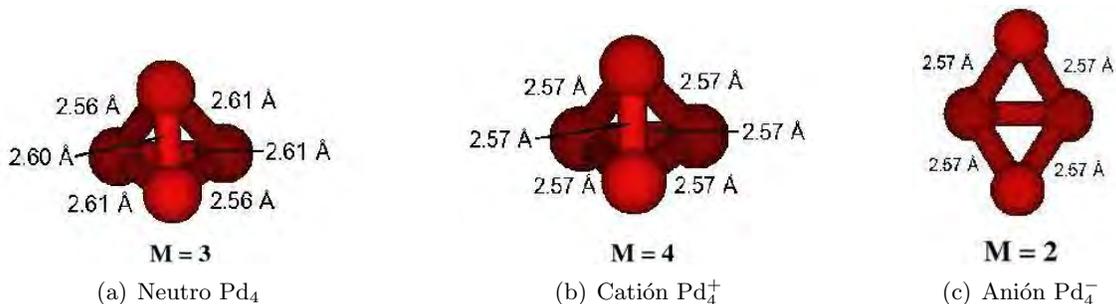


Figura 4: Estructuras de m3nima energ3a de Pd₄, Pd₄⁺ y Pd₄⁻

3.5 Pent3meros de paladio

Para la b3squeda del m3nimo global en estos pent3meros de Pd₅, Pd₅⁺ y Pd₅⁻ se propusieron trece is3meros como candidatos a m3nimos globales, que se escogieron arbitrariamente, la estructura correspondiente a cada uno de estos is3meros se pueden observar en la figura 5. En estos is3meros se optimizaron diferentes multiplicidades de esp3n, los datos completos se encuentran en las tablas 17, 18 y 19, los is3meros con energ3a m3s baja estan resaltados en estas tablas. El m3nimo global encontrado para el Pd₅ corresponde a una pir3mide de base cuadrada con 2.55 Å por lado y 2.64 Å en el resto de los enlaces y se form3 a partir del is3mero D, la estructura se puede ver en la figura 6, la multiplicidad de este c3mulo es de 3. Para el Pd₅⁺ el m3nimo global corresponde a una bipir3mide triangular con lados de 2.56 Å en el tri3ngulo del centro y 2.64 Å en el resto de los enlaces la cual se puede ver en la figura 6 y tiene una multiplicidad de 4. El m3nimo global encontrado para Pd₅⁻ corresponde a una bipir3mide triangular con enlaces de 2.62 Å y 2.84 Å en el tri3ngulo del centro, la estructura se puede ver con mayor detalle en la figura 6 y tiene multiplicidad 2.

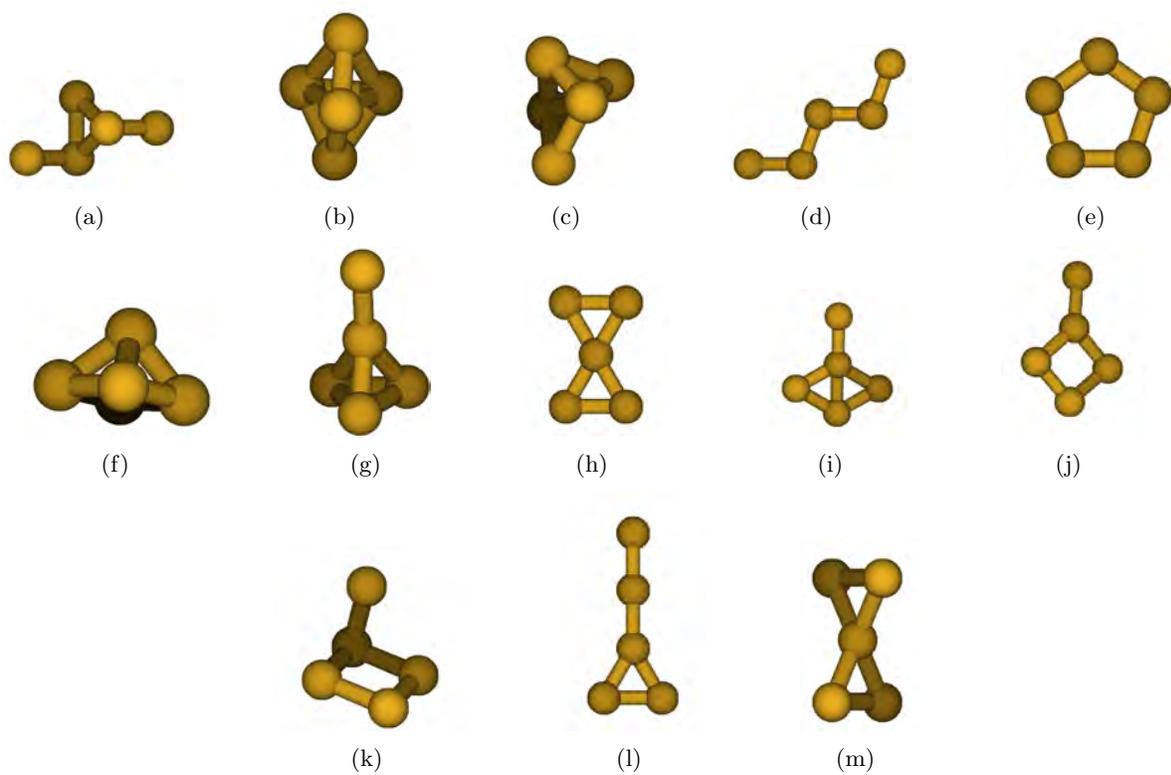


Figura 5: Pentámeros de paladio utilizados en éste trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^{+} (eV)	E^{-} (eV)
Pd ₅	A	1	-13396.24884		
		3	-13396.71388		
		5	-13396.11839		
		7	-13394.45927		
		9	-13392.16188		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2			-13398.36994
		4		-13389.98777	-13398.35096
		6			-13397.47354
		8		-13386.08322	-13396.53633
Pd ₅	B	1	-13396.25907		
		3	-13396.71230		
		5	-13396.22924		
		7	-13394.47399		
		9	-13392.60183		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13390.01134	
		4		-13389.98690	-13398.34711
		6		-13388.88770	
		8		-13386.31477	
Pd ₅	C	1	-13396.24617		
		3	-13396.66134		
		5	-13396.00533		
		7	-13394.88350		
		9	-13392.65033		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13390.06212	-13398.20828
		4		-13389.90384	-13398.39060
		6		-13388.83651	-13397.59601
		8		-13386.56357	-13396.54411
Pd ₅	D	1	-13396.29532		
		3	-13396.99284		
		5	-13396.01335		
		7	-13395.18027		

Tabla 17: Energías totales de los isómeros A, B, C y D en diferentes multiplicidades para el sistema Pd₅, Pd₅⁺ y Pd₅⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Pd ₅	E	1	-13396.25826		
		3	-13395.33345		
		5	-13396.39402		
		7	-13395.17924		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13388.23758	-13398.63651
		4			-13398.44465
		6			-13398.03126
Pd ₅	F	1	-13396.29590		
		3	-13396.72923		
		5	-13395.97784		
		7	-13394.88206		
		9	-13392.64266		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13389.79490	-13398.36707
		4		-13390.00197	-13398.17857
		6		-13388.62685	-13397.74979
		8		-13386.87769	-13396.50587
Pd ₅	G	1	-13396.49904		
		3	-13396.71095		
		5	-13395.86104		
		7	-13394.76669		
		9	-13390.82936		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13389.38795	-13397.85152
		4		-13389.65499	-13397.91325
		6		-13388.93652	
		8			-13395.68849
Pd ₅	H	1	-13396.55610		
		3	-13396.71279		
		5	-13396.39395		
		7	-13394.76742		
		9	-13390.82936		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2		-13388.68523	
		4			-13398.41587

Tabla 18: Energías totales de los isómeros E, F, G y H en diferentes multiplicidades para el sistema Pd₅, Pd₅⁺ y Pd₅⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Pd ₅	I	1	-13395.18588		
		3	-13396.72928		
		7	-13394.23459		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		2			-13398.32445
		4			-13398.19164
		6		-13388.90985	
Pd ₅	J	1	-13395.44750		
		3	-13396.97293		
		5	-13395.08571		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		7	-13394.08983		
		4		-13388.65266	
		6		-13388.02206	-13396.90388
Pd ₅	K	1	-13396.29602		
		3	-13396.73077		
		5	-13396.00465		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		9	-13392.64366		
		2			-13398.30614
		4			-13398.41612
Pd ₅	L	6		-13388.83886	-13397.75023
		3	-13394.46737		
		5	-13394.62041		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		7	-13393.43112		
		9	-13391.25557		
		2		-13387.84402	
Pd ₅	M	4		-13390.25490	-13398.41543
		6			-13392.50895
		1	-13396.55677		
Pd ₅ ⁺ , Pd ₅ ⁻		3	-13395.41564		
		5	-13395.33616		
		2		-13388.75245	-13397.77509
Pd ₅		4		-13388.50238	-13398.07204
		6			-13396.89966

Tabla 19: Energías totales de los isómeros I, J, K, L y M en diferentes multiplicidades para el sistema Pd₅, Pd₅⁺ y Pd₅⁻.

Referencia	Geometría	Distancia (Å)	D_0 por átomo (eV)
Aguilera <i>et al.</i> , [33]	Bipirámide triangular regular	2.58	—
Rogan <i>et al.</i> , [36]	Bipirámide triangular regular	2.69	—
Zhang <i>et al.</i> , [39]	Pirámide base cuadrada	Base 2.56 Caras 2.68	—
Fahmi <i>et al.</i> , [40]	Bipirámide triangular regular	2.79	—
Qiu <i>et al.</i> , [41]	Bipirámide triangular regular	—	1.15
Este trabajo	Pirámide base cuadrada	Base 2.55 Caras 2.64	1.45

Tabla 20: Comparación con resultados de trabajos previos de Pd₅

Con las formulas de la sección 2.3 se calcularon varias propiedades. La energía de disociación se calculó con la energía total del pentámero de paladio neutro y la energía del átomo de paladio dando un valor de 1.45 eV. Con la energía del pentámero cargado positivamente y la energía del pentámero neutro, se calculó el potencial de ionización dando un valor de 6.74 eV. Con la energía de este pentámero cargado negativamente y la energía del pentámero neutro se calculó la afinidad electrónica adiabática dando como resultado 1.64 eV.

En la tabla 20 comparamos nuestros resultados de Pd₅ con otros resultados teóricos publicados con anterioridad en los que fue utilizada la teoría de funcionales de la densidad, en esta tabla se puede ver que tenemos resultados muy similares a los presentados por Zhang *et al.*, [39] al igual que en Pd₄ una energía de disociación un poco más grande que la presentada por Qiu *et al.*, [41]. No existen datos experimentales con que comparar estos resultados y saber cuales son los correctos, comparando con los datos teóricos existentes se ve que estamos dentro del rango de los trabajos teóricos anteriores a este y la elección de base y funcional fue la adecuada para estudiar los cúmulos de paladio y podemos utilizar esta combinación con confianza para el estudio de los cúmulos de oro-paladio.

No encontramos más trabajos que reportaran un estudio de cúmulos de Pd₅⁺ y Pd₅⁻ que utilizaran DFT para su estudio, por lo que esta es una aportación de esta tesis a la comprensión de estos cúmulos.

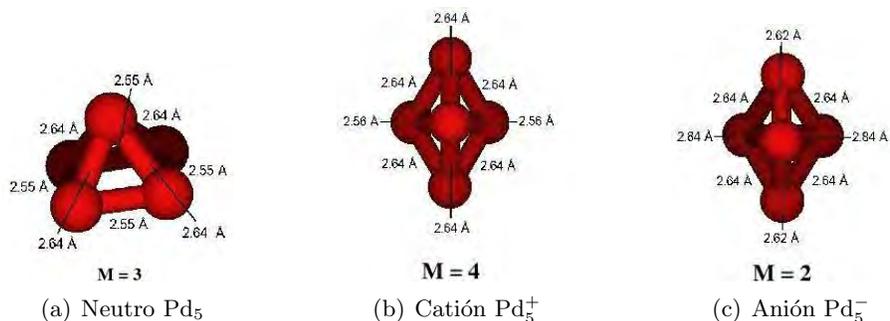


Figura 6: Estructuras de mínima energía de Pd₅, Pd₅⁺ y Pd₅⁻

Pd ₂	Pd ₃	Pd ₄	Pd ₅	Pd ₂ ⁺	Pd ₃ ⁺	Pd ₄ ⁺	Pd ₅ ⁺	Pd ₂ ⁻	Pd ₃ ⁻	Pd ₄ ⁻	Pd ₅ ⁻
190.5	100.3	86.3	41.8	138.6	92.4	117.1	80.5	199.1	117.3	29.3	32.4
	118.3	87.1	87.7		136.7	117.4	80.5		118.1	108.1	73.4
	204.8	98.2	93.3		181.5	161.9	108.1		189.9	128.0	108.2
		115.0	111.1			162.1	108.2			139.3	111.6
		163.7	130.2			162.4	137.3			169.6	112.7
		222.9	161.5			230.9	159.7			201.4	114.3
			163.2				159.9				149.5
			163.4				163.5				165.9
			207.0				227.6				202.2

Tabla 21: Frecuencias (en cm⁻¹) para los estados basales de los cúmulos de Pd_n neutros empleando el funcional PBE, la base DZVP y el pseudopotencial RMCP16|LK.

Sistema	Afinidad electrónica adiabática (eV)	VDE	Potencial de ionización adiabático (eV)	Energía de disociación (eV)
Pd ₂	1.67	1.67	7.66	0.53
Pd ₃	1.90	1.77	7.79	0.98
Pd ₄	1.24	1.69	6.87	1.37
Pd ₅	1.64	1.71	6.74	1.45

Tabla 22: Resumen de propiedades electrónicas de los cúmulos de Pd_n presentados en esta tesis.

4 Resultados y análisis de cúmulos bimetalicos oro-paladio

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos de paladio-oro. Se estudiaron; dímeros, trímeros, tetrámeros y pentámeros de cúmulos bimetalicos oro-paladio. Estos resultados se compararon con resultados tanto teóricos como experimentales disponibles.

4.1 Dímero oro-paladio

En la tabla 23 se presentan los resultados de los cálculos realizados para el dímero de oro-paladio, en ella se presentan energías totales, frecuencias y distancias de enlace. De estos datos se puede ver que el mínimo global encontrado para el dímero de Au-Pd corresponde a la multiplicidad 2. Con la energía total del dímero de paladio neutro, la energía del átomo de paladio y la energía del átomo de oro, se calculó la energía de disociación como se explica en la sección 2.3 dando un valor de 1.48 eV. Con la energía de este dímero cargado positivamente y la energía del dímero neutro se calculó el potencial de ionización dando un valor de 8.64 eV. Con la energía del dímero cargado negativamente y la energía del dímero neutro se calculó la afinidad electrónica adiabática dando como resultado 1.77 eV.



Figura 7: Dímero oro-paladio.

Multiplicidad	E° (eV)	E^{+} (eV)	E^{-} (eV)	Frecuencia cm^{-1}	Enlace Å
2	-5552.66532			182.5	2.47
4	-5550.47661			141.8	2.59
6	-5542.50895			173.2	2.51
1		-5544.02902		98.0	2.80
3		-5543.74330		154.3	2.56
5		-5540.43375		124.3	2.63
1			-5554.43670	120.3	2.65
3			-5553.85470	108.0	2.70
5			-5548.48164	106.2	2.64
7			-5540.53555	63.4	2.92

Tabla 23: Energías totales de los cúmulos de oro-paladio neutros, cationes, aniones, frecuencias y distancias de enlace.

Referencia	Longitud Enlace (Å)	D_0 (eV)	A.E.a. (eV)	VDE (eV)	P.I.a. (eV)	Frecuencia cm^{-1}
AuPd						
Sahu <i>et al.</i> , [104]	2.51	1.84	2.13	—	—	—
Wu <i>et al.</i> , [105]	2.56	—	1.83	1.86	8.69	—
Harada <i>et al.</i> , [103]	2.86	—	—	—	—	232.0
Esta tesis	2.47	1.48	1.77	1.83	8.64	182.5
Koyasu <i>et al.</i> , [107] Experimental	—	1.40	1.88	2.00	—	—
AuPd ⁺						
Wu <i>et al.</i> , [105]	2.68	—	—	—	—	—
Esta tesis	2.80	—	—	—	—	98.0
AuPd ⁻						
Wu <i>et al.</i> , [105]	2.66					
Esta tesis	2.65					120.3

Tabla 24: Comparación con resultados de trabajos previos de AuPd, AuPd⁺ y AuPd⁻

Se compararon los resultados tanto teóricos como experimentales de otros grupos. Como se puede ver en la tabla 24 para el cúmulo AuPd, la distancia de enlace encontrada en este trabajo es menor a la reportada por Sahu *et al.*, [104], Wu *et al.*, [105] y Harada *et al.*, [103] pero dentro de rangos aceptables como se puede ver en los datos teóricos reportados por otros grupos de investigación. La energía de disociación es menor a la reportada por Sahu *et al.*, [104] pero parecida a los datos teóricos reportados. La frecuencia reportada por Harada *et al.*, [103] es apenas mayor a la encontrada en esta investigación. La afinidad electrónica adiabática encontrada en este trabajo esta realmente cerca del valor experimental reportado por Koyasu *et al.*, [107] y el trabajo teórico de Wu *et al.*, [105]. El potencial de ionización es casi idéntico al reportado por Wu *et al.*, [105]. Para el cúmulo AuPd⁺ la distancia de enlace encontrada es mayor que la reportada por Wu *et al.*, [105] y para AuPd⁻ los resultados son prácticamente idénticos, con la diferencia que en esta tesis si se reportan las frecuencias de los cúmulos con más baja energía.

4.2 Trímeros con 1 átomo de oro y 2 átomos de paladio

En el estudio del AuPd₂⁺, AuPd₂⁺ y AuPd₂⁻ se probaron 4 isómeros como candidatos a mínimos globales, que se escogieron arbitrariamente, estos isómeros se pueden apreciar en la figura 8. Se optimizaron diferentes multiplicidades para estos cúmulos, los datos completos se pueden consultar en la tabla 25 en esta tabla se resaltan los que después del proceso de optimización obtuvieron la energía más baja. El isómero de AuPd₂ que después del proceso de

optimización obtuvo la energía más baja es el isómero B, el cuál tiene una estructura triangular con enlaces Pd-Pd de 2.52 Å y enlaces Pd-Au de 2.57 Å y 2.71 Å, como se puede apreciar en la figura 9, la multiplicidad de este cúmulo es 2. El isómero de AuPd_2^+ que después del proceso de optimización resultó tener la energía más baja fue el isómero B, que es una estructura triangular con un enlace Pd-Pd de 2.49 Å y dos enlaces Pd-Au de 2.58 Å y 2.62 Å, la estructura se puede apreciar en la figura 9, la multiplicidad de este cúmulo es de 3. El isómero de AuPd_2^- con más baja energía después del proceso de optimización es el isómero B que conservo una forma triangular. Esta estructura optimizada tiene enlaces Au-Pd de 2.72 Å y 2.80 Å y un enlace Pd-Pd de 2.47 Å, la estructura se puede ver en la figura 9, la multiplicidad de este cúmulo fue 3.

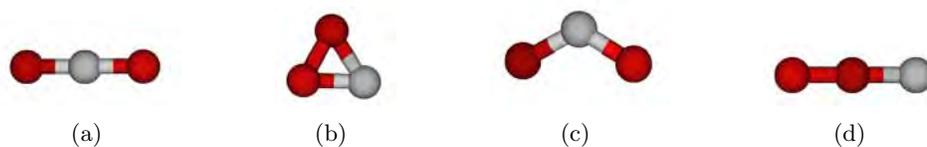


Figura 8: Trímeros formados por 1 átomo de oro y 2 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
AuPd ₂	A	2	-8231.72435		
		4	-8230.81095		
AuPd ₂ ⁺ , AuPd ₂ ⁻		1		-8223.96656	-8233.61748
		3		-8223.98285	-8233.66637
		5		-8222.26437	-8231.91164
AuPd ₂	B	2	-8232.42608		
		4	-8230.98348		
		6	-8228.51950		
		8	-8220.65557		
AuPd ₂ ⁺ , AuPd ₂ ⁻		1		-8224.01223	
		3		-8224.43167	-8233.81167
		5		-8222.68790	-8232.45603
		7			-8227.16298
AuPd ₂	C	4	-8230.92769		
		6	-8228.52132		
		8	-8220.64837		
AuPd ₂ ⁺ , AuPd ₂ ⁻		1			-8233.59432
		3		-8224.23592	-8233.66626

		5		-8222.34310	-8232.25799
		7			-8227.16168
AuPd ₂	D	2	-8231.36815		
		4	-8230.88700		
		8	-8220.74006		
AuPd ₂ ⁺ , AuPd ₂ ⁻		1		-8224.00803	-8233.24222
		3		-8223.50755	-8233.78594
		5		-8222.70313	-8231.87058

Tabla 25: Energías totales de los isómeros A, B, C, y D en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₂, AuPd₂⁺ y AuPd₂⁻.

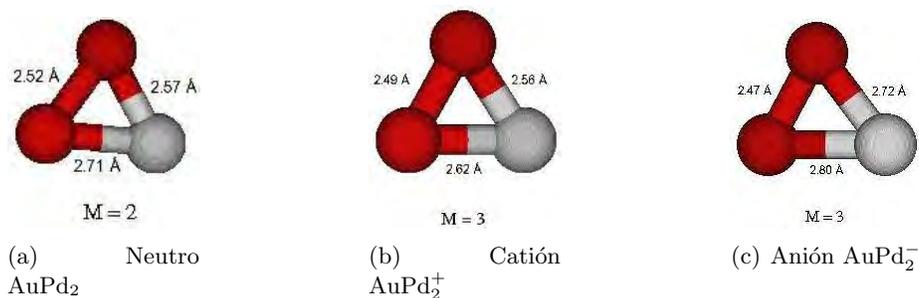


Figura 9: Estructuras de mínima energía de AuPd₂, AuPd₂⁺ y AuPd₂⁻

Para este sistema de 1 oro y 2 paladios se calcularon las siguientes propiedades electrónicas: energía de disociación de 3.29 eV, potencial de ionización adiabático de 7.99 eV, afinidad electrónica adiabática de 1.39 eV y un VDE de 1.45 eV.

En la tabla 26 se comparan nuestros resultados con el trabajo de Guo *et al.*, [106], de la tabla se ve que nuestros resultados son cercanos a los que obtuvo Guo *et al.*, con respecto a geometrías y frecuencias, sin embargo ellos no calcularon sistemas cargados como nosotros en esta tesis. No existen datos experimentales de este cúmulo con los cuales comparar estos resultados. El estudio de AuPd₂⁺ y AuPd₂⁻ es una aportación de esta tesis a la comprensión de estos sistemas.

Referencia	Geometría	Longitud de Enlaces (Å)	D_0 (eV)	A.E.a. (eV)	VDE (eV)	P.I.a. (eV)	Frecuencias cm^{-1}
Guo <i>et al.</i> , [106]	Triangular	Pd-Pd 2.57 Pd-Au 2.67, 2.67	3.3	—	—	—	122, 132, 206
Esta tesis	Triangular	Pd-Pd 2.52 Pd-Au 2.57, 2.71	3.29	1.39	1.45	7.99	89.6, 135.3, 190.0

Tabla 26: Comparación con resultados de trabajos previos de AuPd_2 , AuPd_2^+ y AuPd_2^-

4.3 Trímeros con 2 átomos de oro y 1 átomo de paladio

Para el sistema, Au_2Pd , Au_2Pd^+ y Au_2Pd^- se estudiaron 4 isómeros construidos con 2 átomos de oro y un átomo de paladio, los cuales fueron propuestos de manera arbitraria y pueden verse en la figura 10. A cada isómero se le calcularon diferentes multiplicidades cuyos datos completos se encuentran en la tabla 27, en esta tabla se resaltan los que después del proceso de optimización obtuvieron la energía más baja. El isómero con más baja energía después de la optimización es el isómero B, una estructura triangular con enlaces Au-Au de 2.75 Å y Au-Pd de 2.71 Å y 2.61 Å con multiplicidad 1. La estructura puede verse en la figura 11. El isómero con más baja energía para Au_2Pd^+ es el isómero B, el cuál antes del proceso de optimización tenía una forma triangular y después de este la conservo sólo distorsionándose un poco. La estructura tiene enlaces Au-Pd de 2.55 Å y 2.79 Å respectivamente y un enlace Au-Au de 2.68 Å. Esta estructura se puede observar en la figura 11. Tiene una multiplicidad de 2. El isómero con más baja energía de Au_2Pd^- es el isómero B, originalmente se planteo con una forma triangular pero después del proceso de optimización la estructura tomo una forma lineal con enlaces Au-Pd de 2.58 Å en ambos lados. Se vuelve unidimensional en forma de cadena lineal, la estructura se puede ver en la figura 11. Sorprende en este caso el efecto producido por introducir un electrón al sistema ya que por lo general en estos sistemas se mantiene la forma triangular como la de más baja energía. Los isómeros A y C toman exactamente la misma estructura (cadena lineal) después del proceso de optimización.

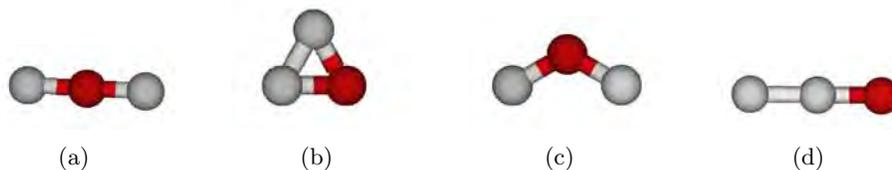


Figura 10: Trímeros formados por 2 átomos de oro y 1 átomo de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
Au ₂ Pd	A	1	-8426.26719		
		3	-8426.65378		
		5	-8423.88290		
Au ₂ Pd ⁺ , Au ₂ Pd ⁻		2			-8429.93154
		4		-8417.91340	-8427.89573
		6		-8414.47880	-8421.79124
Au ₂ Pd	B	1	-8427.64380		
		3	-8426.57953		
		2		-8419.55698	-8429.93158
Au ₂ Pd ⁺ , Au ₂ Pd ⁻		4		-8417.77681	-8428.18922
		6		-8414.44352	-8422.75396
		Au ₂ Pd	C	1	-8427.64368
3	-8426.66746				
9	-8407.22681				
Au ₂ Pd ⁺ , Au ₂ Pd ⁻		2		-8419.55652	-8429.93157
		4		-8417.90449	-8427.89540
		6			-8422.75425
Au ₂ Pd	D	8			-8414.64859
		1	-8427.01313		
		3	-8426.49950		
Au ₂ Pd ⁺ , Au ₂ Pd ⁻		5	-8423.81000		
		2		-8418.83440	-8429.62000
		4		-8417.75200	-8427.81163
Au ₂ Pd ⁺ , Au ₂ Pd ⁻		6		-8414.24137	-8421.94000
		8		-8404.48738	-8413.86000

Tabla 27: Energías totales de los isómeros A, B, C, y D en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd, Au₂Pd⁺ y Au₂Pd⁻.

Para el sistema de 2 oros y 1 paladio se calcularon las siguientes propiedades electrónicas: una energía de disociación o de enlace de 3.22 eV, un potencial de ionización adiabático de 8.09 eV, una afinidad electrónica adiabática de 2.29 eV y un VDE de 4.05 eV.

En la tabla 28 se muestran los resultados de trabajos previos teóricos y experimentales de los cúmulos Au₂Pd, Au₂Pd⁺ y Au₂Pd⁻. En el caso del cúmulo de Au₂Pd los enlaces obtenidos

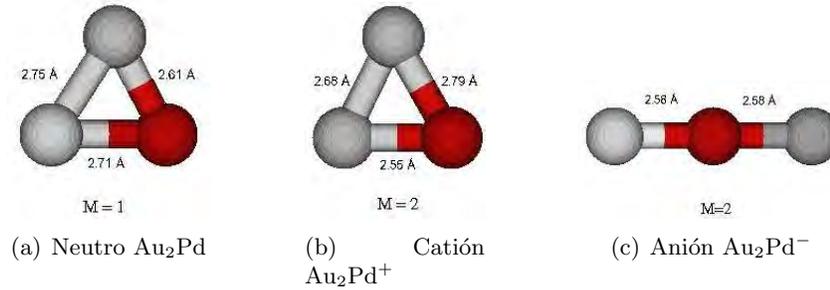


Figura 11: Estructuras de m3nima energ3a de Au_2Pd , Au_2Pd^+ y Au_2Pd^-

en este trabajo son m3s grandes que los obtenidos por Wu *et al.*, [105] son similares para el caso de Au_2Pd^+ y tienen la misma geometr3a lineal para Au_2Pd^- pero con diferente orden en los 3tomos, ellos muestran un c3mulo enlazado Au-Au-Pd y nosotros lo encontramos como Au-Pd-Au. Esta diferente posici3n del 3tomo de paladio en el c3mulo Au_2Pd^- debe ser la raz3n de la diferencia de sus c3lculos con los nuestros.

Referencia	Geometr3a	Longitud Enlaces (Å)	D_0 (eV)	A.E.a. (eV)	VDE (eV)	P.I.a. (eV)
Au_2Pd						
Sahu <i>et al.</i> , [104]	Triangular	—	4.23	3.55	—	—
Wu <i>et al.</i> , [105]	Triangular	Pd-Au 2.67, 2.67 Au-Au 2.73	—	3.96	3.96	—
Esta tesis	Triangular	Pd-Au 2.61, 2.71 Au-Au 2.75	3.22	2.29	4.05	8.09
Koyasu <i>et al.</i> , [107] Experimental	—	—	—	3.80	3.89	—
Au_2Pd^+						
Wu <i>et al.</i> , [105]	Triangular	Pd-Au 2.75, 2.75 Au-Au 2.64	—	—	—	—
Esta tesis	Triangular	Pd-Au 2.79, 2.55 Au-Au 2.68	—	—	—	—
Au_2Pd^-						
Wu <i>et al.</i> , [105]	Lineal	Pd-Au 2.61 Au-Au 2.69	—	—	—	—
Esta tesis	Lineal	Pd-Au 2.58, 2.58	—	—	—	—

Tabla 28: Comparaci3n con resultados de trabajos previos de Au_2Pd , Au_2Pd^+ y Au_2Pd^-

4.4 Tetrámeros con 1 átomo de oro y 3 átomos de paladio

Para los tetrámeros de AuPd_3 , AuPd_3^+ y AuPd_3^- se propusieron de manera arbitraria once isómeros como candidatos mínimos globales, la estructura correspondiente a cada uno de estos isómeros se puede ver en la figura 12. En estos isómeros se optimizaron varias multiplicidades de espín, los datos completos se pueden consultar en las tablas 29 y 30, en estas tablas se resaltaron los isómeros con más baja energía. Al mínimo global de AuPd_3 le corresponde a una pirámide de base triangular con enlaces Au-Pd de 2.60 Å y 2.69 Å y enlaces Pd-Pd con valores de 2.60 Å. Se llegó a esta estructura a partir del isómero C y tiene una multiplicidad de 2. Ésta pirámide puede observarse en la figura 13. Para el AuPd_3^+ el mínimo global corresponde a una estructura de forma piramidal de base triangular con enlaces Pd-Au de 2.60 Å y 2.67 Å y enlaces Pd-Pd de 2.59 y 2.62 Å, que en la figura 13 se puede ver, la multiplicidad de este isómero es 3. El mínimo global del AuPd_3^- corresponde a una estructura de rombo con un ángulo diedro de 26° con enlaces Pd-Pd de 2.54 Å y distancias Pd-Au de 2.72 Å la forma de esta estructura se puede apreciar mejor en la figura 13, la multiplicidad de este cúmulo es 3. Esta estructura es diferente a los mínimos formados por el neutro y el catión.

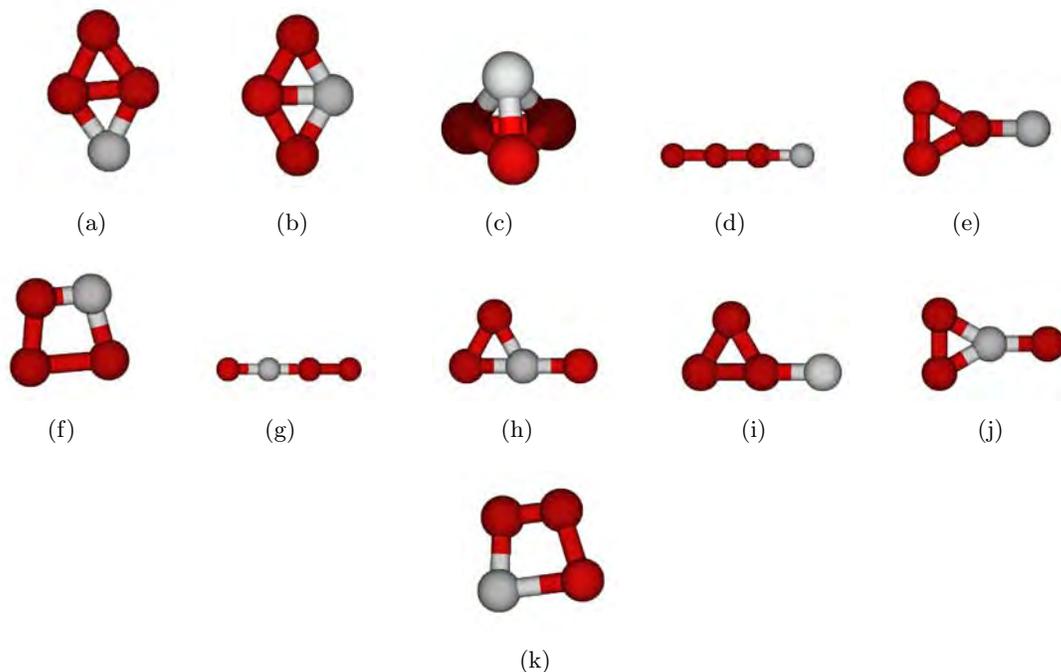


Figura 12: Tetrámeros formados por 1 átomo de oro y 3 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>		
AuPd ₃	A	2	-10911.76015				
		4	-10911.38223				
		6	-10909.645000				
		AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1			-10913.93126	
			3		-10904.25839		
			5		-10903.48790	-10913.01333	
			7		-10900.92314		
AuPd ₃	B	4	-10910.91885				
		6	-10909.60796				
		AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	5		-10902.95917		
			7		-10900.92115		
		AuPd ₃	C	2	-10912.31100		
				4	-10911.48936		
				8	-10906.61290		
AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1				-10904.71672	-10913.71076	
	3				-10904.99693	-10913.98952	
	5				-10903.41706	-10913.01654	
	7					-10911.27076	
AuPd ₃	D	2	-10910.02277				
		4	-10910.24722				
		6	-10909.26270				
		AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1		-10902.52727	-10912.99153	
			3		-10904.99302	-10913.27388	
			5		-10902.68233	-10912.58716	
			7		-10901.08370		
AuPd ₃	E	4	-10911.09195				
		6	-10909.39463				
		AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1			-10913.88170	
			3			-10913.98199	
			5		-10903.20865	-10912.58116	
			7		-10900.70101	-10910.21082	

Tabla 29: Energías totales de los isómeros A, B, C, D y E en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₃, AuPd₃⁺ y AuPd₃⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)	
AuPd ₃	F	2	-10911.75794			
		4	-10911.38436			
		6	-10909.64543			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1			-10904.18342	-10913.70650
		3			-10904.39521	-10913.97433
		5			-10903.24416	-10913.01659
		7			-10900.92086	
AuPd ₃	G	2	-10910.37880			
		4	-10910.38064			
		6	-10909.06307			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1			-10903.10105	-10912.67835
		3			-10904.13829	-10913.48135
		5			-10902.83543	-10912.28659
AuPd ₃	H	4	-10910.91382			
		6	-10908.90313			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	3			-10904.14821	-10913.48169
		5			-10903.28732	
AuPd ₃	I	2	-10911.76043			
		4	-10911.07323			
		6	-10909.39474			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1				-10913.88295
		3			-10904.25464	-10913.89909
		5			-10903.21000	
AuPd ₃	J	2	-10911.29146			
		4	-10910.92195			
		6	-10908.90695			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	3			-10904.13848	-10913.48163
		5			-10903.21524	
AuPd ₃	K	2	-10912.29310			
		4	-10911.38632			
		6	-10909.58899			
	AuPd ₃ ⁺ , AuPd ₃ ⁻	1			-10904.70840	-10913.92393
		3				-10913.96008
		5				-10913.01603

Tabla 30: Energías totales de los isómeros E, F, G, H, I, J y K en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₃, AuPd₃⁺ y AuPd₃⁻.

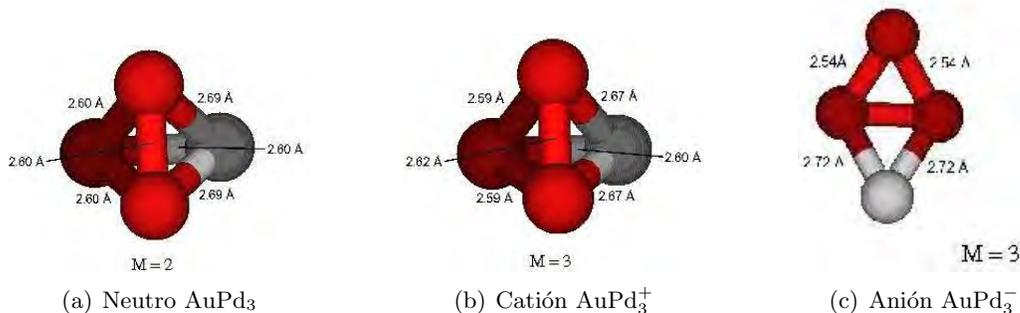


Figura 13: Estructuras de mínima energía de AuPd_3 , AuPd_3^+ y AuPd_3^-

Utilizando las formulas de la sección 2.3 se calcularon las siguientes propiedades; la energía de disociación utilizando la energía del tetrámero de paladio neutro, la energía del átomo de paladio y la energía del átomo de oro, dando un valor de 5.22 eV. Con la energía del AuPd_3^+ y la energía del tetrámero neutro se calculó el potencial de ionización dando un valor de 7.31 eV. Con la energía del mínimo de AuPd_3^- y la energía del tetrámero neutro se calculó la afinidad electrónica adiabática dando como resultado 1.68 eV.

En estos cúmulos no existen datos teóricos o experimentales reportados con anterioridad con los cuales comparar los resultados aquí obtenidos, por lo que esta tesis aporta nuevos datos para comprender estos sistemas.

4.5 Tetrámeros con 2 átomos de oro y 2 átomos de paladio

Para realizar el estudio de estos tetrámeros de Au_2Pd_2 , Au_2Pd_2^+ y Au_2Pd_2^- se propusieron trece isómeros como candidatos a mínimos globales, estas estructuras fueron propuestas de manera arbitraria y se puede ver la estructura correspondiente a cada uno de estos isómeros en la figura 14. En estos isómeros se optimizaron varias multiplicidades de espín los datos completos se pueden ver en las tablas 31, 32 y 33, en estas tablas se han resaltado los cúmulos que obtuvieron la energía más baja.

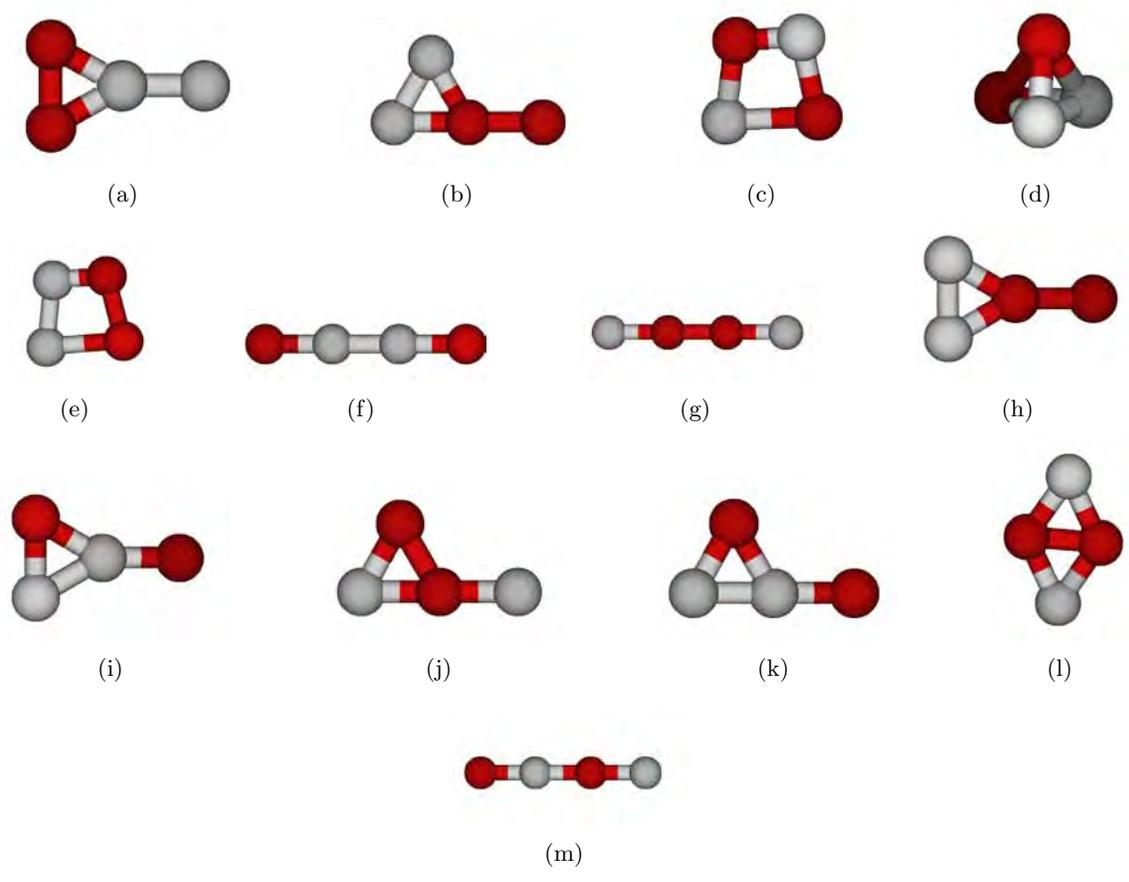


Figura 14: Tretrámeros formados por 2 átomos de oro y 2 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E+ (eV)</i>	<i>E- (eV)</i>
Au ₂ Pd ₂	A	3	-11106.60126		
		5	-11105.43020		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		2		-11098.98475	-11109.46042
		6			-11106.18977
Au ₂ Pd ₂	B	1	-11106.80818		
		3	-11106.63634		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		5	-11106.80796		
		2		-11099.08906	
Au ₂ Pd ₂		4		-11098.37315	
		6			-11106.27910
Au ₂ Pd ₂		8			-11100.60365
		1	-11106.92694		
Au ₂ Pd ₂	C	3	-11106.93232		
		5	-11105.23027		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		2		-11099.37880	-11109.72152
		4			-11108.60288
Au ₂ Pd ₂		6		-11096.48067	-11106.32550
		8			-11101.44986
Au ₂ Pd ₂	D	1	-11107.03893		
		3	-11107.02169		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		5	-11105.09573		
		7	-11102.47629		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		2		-11099.96039	-11109.72149
		4		-11099.01850	
Au ₂ Pd ₂		6			-11106.89206
		8			-11101.44715
Au ₂ Pd ₂	E	1	-11106.82157		
		3	-11106.63549		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻		5	-11105.42346		
		2		-11099.49541	-11109.03785
Au ₂ Pd ₂		4		-11098.23083	-11108.53984
		6		-11098.50887	

Tabla 31: Energías totales de los isómeros A, B, C, D y E en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₂, Au₂Pd₂⁺ y Au₂Pd₂⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Au ₂ Pd ₂	F	1	-11106.04094		
		5	-11104.44574		
		Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	2		-11098.50887
		4			-11108.01381
		6		-11096.01660	
Au ₂ Pd ₂	G	1	-11105.54645		
		3	-11105.91505		
		5	-11104.79010		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	2		-11099.96082	-11109.72141	
	4		-11098.79156	-11108.60683	
	6		-11096.46925	-11105.88235	
Au ₂ Pd ₂	H	1	-11106.80358		
		3	-11106.17162		
		5	-11105.17164		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	2		-11099.08852		
	4		-11098.45756	-11108.42934	
	6			-11106.30502	
Au ₂ Pd ₂	I	3	-11106.27602		
		5	-11104.56680		
		Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	4		-11098.54817
Au ₂ Pd ₂	J	5	-11104.84149		
		7	-11101.92102		
		Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	2		-11098.56193
	4			-11108.48016	
	6		-11096.48097		
Au ₂ Pd ₂ ⁺ , Au ₂ Pd ₂ ⁻	K	2		-11099.19400	
		4		-11098.54733	-11108.00419
		8		-11090.89684	

Tabla 32: Energías totales de los isómeros F, G, H, I, J y K en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₂, Au₂Pd₂⁺ y Au₂Pd₂⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Au ₂ Pd ₂	L	3	-11107.00368		
		5	-11105.21955		
		2		-11099.21955	-11109.72136
		4		-11098.70575	-11108.60287
		6		-11096.48109	-11106.32552
		8			-11101.44964
Au ₂ Pd ₂	M	1	-11105.58996		
		3	-11106.07474		
		5	-11104.66064		
		2		-11097.92273	-11108.90052
		4		-11098.04980	-11108.34846
		6		-11096.18368	

Tabla 33: Energías totales de los isómeros L y M en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₂, Au₂Pd₂⁺ y Au₂Pd₂⁻.

El mínimo global para el sistema Pd₂Au₂ resultó ser una estructura angular casi en forma de L que se puede apreciar mejor en la figura 15 con enlaces Pd-Au 2.69 Å. y tiene una multiplicidad de 1. En la figura 15 se ve que el cúmulo con más baja energía para el Au₂Pd₂⁺ corresponde a una estructura piramidal de base triangular con enlaces Pd-Au de 2.75 Å enlaces Pd-Pd de 2.55 Å y enlaces Au-Au 2.83 Å con multiplicidad 2. Los isómeros C y G después de la optimización también formaron esta estructura. La estructura con más baja energía de Au₂Pd₂⁻ corresponde a un rombo con enlaces Pd-Au 2.73 Å, con multiplicidad 2, esta puede verse en la figura 15, los isómeros C, F, G y L también formaron esta estructura después del proceso de optimización.

Utilizando las formulas de la sección 2.3 se calcularon las siguientes propiedades electrónicas; la energía de disociación se calculó con la energía total del tetrámero de paladio neutro, la energía del átomo de paladio y la energía del átomo de oro dando un valor de 4.67 eV. El potencial de ionización da un valor de 7.09 eV y la afinidad electrónica adiabática es de 2.67 eV.

En la tabla 34 se pueden ver los resultados obtenidos por el grupo de investigación de Guo *et al.*, [106] para Au₂Pd₂ encontrando una estructura diferente a la encontrada en este trabajo, con distancias de enlace más grandes el valor de energía de disociación es similar al que se encontró en este trabajo. Desafortunadamente no existen valores experimentales con los cuales comparar estos resultados. En el caso de Au₂Pd₂⁺ y Au₂Pd₂⁻ no encontramos datos teóricos o experimen-

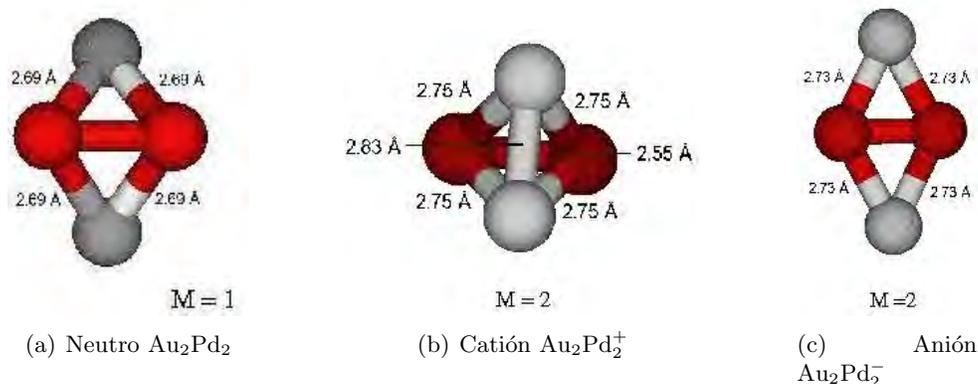


Figura 15: Estructuras de mínima energía de Au_2Pd_2 , Au_2Pd_2^+ y Au_2Pd_2^-

tales reportados con anterioridad de este cúmulo con los cuales comparar los resultados aquí obtenidos y es una aportación de esta tesis para llegar a comprender mejor estos cúmulos.

Referencia	Geometría	Longitud de Enlaces (Å)	D_0 (eV)	Frecuencias cm^{-1}
Guo <i>et al.</i> , [106]	Tetraedro Distorsionado	Pd-Pd 2.83 Pd-Au 2.89, 2.72	4.4	52.0, 84.0, 96.0 130.0, 183.0
Esta tesis	Rombo alargado (como mariposa)	Pd-Au 2.69 2.69 2.69 2.69	4.67	25.6, 51.4, 93.6 108.3, 112.1, 173.1

Tabla 34: Comparación con resultados de trabajos previos de Au_2Pd_2 , Au_2Pd_2^+ y Au_2Pd_2^-

4.6 Tetrámeros con 3 átomos de oro y 1 átomo de paladio

Para el estudio de los tetrámeros: Au_3Pd , Au_3Pd^+ y Au_3Pd^- se propusieron nueve isómeros como candidatos a mínimos globales, cuya estructura se escogió de manera arbitraria, la estructura de cada uno de estos isómeros se puede observar en la figura 16. Se optimizaron diferentes multiplicidades de espín, los datos se pueden consultar en las tablas 35 y 36, en estas tablas se han resaltado los de más baja energía. El cúmulo Au_3Pd que obtuvo la más baja energía después del proceso de optimización corresponde a un rombo con distancias de enlace Pd-Pd Au-Au de 2.68 Å y Pd-Au de 2.71 Å. Los isómeros A, C e I después de la optimización formaron esta misma estructura. El cúmulo con más baja energía de Au_3Pd^+ tiene una estructura piramidal con enlaces Au-Au de 2.85 Å y enlaces Pd-Au de 2.78 Å. El mínimo global de Au_3Pd^- forma

una estructura poco común en un cúmulo optimizado la cuál se puede apreciar en la figura 17 plana, de multiplicidad 1 con enlaces Pd-Au de 2.59 Å y enlaces Au-Au de 2.62 Å. Como puede apreciarse son valores positivos por lo que esta estructura existe y es un mínimo sobre la superficie de energía potencial y muy particularmente de acuerdo con los resultados obtenidos en este análisis corresponde al mínimo global.

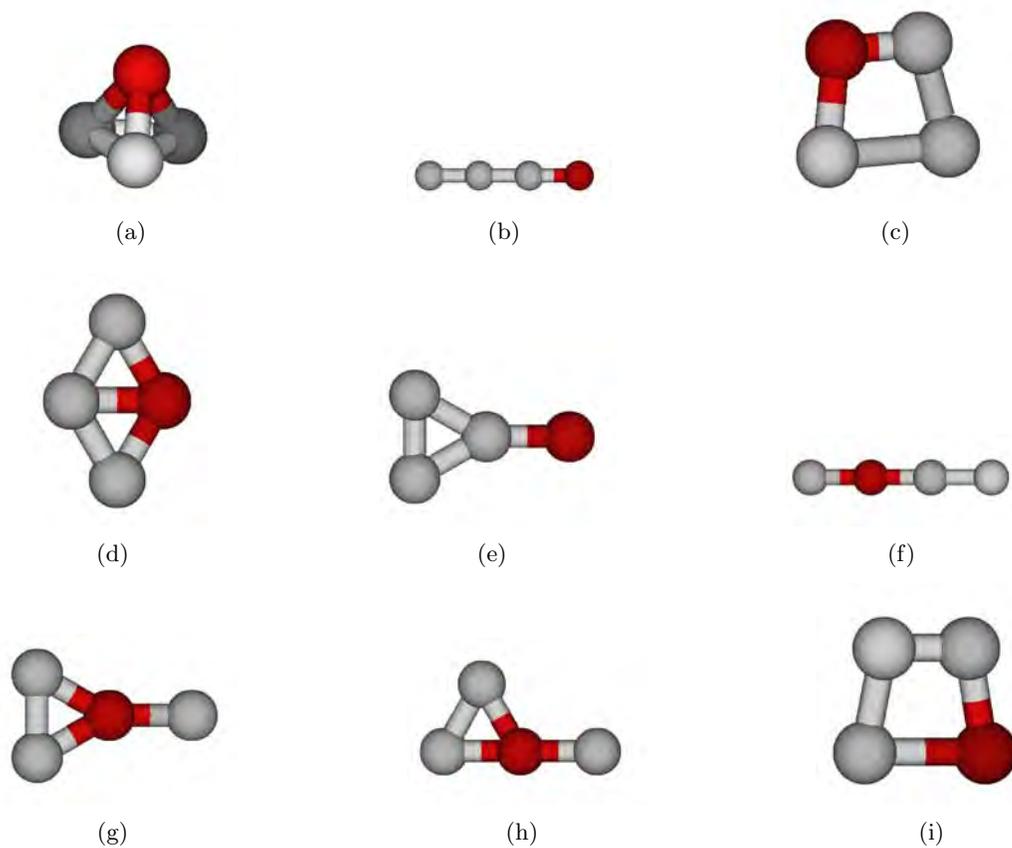


Figura 16: Tretrámeros formados por 3 átomos de oro y 1 átomo de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
Au ₃ Pd	A	2	-11302.10966		
		6	-11298.23709		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		1		-11294.69220	-11304.65050
		3			-11304.21472
		5		-11291.66355	-11302.31015
		7			-11296.89887
Au ₃ Pd	B	2	-11301.38554		
		8	-11289.55027		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		1		-11293.36220	-11304.49834
		3			-11304.05946
		5		-11291.61137	
		7			-11294.95918
Au ₃ Pd	C	2	-11302.10989		
		4	-11300.83119		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		6	-11298.12406		
		1		-11294.42358	-11304.72270
		3			-11304.05573
Au ₃ Pd	D	5		-11292.01326	-11302.17376
		2	-11302.10919		
Au ₃ Pd	E	6	-11297.68484		
		1		-11294.42396	
Au ₃ Pd	F	2	-11301.54661		
		4	-11300.38686		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		3		-11293.70508	-11303.84013
		5			-11302.03125
Au ₃ Pd	F	4	-11300.29954		
		6	-11297.13939		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		1		-11292.99279	-11304.33881
		3		-11293.65721	-11304.26544

Tabla 35: Energías totales de los isómeros A, B, C, D, E y F en diferentes multiplicidades para el sistema Au₃, Au₃Pd⁺ y Au₃Pd⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Au ₃ Pd	G	2	-11301.73141		
		4	-11300.52384		
		6	-11297.73079		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		1		-11293.74388	-11304.65032
		3			-11304.23504
		5		-11291.68516	-11301.94502
Au ₃ Pd	H	2	-11301.68500		
		4	-11300.52305		
		6	-11297.68622		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		1		-11293.74655	-11304.65134
		3			-11304.23363
		5		-11291.687669	
Au ₃ Pd	I	2	-11302.13495		
Au ₃ Pd ⁺ , Au ₃ Pd ⁻		3			-11304.14664
		5		-11291.97396	-11302.29644

Tabla 36: Energías totales de los isómeros G, H e I en diferentes multiplicidades para el sistema Au₃Pd, Au₃Pd⁺ y Au₃Pd⁻.

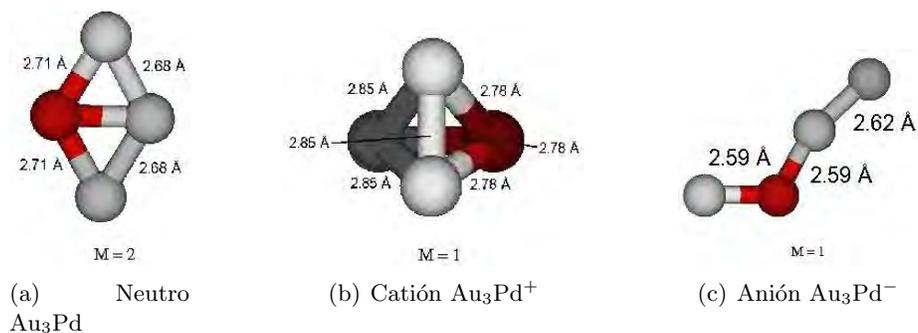


Figura 17: Estructuras de mínima energía de Au₃Pd, Au₃Pd⁺ y Au₃Pd⁻

Las propiedades electrónicas encontradas para estos cúmulos son las siguientes: la energía de disociación de 4.47 eV, el potencial de ionización da un valor de 8.64 eV y la afinidad electrónica adiabática da 2.58 eV.

En la tabla 37 se muestra una comparación con trabajos previos anteriores. Para Au_3Pd la estructura aquí obtenida se asemeja más a la obtenida por Sahu *et al.*, que a la obtenida por Wu *et al.*, pero las distancias de enlace aquí obtenidas son más cortas. En el caso de Au_3Pd^+ Wu *et al.*, [105] reportan para este cúmulo distancias de enlace similares a que las que se obtuvieron en esta investigación. El potencial de ionización calculado por ellos es menor al obtenido en la presente investigación. En el caso de Au_3Pd^- Wu *et al.*, [105] reportan un tetraedro distorsionado formado por átomos de oro como mínimo global, que no se parece a la encontrada en esta tesis, la afinidad electrónica adiabática y el VDE, nos da mejores resultados al compararlos con los resultados experimentales de afinidad electrónica adiabática reportados por Koyasu *et al.*, [107] es de 2.51 eV muy similar al aquí encontrado de 2.58 eV.

Referencia	Geometría	Longitud Enlaces (Å)	D_0 (eV)	A.E.a. (eV)	VDE (eV)	P.I.a. (eV)
Au_3Pd						
Sahu <i>et al.</i> , [104]	Rombo	—	6.24	2.81	—	—
Wu <i>et al.</i> , [105]	Tetraedro Distorsionado	Pd-Au 2.75, 2.75, 2.79 Au-Au 2.69	—	—	—	—
Esta tesis	Rombo	Pd-Au 2.71, 2.71 Au-Au 2.68, 2.68	4.47	2.58	3.27	7.44
Koyasu <i>et al.</i> , [107] Experimental	—	—	—	2.51	2.71	—
Au_3Pd^+						
Wu <i>et al.</i> , [105]	Tetraedro Distorsionado	Pd-Au 2.68, 3.00 Au-Au 2.67	—	—	—	—
Esta tesis	Tetraedro Distorsionado	Pd-Au 2.78, 2.78 Au-Au 2.85, 2.85	—	—	—	—
Au_3Pd^-						
Wu <i>et al.</i> , [105]	Tetraedro Distorsionado	Pd-Au 2.82, 2.82, 2.66 Au-Au 2.77	—	—	—	—
Esta tesis	Amorfa	Pd-Au 2.59, 2.59 Au-Au 2.62	—	—	—	—

Tabla 37: Comparación con resultados de trabajos previos de Au_3Pd , Au_3Pd^+ y Au_3Pd^-

4.7 Pentámeros con 1 átomo de oro y 4 átomos de paladio

Para realizar el estudio de pentámeros de AuPd_4 , AuPd_4^+ y AuPd_4^- se propusieron catorce isómeros como candidatos a mínimos globales, las estructuras correspondientes a cada uno de estos isómeros se pueden ver en la figura 18, las estructuras se escogieron de manera arbitraria. Se optimizaron diferentes multiplicidades de espín, los datos están en las tablas 38, 39 y 40, en estas tablas se resaltaron los que obtuvieron la energía más baja. En la figura 19 se puede ver el cúmulo con más baja energía para el AuPd_4 , una bipirámide triangular con lados Pd-Pd de 2.66 Å y Pd-Au de 2.63 y 2.80 Å, los isómeros B, C y F después del proceso de optimización formaron todos esta estructura. Para el cúmulo AuPd_4^+ el mínimo global corresponde a una bipirámide triangular con distancias de enlace Pd-Au de 2.61 Å, 2.72 Å y 2.95 Å todos los enlaces Pd-Pd son de 2.60 Å, como se puede ver en la figura 19. El mínimo global de AuPd_4^- se puede ver en la figura 19 que tiene enlaces Pd-Pd de 2.56 Å y 2.62 Å, además de un enlace Pd-Au de 2.57 Å.

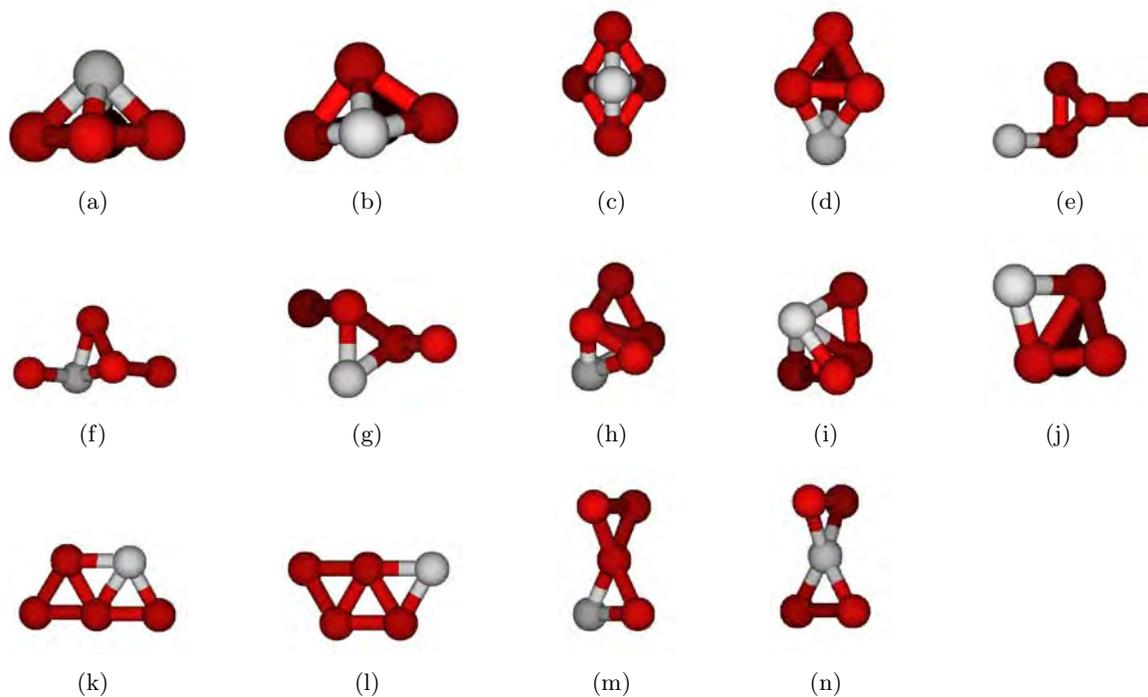


Figura 18: Pentámeros formados por 1 átomo de oro y 4 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
AuPd ₄	A	2	-13591.72162		
		4	-13591.85664		
		6	-13590.64154		
		1			-13594.00281
		5		-13584.54329	
		7		-13584.84001	-13592.29017
AuPd ₄	B	2	-13591.91873		
		4	-13591.80259		
		6	-13590.66102		
		1			-13593.65073
		5		-13584.57072	-13593.35531
		7		-13582.31849	-13592.29799
AuPd ₄	C	2	-13591.91724		
		4	-13591.21334		
		6	-13590.66343		
		8	-13588.42939		
		1		-13584.73069	-13593.59022
		3		-13585.05986	
		5		-13584.54514	-13593.35531
7			-13591.96434		
AuPd ₄	D	2	-13591.83380		
		4	-13591.81160		
		6	-13590.64960		
		1			-13594.00245
		3		-13585.04850	-13594.10274
		5		-13584.57825	-13593.32601
7			-13582.29023	-13592.04366	
AuPd ₄	E	4	-13591.69039		
		6	-13590.00270		
		8	-13588.42938		
		1		-13584.83925	-13593.64981
		3		-13585.06698	-13594.16681
		5		-13584.40112	-13593.12919
7			-13591.49205		

Tabla 38: Energías totales de los isómeros A, B, C, D y E en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₄, AuPd₄⁺ y AuPd₄⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
AuPd ₄	F	2	-13591.89384		
		6	-13590.66077		
		8	-13588.20131		
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		3		-13585.06915	
		5		-13584.02766	-13592.84965
		7		-13581.69532	-13591.34775
AuPd ₄	G	4	-13591.83558		
		6	-13590.63552		
		8	-13588.41470		
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		5			-13592.98145
		7			-13592.29275
AuPd ₄	H	2	-13591.85829		
		4	-13591.82365		
		6	-13590.66057		
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		8	-13588.42969		
		1			-13593.44133
		3		-13585.05963	-13594.09832
		5		-13584.57833	-13593.35093
		7		-13582.31241	-13591.96428
AuPd ₄	I	2	-13591.63790		
		6	-13590.27052		
		8	-13588.19214		
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		5		-13584.57830	
		7		-13582.22044	-13591.93365
AuPd ₄	J	2	-13591.73873		
		4	-13591.86040		
		6	-13590.63929		
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		1			-13594.00246
		3		-13584.93976	-13593.93844
		5		-13584.48754	-13593.25318
		7		-13582.26494	-13592.28720

Tabla 39: Energías totales de los isómeros F, G, H, I y J en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₄, AuPd₄⁺ y AuPd₄⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
AuPd ₄	K	2	-13591.85783		
		4	-13591.82400		
		6	-13590.04328		
		1		-13584.83973	-13593.58551
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		3		-13584.90565	-13594.03972
		5		-13584.57085	-13593.33145
		7		-13582.03237	
		2	-13591.63574		
AuPd ₄	L	4	-13591.83015		
		6	-13590.17986		
		1			-13593.76755
		3		-13583.92156	-13593.79204
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		5		-13584.54112	-13593.28955
		4	-13591.87085		
		6	-13590.66063		
		1		-13583.92156	-13593.76891
AuPd ₄	M	3		-13585.05983	-13594.03925
		5		-13583.71573	-13593.32461
		2	-13590.70575		
		4	-13590.83522		
AuPd ₄	N	6	-13589.25157		
		8	-13588.18569		
		1		-13583.85585	-13593.24628
		3		-13583.89926	-13593.30414
AuPd ₄ ⁺ , AuPd ₄ ⁻		5		-13583.72672	

Tabla 40: Energías totales de los isómeros K, L, M y N en diferentes multiplicidades para el sistema AuPd₄, AuPd₄⁺ y AuPd₄⁻.

Las propiedades electrónicas de estos cúmulos son las siguientes; la energía de disociación es 6.88 eV, el potencial de ionización da un valor de 6.85 eV y la afinidad electrónica adiabática es 2.25 eV.

No existen datos teóricos o experimentales reportados con anterioridad de estos cúmulos con los cuales comparar los resultados aquí obtenidos. Así que el estudio de estos sistemas es una aportación de esta tesis para ayudar a comprender mejor estos cúmulos.

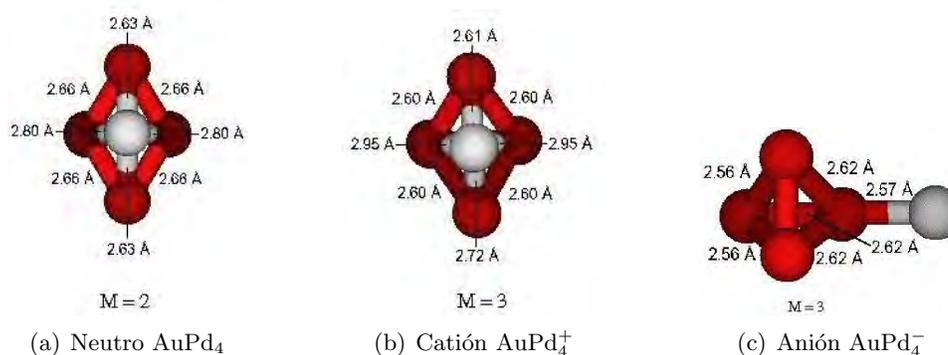


Figura 19: Estructuras de mínima energía de AuPd_4 , AuPd_4^+ y AuPd_4^-

4.8 Pentámeros con 2 átomos de oro y 3 átomos de paladio

Para realizar el estudio de estos pentámeros de Au_2Pd_3 , Au_2Pd_3^+ y Au_2Pd_3^- se propusieron catorce isómeros escogidos de manera arbitraria como candidatos a mínimos globales, sus estructuras se pueden observar en la figura 20. Se optimizaron diferentes multiplicidades de espín, los datos se pueden ver en las tablas 41, 42 y 43, en estas tablas se han resaltado los que después del proceso de optimización obtuvieron la más baja energía. El mínimo global de Au_2Pd_3 corresponde a una bipirámide triangular con enlaces Pd-Pd de 2.60 Å y distancias de enlace Pd-Au de 2.71 Å, 2.80 Å y 2.86 Å, ésta se puede ver con más detalle en la figura 21. El mínimo global de Au_2Pd_3^+ tiene una estructura bipiramidal triangular con enlaces Pd-Pd de 2.58 Å, enlaces Pd-Au de 2.60 Å, 2.68 Å, 2.82 Å y 2.90 Å, además de un enlace Au-Au de 2.82 Å. La estructura se puede observar en la figura 21. El mínimo global de Au_2Pd_3^- corresponde a una bipirámide triangular con enlaces Pd-Pd de 2.56 Å y enlaces Pd-Au de 2.85 Å y 2.86 Å. La estructura se puede apreciar en la figura 21.

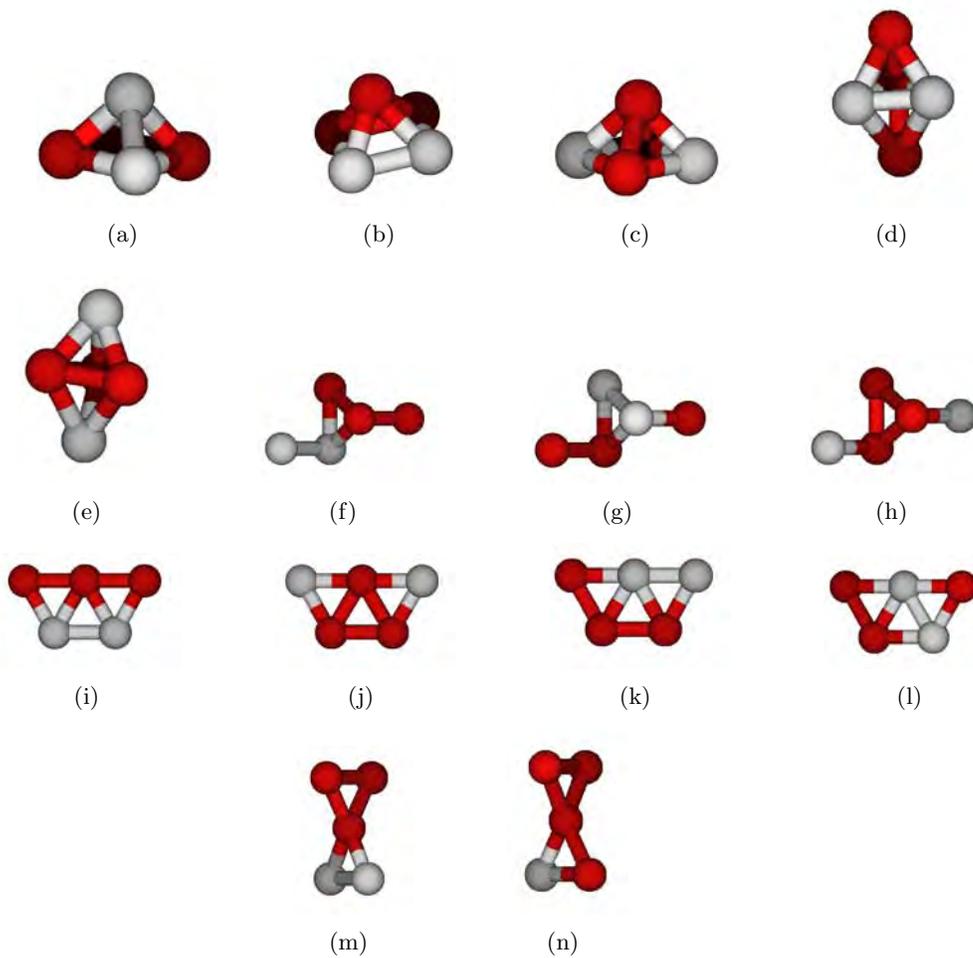


Figura 20: Pentámeros formados por 2 átomos de oro y 3 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad 2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>	
Au ₂ Pd ₃	A	1	-13786.58800			
		3	-13786.63253			
		5	-13785.81070			
		7	-13784.05634			
		Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻	2		-13779.82932	
			6		-13777.79369	-13787.55736
			8			-13784.93136
Au ₂ Pd ₃	B	3	-13786.73014			
		5	-13785.82813			
		7	-13783.83955			
		Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻	2		-13779.84612	-13789.04561
			4		-13779.21659	-13788.62746
			6		-13777.86930	-13787.55706
			8		-13774.998239	-13785.00207
Au ₂ Pd ₃	C	5	-13785.508932			
		7	-13784.063687			
		Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻	2			-13789.44153
			4		-13779.56173	
			6			-13787.57609
			8			-13784.96828
Au ₂ Pd ₃	D	3	-13786.94540			
		5	-13785.51247			
		7	-13784.05676			
		Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻	2			-13789.46709
			4		-13779.58226	-13788.99624
			6			-13787.57571
Au ₂ Pd ₃	E	1	-13786.62336			
		3	-13787.01272			
		5	-13785.94527			
		Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻	2			-13789.51369
			4		-13778.64473	-13779.54425
			6			-13787.55702

Tabla 41: Energías totales de los isómeros A, B, C, D y E en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₃, Au₂Pd₃⁺ y Au₂Pd₃⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Au ₂ Pd ₃	F	3	-13786.72684		
		5	-13785.61576		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		2		-13779.84501	-13789.45908
		6		-13777.86929	
Au ₂ Pd ₃	G	3	-13786.34476		
		5	-13785.20231		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		6		-13777.20526	-13787.09415
Au ₂ Pd ₃	H	1	-13786.56984		
		3	-13786.78843		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		5	-13785.94484		
		2			-13789.28282
		4		-13779.46695	-13788.69165
		6			-13787.26315
		8			-13785.17816
		3	-13786.19095		
Au ₂ Pd ₃	I	5	-13785.53395		
		2			-13788.77030
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		4		-13778.82605	-13788.58799
		6		-13777.53323	-13787.12712
Au ₂ Pd ₃	J	1	-13786.56102		
		3	-13786.95018		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		5	-13785.94541		
		7	-13783.26182		
		2		-13778.93485	-13789.42001
		4		-13778.94204	-13788.99834
		6		-13777.40175	-13787.27123
		8		-13774.58724	
Au ₂ Pd ₃	K	1	-13786.52156		
		5	-13785.52549		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		7	-13783.33992		
		2			-13788.75693
		4			-13788.69891
		6		-13786.52191	-13786.52191
		8		-13774.59669	

Tabla 42: Energías totales de los isómeros F, G, H, I, J y K en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₃, Au₂Pd₃⁺ y Au₂Pd₃⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^{+} (eV)	E^{-} (eV)
Au ₂ Pd ₃	L	3	-13786.11742		
		5	-13785.40828		
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		4		-13778.70333	
Au ₂ Pd ₃	M	3	-13786.021047		
		5	-13785.177310		
		2			-13788.736058
		4		-13778.75479	
		6		-13777.57402	-13786.787731
		8		-13774.59170	
Au ₂ Pd ₃	N	1	-13786.02414		
		5	-13785.94556		
		4		-13779.46737	-13788.50469
Au ₂ Pd ₃ ⁺ , Au ₂ Pd ₃ ⁻		6		-13777.53134	-13786.03803

Tabla 43: Energías totales de los isómeros L, M y N en diferentes multiplicidades para el sistema Au₂Pd₃, Au₂Pd₃⁺ y Au₂Pd₃⁻.

A estos cúmulos les corresponden las siguientes propiedades electrónicas calculadas con las fórmulas de la sección 2.3. La energía de disociación da un valor de 6.68 eV, el potencial de ionización da un valor de 7.17 eV y la afinidad electrónica adiabática 2.50 eV. No existen datos teóricos o experimentales reportados con anterioridad de este cúmulo, por lo que el estudio realizado en esta tesis es una aportación original al estudio de estos sistemas.

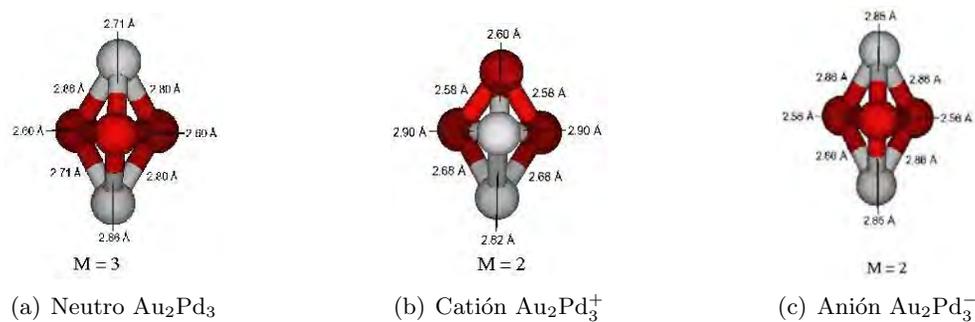


Figura 21: Estructuras de mínima energía de Au₂Pd₃, Au₂Pd₃⁺ y Au₂Pd₃⁻

4.9 Pentámeros con 3 átomos de oro y 2 átomos de paladio

Para estudiar los pentámeros de Au_3Pd_2 , Au_3Pd_2^+ y Au_3Pd_2^- se propusieron trece isómeros candidatos a mínimos globales, la estructura de estos isómeros fue escogida de manera arbitraria, sus estructuras se pueden ver en la figura 22. Se optimizaron diferentes multiplicidades de espín, los datos completos se pueden consultar en las tablas 44 y 45, en estas tablas se resaltaron las que obtuvieron la más baja energía. El mínimo global de Au_3Pd_2 es una estructura amorfa que se muestra en la figura 23 con distancias de enlace Pd-Pd de 2.61 Å y Pd-Au de 2.61 Å, 2.64 Å, 2.66 Å, 2.67 Å, 2.73 Å y Au-Au de 2.74 Å. El mínimo global de Au_3Pd_2^- tiene una estructura amorfa que se puede apreciar en la figura 23 y tiene distancias de enlace Pd-Pd de 2.50 Å, Au-Au de 2.81 Å y Pd-Au de 2.65 Å, 2.66 Å, 2.68 Å, 2.7 Å y 3.38 Å.

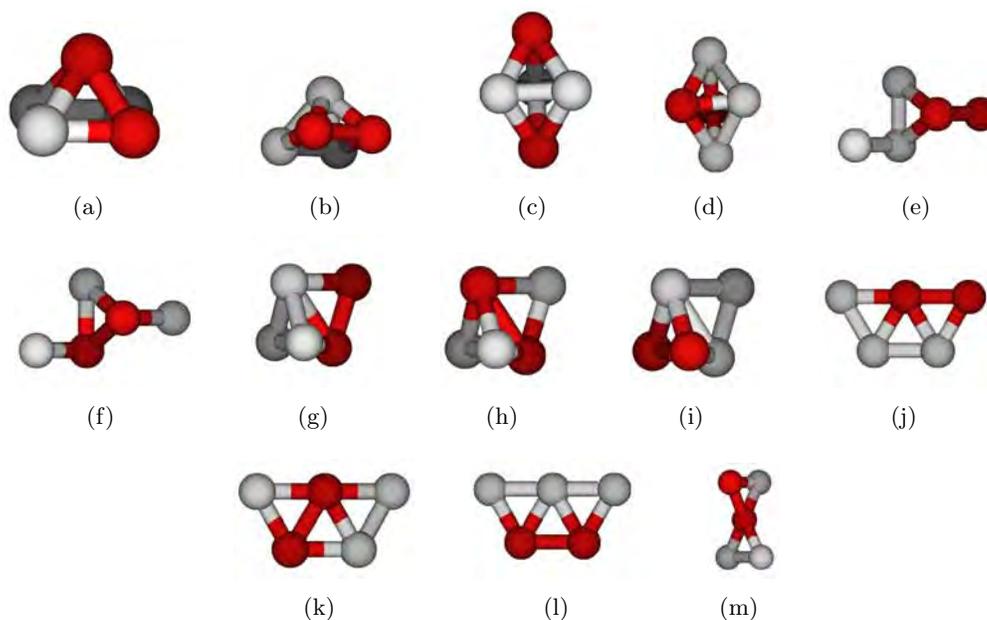


Figura 22: Pentámeros formados por 3 átomos de oro y 2 átomos de paladio utilizados en este trabajo.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> $2S + 1$	E° (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)
Au ₃ Pd ₂	A	2	-13981.90523		
		4	-13981.16416		
		6	-13979.39609		
		1			-13984.65264
		3			-13984.30630
		5			-13982.73962
		7			-13980.65298
Au ₃ Pd ₂	B	2	-13981.95979		
		4	-13981.16496		
		6	-13979.37567		
Au ₃ Pd ₂	C	2	-13981.90271		
		4	-13981.17129		
		6	-13979.68233		
		8	-13975.76035		
Au ₃ Pd ₂	D	2	-13981.74072		
		4	-13981.20313		
		6	-13979.68253		
		1		-13974.54724	
		3		-13974.29801	-13984.14928
Au ₃ Pd ₂	E	4	-13981.128454		
		6	-13978.955829		
		5		-13973.05757	-13983.07497
Au ₃ Pd ₂	F	4	-13981.05952		
		3		-13974.27585	-13984.29088
		5		-13973.04301	-13982.93549
Au ₃ Pd ₂	G	2			
		4	-13981.13138		
		6	-13979.39485		
		8	-13975.99053		
		3		-13974.11930	-13984.178913
		5		-13972.99773	-13982.959094
		7		-13970.59930	-13980.593866

Tabla 44: Energías totales de los isómeros A, B, C, D, E, F, y G en diferentes multiplicidades para el sistema Au₃Pd₂, Au₃Pd₂⁺ y Au₃Pd₂⁻.

<i>Especie</i>	<i>Isómero</i>	<i>Multiplicidad</i> <i>2S + 1</i>	<i>E° (eV)</i>	<i>E⁺ (eV)</i>	<i>E⁻ (eV)</i>
Au ₃ Pd ₂	H	2	-13981.73711		
		4	-13981.20403		
		6	-13979.68361		
		1			-13984.22449
		3		-13974.21282	-13984.09638
		5		-13973.14412	-13983.03339
		7		-13970.54076	
Au ₃ Pd ₂	I	4	-13981.03433		
		6	-13979.04747		
		3		-13973.89314	
		7			-13980.61379
Au ₃ Pd ₂	J	4	-13980.97632		
		1		-13973.87855	
		3			-13984.22239
		5			-13982.91282
Au ₃ Pd ₂	K	2	-13981.82558		
		4	-13981.15579		
		6	-13979.30860		
		1			-13984.65674
		3		-13974.23416	-13984.46738
		5		-13972.97240	-13982.93433
		7			-13980.65870
Au ₃ Pd ₂	L	2	-13981.94213		
		4	-13981.15052		
		6	-13979.03696		
		1		-13974.35371	-13984.27530
		3		-13974.34151	-13984.17074
		5		-13972.68315	-13982.94218
		7			-13980.17172
Au ₃ Pd ₂	M	6	-13978.767813		
		1		-13973.822382	
		5		-13973.017174	-13982.796470

Tabla 45: Energías totales de los isómeros H, I, J, K, L y M en diferentes multiplicidades para el sistema Au₃Pd₂, Au₃Pd₂⁺ y Au₃Pd₂⁻.

Los valores de las propiedades electrónicas son las siguientes; la energía de disociación da un valor de 6.34 eV, la afinidad electrónica adiabática es 2.69 eV. De la revisión bibliográfica no encontramos datos teóricos o experimentales reportados con anterioridad del cúmulo Au_3Pd_2^- con los cuales comparar los resultados aquí obtenidos, por lo que es una aportación importante de esta tesis al estudio de estos sistemas.

En la tabla 46 se comparan los resultados obtenidos en esta tesis con los resultados de Guo *et al.*, [106] para el Au_3Pd_2 . De esta tabla se puede ver que las distancias de enlace son similares pero no la geometría, las frecuencias obtenidas en el presente trabajo son más grandes y solo la energía de disociación tiene un valor similar.

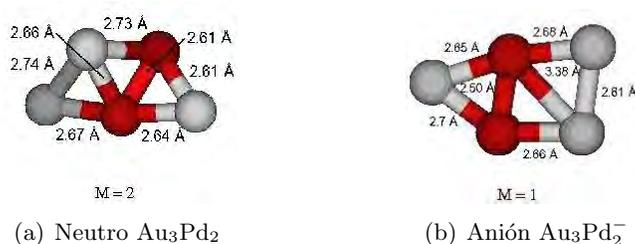


Figura 23: Estructuras de mínima energía de Au_3Pd_2 y Au_3Pd_2^-

Referencia	Geometría	Longitud de Enlaces (Å)	D_0 cm^{-1}	Frecuencias
Guo <i>et al.</i> , [106]	Piramide Distorsionada	Pd-Au 2.77, 2.77 Au-Au 2.83, 2.83	6.65	31, 42, 46, 76, 85, 103 118, 141, 174
Esta tesis	Amorfa	Pd-Au 2.61, 2.64, 2.66, 2.67 Pd-Pd 2.61 Au-Au 2.74	6.34	20.1, 33.4, 63.0, 84.791.0, 105.3 135.2, 172.0, 181.6

Tabla 46: Comparación con resultados de trabajos previos de Au_3Pd_2

En las tablas 47, 48 y 49 se muestran las frecuencias de los cúmulos con más baja energía, se puede ver que todas las frecuencias son positivas y por lo tanto son mínimos sobre la superficie de energía potencial.

AuPd	AuPd ₂	Au ₂ Pd	AuPd ₃	Au ₂ Pd ₂	Au ₃ Pd	AuPd ₄	Au ₂ Pd ₃	Au ₃ Pd ₂
182.5	89.6	75.5	82.5	25.6	7.4	45.2	29.6	20.1
	135.3	106.9	82.8	51.4	54.1	73.7	32.3	33.4
	190.0	160.6	131.8	93.6	86.1	87.7	49.3	63.0
			137.0	108.3	97.6	107.5	52.5	84.7
			137.3	112.1	134.9	113.4	106.5	91.0
			203.9	173.1	158.3	115.1	122.1	105.3
						153.8	141.8	135.2
						161.7	144.4	172.0
						200.6	205.8	181.6

Tabla 47: Frecuencias (en cm^{-1}) para los estados basales de los Au_nPd_n neutros.

AuPd ⁺	AuPd ₂ ⁺	Au ₂ Pd ⁺	AuPd ₃ ⁺	Au ₂ Pd ₂ ⁺	Au ₃ Pd ⁺	AuPd ₄ ⁺	Au ₂ Pd ₃ ⁺
98.0	104.0	72.5	87.3	57.1	41.8	28.8	28.3
	123.4	105.8	97.7	61.4	42.4	57.1	47.7
	169.3	158.0	117.8	87.2	78.6	87.5	75.3
			132.7	93.4	90.4	120.5	94.0
			136.9	121.5	90.4	123.0	106.2
			202.9	189.5	136.2	128.3	132.7
						144.8	143.5
						172.0	156.9
						197.4	190.5

Tabla 48: Frecuencias (en cm^{-1}) para los estados basales de los Au_nPd_n cationes.

AuPd ⁻	AuPd ₂ ⁻	Au ₂ Pd ⁻	AuPd ₃ ⁻	Au ₂ Pd ₂ ⁻	Au ₃ Pd ⁻	AuPd ₄ ⁻	Au ₂ Pd ₃ ⁻	Au ₃ Pd ₂ ⁻
120.3	49.0	48.5	24.2	36.7	16.5	24.3	36.6	24.7
	101.5	87.3	75.5	55.9	21.6	27.0	37.9	30.2
	199.8	189.5	94.3	69.3	36.0	84.0	49.2	41.4
			138.3	83.3	101.5	88.5	53.0	61.6
			150.2	130.1	139.9	105.8	76.6	73.1
			200.1	210.6	174.4	123.6	108.4	88.6
						157.2	136.4	142.1
						166.5	137.4	148.9
						225.1	211.1	195.6

Tabla 49: Frecuencias (en cm⁻¹) para los estados basales de los Au_nPd_n aniones.

Sistema	Afinidad electrónica adiabática (eV)	Afinidad electrónica vertical (eV)	Potencial de ionización adiabático (eV)	Energía de disociación (eV)
AuPd	1.77 <i>Exp. (1.88)</i>	1.83 <i>Exp. (2.00)</i>	8.64	1.48
AuPd ₂	1.39	1.45	7.99	3.29
Au ₂ Pd	2.29 <i>Exp. (3.80)</i>	4.05 <i>Exp. (3.89)</i>	8.09	3.22
AuPd ₃	1.68	2.19	7.31	5.22
Au ₂ Pd ₂	2.67	3.21	7.09	4.67
Au ₃ Pd	2.58 <i>Exp. (2.51)</i>	3.27 <i>Exp. (2.71)</i>	7.44	4.47
AuPd ₄	2.25	2.71	6.85	6.88
Au ₂ Pd ₃	2.50	2.66	7.17	6.68
Au ₃ Pd ₂	2.69	2.98		6.34

Tabla 50: Resumen de propiedades electrónicas de los cúmulos Au_nPd_n de esta tesis.

Conclusiones

Este trabajo de tesis esta dirigido hacia el entendimiento del comportamiento de la materia conforme vamos añadiendo de un átomo en un átomo. El método teórico que se utilizó es la llamada Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), ya que ha demostrado su precisión y capacidad predictiva al obtenerse resultados comparables con datos experimentales a su vez de gran precisión. En el presente trabajo se calcularon propiedades electrónicas de cúmulos pequeños de paladio y oro-paladio, utilizando el código deMon el cual esta basado en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). El objetivo fue la realización de un estudio sin precedentes por lo exhaustivo del mismo, en cúmulos de paladio y cúmulos bimetalicos de paladio oro, explorando los resultados obtenidos mediante la utilización de un conjunto significativo de bases de tipo gaussianas y funcionales de intercambio y correlación VWN [22], PW86 [16, 17, 18] y PBE [15]. Para realizar este estudio se utilizó la base RMCP16|LK y el funcional PBE [15], que arrojó los resultados más concordantes con los datos experimentales [99] [107].

La primera parte de este trabajo consistió en el estudio sistemático de cúmulos de paladio desde uno y hasta cinco átomos en su forma neutra y cargada considerando todos los isómeros posibles y multiplicidades de espín y para asegurarnos de su condición como mínimos locales se calcularon los espectros de frecuencia en cada caso. Se calcularon las afinidades electrónicas potenciales de ionización, VDE's y energías de disociación. Se realizó la comparación experimental pertinente encontrándose que nuestros resultados están en completo acuerdo con los resultados obtenidos por Ho *et al.*, [42, 43]. Con el estudio realizado en cúmulos de paladio por un lado validamos y calibramos debidamente las aproximaciones teóricas involucradas en nuestro método y presentamos el primer trabajo realizado con DFT en cúmulos de paladio aniónicos y catiónicos con diferentes multiplicidades de espín.

En la segunda parte de este trabajo se realizó un estudio de cúmulos bimetalicos de oro-paladio considerando todas las posibles estequiometrías por tamaño más la mayor cantidad de isómeros estructurales posibles y multiplicidades de espín, todo esto, con el fin de explorar sus propiedades electrónicas detalladamente dadas las posibilidades que tienen estos sistemas para actuar como catalizadores. Nuestros resultados en esta sección son sumamente interesantes, encontramos un comportamiento muy peculiar que obliga a las estructuras a evolucionar hacia estructuras en dos dimensiones conforme se adicionan átomos de oro de manera análoga a el comportamiento observado en estructuras de tamaños similares formadas únicamente a partir de átomos de oro. Este efecto esta discutido en [52, 58, 68, 69, 70, 71, 72, 73] y se le atribuye a diferentes motivos. Y dado que en estos sistemas el paladio también juega un papel importante, este fenómeno también puede ser atribuido a las interacciones aditivas de dos cuerpos tal como lo discute I.G. Kaplan *et al.*, [87].

Observamos un comportamiento no monotónico de las propiedades electrónicas como lo son la afinidad electrónica adiabática, el potencial de ionización y la energía de disociación tal y como se observa en muchos sistemas sub-nanometricos debido a que se encuentran en la región llamada no escalable. Estos cambios en las propiedades electrónicas se deben a cambios en sus formas geométricas al adquirir o eliminar un electrón. Se realizaron las comparaciones experimentales en los casos en los cuales existen datos disponibles lo cual nos da confianza para realizar predicciones en otros casos similares. Encontramos dados los valores de las propiedades electrónicas estudiadas que estas partículas son estables y únicas en cada caso, en un futuro próximo tenemos previsto realizar estudios de catálisis en la superficie de los mismos.

Como ya hemos mencionado en las secciones de resultados 3 y 4 como en esta sección, se observan cambios conformacionales importantes por el simple hecho de añadir o bien eliminar un electrón del sistema. Estos cambios conllevan cambios importantes en su comportamiento electrónico y es de esperar que se observen cambios en su comportamiento químico, magnético, etc. Sólo encontramos una excepción a este fenómeno en el estudio de cúmulos de paladio, tratándose del trímero de Pd₃ siendo el único caso para el cual no ocurre un cambio geométrico al estudiar el cúmulo anionico. Y en la sección de cúmulos bimetálicos encontramos dos excepciones en los cuales no ocurren cambios de geometría entre cúmulos aniones y neutros siendo estos, el cúmulo de AuPd₂ y el de Au₂Pd₃.

Otro resultado interesante de este trabajo es la observación de que existen isómeros a energías muy cercanas con muy variadas geometrías. Esto les da la oportunidad de coexistir en un haz molecular en un experimento dado. De forma que para interpretar correctamente los datos experimentales, por ejemplo de un experimento de fotoemisión de cúmulos anionicos de Pd y Pd-Au como en [107, 42, 43] resulta indispensable la realización de este tipo de estudio.

Del análisis presentado en la sección de resultados obtenemos un buen acuerdo de nuestros datos con los resultados experimentales, para aquellos casos en los que se pudo hacer una comparación uno a uno por ejemplo: los valores calculados de afinidad electrónica vertical y adiabática se aproximan bien al valor experimental, por lo que concluimos que este trabajo tendrá un carácter predictivo y podrá ser empleado por científicos experimentales para realizar investigaciones más extensas en cúmulos de oro-paladio.

Sin duda alguna, el estudio realizado nos ayuda a descifrar una parte no despreciable de la llamada región no escalable para el espacio fase de los cúmulos de Pd_n ($n \leq 5$) y Au_nPd_m ($n \leq 4$, $m \leq 4$). Desde luego es necesario extender este estudio a cúmulos bimetálicos Au-Pd

más grandes para poder comprender como, el efecto de la adición de átomos de paladio u oro evoluciona hacia las propiedades electrónicas del bulto. Sin embargo, esta tarea es sumamente difícil ya que el problema de encontrar mínimos globales crece de manera exponencial, hasta volverse un problema irresoluble.

Otra extensión natural más de este trabajo es desde luego el estudio de los posibles efectos catalíticos que tal y como se mencionó en la introducción, son muy importantes para reacciones químicas como la oxidación de CO [115], [116], la oxidación de H₂ a H₂O₂ [117], la oxidación de alcohol [118] y la síntesis de acetato de vinilo (VA) [119]. Hemos logrado exitosamente nuestro objetivo planteado inicialmente, al realizar un estudio exhaustivo para tamaños pequeños correspondientes a la región no escalable en cúmulos de Pd y Au-Pd, con carácter predictivo, que sin duda será de gran utilidad para el desarrollo futuro de nuevos catalizadores nanoestructurados. La realización de dicho trabajo esta en proceso por nuestro grupo de investigación.

Anexo A

Teoría de funcionales de la densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica. El uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la DFT.

Los métodos basados en la DFT se han popularizado para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, y en especial para los complejos de metales de transición, a partir de la introducción de funcionales de correlación-intercambio.

Teoremas de Hohenberg y Kohn

Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. La $\rho_0(x, y, z)$ es una función de solamente tres variables x, y, z . El subíndice cero indica el estado fundamental. La energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional.

El enunciado del primer teorema de Hohenberg y Kohn es el siguiente [108]:

“ *El potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ ”.*

La teoría del funcional de la densidad (DFT) calcula E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 . La función de onda electrónica del estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n -electrones es una función del Hamiltoniano puramente electrónico que se escribe en unidades atómicas de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (10)$$

con:

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}. \quad (11)$$

La primer suma de la ecuación 10 contiene los operadores de energía cinética para los n -electrones, el tercer término es la suma de la energía potencial para las repulsiones interelectrónicas y la cantidad $v(r_i)$, es la energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos, depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Así $v(\mathbf{r}_i)$ en la ecuación de Schrödinger es una función solo de x_i, y_i, z_i . En DFT, $v(\mathbf{r}_i)$ se denomina potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Una vez que se han especificado el potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica.

Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo y determina el número de electrones. Así que, la función de onda del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

Por tanto, ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular y de esta forma, determina la función de onda del estado fundamental, la energía y todas las propiedades del sistema bajo estudio.

La energía electrónica del estado fundamental E_0 es así, un funcional de la función $\rho_0(r)$ que escribimos como $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo $v(r)$, que difiere para distintas moléculas.

El Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. Para el estado fundamental se tiene $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$ donde la notación de la sobreraya significa valor promedio.

Cada uno de los valores promedio de esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que, a su vez, está determinada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Por tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (12)$$

Así $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ se conoce, pero los funcionales $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos. Tenemos

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0], \quad (13)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ es independiente del potencial externo. La ecuación 13 no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 , debido a que el funcional $F[\rho_0]$ es desconocido.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn.

Para transformar la ecuación 13 de relación formal en herramienta práctica, precisamos un segundo teorema demostrado por Hohenberg y Konh y una aproximación desarrollada por Konh y Sham. El cual es el siguiente [108]:

“ Para una densidad de prueba

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}), \text{ tal que } \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ y } \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \\ E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}].$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es el funcional de energía de la ecuación 13 ”.

El método de Kohn-Sham

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, el primer teorema de Hohenber y Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. El teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice *cómo* calcular E_0 a partir de ρ_0 ni nos dice cómo obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda.

Un paso clave hacia estos objetivos se dio en 1965, cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado con el subíndice s y llamado a menudo *sistema no interactuante*) de n electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$, donde $v_s(\mathbf{r}_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$, del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(\mathbf{r})$ de la molécula en que

estamos interesados: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\mathbf{r}_i)$ está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ en el sistema de referencia esta unívocamente determinado, pese a que no podríamos saber cómo obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad \text{donde} \quad \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i). \quad (14)$$

\hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Kohn y Sham rescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn 13 de la siguiente manera. Definimos $\Delta\bar{T}$ como

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho]. \quad (15)$$

donde por conveniencia, el subíndice cero de ρ se omite en ésta y las siguientes ecuaciones. $\Delta\bar{T}$ es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (16)$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 . La cantidad $\frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con las definiciones 13, 15 y 16 dan:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (17)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}$ y $\Delta\bar{V}_{ee}$ son desconocidos.

Definimos el funcional de la energía de correlación de intercambio, $E_{ci}[\rho]$, como

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (18)$$

y tenemos

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho]. \quad (19)$$

El motivo para las definiciones 15, 16 y 18 es expresar $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades, los tres primeros términos del segundo miembro de la ecuación 19, que son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones de energía del estado fundamental, más una cuarta cantidad, E_{ci} , que pese a que no es fácil de evaluar con precisión, será un término relativamente pequeño. La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT (Kohn-Sham Density Functional Theory) de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{ci} .

Antes de evaluar los términos de la ecuación 19, necesitamos obtener la densidad electrónica del estado fundamental. El sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula: $\rho_s = \rho_0$. La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n -partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los espín-orbitales $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$. Por tanto

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2. \quad (20)$$

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de 20.

Así 19 se convierte en

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}}d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho]. \quad (21)$$

Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión 21 para la energía molecular del estado fundamental satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1). \quad (22)$$

donde la función $v_{ci}(1)$, el potencial de correlación de intercambio está definido por

$$v_{ci}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (23)$$

Formas alternativas de escribir la ecuación 22 son

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1)\right]\theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1). \quad (24)$$

$$\hat{h}^{KS}\theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (25)$$

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0 . No sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$.

La función de onda molecular del funcional de la densidad (DF) no es un determinante de Slater de espín-orbitales. De hecho, *no hay función de onda molecular DF*. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método de Hartree-Fock, y los orbitales de Kohn-Sham se pueden usar en las discusiones cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades.

La aproximación densidad local (LDA) y la aproximación densidad de espín local (LSDA)

La aproximación densidad local (LDA).

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{ci}(\rho)d\mathbf{r}. \quad (26)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, $d\mathbf{r}$ representa el elemento infinitesimal de volumen $dx dy dz$, y $\epsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ . Jellium es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ . Los electrones en el jellium constituyen un gas de electrones homogéneo (o uniforme). Tomando la derivada del funcional de E_{ci}^{LDA} , se obtiene

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial \epsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (27)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de 26 y 27 como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} en 21 y 22, un procedimiento que se denomina la aproximación densidad local (LDA)

$$\epsilon_{ci}(\rho) = \epsilon_i(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (28)$$

donde

$$\epsilon_i(\rho) = -3/4(3/\pi)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (29)$$

La parte de correlación $\epsilon_c(\rho)$ ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función ϵ_c^{VWN} de ρ por Vosko, Wilk y Nusair. Así,

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho). \quad (30)$$

donde ϵ_c^{VWN} es una función. A partir de 23, 26, 28 y 29, obtenemos

$$v_{ci}^{LDA} = v_i^{LDA} + v_c^{LDA}, \quad v_i^{LDA} = -[(3/\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}, \quad v_c^{LDA} = v_c^{VWN}. \quad (31)$$

$$E_i^{LDA} \equiv \int \rho \epsilon_i d\mathbf{r} = -(3/4)(3/\pi)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (32)$$

La aproximación densidad de espín local (LSDA).

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad de espín local (LSDA) da mejores resultados que la (LDA).

Mientras que en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines, y si el funcional exacto $E_{ci}[\rho]$ fuera conocido no se haría así.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite que diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín. En la DFT espín, se tratan separadamente la densidad electrónica $\rho^\alpha(r)$ debido a los electrones de espín α , y la densidad $\rho^\beta(r)$ de los electrones con espín β y funcionales tales como E_{ci} , se convierten en funcionales de estas dos cantidades: $E_{ci} = E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, y el DFT espín se reducirá a la forma ordinaria de la DFT.

A pesar del hecho de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, el LSDA trabaja sorprendentemente bien para calcular geometrías de equilibrio molecular frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos de los metales de transición, donde los cálculos Hartree-Fock dan, a menudo, pobres resultados. Sin embargo,

las energías de atomización molecular LSDA calculadas son muy imprecisas. Las energías de disociación precisas requieren funcionales que vayan más allá del LSDA.

Funcionales del gradiente corregido

Los LDA y LDSA están basados en el modelo de gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en que ρ varía suavemente con la posición. El integrando de la expresión (25) para E_{ci}^{LDA} es función solamente de ρ , y el integrando de E_{ci}^{LDSA} es solamente función de ρ^α , y ρ^β . Funcionales que van más allá del objetivo del LSDA, persiguen corregir el LSDA para la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes de ρ^α , y ρ^β en el integrando. Así,

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (33)$$

donde f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Las letras GGA significan aproximación del gradiente generalizado. También se usa el término funcional del gradiente corregido. (A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales “no locales”). E_{ci}^{GGA} usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (34)$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de funcionales verdaderos pero desconocidos E_i y E_c en varias situaciones límites como guía.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 [16] (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988 [4], denotado como B88, Bx88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PWx91 [19]. El funcional PWx86 y el funcional B88 trabajan aproximadamente igual de bien para predecir las propiedades moleculares.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [5], el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86) [17, 18], el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91) [19], y el funcional de correlación de de Becke llamado Bc95 o B96 [4]. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15] no tiene parámetros empíricos.

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la notación BLYP denota un cálculo DF efectuado con el funcional de intercambio de Becke de 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr. [109].

Referencias

- [1] P. Jena, S.N. Khana y B. K. Rao
Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals
Editorial Kluwer Academic Publishers, Holanda (1992).
- [2] Roy L. Johnston *Atomic and Molecular Clusters*
Editorial Taylor & Francis, Londres y Nueva York (2002).
- [3] R.S. Berry, *Eur. Phys. J. D* Vol. 43, 5 (2007).
- [4] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* Vol. 38, 3098 (1988).
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr *Phys. Rev. B* Vol. 37, 785 (1988).
- [6] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* Vol. 98, 5648 (1993).
- [7] T. Tsuneda, T. Suzumura, K.J. Hirao *J. Chem. Phys.* Vol. 110, 10664 (1999)
- [8] N. Godbout, R. Salahub *Ca. J. Chem.* Vol. 70, 560 (1992).
- [9] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw *Phys. REv. B* Vol. 33, 7983 (1986).
- [10] M.S. Daw, M.I. Baskes *Phys. REv. B* Vol. 29, 6443 (1984).
- [11] R.P. Gupta *Phys. REv. B* Vol. 23, 6265 (1985).
- [12] S.J. Huzinaga *Chem. Phys.* Vol. 66, 4377 (1977).
- [13] P.J. Hay, W.R. Wadt *J. Chem. Phys.* Vol. 82, 270 (1985).
- [14] J.N. Murrell, R:E: Mottram *Mol. Phys.* Vol. 69, 571 (1990).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 77, 3865 (1996).
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* Vol. 33, 8800 (1986).
- [17] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* Vol. 33, 8822 (1986).
- [18] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* Vol. 34, 7406E (1986).
- [19] Perdew, J.P. Chevary, J.A. Vosko, S.H. Jackson, K.A. Pederson, M.R. Singh, D.J. Fiolhais,
Phys. Rev. B Vol. 46, 6671 (1992).
- [20] A.P. Sutton, J. Chen *Philos. Mag. Lett.* Vol. 61, 139 (1990).

-
- [21] A.F. Voter y Chen *Characterization of Defects in Materials*
Editado por R.W. Siegel, J.R. Weertman y R. Sinclair
Materials Research Society, Pittsburg, 1987.
- [22] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* Vol. 58, 1200 (1980).
- [23] J. M. Thomas *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol. 27, 1673 (1988).
- [24] J. M. Thomas *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol. 33, 913 (1994).
- [25] P. Fayet, A. Kaldor, D.M. Cox *J. Chem Phys.* Vol. 92, 254 (1990).
- [26] M. Aldet, S. Nepijko, W. Drachsel, H.J. Freud *Chem. Phys Lett.* Vol. 291, 425 (1998).
- [27] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield *Phys. Rev. B.* Vol. 45, 6341 (1992).
- [28] A. Cox, J.G. Louderback, S.E. Aspel, L.A. Bloomfield *Phys. Rev. B* Vol. 49, 12295 (1994).
- [29] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J.C. Sanchez-López, C. López-Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. Gonzalez-Calbet, M. Válet
Phys. Rev. Lett. Vol. 91, 237203 (2003).
- [30] T. Taniyama, E. Ohta, T. Sato *Europhys. Lett* Vol. 38, 195 (1997).
- [31] T. Shinohara, T. Sato, E. Ohta *Phys. Rev. Lett.* Vol. 91, 197201 (2003).
- [32] V. Kumar, Y. Kawazoe *Phys. Rev. B* Vol. 66, 144413 (2002).
- [33] F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizales, A. Vega, J. Ferrer, J. Rogan, G. Garcia
Rev. Mex. Fis. Vol. 54, 149 (2008).
- [34] V. Bertani, C. Cavallotti, M. Massi, S. Carra *J. Phys. Chem. A* Vol. 104, 11390 (2000).
- [35] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao *J. Comp. Chem* Vol. 22, 1995 (2001).
- [36] J. Rogan, G. Garcia, J.A. Valdivia, W. Orellana, A.H. Romero, R. Ramirez, M. Kiwi
Phys. Rev. B Vol. 72, 115421 (2005).
- [37] J. Seminario, A.G. Zacarias, M. Castro *I. J. Qua. Chem.* Vol. 61, 515 (1997).
- [38] I. Efremenko, M. Sheintuch *J. Mol. Cat. A* Vol. 160, 445 (2000).
- [39] W. Zhang, Q. Ge, L.Wang *J. Chem. Phys.* Vol. 118, 5793 (2003).
- [40] A. Fahmi, R.A. Van Santen *J. Phys Chem.* Vol. 100, 5676 (1996).
-

-
- [41] G. Qiu, M. Wang, G. Wang, X. Diao, D. Zhao, Z. Du, Y. Li
J. Mol. Struct. Vol. 861, 131 (2008).
- [42] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, W.C. Lineberger *J. Chem. Phys.* Vol. 99, 8542 (1993).
- [43] J. Ho, K.M. Ervin, M.L. Polak, M.K. Gilles, W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. Vol. 95, 4845 (1991).
- [44] M. Haruta *Catal. Today* Vol. 36, 153 (1997).
- [45] K. Balasubramanian, D.W. Liao, *J. Chem. Phys.* Vol.94, 5233 (1991).
- [46] D.W. Liao, K. Balasubramanian *J. Chem. Phys.* Vol. 97, 2548 (1992).
- [47] P.R. Arratia, A.L.Hernandez *J. Mol. Struct. Theochem* Vol. 282, 131 (1993).
- [48] O.D. Häberlen, H. Schmidbauer N. Rösch *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 116, 8241 (1994).
- [49] K. Michaelian, N. Rendon, I.L. Garzón *Phys. Rev. B* Vol. 60, 2000 (1999).
- [50] G. Bravo-Perez, I.L.Garzón, O. Novaro *J. Mol. Struct. Theochem* Vol. 493, 225 (1999).
- [51] P.G. Bravo, I.L. Garzón, O. Novaro *Chem. Phys. Lett.* Vol. 313, 655 (1999).
- [52] N.T. Wilson, R.L. Johnston *Eur. Phys. J. D* Vol. 12, 161 (2000).
- [53] H. Häkkinen, U. Landman *Phys. Rev. B* Vol. 62, R2287 (2000).
- [54] B.H. Hess, U. Kaldor *J. Phys. Chem.* Vol. 112, 1809 (2000).
- [55] H. Grönbeck, W. Andreoni *Chem. Phys.* Vol. 262, 1 (2000).
- [56] M.A. Omary, M.A. Rawashdeh-Omary, C.C. Chusuei, J.P. Fackler, P.S. Bagus
J. Chem. Phys. Vol. 114, 10695 (2001).
- [57] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weiss, C. Jacob, S. Gib, T. Bierweiler, M. Kappes
J. Chem. Phys. Vol. 117, 6982 (2002).
- [58] Z. Zhang, A. Berg, H. Levanon, R. Fessenden, W.D. Meisel
J. Am. Chem. Soc. Vol. 125, 7959 (2003).
- [59] J. Zheng, J.T. Petty, R.M. Dickson *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 125, 7780 (2003).
- [60] J. Li, X. Li, H.J. Zhai, L.S. Wang *Science* Vol. 299, 864 (2003).
- [61] S. Gilb, P.Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. Kappes *J. Chem. Phys.* Vol. 116, 4094 (2002).
-

-
- [62] J. Wang, G. Wang, J. Zhao *Phys. Rev. B* Vol. 66, 035418 (2002).
- [63] J. Zhao, J. Yang, J.G. Hou *Phys. Rev. B* Vol. 67, 085404 (2003).
- [64] R. Mitric, C. Bürgel, V.B. Koutecky, P. Fantucci *Eur. Phys. J. D* Vol. 24, 41 (2003).
- [65] M. Niemietz, P. Gerhardt, G. Ganteför, Y.D. Kim *Chem. Phys. Lett.* Vol. 380, 99 (2003).
- [66] K. Sugawara, F. Sobott, A.B. Vakhtin *J. Chem. Phys.* Vol. 118, 7808 (2003).
- [67] Y.D. Kim, M. Fisher G. Ganteför *Chem. Phys. Lett.* Vol. 377, 170 (2003).
- [68] I.L. Garzón, K. Michelian, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sánchez Portal J.M. Soler *Phys. Rev. Lett.* Vol. 81, 1600 (1998).
- [69] R.M. Olson, S. Varganov, M.S. Gordon, H. Metiu, S. Chretien, P. Piecuch, K. Kowalski, S.A. Kucharski, M. Musial.
J. Am. Chem. Soc. Vol. 127, 1049 (2005).
- [70] H.M. Lee, M. Ge, B.R. Sahu, P. Tarakeshwar, K.S. Kim *J. Phys. Chem. B* Vol. 107, 9994 (2003).
- [71] A.V. Walker *J. Chem. Phys.* Vol. 122, 94310 (2005).
- [72] F. Remacle, E.S. Kryachko *J. Chem. Phys.* Vol. 122, 44304 (2005).
- [73] H. Grönbeck, P. Broqvist *Phys. Rev. B* Vol. 71, 73408 (2005).
- [74] Ruamps *J. Ann. Phys.* Vol. 4, 1111 (1959).
- [75] B. Simard, P.A. Hackett Vol. , (1990).
- [76] G.A. Bishea, M.D. Morse *J. Mol. Spectrosc.* Vol. 142, 310 (1991).
- [77] G.A. Bishea, M.D. Morse *J. Chem. Phys.* Vol. 95, 8779 (1991).
- [78] G.M. Koretsky, K.P. Kerns, G.C. Nieman, M.B. Knickelbein, S.J. Riley,
J. Phys. Chem. A Vol. 103, 1997 (1999).
- [79] T.G. Taylor, K.F. Willey, M.B. Bishop, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem.* Vol. 94, 8016 (1990).
- [80] U. Heiz, A. Vayloyan, E. Schumacher, C. Yeretizian, M. Stener, P. Gisdakis, N. Roesch,
J. Chem Phys. Vol. 105, 5574 (1996)
- [81] O.C. Thomas, W.J. Zheng, T.P. Lippa, S.J. Xu, S.A. Lyapustina, K.H. Bowen Jr.,
J. Chem Phys. Vol. 114, 9895 (2001).
-

-
- [82] J.A. Rodriguez, *Suf. Sci. Rep.* Vol. 84, 223 (1996).
- [83] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysis: Discoveries Concepts and Applications* Editorial Wiley, New York (1983).
- [84] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* Vol. 86, 5587 (1987).
- [85] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O Novaro, *I. J. Qua. Chem.* Vol. 527, 743 (1993).
- [86] R. Santamaria, I.G. Kaplan, O Novaro, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 218, 395 (1994).
- [87] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O Novaro, *Mol. Phys.* Vol. 84, 105 (1995).
- [88] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O Novaro, *I. J. Qua. Chem.* Vol. 55, 237 (1995).
- [89] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O Novaro, *Surf. Rev. Lett.* Vol. 3, 235 (1996).
- [90] V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Pittner, J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* Vol. 100, 490 (1994).
- [91] R. Mitric, M. Hartmann, B. Stanca, V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, *J. Phys. Chem. A* Vol. 105, 8892 (2001).
- [92] V. Kello, A.J. Sadlej, *J. Phys. Chem.* Vol. 103, 2991 (1995).
- [93] C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* Vol. 91, 2412 (1989).
- [94] H. Hakkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* Vol. 62, R2287 (2000).
- [95] T.H. Lee, K.M. Ervin, *J. Phys. Chem.* Vol. 98, 10023 (1994).
- [96] M.P. Irion, P. Schnabel, A. Selinger, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* Vol. 94, 1291 (1990).
- [97] L. Lian, S.A. Mitchell, P.A. Hackett, D.M. Rayner, *J. Chem. Phys.* Vol. 104, 5338 (1996).
- [98] K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Cheshonovsky, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* Vol. 96, 2483 (1992).
- [99] J. Ho, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* Vol. 93, 6987 (1990).
- [100] H. Handschuh, G. Ganteförd, P.S. Bechthold, W. Eberhart, *J. Chem. Phys.* Vol. 100, 7093 (1994).
- [101] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, M. Mélinon, *Phys. Rev. B* Vol. 62, 5179 (2000).
-

-
- [102] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* Vol. 103, 9573 (1999).
- [103] M. Harada, H. Dexpert *J. Phys. Chem.* Vol. 100, 565 (1996).
- [104] B.R. Sahu, G. Maofa, L. Kleinman *Phys. Rev. B* Vol. 67, 115420 (2003).
- [105] Z.J. Wu, S.H. Zhou, J.S. Shi, S.Y. Zhang *Chem. Phys. Lett.* Vol. 368, 153 (2003).
- [106] G. Jian-Jun, Y. Ji-Xian, D. Dong *Physica B* Vol. 367, 158 (2005).
- [107] K. Koyasu, M. Mitsui, A. Nakajima, K. Kaya *Chem. Phys. Lett.* Vol. 358, 224 (2002).
- [108] R.G. Parr, W. Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* Editorial Oxford University Press, New York (1989).
- [109] Ira N. Levine *Quantum Chemistry* Prentice Hall, Upper Saddle River New Jersey (2000).
- [110] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* Vol. 136, B864 (1964).
- [111] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* Vol. 140, A1133 (1965).
- [112] deMon2k, Andreas M. Köster, Patrizia Calaminici, Mark E. Casida, Roberto Flores-Moreno, Gerald Geudtner, Annick Goursot, Thomas Heine, Andrei Ipatov, Florian Janetzko, Jorge M. del Campo, Serguei Patchkovskii, J. Ulises Reveles, Dennis R. Salahub, Alberto Vela, deMon developers, (2006).
- [113] Patrizia Calaminici, Florian Janetzko, Andreas M. Köster, Roberto Mejia-Olvera, Bernardo Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* Vol. 126, 044108 (2007).
- [114] C.C. Lovallo, M. Klobukowski, *J. Comput. Chem.* Vol. 24, 1009 (2003).
- [115] R.W.J. Scott, C. Sivadinarayama, O.M. Wilson, Z. Yan, D.W. Goodman, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 127, 1380 (2005).
- [116] Y.L. Yang, K.M. Saoud, V. Abdelsayed, G. Glaspell, S. Deevi, M.S. El-Shall, *Catal. Commun.* Vol. 7, 281 (2006).
- [117] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P.Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.* Vol. 236, 69 (2005).
- [118] D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings *Science* Vol. 311, 362 (2006).
- [119] M.S. Chen, D.Kumar, C.W. Yi, S. Axnanda, D.W. Goodman *Science* Vol. 310, 291 (2005).