

*APROXIMACIÓN TEÓRICA A LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA
DISTRIBUCIÓN DE CARGAS EN NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Pd-Pt*

CARLOS MAURICIO CELIS CORNEJO

JOSÉ LEONARDO GÓMEZ BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2011

*APROXIMACIÓN TEÓRICA A LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA
DISTRIBUCIÓN DE CARGAS EN NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Pd-Pt*

CARLOS MAURICIO CELIS CORNEJO

JOSÉ LEONARDO GÓMEZ BALLESTEROS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico**

Director

Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado

Codirector

Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2011

Dedicatoria

La verdad existe por sí misma, aún no tenemos suficiente imaginación para descifrarla.

A Dios, por su gracia y porque cada vez me da nuevas oportunidades.

A José, mi padre. Por todo lo que me ha enseñado. Por su incansable esfuerzo e incondicional apoyo.

A mi madre Martha, mi hermana Yerly y mi sobrina Laura, por su calidez y por ayudarme a crecer.

A cada uno de mis amigos, que compartieron conmigo experiencias memorables y dejaron en mí valiosas enseñanzas para seguir mi camino.

J. Leonardo Gómez B.

Todos los grandes viajes empiezan con un paso, aunque el camino sea duro premia la perseverancia.

A Dios, porque su voluntad es grandiosa.

A mis padres Claudia y Walter, por su apoyo y enseñanzas.

A mi hermano Oscar, por su compañía durante toda mi vida y apoyo firme.

A William, Ivette, Daniel, Oscar, Leonardo, Ana, Robinson y a mis Amigos; porque su lealtad es invaluable y es el regalo más grande de un ser humano.

Carlos M. Celis C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia A. Giraldo por su orientación en la realización de este proyecto, así como por sus valiosas enseñanzas y consejos.

Al profesor Cristian Blanco Tirado por su sus orientaciones y su valiosa contribución al trabajo. Al grupo de investigación que dirige, GIFTEX y al cluster de la Escuela de Química de la UIS por hacer posible la realización de este trabajo.

Al Doctor Víctor Gabriel Baldovino por sus apreciaciones y consejos para la realización del proyecto.

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y a la universidad misma por la excelente formación y alta calidad académica que nos brindó.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
2. METODOLOGÍA	22
2.1. MODELAMIENTO DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS	22
2.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	25
2.3. DETALLES COMPUTACIONALES	25
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1. CÁLCULO DEL RADIO DE LA NANOPARTÍCULA.....	27
3.2. SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CANDIDATO	28
3.3. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS PARA LOS <i>CLUSTERS</i> DE 13 ÁTOMOS.....	31
3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	34
3.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL MÁS PROBABLE DEL PALADIO EN EL <i>CLUSTER</i> BIMETÁLICO DE 55 ÁTOMOS	34
3.6. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS PARA LOS <i>CLUSTERS</i> DE 55 ÁTOMOS.....	35
CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS	38
BIBLIOGRAFÍA.....	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT)	16
Figura 2. Configuraciones energéticamente más favorables a diferentes composiciones	18
Figura 3. Conformaciones de Pt ₁₃	19
Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología	22
Figura 5. Icosaedro regular	23
Figura 6. Arreglo de 55 átomos	24
Figura 7. Superficie de energía potencial en función del radio de la nanopartícula	27
Figura 8. Distribución de la energía para las distintas conformaciones	28
Figura 9. Distribución más probable de los átomos para cada composición y sus correspondientes energías absolutas	30
Figura 10. Desviación del análisis de cargas del Pd	32
Figura 11. Distribución de cargas	32
Figura 12. Desviación del análisis de cargas del Pt	33

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Número de posibles estructuras en función de la cantidad de átomos de paladio	23
Tabla 2. Comparación de energías con otros estudios	31
Tabla 3. Potencial químico electrónico en el estado basal	34
Tabla 4. Energía de enlace calculada con GMBP para los arreglos de 55 átomos	35
Tabla 5. Carga puntual promedio para los arreglos de 55 átomos.....	35

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. MÉTODOS COMPUTACIONALES	48
Anexo B. ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE CARGAS DE BADER	57
Anexo C. POTENCIAL SEMIEMPÍRICO DE GUPTA.....	62
Anexo D. SIMETRÍA MOLECULAR.....	68

RESUMEN

TÍTULO: APROXIMACIÓN TEÓRICA A LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS EN NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Pd-Pt.*

AUTORES: Carlos Mauricio Celis Cornejo, José Leonardo Gómez Ballesteros **

PALABRAS CLAVE: Catalizadores bimetálicos de Pd-Pt, nanopartículas, modelamiento molecular, fenómeno de segregación, DFT, Bader, TB-SMA.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió la influencia del tamaño de partícula y la composición en la distribución de cargas en nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt, empleando cálculos *ab initio*. Se seleccionaron arreglos de 13 y 55 átomos con diferentes composiciones Pt_xPd_y . Como estructura óptima se tomaron configuraciones tipo *core-shell* con geometría icosaédrica. Se determinó el radio óptimo para cada tamaño de nanopartícula y las distribuciones más probables de los átomos de Pd para cada composición usando la teoría del funcional de densidad (DFT) y el potencial semiempírico GMBP. El análisis de distribución de cargas fue llevado a cabo empleando el Análisis Topológico de Bader, basado en una malla de densidades electrónicas calculada mediante DFT, asumiendo nanopartículas con carga neutra ($q=0$). El fenómeno de segregación del Pd se observó para todas las composiciones consideradas. Se encontró que los átomos externos de Pd se hallaban cargados positivamente como consecuencia de un proceso de transferencia de carga del Pt hacia el Pd, dando origen a zonas polarizadas en la nanopartícula, debido a la diferencia de potencial químico electrónico entre las especies. Estos resultados están en concordancia con estudios experimentales y teóricos e indican la presencia de especies químicas electrodeficientes de $Pd^{\delta+}$. Especies, que según estudios de reactividad y caracterizaciones por XPS para catalizadores Pd-Pt/ γ - Al_2O_3 , se han propuesto como responsables de la selectividad hacia la ruta de hidrogenación (HID) en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado; Codirector Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: *THEORETICAL APPROACH TO FACTORS INFLUENCING THE CHARGE DISTRIBUTION OF BIMETALLIC Pd-Pt CLUSTERS.**

AUTHORS: Carlos Mauricio Celis Cornejo, José Leonardo Gómez Ballesteros **

KEYWORDS: Pd-Pt Bimetallic Catalysts, nanoparticles, molecular modeling, segregation phenomena, DFT, Bader, TB-SMA.

DESCRIPTION:

The influence of the particle size and composition on the electronic charge distribution in bimetallic Pd-Pt nanoparticles was studied using ab initio calculations. Clusters with particle size of 13 and 55 atoms with different Pd_xPt_y composition were selected. An Icosahedral (I_h Point Group) core-shell structure was chosen as an optimum structure. The optimum radius for each nanoparticle size and the most likely distribution of Pd atoms for every composition were studied using density functional theory (DFT) and the GMBP semiempirical potential. The charge distribution analysis was carried out using the Bader charge analysis based on a grid of electronic density computed through DFT calculations, assuming neutral nanoparticles (q=0). Segregation phenomenon of Pd was observed for all compositions. External Pd atoms were found to be charged positively as a consequence of a charge migration process from Pt to Pd, giving rise to polarized areas in the nanoparticle, due to an electronic chemical potential difference between species. These results are in agreement with previous experimental and theoretical studies and they indicate the presence of electron-deficient Pd^{δ+} surface species which, according to reactivity and XPS characterization studies for Pd-Pt/γ-Al₂O₃, are believed to be selective to the hydrogenation (HYD) route in hydrodesulfurization (HDS) reactions of dibenzothiophene.

* Work Degree

** Physical-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado; Co-director Prof. Sonia A. Giraldo.

INTRODUCCIÓN

En catálisis heterogénea es muy común el uso de nanopartículas metálicas soportadas en óxidos u otros materiales, prestándose mucha atención al estudio de su estructura y sus propiedades. En contraste con las nanopartículas monometálicas, las bimetálicas muestran una mejora significativa en propiedades específicas, debido a efectos sinérgicos [1]. Este comportamiento catalítico diferente y en ocasiones mejorado, aun cuando el segundo metal no tiene una buena actividad catalítica [2], ocurre por la mutua influencia de distintos átomos vecinos que presentan interacciones complejas metal-metal y metal-soporte [6].

La estructura de las nanoaleaciones bimetálicas y el grado de segregación (ordenamiento relativo de las especies de la nanopartícula) puede variar dependiendo del método y las condiciones de preparación. Los métodos más comunes para obtenerlas son mediante haces de iones o soluciones coloidales (ej. coimpregnación e impregnación sucesiva), de manera aislada, inmovilizadas en superficies o dentro de poros [1].

Se ha observado que los catalizadores de Pd-Pt soportados tienen una actividad muy alta en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados como el tolueno [3], además se ha encontrado que la presencia de paladio otorga a la nanopartícula una mayor resistencia al envenenamiento por compuestos sulfurados en comparación con los catalizadores monometálicos de Pt [4].

Para nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt soportadas usadas en procesos de hidrogenación e hidrosulfuración, se han realizado algunos estudios que han permitido elucidar su estructura geométrica y sus propiedades electrónicas, con el propósito de relacionarlas con su actividad hidrogenante y resistencia al azufre. En particular en reacciones de hidrosulfuración (HDS), se ha visto una competencia

entre las rutas de desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID) (ver Fig. 1) [5].

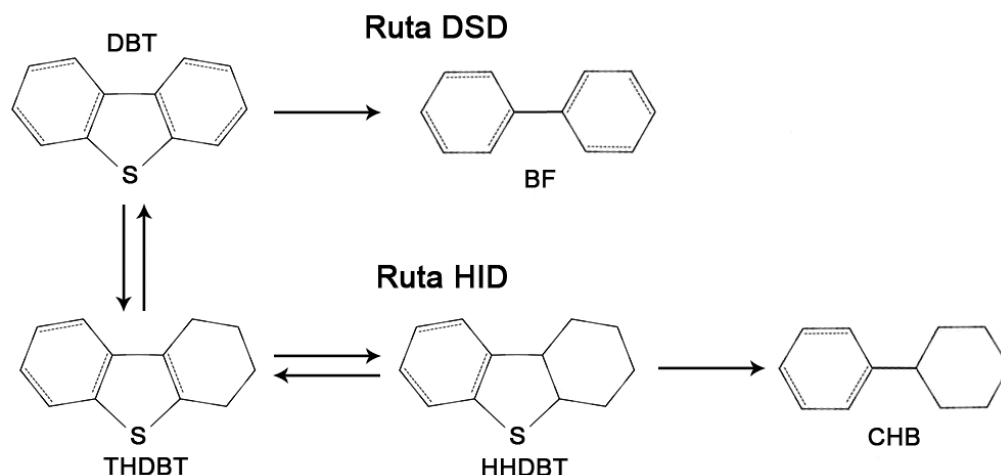


Figura 1. Esquema de reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). El producto característico de la ruta de DSD es el bifenilo (BF), mientras que por la ruta de HID los productos son el ciclohexilbenceno (CHB), y dos productos intermedios, el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT).

Baldovino et al [6] encontraron que al emplear catalizadores bimetalicos de Pd-Pt (preparados por la técnica de coimpregnación) para la HDS del DBT, se favorecía la selectividad hacia la ruta de HID. En el mismo estudio se observó mediante el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) la presencia de especies deficientes de electrones $\text{Pd}^{\delta+}$ en la superficie de las nanopartículas soportadas, a las cuales se les atribuyó el estar estrechamente relacionadas con la alta actividad y selectividad hacia la ruta de HID [6]. También se ha visto que los catalizadores que contienen metales deficientes de electrones en su superficie son más resistentes al azufre [4].

Se han llevado a cabo varios estudios experimentales para caracterizar los sistemas bimetalicos de Pd-Pt, en dichos estudios se ha observado una tendencia en el comportamiento del paladio a desplazarse hacia la superficie de los *clusters*, a este fenómeno se le ha denominado: segregación del paladio. Se encontró que para nanopartículas pequeñas de alrededor de 1 nm, no era significativo el

fenómeno de segregación en contraste con *clusters* más grandes de alrededor de 5 nm en donde el efecto se observó fácilmente [7].

En la caracterización de catalizadores de Pd-Pt soportados mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), se observó una disminución en la composición de Pd para diferentes mediciones del mismo material [8]. Este fenómeno se interpretó como una vaporización de los átomos de Pd expuestos al rayo de electrones sobre la superficie de la nanopartícula [8]. Empleando Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) se encontró que las nanopartículas presentan forma esférica y poseen patrones propios de estructuras cristalinas tipo fcc [8,11].

Para comprobar la hipótesis acerca de la segregación del Pd se modelaron *clusters* con geometría cuboctaédrica (O_h) de 586 átomos, empleando simulaciones Montecarlo (MC). Como resultado observaron que las estructuras energéticamente más favorables contenían un mayor porcentaje del Pd dispuesto en la superficie [8-10].

En los estudios teóricos, ha sido extenso el uso de potenciales semiempíricos para estudio de nanopartículas de metales de transición, debido a que son sencillos para realizar estudios de optimización de geometría en sistemas donde los métodos *ab initio* resultarían poco prácticos por sus altos requerimientos computacionales.

Mediante algoritmos genéticos para *clusters* de hasta 56 átomos de Pd-Pt, se ha estudiado la geometría y los perfiles de segregación [12], describiendo las interacciones atómicas con el potencial semiempírico de Gupta (GMBP) basado en los parámetros derivados por Cleri y Rosato [13]. Se encontró que muchos de los *clusters* presentaron estructuras basadas en geometrías icosaédricas o icosaédricas distorsionadas, también se observaron estructuras decaédricas y cuboctaédricas [12]. En la mayoría de estudios experimentales y teóricos se ha visto que la segregación es más notoria en *clusters* más grandes [7,11,12].

El fenómeno de segregación se ha estudiado en geometrías icosaédricas (I_h) y decaédricas (D_{5h}) de 55 átomos para diferentes composiciones, empleando MC con un ensamble gran canónico y el potencial semiempírico de TB-SMA (GMBP) para evaluar la energía [14]. Se encontró una tendencia del Pd a ocupar primero los vértices del poliedro, al incrementar la composición gradualmente el Pd después de ocupar todos los vértices, ocupaba el centro de la nanopartícula, enseguida procedía a llenar las caras externas hasta formar una estructura *core-shell* de tipo multicapa (ver Fig. 2) [14].

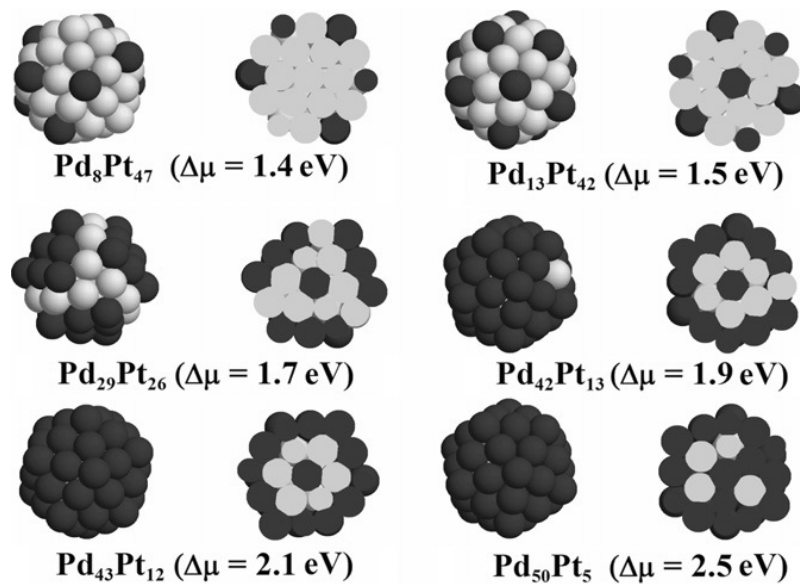


Figura 2. Configuraciones energéticamente más favorables a diferentes composiciones. Cuando $\Delta\mu = 2.1 \text{ eV}$ (μ : potencial químico) se obtiene la estructura del tipo multicapa. $\Delta\mu = \mu_{\text{Pt}} - \mu_{\text{Pd}}$. Tomado de [14].

Se han realizado algunos estudios mecano-cuánticos de catalizadores monometálicos de sólo platino o paladio, para predecir una posible geometría y distribución de los átomos, pero incluso el alcance de estos estudios se ve limitado por la cantidad de átomos y el nivel de teoría que incluyen en sus cálculos.

Estudios con pequeñas conformaciones de 13 átomos de Pt, empleando la aproximación de densidad local acoplado con un algoritmo de enfriamiento simulado con Dinámica Molecular (MD) [15], han mostrado que la configuración

icosaédrica relajada es energéticamente más favorable que el cuboactaedro. Sin embargo se encontró que las geometrías distorsionadas y aleatorias eran más favorables energéticamente que las esféricas (ver Fig. 3) [15].

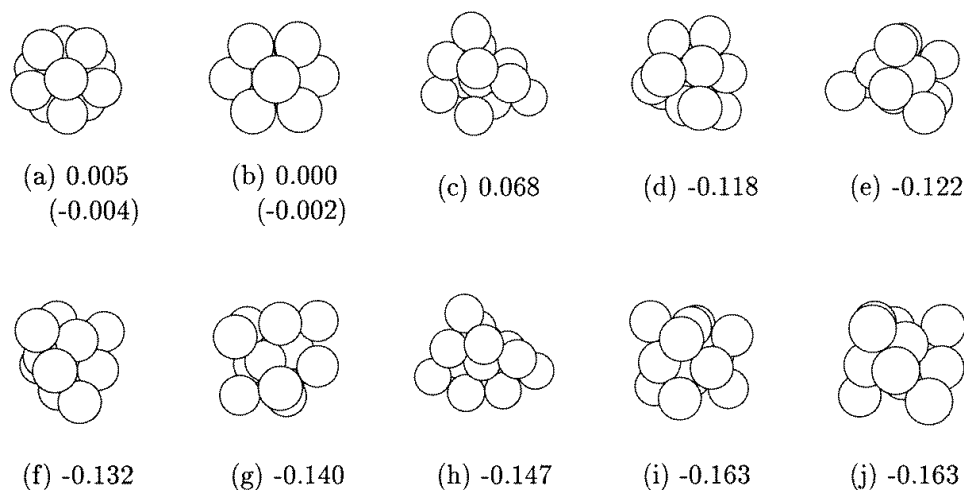


Figura 3. Conformaciones de Pt_{13} . Las energías se encuentran en eV, con referencia al cuboactaedro ideal (b). Las cantidades en paréntesis corresponden a geometrías relajadas de dichas conformaciones. Tomado de [15].

Con el fin de estudiar las propiedades electrónicas del platino se optimizaron estructuras cuboactaédricas utilizando el funcional BPW91 [16]. Se observó una relajación del *cluster* aun cuando se especificó el grupo puntual O_h ; los átomos pertenecientes a las caras del cuboactaedro se alejaron del centro, permitiendo ver una tendencia peculiar a formar estructuras altamente esféricas [16]. Posteriormente se tomaron conformaciones de 13, 38 y 55 átomos, para geometrías icosaédrica (I_h), decaédrica truncada (D_{5h}) y cuboactaédrica (O_h), variando la carga en ± 1 . Como resultado se encontró que para configuraciones neutras de 13 átomos, las geometrías energéticamente más favorables eran $D_{5h} < O_h < I_h$ en contraste con lo que predice un potencial semiempírico (GMBP) $I_h < D_{5h} < O_h$. Lo anterior, porque resulta difícil modelar sutilmente las características finitas, propias de estos *clusters* de 13 átomos en función del tamaño de la nanopartícula. Para 55 átomos el comportamiento observado si correspondía al propuesto $I_h < D_{5h} < O_h$, sin embargo la estructura óptima correspondía a un

icosaedro ligeramente deformado. Finalmente se concluyó que la adición de una carga positiva o negativa afecta mínimamente los arreglos de 13 átomos y aún menos los de 38 y 55 átomos, que estructural y electrónicamente sólo afecta los orbitales implicados en el proceso de adición o remoción de carga [17].

Se estudiaron nanopartículas de paladio de 13 átomos empleando DFT. Encontraron que las estructuras icosaédricas se favorecían por encima de las cuboctaédricas y las decaédricas [18]. Para conformaciones de 13, 55 y 147 átomos, se encontró que el icosaedro ligeramente deformado es la estructura energéticamente más favorable (excepto para el caso de 13 átomos en donde se favorecía la geometría D_{5h} del decaedro truncado), sin embargo para 147 átomos la energía del cuboctaedro se encuentra muy cercana a la del icosaedro [19].

Se estudió la influencia del soporte en la segregación de nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt con simulaciones MC acoplado con el potencial semiempírico TB-SMA, teniendo en cuenta *clusters* de 201 átomos con geometría cuboctaédrica. Como resultado encontraron que la composición superficial de las partículas no se veía influenciada por la fuerza de la interacción metal-soporte [20] en conformidad con estudios experimentales previos [12].

Posteriormente se observó la influencia de las interacciones metal-soporte en la morfología y las propiedades electrónicas de nanopartículas monometálicas de Pd_{13} y $Pt_{13}/\gamma-Al_2O_3$ [21]. Como modelos se tuvieron en cuenta estructuras comúnmente observadas en *clusters* metálicos como cuboctaedros, formas biplanares y cúbicas. Para el soporte se tuvieron en cuenta modelos de alumina hidroxilada y deshidratada. Los cálculos fueron realizados usando el funcional BPW91 y conjuntos base de onda plana. Se encontró que el efecto del soporte hidroxilado sobre las propiedades de los *clusters* es significativamente menor debido a que la energía de los *clusters* soportados es muy similar a los de fase gaseosa. En el caso de la alumina deshidratada las interacciones son más fuertes y pueden llegar a formarse enlaces del metal con el aluminio o con el oxígeno.

Adicionalmente se estudiaron las cargas con el análisis de Bader y se encontró que para el caso del soporte deshidratado los *clusters* de Pt pueden cargarse negativamente mientras que los de Pd se mantienen neutros, pero polarizados. Para el soporte hidroxilado se observó en ambos casos una tendencia de los *clusters* a cargarse positivamente [21].

La redistribución de cargas en nanopartículas bimetálicas *core-shell* se ha estudiado usando el funcional PW91 y conjuntos base de ondas planas. Las nanopartículas fueron modeladas como pequeños cristales fcc en forma de octaedros truncados con 60 átomos en la capa externa (Au, Ag, Cu, Mo, Co y Pd en cada caso) y 19 en el interior (Pd) para un total de 79 átomos en cada nanopartícula. La distribución de cargas se estudio usando el análisis de Bader y análisis de la densidad de estados (DOS). En los resultados se observa una transferencia de carga del metal con mayor energía de Fermi hacia el de menor energía y un desplazamiento en el centro de la banda d en el análisis de DOS, acercándose al nivel de Fermi cuando la carga se transfiere al exterior y alejándose en caso contrario [22].

El alcance de nuestra contribución sobre el comportamiento electrónico de las nanopartículas bimetálicas Pd-Pt, se ve limitado por la cantidad de átomos, debido a la complejidad de los cálculos. Nuestro estudio permitiría llegar a comprender mejor la actividad catalítica de estos sistemas. Por tal motivo en el presente trabajo se realizó un estudio mecano-cuántico basado en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), empleando seguidamente el análisis de cargas de Bader [35,36] con el fin de observar cómo se distribuyen las cargas atómicas parciales en configuraciones bimetálicas de Pd-Pt, y cuáles son los factores que influyen dichas cargas.

2. METODOLOGÍA

En esta sección se describen las consideraciones del modelamiento molecular de los *clusters* bimetálicos de Pd-Pt, y se explican brevemente los detalles computacionales y los métodos de la simulación.

2.1. MODELAMIENTO DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

En la literatura existe un debate sobre qué estructuras forman el platino y el paladio, si son cristalinas, simétricas o amorfas. Aun así estudios teóricos [14-17] y experimentales [11] rigurosos apuntan a que si el tamaño de la nanopartícula disminuye (menor a 1 nm, aproximadamente 55 átomos) se favorecen las geometrías I_h y D_{5h} , y que a medida que se aumenta el tamaño (mayor a 4 nm) se observan patrones propios de una geometría cristalina. Por tal motivo se decidió tomar como modelo una geometría icosaédrica (ver Fig. 5) para 13 y 55 átomos.

El radio óptimo de la nanopartícula se determinó calculando la energía de cada conformación de Pt_{13} , para un r desde 2.64 Å hasta 2.76 Å con pasos de 0.005 Å. Debido a que el radio atómico del Pt (139 pm) es insignificamente mayor que el radio atómico del Pd (137 pm) se plantea que la estructura no se va a deformar al cambiar la composición de Pd progresivamente de un átomo hasta tener Pd_{13} .



Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología.

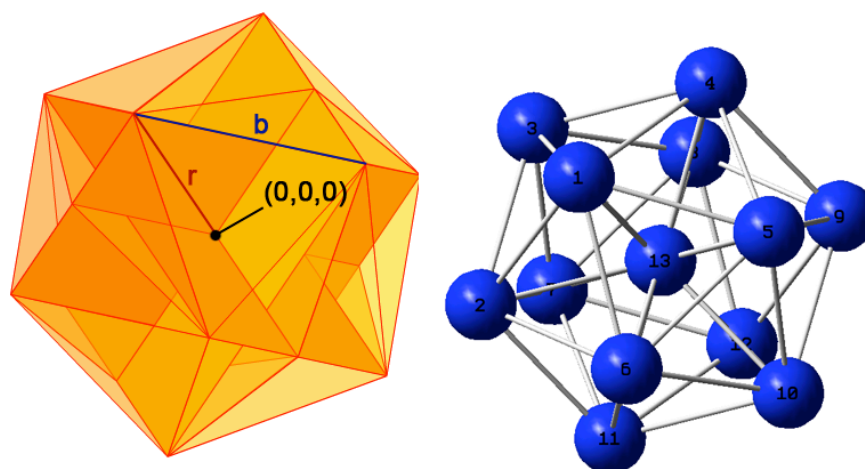


Figura 5. Icosaedro regular. La distancia r es el radio de la nanopartícula, y b es la distancia de enlace entre un vértice y otro vecino. La relación $b/r \approx 1.05146$.

Al ir incrementando la composición de Pd en el arreglo de 13 átomos aparecen distintas combinaciones (no se toma la permutación debido a que se consideran geometrías regulares, para no repetir conformaciones). Por ejemplo, para un átomo de Pd la composición sería $Pt_{12}Pd_1$, y las posibles conformaciones son: con el átomo de Pd en el centro o con el átomo en cualquiera de las 12 posiciones externas; en la Tabla 1 se muestra el número de posibles combinaciones (N) de los átomos según la cantidad de paladio (X_{Pd}).

Tabla 1. Número de posibles estructuras en función de la cantidad de átomos de paladio. En total resultan 166 estructuras incluyendo Pd_{13} y Pt_{13} . N_x es el número de posibles combinaciones donde la x representa la especie química que ocupa el centro del *cluster*. El total de estructuras para cada composición es $N = N_{Pd} + N_{Pt}$.

X_{Pd}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N_{Pd}	1	1	3	5	9	13	19	13	9	5	3	1
N_{Pt}	1	3	5	9	13	19	13	9	5	3	1	1
N	2	4	8	14	22	32	32	22	14	8	4	2

Para cada una de las 166 posibles estructuras se calculó la energía empleando DFT, con el propósito de tomar el mejor candidato para el posterior cálculo de las cargas mediante el Análisis Topológico de Bader.

Para 55 átomos se tomó el mismo patrón y distancias de los vértices para 13 átomos. Sin embargo hay átomos ocupando ahora las caras de la tercera capa de la nanopartícula como se observa en la Figura 6, que se encuentran a distancias diferentes del centro. Para determinar las posiciones más probables de los átomos de paladio en el *cluster*, se empleó un algoritmo para el cálculo de la energía programado en C++, basado en el potencial semiempírico GMBP y se contrastaron los resultados con el trabajo de Cheng et al [14]. Tomando una composición de Pt₅₄Pd₁, el átomo de Pd se combinó en las distintas posiciones, vértices (12 átomos), centro (1 átomo), cara (30 átomos) y segunda capa (12 átomos); en cada caso se evaluó la energía del *cluster* (V_{clus}) y se computó la energía promedio de enlace (E_b) como V_{clus}/N , donde N es el número de átomos (55). Por la complejidad de los cálculos mecano-cuánticos para conformaciones de 55 átomos se decidió tomar composiciones discretas de Pt₅₅, Pt₄₉Pd₆, Pt₄₂Pd₁₃, y Pd₅₅, teniendo en cuenta el orden de acuerdo a las posiciones más probables determinadas con el potencial semiempírico.

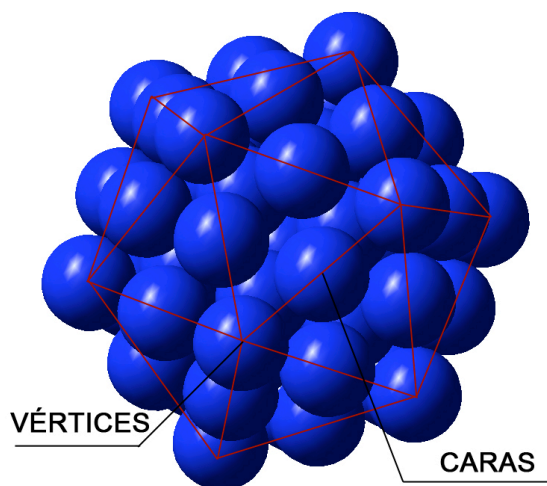


Figura 6. Arreglo de 55 átomos icosaédrico de Pt. Para 55 átomos se tienen 3 capas, el centro, la segunda capa o capa interna y la capa externa (visible).

En general no se tuvo en cuenta la influencia del soporte debido a las limitaciones computacionales para sistemas tan grandes, y con interacciones complejas. No

obstante, se piensa que el efecto del soporte no modifica la tendencia que se observa en este estudio, sino que la hace ligeramente más notoria; esto pues se considera que el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hidroxilada [20,21].

Se decidió trabajar con carga total del *cluster* neutra ($q = 0$), debido a que en estudios previos [17] con nanopartículas de Pt se ha visto que la adición o remoción de carga afecta mínimamente los arreglos, y entre mayor sea el tamaño de la nanopartícula, menos observable será el efecto.

2.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Conociendo la energía de los orbitales moleculares para las estructuras de Pd_{13} y Pt_{13} , se determinó la energía de fermi en el estado basal que es equivalente al potencial químico electrónico, empleando la Ec. (1) [23].

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (1)$$

2.3. DETALLES COMPUTACIONALES

Para las configuraciones de 13 átomos, todos los cálculos fueron llevados a cabo empleando el funcional híbrido B3PW91, considerando capa abierta – *U*, *unrestricted spin calculations* –. Se determinó en todos los casos multiplicidad de espín septete ($S = 3$), y todos los cálculos fueron llevados a cabo con carga neutra ($q = 0$). Para describir una función de onda que tuviera en cuenta las características de los orbitales tipo *d* en los metales de transición, y los efectos relativísticos se empleo un ECP como conjunto base, en específico LANL2DZ. Algunos cálculos energéticos para las configuraciones de 55 átomos fueron llevados a cabo empleando un algoritmo basado en el Potencial de Gupta con los parámetros sugeridos por Cleri y Rosato [13]. Una vez escogidos los candidatos

se calculó la distribución de cargas empleando el Análisis Topológico de Bader, es importante aclarar que las densidades electrónicas fueron calculadas con UB3PW91/LANL2DZ. Todos los cálculos mecano-cuánticos fueron llevados a cabo empleando el paquete de simulación Gaussian03 y la interfaz gráfica Gauss View, con el cual se generaron los archivos CUBE con las mallas de densidades electrónicas, necesarias para emplear el algoritmo desarrollado por Wenjie Tang y Graeme Henkelman que permite obtener las cargas puntuales de los átomos del *cluster* [16], basado en la teoría de átomos en moléculas propuesta por Bader [B3]. Debido a que el conjunto base empleado es un ECP que considera 18 electrones externos tanto para el paladio como para el platino, el análisis de cargas de Bader toma una cantidad total de electrones equivalente a 234 para los *clusters* de 13 átomos.

No se realizaron optimizaciones de geometría debido a que los cálculos SCF no alcanzaban la convergencia empleando el funcional BPW91 con LANL2DZ, aun cuando se estableció una convergencia menor (10^{-4}) a la que tiene por defecto (10^{-8}). Este problema se debe a un cuasi-degeneramiento de los orbitales moleculares que se ha visto en varios estudios computacionales de estructuras icosaédricas con carga neutra, para metales de transición del grupo 10 [17,24]. También la complejidad reside en la gran cantidad de estructuras (166 para las configuraciones de 13 átomos), por ende se decidió observar la tendencia en geometrías I_h regulares sin relajar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CÁLCULO DEL RADIO DE LA NANOPARTÍCULA

En la Figura 7 se muestra la energía propia del *cluster* en función de la distancia radial obtenida mediante el funcional híbrido B3PW91, se pueden observar tres mínimos energéticos que corresponden a las distancias de 2.660 Å, 2.675 Å y 2.700 Å. El mínimo global se observa a 2.660 Å, similar a la distancia obtenida por Aprà y Fortunelli de 2.671 Å para un icosaedro relajado. Esta leve diferencia puede atribuirse a que en dicho estudio se realizó optimización de geometría, y también a que emplearon otro funcional. De este análisis trivial se puede comprobar de manera muy sencilla la complejidad de estas superficies de energía potencial, que se han visto en estudios previos [1], observando los cambios bruscos en la pendiente de la curva. Esto conlleva a problemas en los métodos deterministas de optimización global, en los cuales éstos quedan atrapados en los mínimos locales.

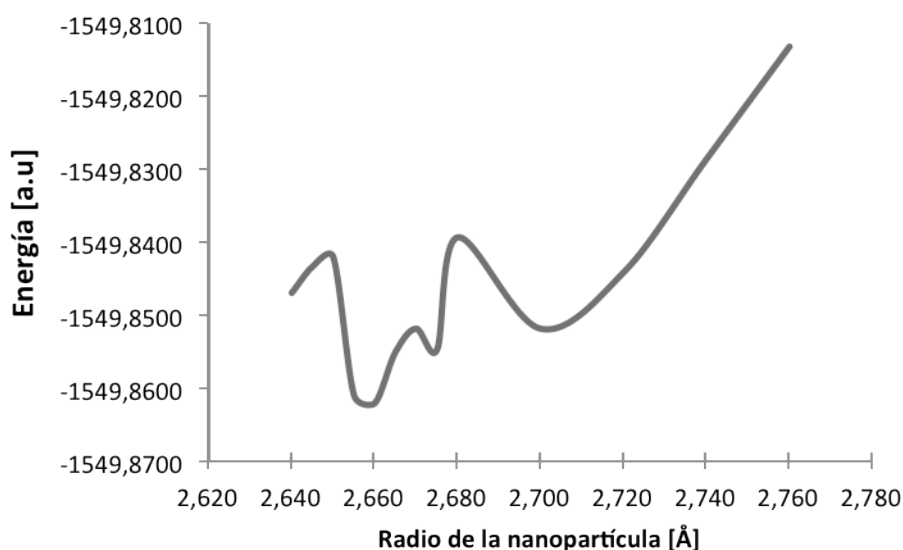


Figura 7. Superficie de energía potencial en función del radio de la nanopartícula. Simetría I_h , variación desde 2.640 – 2.760 [Å].

3.2. SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CANDIDATO

Una vez calculada una distancia radial óptima para geometrías icosaédricas regulares, se construyeron las 166 posibles conformaciones de los *clusters* bimetalicos de Pd_xPt_{13-x} (Siendo el subíndice x el número de átomos de paladio). La Figura 8 muestra un diagrama de caja y bigotes que agrupa los resultados de estos cálculos energéticos, se encontró para cada composición la distribución óptima de los átomos de Pd y Pt.

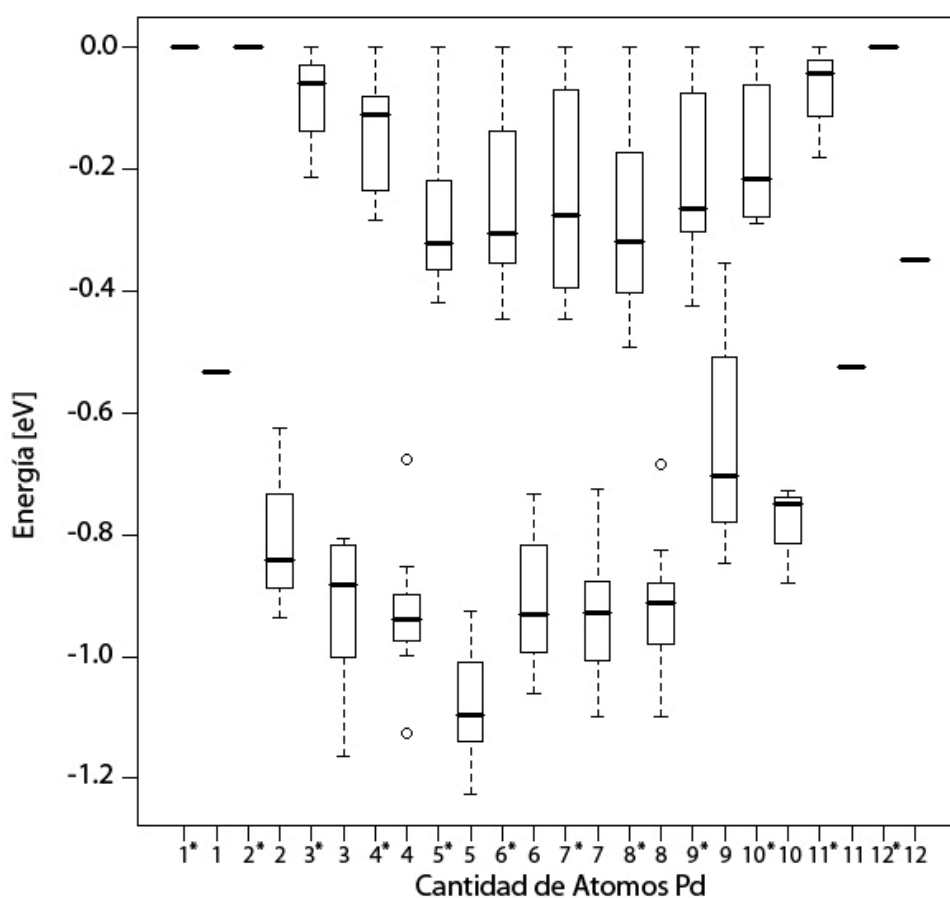


Figura 8. Distribución de la energía para las distintas conformaciones. El superíndice asterisco (*) denota que las estructuras poseen centro atómico de Pd. Para cada composición se reporta la energía tomando como referencia la estructura de mayor energía, es decir cada composición tiene su propia referencia.

Como se observa, en todos los casos es energéticamente más favorable que el Pd se encuentre ocupando una posición en la capa externa de la nanopartícula y no

en el centro, esto es lo que se reportado en la literatura como fenómeno de segregación del Pd [7–12,14]. El fenómeno de segregación se atribuye en gran medida a las diferencias en las entalpías de sublimación y las energías superficiales del paladio y platino. Al presentar una menor energía superficial, el paladio tiende a segregarse hacia la superficie de la aleación [9]. Adicionalmente el Pt presenta una mayor energía de cohesión, que se traduce en una mayor fuerza de interacción Pt-Pt [11].

Son significativos los ΔE entre la estructura de mayor energía y la de menor energía para una misma composición, siendo en la mayoría de los casos superiores a 0.8 eV; por ejemplo para Pt_8Pd_5 , se observa un $\Delta E \approx 1.2$ eV. En principio esto deja expuesto un problema para optimizar estas estructuras debido a la gran cantidad de *homotops*, pues dependiendo de la distribución de los átomos en el candidato inicial a optimizar por un método determinístico, no necesariamente se estaría estudiando el isómero más probable. Cuando se realiza una relajación geométrica, la cual por lo general distorsiona la simetría de estos poliedros [17,19], se incrementan las posibles estructuras ya que se tornan reconocibles las permutaciones de los átomos. Este problema se incrementaría potencialmente al aumentar el número de átomos de las nanopartículas bimetalicas, por lo que en primera medida sería válido emplear un método sencillo (ej. GMBP) para el cálculo y optimización de la estructura, soportado en algún método estocástico [14,25], con lo que se obtendrían candidatos para optimizaciones posteriores con métodos más rigurosos.

Las estructuras candidato se enlistan en la Figura 9, como se discutió previamente en todos los casos se observó la tendencia del Pt a permanecer ocupando el centro de la nanopartícula. La conformación (C) muestra un alejamiento entre los átomos de Pd en la superficie, este comportamiento se debe a que la energía de enlace entre el $Pt-Pt > Pt-Pd > Pd-Pd$ [12], lo que favorece un ordenamiento intercalado de los átomos de Pd, por encima de un ordenamiento en donde las interacciones Pd-Pd sean mayores.

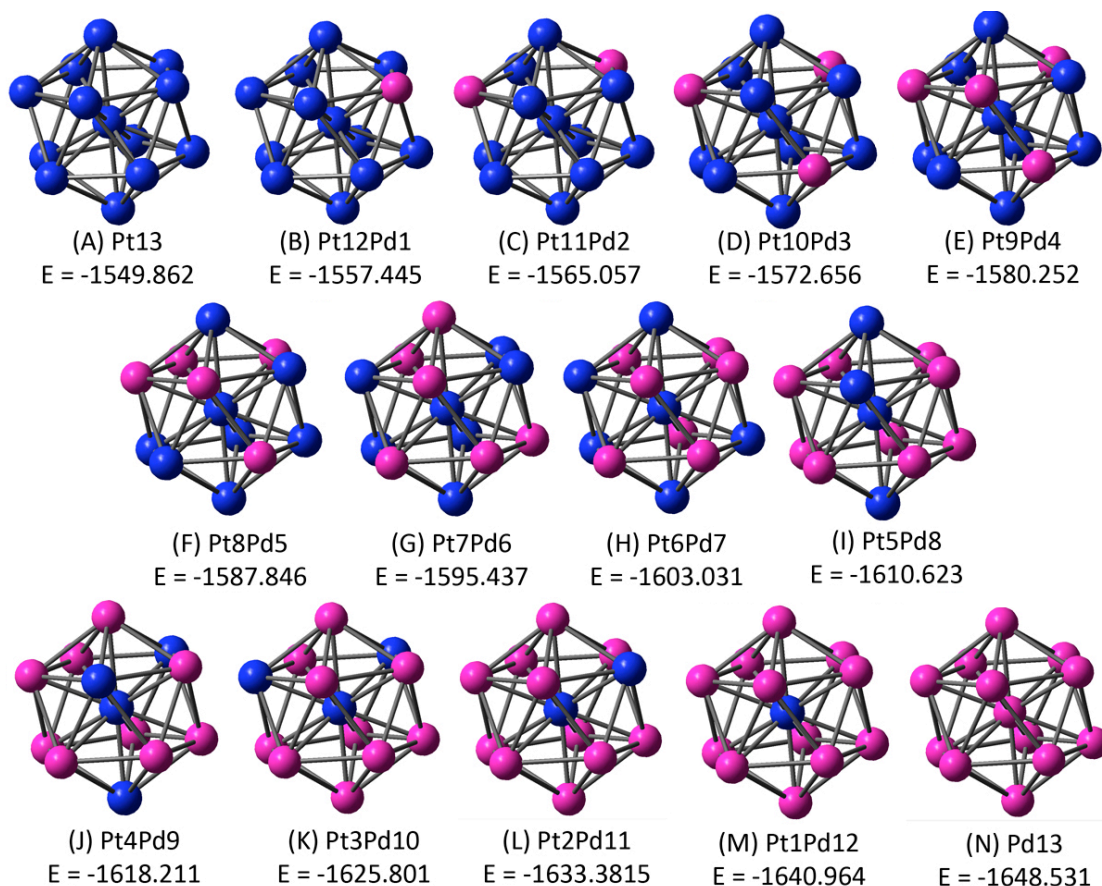


Figura 9. Distribución más probable de los átomos para cada composición y sus correspondientes energías absolutas. Los datos de energía se encuentran en a.u. Los colores indican (■) Átomos de Pt, (■) átomos de Pd.

Los resultados energéticos de las estructuras candidato son muy cercanos a algunos reportados en estudios previos los cuales se contrastan en la Tabla 2, éstos se optimizaron empleando un funcional híbrido de la familia B3LYP y LANL2DZ para geometrías cuboctaédricas y diferentes multiplicidades de espín [26]. Esta comparación permite mostrar una concordancia energética para estos sistemas bimetalicos, la cual no se evidencia con HF, que para un arreglo de Pt₁₃ optimizado siguiendo un grupo puntual O_h da un valor de -1538.796 a.u [17]. Sin embargo se observó que el mejor resultado se obtenía empleando un funcional netamente DFT (BPW91), debido a una mejor concordancia con el análisis de DOS predicha por cálculos de Hückel extendido (EHM) [16,17]. También se

observó que había un acercamiento de una cresta alta y ancha de la DOS a la energía de Fermi. Lo que permite concluir que la energía del HOMO es cercana a la energía del LUMO [16], tanto que puede ocurrir un cuasi-degeneramiento de dichos orbitales, que precisamente desencadena en una complejidad para optimizar las estructuras mediante este método, porque los electrones pueden llegar a estar deslocalizados [16,17,24].

Tabla 2. Comparación de energías con otros estudios.

E [a.u]	Pt ₁₃	Pt ₁₂ Pd ₁	Pt ₁ Pd ₁₂	Pd ₁₃
Nuestro trabajo	-1549.862	-1557.445	-1640.964	-1648.531
Mitsutaka et al. [26]	-1549.221	-1556.816	-1640.342	-1647.925

3.3. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS PARA LOS CLUSTERS DE 13 ÁTOMOS

Los resultados se reportan en la Figura 10 para el Pd y en la Figura 12 para el Pt. La tendencia general que se observa para el Pd es su comportamiento como una especie electrodeficiente Pd^{δ+}, debido a que ocurre un fenómeno de transferencia de carga asociado a las interacciones complejas de la nanoaleación, como se ha observado experimentalmente [6].

La mayor cantidad de Pd^{δ+} se obtuvo para una composición de Pt₄Pd₉, que corresponde a una composición superficial (referida al paladio) de 0.667, cercana a la composición superficial de 0.62 observada en XPS por Baldovino et al, donde se notó también un máximo en las especies Pd^{δ+}, responsables de la alta selectividad hacia la ruta de HID [6].

A medida que se incrementa la composición de Pd, la magnitud de la carga se va reduciendo gradualmente, es un resultado esperado pues a menor cantidad de Pd mayor cantidad de Pt, por ende el Pd cede más carga al sistema. El valor de la carga central es positivo y disminuye su magnitud al aumentar composición de Pd, por tal motivo los átomos de Pd negativos soportan una carga más débil.

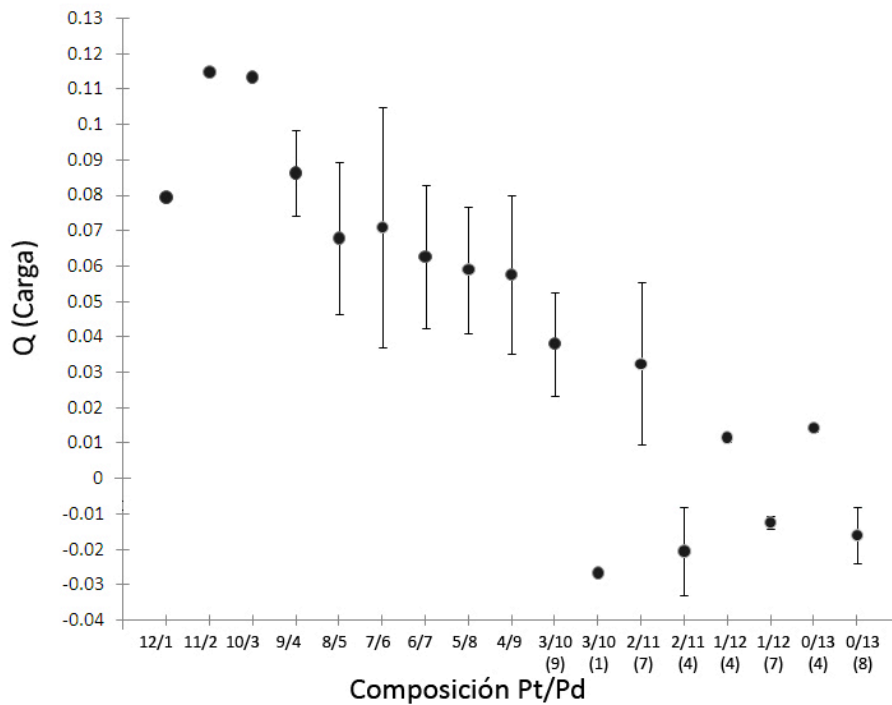


Figura 10. Desviación del análisis de cargas del Pd. La composición está expresada de la forma Pt/Pd. Los números en paréntesis indican la cantidad de átomos a los que les corresponde dicha carga a la composición observada. $Q_{NETA} = Q_{CENTRAL} + \sum Q_{EXTERNAS} = 0$.

Aquellas composiciones para las que se obtuvo polarización negativa en el Pd van del Pt_3Pd_{10} al Pd_{13} . En la Figura 11 se observa que estas cargas se distribuyen formando zonas simétricas polarizadas (multipolos). Este comportamiento puede atribuirse a una tendencia de los átomos de Pd a compensar la carga central de la nanopartícula, debido a que han disminuido la cantidad de átomos de Pt superficiales que soportaban el exceso de carga.

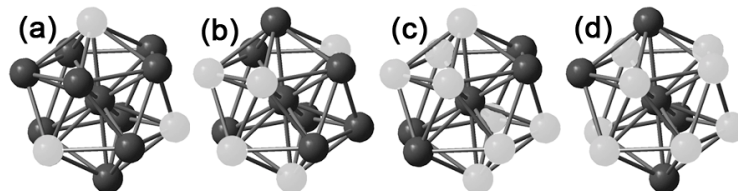


Figura 11. Distribución de cargas, (a) Pt_3Pd_{10} , (b) Pt_2Pd_{11} , (c) Pt_1Pd_{12} , (d) Pd_{13} . (■) Átomos de Pd y Pt cargados positivamente, (□) átomos de Pd y Pt cargados negativamente. Análogamente la conformación (a) expresa la distribución de la carga puntual para las composiciones $Pt_{12}Pd_1$ y $Pt_{11}Pd_2$ con la particularidad que las cargas son inversas.

Para el Pt la tendencia general observable es un incremento en la magnitud de la carga (es decir se hace más negativa) a medida que se incrementa la composición de Pd en la nanopartícula, por la misma razón mencionada anteriormente cuando se analizó la tendencia del Pd (ver Fig. 12).

Se observaron cargas positivas del platino en la superficie para las composiciones de $Pt_{12}Pd_1$ y $Pt_{11}Pd_2$ (ver Fig. 11). Esto ocurre debido al mismo efecto observado para los átomos de Pd cargados negativamente, y por ende la magnitud de estas cargas positivas en el Pt es pequeña en comparación con la carga positiva del Pd.

Es evidente entonces que el Pd se comporta como una especie electrodeficiente, y que ocurre un desplazamiento de carga del Pd hacia el Pt en la superficie de la nanopartícula. Finalmente se encontró la presencia de especies de Pd con una leve carga negativa y especies de Pt con una leve carga positiva producto de una polarización de la superficie de la nanopartícula.

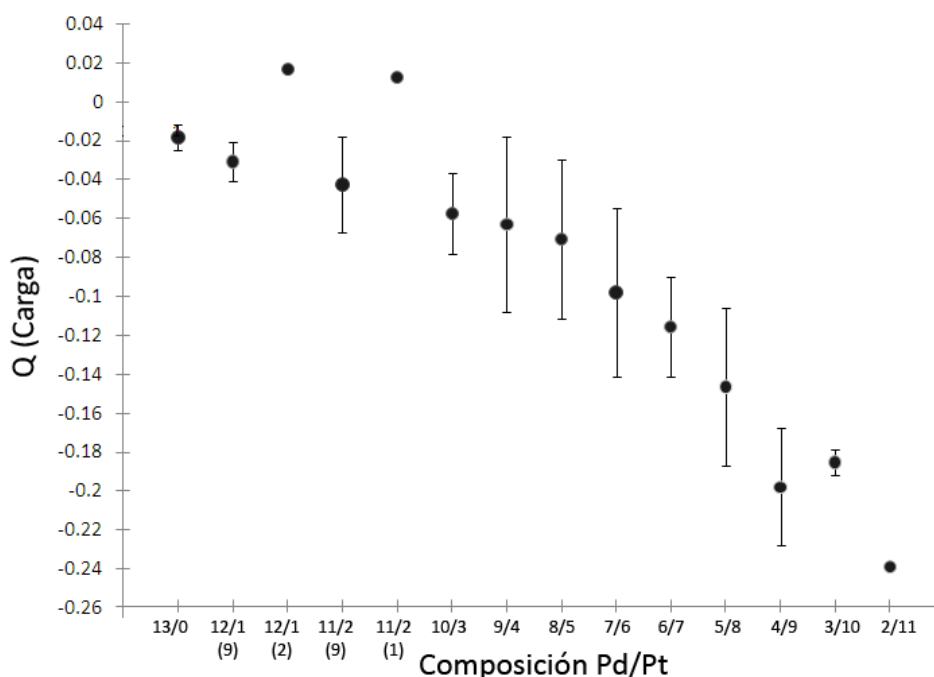


Figura 12. Desviación para el análisis de cargas del Pt. La composición está expresada de la forma Pt/Pd. Los números en paréntesis indican la cantidad de átomos a los que les corresponde dicha carga a la composición observada.

3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

El potencial químico electrónico (μ) para las nanopartículas de Pd₁₃ y Pt₁₃ calculados con la Ec. (1) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Potencial químico electrónico en el estado basal. Los datos experimentales corresponden a la energía de fermi de un sistema másico (*bulk*).

Arreglos	$\mu_{\text{CALCULADO}}$ [eV]	$\mu_{\text{EXPERIMENTAL}}$ [eV]
Pt ₁₃	-5.34	-5.3 [27]
Pd ₁₃	-4.58	-4.45 [28]

Los valores calculados son cercanos a los valores experimentales reportados en la literatura para los metales a escala macroscópica. Se observa que el potencial químico electrónico para Pd₁₃ es menor que para Pt₁₃, de manera que cuando se tienen aleaciones bimetálicas ocurre una transferencia de carga desde la especie química con mayor potencial químico electrónico hacia la de menor [22].

La principal razón por la que la carga se transfiere del Pd hacia el Pt en los arreglos bimetálicos estudiados, es que $\mu_{\text{Pd}} > \mu_{\text{Pt}}$. Análogamente este comportamiento puede verse desde el punto de vista de la electronegatividad de las especies químicas (la electronegatividad de Mulliken es el negativo del potencial químico electrónico), para las cuales se sabe que el Pt posee una mayor electronegatividad, explicándose así la migración de carga hacia éste.

3.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL MÁS PROBABLE DEL PALADIO EN EL CLUSTER BIMETÁLICO DE 55 ÁTOMOS.

La energía de enlace promedio computada con GMBP se muestra en Tabla 4. Los resultados concuerdan con los obtenidos por Cheng et al [14]. La posición más favorable del Pd en el arreglo es primero ocupando los vértices, luego el centro, enseguida las caras y por último llenar los espacios de la segunda capa tratando de mantener los átomos separados como se observó en la estructura de 13

átomos. De este modo se generaron las estructuras para las composiciones Pt₅₅, Pt₄₉Pd₆, Pt₄₂Pd₁₃ y Pd₅₅.

Tabla 4. Energía de enlace calculada con GMBP para los arreglos de 55 átomos.

Pt ₅₄ Pd ₁	Eb (Nuestro trabajo) [eV]	Eb (Cheng et al) [14] [eV]
Centro	5.279748	5.282601
2ª Capa	5.272134	5.275520
Cara	5.277440	5.280528
Vértice	5.281873	5.284830

3.6. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS PARA LOS CLUSTERS DE 55 ÁTOMOS

Los resultados del análisis de carga se muestran en la Tabla 5. Es importante notar que la magnitud de la carga es ligeramente más pequeña que la calculada en los arreglos de 13 átomos, pero en general se puede observar la misma tendencia. Hay desplazamiento de carga de los átomos de Pd hacia los átomos de Pt, debido a las razones que se discutieron en la sección 3.3 y 3.4.

Tabla 5. Carga puntual promedio para los arreglos de 55 átomos.

Posiciones	Especie	Pt55	Pt49Pd6	Pt42Pd13	Pd55
Centro	Pt	-0.0277	-0.0475		
	Pd			0.0489	-0.0422
Capa Interna	Pt	0.1252±0.01	0.1140±0.02	0.1038±0.01	
	Pd				0.0635±0.01
Cara	Pt	-0.0161±0.02	-0.0411±0.02	-0.0703±0.01	
	Pd				-0.0043±0.01
Vértices	Pt	-0.0908±0.02	-0.0916±0.01		
	Pd		0.0728±0.01	0.0622±0.01	-0.0398±0.01

De nuevo hay una tendencia de los *clusters* de Pd puro a presentar una menor magnitud en la carga puntual, en comparación con los *clusters* de Pt puro. Para las nanopartículas bimetálicas se observa una disminución en la magnitud de la carga de los átomos ubicados en la capa interna y carga positiva en los átomos externos de Pd ubicados en los vértices.

Sin embargo es destacable que al reemplazar el átomo de Pt ubicado en el centro por uno de Pd, éste se carga positivamente, comportamiento que sólo se observa en los arreglos bimetálicos y que muestra una vez más la complejidad de los efectos sinérgicos que ocurren en las nanoaleaciones bimetálicas. Es posible que este fenómeno de transferencia de carga del átomo central a los átomos vecinos de Pt, se deba a la presencia en mayor cantidad de átomos de Pt, los cuales interactúan con el Pd y debido a la diferencia entre los potenciales químicos de estas especies, se da lugar a dicha transferencia.

Aunque el átomo central se encuentra cargado positivamente para la composición $Pt_{42}Pd_{13}$, es significativamente mayor la carga de los átomos ubicados en los vértices de la nanopartícula. Esto evidencia la tendencia del *cluster* a mantener la polarización de las capas, de modo que a medida que aumente la cantidad de Pd, se espera que el átomo central tienda a cargarse negativamente, como se observa en los arreglos de Pd puro.

Por otro lado se observó un comportamiento crucial de los vértices de la capa externa, los cuales presentan una mayor magnitud en la carga. Por ejemplo en *clusters* monometálicos los átomos en los vértices poseen una mayor carga negativa. Debido a que no se analizó una estructura del tipo multicapa (correspondiente a una composición $Pt_{12}Pd_{43}$) no es posible comparar la carga puntual de los átomos de Pd en los vértices con los átomos de Pd en las caras. Sin embargo es clave el comportamiento de las caras externas del *cluster*, las cuales no muestran una tendencia clara (con cargas positivas y negativas), sino más bien comportamiento electrónico no uniforme. Se esperaría que en los arreglos del tipo multicapa los átomos de Pd ubicados en los vértices tengan una mayor magnitud de carga negativa (por el tipo de interacción) que los átomos ubicados en las caras, siendo los segundos posibles sitios para las especies electrodeficientes [8-10] responsables de la actividad catalítica observada experimentalmente en estos sistemas bimetálicos de Pd-Pt [3,4,6].

CONCLUSIONES

En este estudio se observó el fenómeno de segregación del Pd, que se atribuye en gran medida a la diferencia en la intensidad de las interacciones entre las especies de la nanopartícula, Pt-Pt > Pt-Pd > Pd-Pd. El Pd en general se comportó como una especie electrodeficiente $\text{Pd}^{\delta+}$, observándose un máximo en la cantidad de estas especies a una composición cercana a la observada experimentalmente para los arreglos de 13 átomos. Adicionalmente, se notó que el fenómeno de transferencia de carga en los átomos del *cluster* se presenta dando origen a zonas polarizadas.

El cambio en la composición afecta la magnitud de las cargas puntuales de ambas especies químicas. De manera que a medida que se incrementa la composición de Pd en el *cluster*, la magnitud de la carga para el Pt se incrementa, mientras que para el Pd se observa una disminución; fenómeno que está estrechamente relacionado con la diferencia en las electronegatividades de ambas especies.

Al incrementar el número de átomos a 55 se observó la misma tendencia que en los *clusters* de 13 átomos, con una leve disminución en la magnitud de las cargas. La presencia de varias capas permite observar una polarización de las mismas. Además se puede ver que los vértices de la estructura tienen una tendencia a cargarse negativamente.

REFERENCIAS

1. Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 108 (2008) pp 845 – 910.
2. Toshiharu Teranishi, Naoki Toshima. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surface*. Chapter 11: Preparation, Characterization, and Properties of Bimetallic Nanoparticles. New York: Marcel Dekker, Inc. (2003).
3. C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot, J. Barbier. Study of supported bimetallic Pd-Pt Catalysts. Characterization and catalytic activity for toluene hydrogenation. *Reactions Kinetics and Catalysis Letters*. 69 (2000) pp 209 – 216.
4. Hong Jiang , Hong Yang, Randall Hawkins, Zbigniew Ring. Effect of palladium on sulfur resistance in Pt–Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Today*. 125 (2007) pp 282–290.
5. V. G. Baldovino-Medrano, S. A. Giraldo, A. Centeno. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 301 (2009) pp 127 - 133.
6. V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 267 (2009) pp 129–139.

7. L. C. A. van den Oetelaar, O. W. Nooij, S. Oerlemans, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma. Surface Segregation in Supported Pd-Pt Nanoclusters and Alloys. *Journal of Physical Chemistry B*. 102 (1998) pp. 3445-3455
8. J. L. Rousset, B. C. Khanra, A. M. Cadrot, F. J. Cadete Santos Aires, A. J. Renouprez, M. Pellarin. Investigations on supported bimetallic PdPt nanoclusters. *Surface Science*. 352 – 354 (1996) pp 583 – 587.
9. J. L. Rousset, A. M. Cadrot, F. J. Cadete Santos Aires, and A. Renouprez. Study of bimetallic Pd–Pt clusters in both free and supported phases. *Journal of Chemical Physics*. 102. (1995) pp 8574 – 8585.
10. J.L. Rousset, A.M. Cadrot, L. Lianos, and A.J. Renouprez. Structure and reactivity of Pd-Pt clusters produced by laser vaporization of bulk alloys. *The European Physical Journal D*. 9 (1999) pp. 425 – 428.
11. N. Castillo, J. Tenorio-López M.J. Martínez Ortiz, L. García, R. Pérez, A. Conde. Microstructure of platinum-palladium bimetallic nanoparticles supported on alumina and the study of its behavior in cyclohexene reaction. *Acta Microscopica*. 18. (2009) pp. 287 – 294.
12. Claire Massen, Thomas V. Mortimer-Jones and Roy L. Johnston. Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. (2002) pp. 4375 – 4388.
13. F. Cleri, V. Rosato. Tight-binding Potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*. 48. (1993) pp 22 – 33.
14. D. Cheng, S. Huang, W. Wang. Structures of small Pd-Pt bimetallic clusters by Monte Carlo simulation. *Chemical Physics*. 330 (2006) pp 423 – 430.

15. S. H. Yang, David A. Drabold, James B. Adams, Pablo Ordejón, Keith Glassford. Density functional studies of small platinum clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 9 (1997) L39-L45.
16. E. Aprà, A. Fortunelli. Density functional study of Pt₁₃ and Pt₅₅ cuboctahedral clusters. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 501 – 502 (2000) pp 251 – 259.
17. Edoardo Aprà and Alessandro Fortunelli. Density-Functional Calculations on Platinum Nanoclusters: Pt₁₃, Pt₃₈, and Pt₅₅. *Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) pp 2934 – 2942.
18. M. Moseller, H. Häkkinen, R. N. Barnett, Uzi Landman. Structure and magnetism of neutral and anionic palladium clusters. *Physical Review Letters*. 86 (2001) pp 2545 – 2548.
19. Francesca Baletto, Riccardo Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*. 77 (2005) pp 371 – 423.
20. A. de Sarkar, Manesh Menon, Badal C. Khanra. Effect of metal-support interaction in Pd-Pt nanoparticles. *Applied Surface Science*. 182 (2001) pp 394 – 397.
21. Chao Hao Hu, Céline Chizallet, Christophe Mager-Maury, Manuel Corral-Valero, Philippe Sautet, Hervé Toulhoat, Pascal Raybaud. Modulation of catalyst particle structure upon support hydroxylation: Ab initio insights into Pd₁₃ and Pt₁₃/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. 274 (2010) pp. 99–110.

22. Wenjie Tang, Graeme Henkelman. Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. University of Texas at Austin. Journal of Chemical Physics. 130, (2009) 194504 (6 pp).
23. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. (2006) <URL: <http://old.iupac.org/goldbook/ET07025.pdf>>
24. Ryo Ishiwatari, Masanori Tachikawa. Unrestricted density functional study on the adsorption of hydrogen molecule on nickel surface. Journal of Molecular Structure. 735–736 (2005) pp 385 – 387.
25. Jhon F. Pérez, Elizabeth Florez, Cacier Z. Hadad, Patricio Fuentealba, Alberito Restrepo. Stochastic search of the quantum conformation space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. Journal of Physical Chemistry. A. 112 (2008) pp 5749 – 5755.
26. Mitsutaka Okumura, Satoshi Sakane, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Naoki Toshima, Kizashi Yamaguchi. DFT studies of the characteristics of Pd-Pt core-shell clusters. Research on Chemical Intermediates. 34 (2008) pp 737 – 742.
27. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Eight Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA (2005).
28. R. G. Pearson. Chemical Hardness. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. (1997).
29. K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Berlin: Springer, (2008).
30. Ira N. Levine. Química Cuántica. 5 ed. Madrid: Prentice Hall, (2001).

31. Official Gaussian Website. Gaussian 09 User's Reference. Basis Sets. (2010) <URL: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm>
32. P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics*. 82 (1985) pp 299-310.
33. Kenneth B. Wiberg, Paul R. Rablen. Comparison of atomic charges derived via different procedures. *Journal of Computational Chemistry*. 14 (1993) pp. 1504–1518.
34. Richard F. W. Bader. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chemical Reviews*. 91. (1990) pp 893 – 928.
35. Henkelman Research Group – University of Texas at Austin. Bader Charge Analysis <URL: <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/bader/>>
36. W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21 (2009) 084204 (7 pp).
37. U. S. National Science Foundation. NSDL. Reciprocal.net. Indiana University (2004) <URL: <http://www.reciprocalnet.org/edumodules/symmetry/index.html>>.

BIBLIOGRAFÍA

A. de Sarkar, Manesh Menon, Badal C. Khanra. Effect of metal-support interaction in Pd-Pt nanoparticles. *Applied Surface Science*. 182 (2001) pp 394 – 397.

C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Eight Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA (2005).

C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot, J. Barbier. Study of supported bimetallic Pd-Pt Catalysts. Characterization and catalytic activity for toluene hydrogenation. *Reactions Kinetics and Catalysis Letters*. 69 (2000) pp 209 – 216.

Chao Hao Hu, Céline Chizallet, Christophe Mager-Maury, Manuel Corral-Valero, Philippe Sautet, Hervé Toulhoat, Pascal Raybaud. Modulation of catalyst particle structure upon support hydroxylation: Ab initio insights into Pd₁₃ and Pt₁₃/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. 274 (2010) pp. 99–110.

Claire Massen, Thomas V. Mortimer-Jones and Roy L. Johnston. Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. (2002) pp. 4375 – 4388.

D. Cheng, S. Huang, W. Wang. Structures of small Pd-Pt bimetallic clusters by Monte Carlo simulation. *Chemical Physics*. 330 (2006) pp 423 – 430.

E. Aprà, A. Fortunelli. Density functional study of Pt₁₃ and Pt₅₅ cuboctahedral clusters. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 501 – 502 (2000) pp 251 – 259.

Edoardo Aprà and Alessandro Fortunelli. Density-Functional Calculations on Platinum Nanoclusters: Pt₁₃, Pt₃₈, and Pt₅₅. *Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) pp 2934 – 2942.

F. Cleri, V. Rosato. Tight-binding Potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*. 48. (1993) pp 22 – 33.

Francesca Baletto, Riccardo Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*. 77 (2005) pp 371 – 423.

Henkelman Research Group – University of Texas at Austin. Bader Charge Analysis <URL: <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/bader/>>

Hong Jiang , Hong Yang, Randall Hawkins, Zbigniew Ring. Effect of palladium on sulfur resistance in Pt–Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Today*. 125 (2007) pp 282–290.

Ira N. Levine. *Química Cuántica*. 5 ed. Madrid: Prentice Hall, (2001).

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. (2006) <URL: <http://old.iupac.org/goldbook/ET07025.pdf>>

J. L. Rousset, A. M. Cadrot, F. J. Cadete Santos Aires, and A. Renouprez. Study of bimetallic Pd–Pt clusters in both free and supported phases. *Journal of Chemical Physics*. 102. (1995) pp 8574 – 8585.

J.L. Rousset, A.M. Cadrot, L. Lianos, and A.J. Renouprez. Structure and reactivity of Pd-Pt clusters produced by laser vaporization of bulk alloys. *The European Physical Journal D*. 9 (1999) pp. 425 – 428.

J. L. Rousset, B. C. Khanra, A. M. Cadrot, F. J. Cadete Santos Aires, A. J. Renouprez, M. Pellarin. Investigations on supported bimetallic PdPt nanoclusters. *Surface Science*. 352 – 354 (1996) pp 583 – 587.

Jhon F. Pérez, Elizabeth Florez, Cacier Z. Hadad, Patricio Fuentealba, Alberito Restrepo. Stochastic search of the quantum conformation space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. *Journal of Physical Chemistry. A*. 112 (2008) pp 5749 – 5755.

K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Berlin: Springer, (2008).

Kenneth B. Wiberg, Paul R. Rablen. Comparison of atomic charges derived via different procedures. *Journal of Computational Chemistry*. 14 (1993) pp. 1504–1518.

L. C. A. van den Oetelaar, O. W. Nooij, S. Oerlemans, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma. Surface Segregation in Supported Pd-Pt Nanoclusters and Alloys. *Journal of Physical Chemistry B*. 102 (1998) pp. 3445-3455

M. Moseller, H. Häkkinen, R. N. Barnett, Uzi Landman. Structure and magnetism of neutral and anionic palladium clusters. *Physical Review Letters*. 86 (2001) pp 2545 – 2548.

Mitsutaka Okumura, Satoshi Sakane, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Naoki Toshima, Kizashi Yamaguchi. DFT studies of the characteristics of Pd-Pt core-shell clusters. *Research on Chemical Intermediates*. 34 (2008) pp 737 – 742.

N. Castillo, J. Tenorio-López M.J. Martínez Ortiz, L. García, R. Pérez, A. Conde. Microstructure of platinum-palladium bimetallic nanoparticles supported on alumina

and the study of its behavior in cyclohexene reaction. *Acta Microscopica*. 18. (2009) pp. 287 – 294.

Official Gaussian Website. Gaussian 09 User's Reference. Basis Sets. (2010)
<URL: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm>

P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics*. 82 (1985) pp 299-310.

R. G. Pearson. *Chemical Hardness*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. (1997).

Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 108 (2008) pp 845 – 910.

Richard F. W. Bader. *A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications*. *Chemical Reviews*. 91. (1990) pp 893 – 928.

Ryo Ishiwatari, Masanori Tachikawa. Unrestricted density functional study on the adsorption of hydrogen molecule on nickel surface. *Journal of Molecular Structure*. 735–736 (2005) pp 385 – 387.

S. H. Yang, David A. Drabold, James B. Adams, Pablo Ordejón, Keith Glassford. Density functional studies of small platinum clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 9 (1997) L39-L45.

Toshiharu Teranishi, Naoki Toshima. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surface*. Chapter 11: Preparation, Characterization, and Properties of Bimetallic Nanoparticles. New York: Marcel Dekker, Inc. (2003).

U. S. National Science Foundation. NSDL. Reciprocal.net. Indiana University (2004) <URL: <http://www.reciprocalnet.org/edumodules/symmetry/index.html>>.

V. G. Baldovino-Medrano, S. A. Giraldo, A. Centeno. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 301 (2009) pp 127 - 133.

V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 267 (2009) pp 129–139.

W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21 (2009) 084204 (7 pp).

Wenjie Tang, Graeme Henkelman. Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. University of Texas at Austin. *Journal of Chemical Physics*. 130, (2009) 194504 (6 pp).

ANEXO A. MÉTODOS COMPUTACIONALES [29], [30]

La mecánica cuántica tiene como objetivo resolver la ecuación de Schrödinger (A1), en donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, Ψ es la eigenfunción, y E su eigenvalor; ésta tiene la característica de poder describir cualquier propiedad de un sistema. Pese a su trascendental significado y capacidad descriptiva, la gran decepción de la mecánica cuántica reside en la complejidad para resolver dicha ecuación, incluso para los sistemas más sencillos (ej. El problema de los tres cuerpos). Es por esto que se hace necesario plantear una serie de aproximaciones matemáticas que permitan resolver la ecuación de Schrödinger lo más cercanamente posible a la solución real.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A1})$$

Los métodos computacionales se clasifican de manera general en métodos mecano-cuánticos, métodos semiempíricos y mecánica molecular. A continuación se describen brevemente cada una de las anteriores.

Mecánica Molecular (MM)

La mecánica molecular no considera explícitamente los electrones, de modo que éstos encuentran su distribución óptima en la posición del núcleo. Aquel tratamiento teórico está basado en la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera a los núcleos fijos y con movimiento despreciable debido a que son muchas veces más pesados que los electrones. De este modo se supone que los electrones se mueven lo suficientemente rápido, y que pueden ajustarse a cualquier movimiento del núcleo (ej. Vibraciones o rotaciones), tal que dichos movimientos del núcleo pueden tratarse separadamente de los electrones. De una manera muy burda puede decirse que la mecánica molecular trata las moléculas

como un sistema de pesos esféricos y resortes para los núcleos y los enlaces respectivamente. El método se basa en las siguientes suposiciones:

1. Los electrones y los núcleos se juntan y son tratados como una sola partícula atómica.
2. Las partículas atómicas se consideran esféricas.
3. Los enlaces entre los átomos son vistos como resortes.
4. Las interacciones entre las partículas son tratadas con potenciales derivados de la mecánica clásica (debido que no se consideran los electrones), y se denominan campos de fuerza.
5. Dichos potenciales se emplean para describir distintos tipos de interacciones.
6. Los potenciales contienen parámetros empíricos que describen las diferentes interacciones para determinados conjuntos de átomos.

Métodos Mecano-Cuánticos

Los métodos mecano-cuánticos son rigurosos en resolver la ecuación de Schrödinger, sin embargo es preciso aplicar una serie de aproximaciones matemáticas y teóricas que permitan llegar a la solución exacta sin incluir información experimental. Por lo general estas aproximaciones matemáticas van desde usar simples funcionales en lugar de funciones, hasta obtener soluciones cercanas a la de una ecuación diferencial. Dentro de este grupo se encuentran los cálculos *ab initio*, la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) y Monte Carlo Cuántico (QMC).

La palabra *ab initio* viene del latín “desde el principio”, nombre que se le atribuye a los cálculos derivados de los principios teóricos como la ecuación de Schrödinger, sin inclusión de parámetros empíricos. El más común de estos cálculos es Hartree Fock (HF), el cual se basa en dos aproximaciones muy importantes, la

aproximación de campo central – *central field approximation* –, y el uso de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) del tipo Slater (STO) o gaussianos (GTO) para describir la función de onda. La aproximación de campo central plantea que cada electrón experimenta un potencial idéntico $U(r)$ con respecto al núcleo, que es función únicamente de la distancia entre éstos. Por otro lado, no se tienen en cuenta las integrales de intercambio y correlación electrónica, sin embargo su efecto neto es incluido en los cálculos. Los cálculos HF son un método variacional, por lo que requiere una modificación a la función de onda del sistema, describiéndose como una combinación lineal de orbitales atómicos tipo STO o GTO, denominados conjuntos base, que finalmente conlleva a un resultado significativamente por encima de un límite inferior denominado *límite de Hartree Fock* (consecuencia en principio de todos los métodos variacionales). Por último, la aproximación de campo central contribuye a que los resultados de los cálculos HF siempre den una energía significativamente por encima del límite de Hartree Fock.

Muchos otros métodos son mejoras de HF que corrigen los efectos explícitos de la repulsión electrón-electrón (que no es computada por HF). Algunos de estos métodos son la teoría perturbacional de Möller-Plesset (MP n , donde n es el orden de la corrección), campo autoconsistente de múltiples configuraciones (MCSCF), interacción de configuración cuadrática (QCISD), *cluster* acoplado (CCSD), entre otros.

Hay métodos que no caen en los errores de HF, como lo es Monte Carlo Cuántico. Estos métodos trabajan con una función de onda correlacionada, y evalúan las integrales numéricas empleando integraciones Monte Carlo; en consecuencia dichos cálculos consumen mucho tiempo, pero son probablemente los métodos más precisos hasta ahora propuestos.

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT), es considerada un método *ab initio* dado que no incluyen información experimental. Los métodos DFT plantean que la

energía total está expresada en términos de la densidad total de electrones, y no de la función de onda: $E = E[\rho]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. En resumen DFT permite calcular todas las propiedades mediante la densidad electrónica que es función únicamente de las coordenadas espaciales: $\rho(r) = f(x, y, z)$. La ecuación (A2) denota una expresión propuesta por Walter Kohn y L. J. Sham para computar el funcional de energía. A diferencia de HF, DFT en teoría permitiría determinar la energía exacta del estado basal y la densidad electrónica, sin embargo existe una limitación para calcular un término del funcional de energía denominado *funcional de energía de intercambio y correlación*, E_{xc} .

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}_{el}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (A2)$$

El término $T_0[\rho]$ es la energía cinética de los electrones en el sistema en la cual no se consideran interacciones electrón-electrón. Este término es considerado en sistemas bajo la suposición que los electrones no interactúan, sin embargo el término está mal aplicado ya que se consideran las interacciones con el núcleo. El término $\hat{U}_{el}(r)$ es la interacción coulombica entre los electrones, sin embargo incluye interacciones entre ellos mismos, y \hat{V}_{ext} es el potencial externo efectuado por el núcleo. El último término E_{xc} , contiene todas las contribuciones energéticas que no se tuvieron en cuenta en los términos anteriores, como el intercambio electrónico, la correlación electrónica, la porción de la energía cinética que es necesario corregir de $T_0[\rho]$ y una corrección por las interacciones entre los electrones, introducida por el potencial coulombico. Sin embargo no existe una manera de evaluar exactamente el funcional de energía de intercambio y correlación, aun así, existen diferentes métodos propuestos para determinar este funcional. A continuación se enlistan algunos métodos DFT de mayor aplicación, siendo el primero únicamente la aproximación más sencilla:

1. Aproximación de Densidad Local (LDA, también llamado SVWN o LSDA).
2. BLYP

3. BPW91
4. HCTH

También existen funcionales híbridos que consideran una porción de los métodos *ab initio*, como por ejemplo B3LYP toma una parte del funcional de intercambio de HF (E_x^{HF}). Los funcionales híbridos más comunes son:

1. B3LYP
2. B3PW91
3. MPW1PW91
4. PBE0

La mayor desventaja de los métodos mecano-cuánticos por ser tan rigurosos, es que consumen demasiado tiempo y requieren de un hardware de muy buenas especificaciones; de modo tal que entre más riguroso sea el método, más tiempo computacional va a consumir. De lo anterior, es relativamente cierto que para algunas propiedades entre mayor sea el nivel de teoría, mejores serán los resultados, no obstante esta idea no es aplicable para todas las propiedades. Así, debe encontrarse siempre un balance entre la rigurosidad del cálculo y el tiempo de computación, y la precisión con que se desea observar una propiedad de un sistema o de un modelo. Otro de los grandes inconvenientes de los métodos mecano-cuánticos es que encuentra sus limitaciones en la cantidad de átomos que se estudien, pues dependiendo de la complejidad del método se incrementa potencialmente el tiempo de cálculo cuanto mayor sea la cantidad de estos.

Métodos Semiempíricos

Los métodos semiempíricos se caracterizan por proponer una solución analítica a ciertos términos de la ecuación de Schrödinger, sin embargo omite o aplica correlaciones y ajustes para aproximar los términos más complejos de evaluar analíticamente, como la integral de correlación e intercambio electrónico. Debido a

errores que conlleva omitir dichos términos, se parametrizan los métodos con el fin de acercarse a los resultados experimentales lo mejor posible. La ventaja que tienen estos métodos frente a los *ab initio* es que resultan más rápidos, pero a su vez se sacrifica rigurosidad y se compromete ligeramente la validez de los resultados. Si la molécula empleada es muy parecida a la molécula parametrizada entonces los resultados serán muy cercanos a los reales, pero si la molécula difiere significativamente de las estructuras parametrizadas entonces los resultados serán muy pobres. Son en sí métodos muy útiles para llegar a observar alguna tendencia, o en caso de optimizaciones obtener algunos candidatos. Cuando la cantidad de átomos es tal que se hace imposible emplear un método mecano-cuántico por la falta de practicidad que esto conlleva, suelen emplearse los métodos semiempíricos; es el caso de moléculas orgánicas, biomoléculas, polímeros, etc.

Conjuntos base

Como se dijo anteriormente, los conjuntos base son representaciones matemáticas de las funciones de onda y por lo general se suelen usar combinaciones lineales de orbitales moleculares (A3).

$$\Psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + \dots + a_k\phi_k \quad (\text{A3})$$

Donde ϕ son las funciones base, k es el número de conjuntos base, y a es la constante de normalización. Las funciones base más sencillas son los orbitales tipo Slater (STO) que se muestran de manera general en la expresión (B4):

$$STO = Ne^{-\alpha r} \quad (\text{A4})$$

Donde N es la constante de normalización, α es el exponente del orbital, y r el radio en angstroms. También existe otro tipo de funciones base más fáciles de evaluar y son los orbitales tipo gaussiano (GTO) que tienen la forma $e^{-\beta(r^2)}$, sin

embargo estas funciones no representan correctamente la densidad electrónica real. No obstante este inconveniente se puede superar empleando más GTOs, se sugirió que pueden emplearse funciones GTO separadamente, siendo un conjunto base una combinación lineal de GTOs (A5).

$$GTO(3G) = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} + c_3 e^{-\beta_3 r^2} \quad (A5)$$

Se han diseñado conjuntos base más elaborados y prácticos que permiten evaluar mejor las propiedades de un sistema. Es el caso de los denominados conjuntos base de Pople los cuales poseen la nomenclatura X-YZ, donde X se refiere al número de GTOs primitivas que comprenden cada orbital atómico de los electrones internos, la Y y la Z son dos funciones base que comprenden los orbitales atómicos de la valencia, donde la primera función se compone de una combinación lineal de Y GTOs primitivas, y la segunda función se compone de una combinación lineal de Z GTOs primitivas. En la Tabla A1 se muestra una clasificación de los conjuntos base más comunes (disponibles en el paquete de simulación Gaussian 03), empezando por los mínimos conjuntos base hasta los más elaborados.

Conjuntos base	
Mínimos	STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G* (Polarizado)
De Pople	3-21g, 3-21g* (polarizado), 3-21+g (difuso), 3-21+g* (difuso y polarizado), 6-21g, 4-31g, 6-31g, 6-31g*, 6-31+g, 6-31g (3df,3pd), 6-311g.
De correlación-consistente	cc-pVDZ (Valencia Doble Z), cc-pVTZ (Triple Z), cc-pVQZ (Cuadruple Z), cc-pV5Z (Quintuple Z), aug-cc-pVDZ (aumentado).
De valencia dividida	SV(P), SVP, DZV, TZV, TZVPP, QZVPP.
Doble, Triple y Cuadruple Z	D95V, D95.
ECP	SHC, CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, LANL2MB, LANL2DZ, SDD.

Tabla A1. Conjuntos base disponibles en el paquete Gaussian03. Tomado de [31].

Los conjuntos base de correlación consistente suelen emplearse para cálculos pos HF, con el fin de obtener una descripción más precisa de la función de onda para aplicar un método más riguroso. Aun así se llega a un punto en que se hace poco práctico emplear conjuntos base tan elaborados, es el caso de los átomos

pesados ($Z > 54$), con los cuales es muy complejo tener en cuenta la influencia de todos los electrones. Para ello se plantean los Potenciales Efectivos de Capa Interna – *Effective Core Potentials (ECP)* –, los cuales sólo computan explícitamente las funciones de onda para los electrones de valencia, incluyendo el efecto de los electrones internos mediante un potencial efectivo. En la Tabla A1 se enlistan varios ECP, pero cabe resaltar uno por su aplicación particular en este trabajo: LANL2DZ.

Las siglas LANL2DZ vienen del acrónimo en anglo de *Los Alamos National Laboratory 2-Double-Z*, y se refieren a un ECP *ab initio* el cual se encuentra generado para los átomos desde el H – Bi, incluyendo metales de transición (exceptuando lantánidos) [32]. En general resulta bastante práctico el emplear dicho potencial para modelar sistemas con metales de transición pesados. Cabe resaltar que modelar estas especies químicas conlleva a muchos problemas y dificultades, debido a la complejidad para modelar los orbitales tipo *d*, y los efectos relativistas.

Los metales de transición al tener una masa mayor, poseen más electrones moviéndose en un campo más reducido, consecuentemente los electrones se muevan a velocidades cercanas a la de la luz. Es por eso que es necesario aplicar la teoría de la relatividad a la mecánica cuántica, lo cual se ve reflejado en una serie de correcciones observables. Una de ellas es la compactación de los orbitales *s* y *p*, lo que causa un efecto indirecto sobre los orbitales *d* y *f*, haciendo que estos se expandan. Esto sucede porque los orbitales *d* y *f* tienen pocos lóbulos cerca del núcleo y son mejor apantallados por los orbitales contraídos *s* y *p* interiores.

Los ECP pueden clasificarse en tres tipos, no relativistas (HF, Hartree Fock), cuasi-relativistas (WB, Wood-Boring) y relativistas (DF, Dirac-Fock). LANL2DZ es derivado de una función de onda atómica numérica de Dirac-Fock que incluye los efectos espín-orbital [32]. Dependiendo de la especie química un ECP toma una

cantidad de electrones de capa interna. Por ejemplo, un ECP multielectrónico (M) y relativístico (DF) para el platino suele representarse con las siglas ECP60MDF, donde el número intermedio hace referencia a la cantidad de electrones de capa interna, de modo que para el platino se considerarían 18 electrones externos. Empleando LANL2DZ para el paladio y el platino, el conjunto base considera sólo 18 electrones externos.

Finalmente vale la pena aclarar que los métodos semiempíricos y MM no requieren describir una función de onda mediante conjuntos base, ya que éstos son inherentes al método en sí mismo.

ANEXO B. ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE CARGAS DE BADER

Las cargas atómicas parciales en los átomos se originan debido a la distribución no simétrica de los electrones en los enlaces químicos. Éstas permiten una comprensión cualitativa de la estructura y reactividad de las moléculas. Debido a que no existen unos límites claros en los átomos que conforman una estructura, el valor de las cargas parciales depende del método empleado para el análisis de cargas.

El análisis de cargas es una herramienta que permite calcular cargas atómicas parciales y hacer estudios de población electrónica. Los criterios para asignar cargas a los átomos van desde aproximaciones intuitivas basadas en datos experimentales, hasta particiones basadas en cálculos de observables derivados de la función de onda. El análisis topológico de cargas, se presenta como una opción viable y robusta, se basa en propiedades moleculares observables, que tienen significado físico como la densidad electrónica, por ende no muestran sensibilidad a la elección del conjunto base como sucede con los esquemas más intuitivos [33].

El análisis topológico de cargas de Bader se basa en la densidad de carga electrónica. Teniendo en cuenta el gradiente de la densidad, se localizan las zonas dentro de la estructura en donde ésta se hace máxima, permitiendo establecer un volumen asociado a cada átomo de la estructura. Cada volumen es delimitado por las zonas en donde la densidad de carga es un mínimo perpendicular a la superficie. A continuación se presenta el algoritmo usado para hacer el análisis de cargas de Bader. Éste algoritmo y su respectivo código en Fortran fueron desarrollados por G. Henkelman [35] basándose en la teoría cuántica de “Átomos en Moléculas” (QTAIM, por sus siglas en inglés) propuesta por el Profesor Richard Bader en 1960 [34].

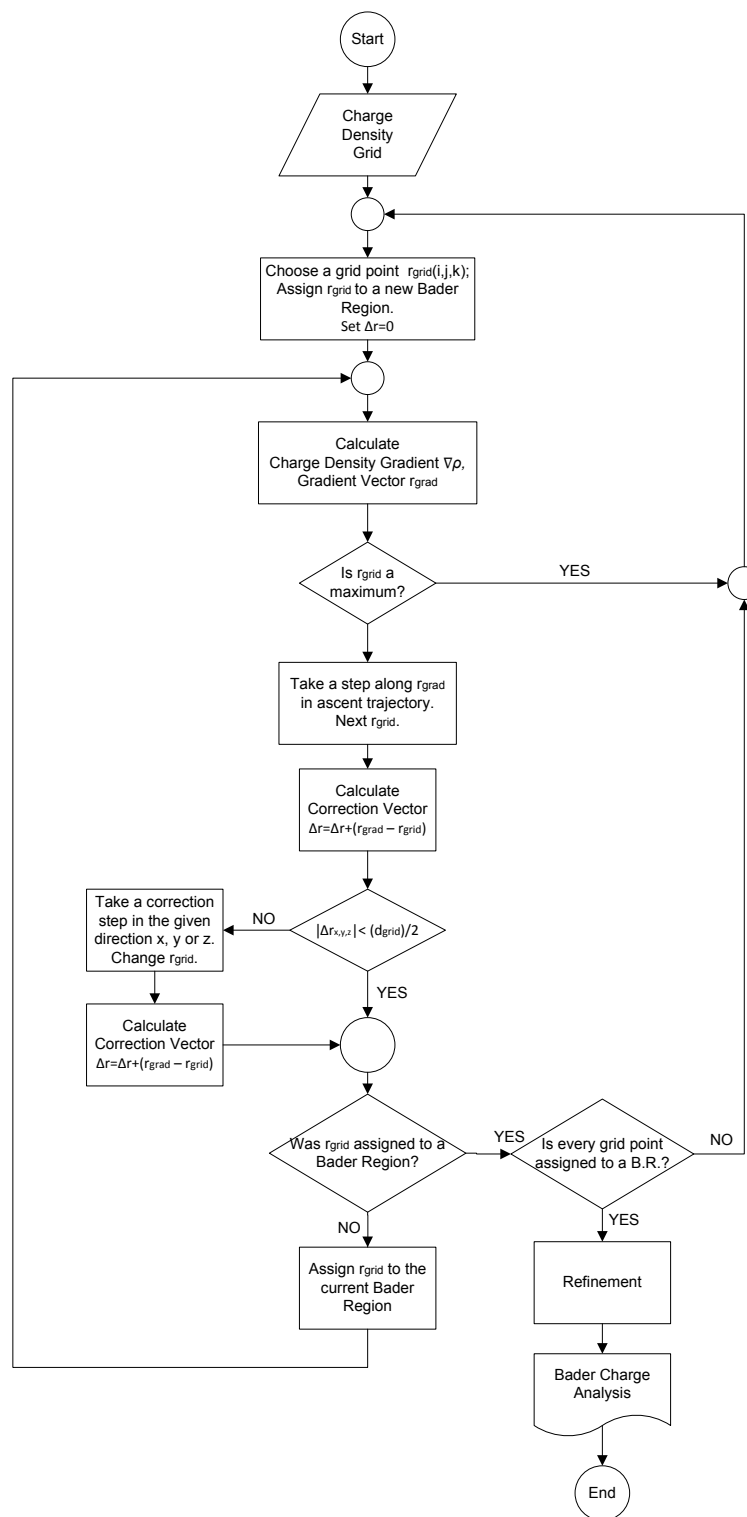


Figura B1. Diagrama de flujo que ilustra el algoritmo para el análisis de cargas de Bader.

El código se encuentra disponible en la página web del Grupo de investigación Henkelman [35] (Henkelman Research Group) de la Universidad de Texas en Austin. La información de entrada es una malla de valores de densidad de carga definida sobre una red ortogonal. Ésta puede provenir de resultados de cálculos mecano-cuánticos o de mediciones experimentales. Particularmente, el código está adaptado para obtener la información de cálculos DFT en archivos con formato CHGCAR de VASP o CUBE de Gaussian. La salida del programa contiene la carga total asociada a cada átomo y la delimitación de las superficies “zero flux” que definen los volúmenes de Bader.

Al ejecutar el programa indicando el archivo con la información de entrada, la secuencia de pasos que éste realiza para obtener el análisis de cargas de Bader es la siguiente [36]:

1. Para empezar se escoge un punto inicial de la malla (i,j,k) y se asocia a un volumen de Bader para construir una trayectoria ascendente con los puntos que maximizan la densidad de carga. Cada paso se da hacia uno de los 26 puntos de la malla que se encuentran en la vecindad del punto actual.
2. Con el fin de dar cada paso, se calcula el gradiente de la densidad de carga en los 6 vecinos más cercanos usando diferencias finitas centrales Ecs. (B1, B2, B3).

$$\nabla\rho_x = \frac{\rho(i+1, j, k) - \rho(i-1, j, k)}{|\bar{r}(i+1, j, k) - \bar{r}(i-1, j, k)|} \quad (\text{B1})$$

$$\nabla\rho_y = \frac{\rho(i, j+1, k) - \rho(i, j-1, k)}{|\bar{r}(i, j+1, k) - \bar{r}(i, j-1, k)|} \quad (\text{B2})$$

$$\nabla\rho_z = \frac{\rho(i, j, k+1) - \rho(i, j, k-1)}{|\bar{r}(i, j, k+1) - \bar{r}(i, j, k-1)|} \quad (\text{B3})$$

3. Se calcula el vector gradiente \vec{r}_{grad} en la dirección que maximiza la densidad de carga y se avanza un paso en esa dirección. Ver ecuación (B4).

$$\vec{r}_{grad} = C(\nabla\rho_x, \nabla\rho_y, \nabla\rho_z) \quad (B4)$$

Para garantizar que la longitud del paso no sea mayor que la distancia entre los puntos de la malla, el vector se escala con un factor C, calculado con la ecuación (B5). Donde dx, dy y dz representan el espaciamiento de la malla en cada una de las direcciones cartesianas.

$$C = \min\left(\frac{dx}{|\nabla\rho_x|}, \frac{dy}{|\nabla\rho_y|}, \frac{dz}{|\nabla\rho_z|}\right) \quad (B5)$$

A menudo, el vector gradiente \vec{r}_{grad} no apunta en dirección a algún punto de la malla, sino que se desvía, por lo cual el paso se da hacia el punto más cercano a \vec{r}_{grad} , para convertirse en el nuevo \vec{r}_{grid} . Se calcula un vector de corrección (que para el punto inicial es cero) que va del \vec{r}_{grid} actual y apunta en dirección de la trayectoria real usando la ecuación (B6).

$$\Delta r = \Delta r + (r_{grad} - r_{grid}) \quad (B6)$$

4. Para cada nuevo punto de la trayectoria ascendente, los vectores \vec{r}_{grad} y \vec{r}_{grid} son calculados nuevamente y el vector de corrección se va acumulando de manera que siempre apunta en la dirección correcta. Cuando la longitud de cualquier componente del vector corrección es mayor que la mitad del espaciamiento entre los puntos de la malla, se da un paso de corrección en esa dirección y se recalcula el vector de corrección. De esta manera la trayectoria real nunca va a estar alejada del punto actual en más de la mitad del espaciamiento de la malla en cualquier dirección.
5. Cada trayectoria se termina cuando se alcanza un máximo en la densidad de carga o al encontrar un punto que ya ha sido asignado a una región de Bader. En ambos casos todos los puntos en esa trayectoria se asocian a la misma región de Bader.

6. Las trayectorias ascendentes se calculan desde cada punto de la malla hasta que todos los puntos hayan sido asignados a un volumen de Bader. Para cada nueva trayectoria el vector de corrección se reinicia en $(0,0,0)$.
7. Cuando todos los puntos han sido asignados se hace un refinamiento final a los puntos ubicados en el límite de cada región de Bader. Esto debido a que en cada punto, la trayectoria real puede llegar a desviarse en una distancia de hasta la mitad del espaciamiento de la malla, de manera que los puntos en el límite de la cada región podrían pertenecer a la región adyacente y no a la región a la que se encuentran asignados. Para cada uno de estos puntos se inicia una trayectoria que conduzca a la región que pertenecen.

Una vez las regiones se encuentran bien definidas se calcula de acuerdo con la densidad electrónica asociada a cada punto, la carga que corresponde a cada región.

ANEXO C. POTENCIAL SEMIEMPÍRICO DE GUPTA

En los estudios teóricos, ha sido extendido el uso de potenciales semiempíricos para estudio de nanopartículas de metales de transición, debido a que son sencillos para realizar estudios de optimización de geometría en sistemas donde los métodos ab initio resultarían poco prácticos por sus altos requerimientos computacionales. Estos modelos permiten hacer un muestreo más amplio de la superficie de energía potencial, de esta manera se pueden construir familias de estructuras que se usan como puntos de partida para realizar cálculos ab initio con las estructuras seleccionadas. Su principal desventaja es la falta de exactitud, ya que no tienen en cuenta efectos físicos importantes. No obstante, para muchos sistemas se ha encontrado correspondencia con resultados de estudios teóricos más complejos y con resultados experimentales.

Cleri y Rosato parametrizaron una serie de potenciales basados en el esquema de TB-SMA -Tight Binding – Second Moment Approximation – para metales de transición con estructura cristalina fcc y bcc. Estos potenciales se obtuvieron al ajustar datos experimentales a valores calculados usando el modelo del esquema TB-SMA, logrando reproducir satisfactoriamente cantidades experimentales como energías y volúmenes de formación [13]

El potencial GBMP se encuentra escrito en términos de la sumatoria un potencial de repulsión (V_r) y uno de atracción (V_m) que aportan cada átomo. Ver ecuación (C1) [12].

$$V_{clus} = \sum_i^N [V^r(i) - V^m(i)] \quad (C1)$$

En donde:

$$V^m = \sum_{j,i \neq j}^N A(a,b) \exp\left(-p(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \quad (C2)$$

$$V^r = \sum_{j:j \neq i}^N \left[\xi^2(a,b) \exp(-q(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1 \right)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (C3)$$

En las Ecs. (C2) y (C3) r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j en el *cluster* y A , r_0 , ζ , p y q están ajustados a los valores experimentales de energía de cohesión, parámetros de red y las constantes elásticas independientes para la estructura cristalina de referencia a 0 K.

Parámetros	Pt-Pt	Pd-Pd	Pt-Pd
A	0.2975	0.1746	0.23
Z	2.6950	1.7180	2.20
P	10.612	10.867	10.74
Q	4.0040	3.7420	3.87
r_0	2.7747	2.7485	2.76

Tabla C1. Parámetros del potencial de Gupta para clusters Pd-Pt obtenidos por Cleri y Rosato.

Para clusters de aleaciones, los parámetros toman valores diferentes para cada tipo de interacción (Pt-Pt, Pt-Pd, Pd-Pd). Los parámetros homonucleares se derivaron al ajustarse a la información experimental de los metales puros. Los parámetros heteronucleares se obtuvieron al tomar promedios de los parámetros homonucleares en lugar de ajustarlos de datos experimentales de las aleaciones.

Con el fin de calcular la energía de los *clusters* bimetálicos en el presente trabajo, se desarrolló un código en C++ que permite calcular la energía total (V_{clus}) en eV y la energía de enlace (E_b) en eV/átomo.

La información de entrada consiste en un archivo de entrada que debe tener el nombre `coordenadas.xyz` y contener el número de átomos del *cluster*, el número atómico y las coordenadas cartesianas de cada átomo. A continuación se muestra un ejemplo de archivo de entrada para un *cluster* de 13 átomos de Pt con un distancia r de 2.77nm.

13

78	1.456275	0.000000	2.356303
78	-1.456275	0.000000	2.356303
78	0.000000	2.356303	1.456275
78	2.356303	1.456275	0.000000
78	2.356303	-1.456275	0.000000
78	0.000000	-2.356303	1.456275
78	-2.356303	1.456275	0.000000
78	0.000000	2.356303	-1.456275
78	1.456275	0.000000	-2.356303
78	0.000000	-2.356303	-1.456275
78	-2.356303	-1.456275	0.000000
78	-1.456275	0.000000	-2.356303
78	0.000000	0.000000	0.000000

Para este caso particular se obtienen los siguientes resultados:

$$V_{clus} = -59.354 \text{ eV}$$

$$E_b = 4.56569 \text{ eV / átomo}$$

```

/*****
*   GUPTA many-body potential program           *
*   Title: energy.cpp                          *
*   Authors: Carlos Celis, Leonardo Gómez     *
*   Date: 05/02/11 (Feb 5th 2011)            *
*****/

#include <iostream>

using namespace std;

#include <fstream> //ofstream & ifstream
#include <cmath> //Usar funciones matematicas: pow(,) exp()...
#include <iomanip> //setprecision() & setw()
#include <cstdlib> //rand(), srand(), system & exit

int main() {

    //variables de lectura
    int i,j; //contadores
    int ind; //indicador de la especie
    int cant; //numero de atomos
    double Vr,Vm,E,Vclus,Eb; //Energias

    ifstream inputFile;
    inputFile.open("coordenadas.xyz");
    inputFile >> cant;
    double coord[cant][3]; //Se dimensionan las coordenadas
    double rij[cant][cant]; //dimenciona la matriz de distancias
    double oper1, oper2, oper3; //operaciones
    int nAtom[cant]; //numero atomico de cada atomo

    //Lectura de las coordenadas
    for (i=1;i<=cant;i++) {
        inputFile >> nAtom[i];
        inputFile >> coord[i][1];
        inputFile >> coord[i][2];
        inputFile >> coord[i][3];
    }
    inputFile.close();

    /*****
    // Parametros experimentales
    //[1] --> Interacciones Pt-Pt
    *****/

```

```

//[2] --> Interacciones Pd-Pd
//[3] --> Interacciones Pt-Pd
double A[3],z[3],p[3],q[3],r0[3];
A[1]=0.2975; A[2]=0.1746; A[3]=0.23;
z[1]=2.695; z[2]=1.718; z[3]=2.2;
p[1]=10.612; p[2]=10.867; p[3]=10.74;
q[1]=4.004; q[2]=3.742; q[3]=3.87;
r0[1]=2.7747; r0[2]=2.7485; r0[3]=2.76;
/*****/

// Se calcula la distancia entre los atomos i,j

for (i=1;i<=cant;i++) {
    for (j=1;j<=cant;j++) {
        rij[i][j]=sqrt(pow(coord[i][1]-
coord[j][1],2)+pow(coord[i][2]-coord[j][2],2)+pow(coord[i][3]-
coord[j][3],2));
    } //cierra el bucle for esclavo
} // cierra el bucle for maestro

// Calculo de la energia
// Vclus = Vr + Vm, Vr: repulsion & Vm: atraccion

Vclus=0; //sumatoria

for (i=1;i<=cant;i++) {

    //Calculo de Vr -----
    Vr=0;
    for (j=1;j<=cant;j++) {
        ind=0;
        if (i!=j) { //Si el atomo es el mismo no haga nada
            if (nAtom[i]==nAtom[j]) {
                switch (nAtom[i]) {
                    case 46:
                        ind=2;
                        break;
                    case 78:
                        ind=1;
                        break;
                }
            } //cierra if
            else {
                ind=3;
            } //cierra else

            Vr=Vr+A[ind]*exp(-p[ind]*(rij[i][j]/r0[ind]-
1));
        } //cierra if
    }
}

```

```

    } //cierra bucle for

    //Calculo de Vm -----
    Vm=0;
    for (j=1;j<=cant;j++) {
        ind=0;
        if (i!=j) { //Si el atomo es el mismo no haga nada
            if (nAtom[i]==nAtom[j]) {
                switch (nAtom[i]) {
                    case 46:
                        ind=2;
                        break;
                    case 78:
                        ind=1;
                        break;
                }
            } //cierra if
            else {
                ind=3;
            } //cierra else

            Vm=Vm+(pow(z[ind],2)*exp(-
2*q[ind]*(rij[i][j]/r0[ind]-1)));
        } //cierra if
    } //cierra bucle for
    Vm=sqrt(Vm);

    Vclus=Vclus+Vr-Vm;

} //cierra bucle principal for

Eb=-Vclus/cant;

//imprimir resultados

ofstream outputFile;
outputFile.open("result.txt");
outputFile << "La energía del cluster es: " << Vclus;
outputFile << "\nEnergía de enlace: Eb = " << Eb;
outputFile.close();

return 0;
} // fin de la funcion principal

```

ANEXO D. SIMETRÍA MOLECULAR [29], [30]

Es un criterio según el cual se clasifican las moléculas y estructuras. Es de gran importancia ya que no sólo permite clasificar las estructuras químicas, sino que permite predecir propiedades químicas de una molécula y además por operaciones de simetría se simplifican bastante los cálculos mecano-cuánticos. Existen diferentes elementos de simetría como la identidad (E), los ejes de rotación (C_n), los planos de simetría (σ), las rotaciones impropias (S_n) y la inversión (i); según las cuales se pueden clasificar las moléculas y estructuras en los diferentes grupos puntuales.

Identidad (E)

Toda molécula posee al menos un elemento de simetría, la operación de identidad. La operación de identidad (\hat{E}) en realidad no altera la molécula en absoluto, es como aplicar un giro de 360° o dejar la estructura completamente intacta.

Ejes de rotación (C_n)

La operación de rotación denotada por (\hat{C}_n), aplica un giro sobre un eje de $360^\circ/n$. Cuando se aplica esta operación y se obtienen estructuras simétricas, entonces se dice que posee un eje C_n o un eje de rotación de n-veces (n-fold axis). Algunas estructuras pueden tener más de un eje de rotación, como es el caso del benceno, que posee 3 ejes C_2 y un eje C_6 .

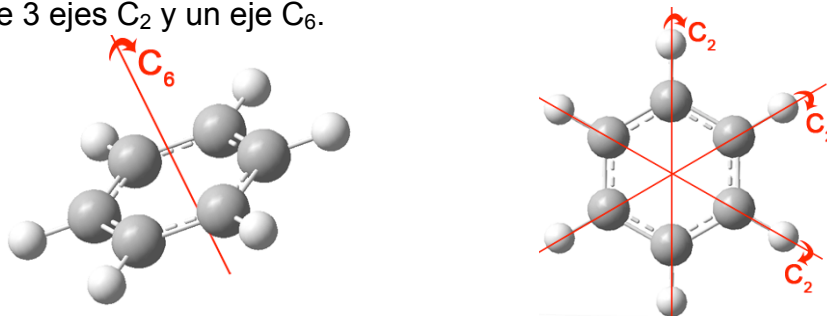


Figura D1. Ejes de rotación del benceno.

En el caso del benceno, se dice que el eje de mayor número (C_6), es el eje principal. Por ejemplo una sola lámina de disulfuro de molibdeno, según un modelo de tipo emparedado en el que los átomos de molibdeno se encuentran en el centro de un prisma trigonal formado por seis átomos de azufre, ($Mo_{12}S_{24}$) posee 3 ejes de rotación C_2 y un eje de rotación C_3 ; en este caso, el eje principal es el C_3 . El icosaedro posee un eje C_5 , esta geometría pertenece al grupo puntual I_h , único para las geometrías icosaédricas.

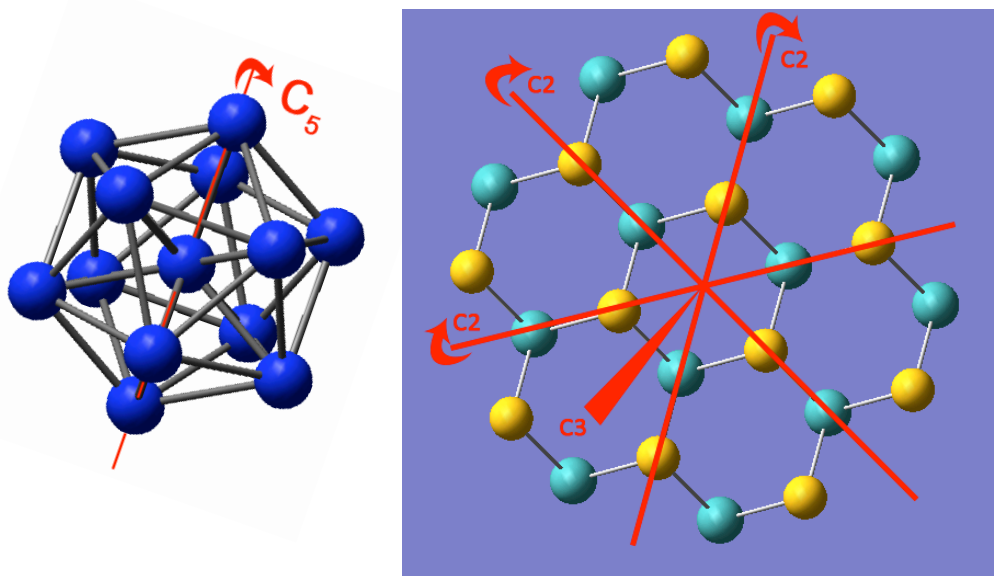


Figura D2. Ejes de rotación del icosaedro (I_h) y del disulfuro de molibdeno (D_{3h}).

Planos de simetría (σ)

Esta operación (σ) aplica una reflexión sobre un plano, si la reflexión da como resultado una configuración geoméricamente indistinguible a la original, se dice que dicho plano es un plano de simetría. Existen planos verticales, dihedros y horizontales, los primeros son todos aquellos planos que contienen al eje de rotación principal, los segundos son aquellos que son colineales al eje principal C_n y seccionan dos ejes C_2 , y los últimos son aquellos planos perpendiculares al eje de rotación principal. Por ejemplo el agua posee 2 planos de simetría σ_v , ya que ambos planos aunque son perpendiculares entre ellos, poseen dentro de su

espacio al único eje de rotación de dicha molécula (un eje C_2); el plano que contiene a los núcleos de la molécula se denomina plano molecular. En el ejemplo anterior, el disulfuro de molibdeno tiene 3 planos σ_v (el subíndice “v” indica que es un plano vertical) y un plano σ_h , donde éste último vendría siendo el plano molecular de la estructura.

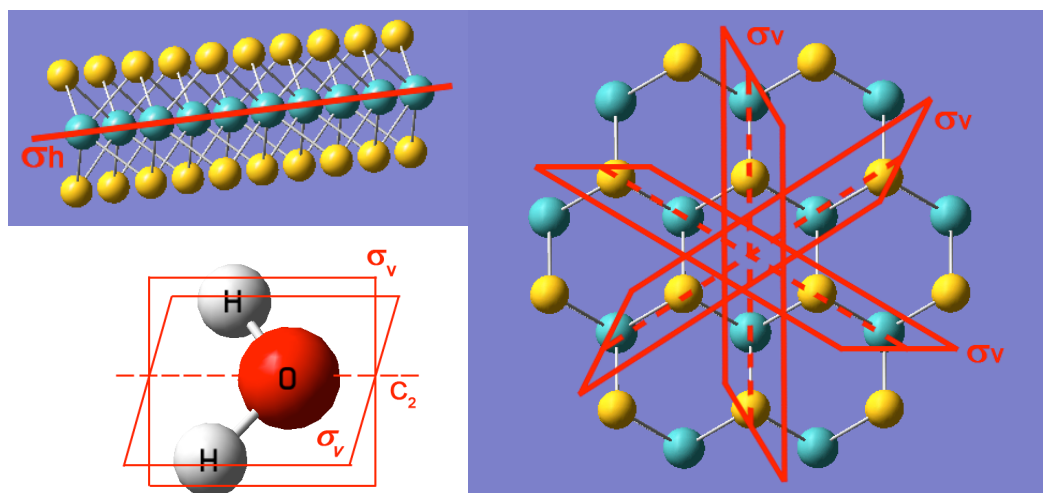


Figura D3. Planos de simetría para la molécula del agua y el $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$.

Inversión (i)

Si al invertir todos los núcleos con respecto a un centro (no necesariamente tiene que haber un átomo en el centro) se obtiene una configuración simétricamente indistinguible, se asume que dicho centro, es un centro de inversión. Por ejemplo la molécula de etano tiene un centro de inversión, ubicado en el centro de masa de la molécula.

Rotaciones impropias (S_n)

Una operación de rotación impropia (\hat{S}_n) aplica un giro de $360^\circ/n$, seguida de una reflexión a un plano perpendicular al eje, si como resultado se obtiene una configuración simétricamente indistinguible, se dice que la estructura posee un eje de rotación impropia. Por ejemplo la molécula del benceno posee ejes S_3 y S_6 , la molécula de metano posee 3 ejes S_4 .

Grupos puntuales

Conociendo los elementos de simetría de una molécula o estructura, ésta puede clasificarse en los diferentes grupos puntuales. La Tabla D1 muestra brevemente cuál es la clasificación de los grupos puntuales según los elementos de simetría que se encuentren presentes.

Grupo Puntual	Elementos de simetría	Ejemplos
Grupos no rotacionales		
C_1	E	CHFCIBr
C_s	E, σ_h	H ₂ CCIBr
CI	E, i	HCIBrC-CHCIBr
Grupos de ejes únicos		
C_n	E, C_n	H ₂ O ₂
C_{nv}	$E, C_n, n\sigma_v$	H ₂ O
C_{nh}	E, C_n, σ_h, S_n	Ácido Bórico
S_{2n}	E, S_{2n}	1,3,5,7-TFCOT
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$	HCl
Grupos Dihedros		
D_n	E, C_n, nC_2	CoN ₆
D_{nd}	E, C_n, nC_2, S_{2n}	S ₈
D_{nh}	$E, C_n, nC_2, \sigma_h, n\sigma_v$	BF ₃
$D_{\infty h}$	$E, i, C_{\infty v}, \infty\sigma_v$	CO ₂
Grupos Cúbicos		
T_d	$E, C_3, C_2, S_4, \sigma_d$	CCl ₄
O_h	$E, C_3, C_2, C_4, i, S_4, S_6, \sigma_d, \sigma_h$	SF ₆
I_h	$E, C_3, C_2, C_5, i, S_{10}, S_6, \sigma$	(B ₁₂ H ₁₂) ⁻²

Tabla D1. Clasificación de los grupos puntuales según sus elementos de simetría [37].