



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Estudio de propiedades electrónicas y estructurales mediante método Kohn-Sham DFT para nanoaleaciones de 13 átomos de Pd_{n-m}Pt_m

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia de Materiales

Presenta:

MARIBEL DESSENS FÉLIX

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de **Maribel Dessens Félix**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencias**, en el programa de **Maestría en Ciencia de Materiales**.

Dr. Álvaro Posada Amarillas

Presidente

Dr. Rodolfo Bernal

Secretario

Dr. Marcelino Barbosa Flores

Vocal

Dr. Andreas Köster

Vocal Externo

Dra. Catalina Cruz Vázquez

Suplente

Noviembre 2009

Dedicatoria...

*Con cariño a mis padres y hermanos, por todo su apoyo
y aliento, especialmente durante esta etapa...y a quienes
llegaron en el camino para llenar y alegrar más mi
vida:*

Rafael y la pequeña Victoria

K

*A*GRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más amplio agradecimiento a mi director de tesis, *Dr. Álvaro Posada Amarillas*, por recibirme en su equipo de trabajo y brindarme su valioso apoyo, tiempo, paciencia y por la guía recibida en el desarrollo de este proyecto, con el que sin lugar a dudas he crecido profesionalmente.

A los *profesores y administrativos del Departamento de Polímeros y Materiales (DIPM)*, por haberme aceptado en su programa de maestría y por todo el apoyo que he recibido durante este tiempo, muy especialmente a la *Dra. Rosa Elena Navarro G., MC. Hisila del Carmen Santacruz O.* y *Dra. Catalina Cruz Vázquez*, quienes siempre estuvieron dispuestas a ofrecer su ayuda y consejos, con la mejor disposición.

A mis compañeros y amigos de posgrado *Emmanuel, Adriana, Ana, Mónica, Enrique, Silva, Amparo, Jael, Eduardo* que nunca dudaron en prestar su ayuda y asesoría, pero sobretodo, por acompañarme durante las horas de trabajo y convertirlas en momentos amenos.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)*, por el apoyo económico recibido a través de la beca de posgrado que me otorgaron, gracias a la cual pude realizar mis estudios y al apoyo recibido por del *Laboratorio de Simulación y Cálculo computacional del Departamento de Investigación en Física (DIFUS)* por permitirme efectuar los cálculos de este trabajo en sus instalaciones.

A mis padres, *Jesús y Belinda*, así como *mis hermanos*, quienes siempre me impulsan a salir adelante, a *mi abuela*, y toda *mi familia*, especialmente a la pequeña *Victoria* que con su llegada me motiva mas a perseguir mis metas y a mi esposo *Rafael*, que estuvo a mi lado durante todo este tiempo, por su apoyo incondicional, por ser mi inspiración y llenar mi vida...

Índice

Índice	7
Índice de ilustraciones y Tablas	9
Resumen	11
Objetivos	13
<i>1 INTRODUCCIÓN</i>	15
<i>2 MARCO TEÓRICO</i>	19
2.1 Técnicas Experimentales.....	22
2.2 Métodos Computacionales Semiempíricos: AG.....	24
2.3 Métodos Computacionales Ab initio.....	28
2.3.1 Métodos Ab initio de Mecánica Cuántica.....	29
2.3.1.1 Hartree – Fock.....	30
2.3.1.2 Monte Carlo Cuántico.....	30
2.3.1.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	31
2.3.1.3.1 Método Kohn – Sham.....	31
2.3.1.3.2 Funcionales de Intercambio y Correlación.....	33
2.3.1.3.3 Funcionales Híbridos.....	35
2.3.1.3.4 Software.....	35
2.3.1.3.5 Análisis computacional.....	36

3 METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.....	39
3.1 Sistema de estudio.....	39
3.2 Código.....	40
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 Propiedades Energéticas Pt_xPd_{13-x}	45
4.2 $Pt@Pd_{12}$	52
5 CONCLUSIONES.....	56
Referencias.....	57
Anexo.....	61

INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1: Representación de posibles combinaciones de átomos en nanoaleaciones a) tipo “core Shell”, b) segregación, c) mezclado, d) tres capas (1).....	21
Figura 2 Esquema del funcionamiento de Algoritmo Genético	24
Figura 3 Pseudocódigo de Algoritmo Genético Simple (16)	27
Figura 4 Métodos teóricos de estudio para sistemas de varios cuerpos	29
Figura 5 Estructura básica del código empleado en nuestro trabajo	42
Figura 6 Configuraciones estructurales obtenidas con Algoritmo Genético para 13 átomos de Pd _{n-m} -Pt _m	49
Figura 7 Configuraciones obtenidas con DFT para el sistema de 13 átomos Pd-Pt.....	50
Figura 8 Energía de exceso obtenida con AG	51
Figura 9 Energía de exceso obtenida para el sistema con DFT.....	51
Figura 10 Función de distribución radial de átomos (n(r)) para las estructuras optimizadas con GA (S1) y DFT (S2) de PtPd ₁₂	53
Figura 11 Función de distribución de pares, obtenida para el cúmulo de Pt1Pd12 con GA (S1) en líneas grises y DFT (S2) líneas negras.....	54

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Comparación entre métodos computacionales semiempíricos y métodos ab initio.....	28
Tabla 2 Parámetros utilizados en el potencial de Gupta (30) (30)	40
Tabla 3 Valores teóricos obtenidos para el dímero de PT utilizando distintos funcionales	41
Tabla 4 Valores registrados para los cúmulos de Pt _n Pd _{m-n}	47

En este trabajo se presenta un estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales para clusters constituidos de 13 átomos de Pd_n-Pt_m (n, m = 0-13) a temperatura constante, utilizando el método ab initio Kohn-Sham (KS) de teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Las configuraciones iniciales empleadas en nuestro estudio, se obtuvieron a partir de un algoritmo genético (AG), en las que se consideró un valor para la temperatura de 0 K. Los cálculos realizados fueron llevados a cabo a través del software deMon2k 2.4.2 en el que se utilizaron los funcionales PBE y PBE96 para correlación e intercambio respectivamente, debido a la buena aproximación que estos presentaron con los resultados experimentales reportados previamente. Para la obtención de la estructura de más baja energía fue utilizado el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) establecida por default en el programa.

OBJETIVOS

Objetivos Generales

Estudiar las propiedades electrónicas y los cambios morfológicos que se presentan en nanopartículas de 13 átomos de Pd_n-Pt_m utilizando funcionales de la densidad.

Objetivos Particulares

- *Obtener mediante el algoritmo BFGS la estructura de mínima energía para el cúmulo, variando el número de átomos de paladio y platino presentes en el agregado de trece átomos.*
- *Determinar, a partir de las funciones de correlación e intercambio, las energías de enlace, longitud de enlace y las frecuencias de vibración de las nanopartículas.*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de los materiales a nivel nanoscópico ha sido una de las ramas de materiales avanzados más ampliamente desarrollada, y más recientemente, se ha enfocado en la comprensión de aleaciones metálicas a escalas atómicas (1), esto debido al gran interés que genera el cambio de las propiedades que se presentan al disminuir las dimensiones de las partículas a pocos nanómetros. El estudio de aleaciones como las mencionadas se debe a que estas poseen una amplia gama de aplicaciones como sensores químicos, nanodispositivos optoelectronicos, sistemas de almacenamiento de hidrógeno (2) y como catalizadores en procesos industriales (3), entre muchos otros.

Las propiedades que presentan los materiales a este tamaño obedecen a factores diversos, como lo son en gran medida la composición, acomodo y forma, que adquieren los átomos en los agregados nanoscópicos. Hoy en día existen diversos métodos que han sido desarrollados y perfeccionados continuamente con el objetivo de caracterizar la obtención de nanoaleaciones, entre los cuales podemos diferenciar métodos experimentales, teóricos y computacionales.

La simulación computacional, como complemento al desarrollo experimental y basándose en la descripción teórica de estos sistemas, se ha convertido en una herramienta de gran ayuda para comprender la dinámica atómica difícilmente observada en su totalidad al trabajar en el laboratorio, y que resulta de una enorme complejidad matemática (4). Por ello es que hoy en día se han desarrollado diversos programas que nos facilitan los cálculos y que permiten profundizar en el estudio de agregados a nivel

nanoscópico aplicando conocimientos ab initio (5), un ejemplo notable de ello es el de teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) (6).

El método de funcionales de la densidad se realizó tomando como base la teoría cuántica y a partir de él es posible resolver problemas de varios cuerpos, ya que utiliza funciones de densidad que sustituyen a la función de onda, facilitando de ésta manera los cálculos y generando su solución (7). Con el uso de esta herramienta tenemos la capacidad de obtener las principales características de los aglomerados, permitiéndonos de esta forma predecir el comportamiento que presentarán tanto a nivel atómico como a escala macroscópica.

En el presente trabajo se muestra un estudio realizado a cúmulos bimetalícos de trece átomos de $\text{Pd}_{n-m}\text{-Pt}_m$, esto mediante simulación computacional, empleando DFT para nuestros cálculos. El principal objetivo es calcular aquellas propiedades que nos ayuden en la descripción del comportamiento del sistema, como lo son la determinación de las distancias interatómicas, energías involucradas en los enlaces, cálculos de mínimas energías, y determinación de estructuras más probables a partir de ellas.

Para la mejor comprensión de esta tesis, ésta se ha dividido principalmente en cuatro bloques: en el primero de ellos (capítulo dos) se muestra una breve reseña de los trabajos realizados previamente relacionados con nuestra investigación, incluyendo en ella una recapitulación de conceptos y mostrando los principales métodos de caracterización empleados en la actualidad para los sistemas nanométricos. En el capítulo tres se presenta la metodología computacional, mostrando los fundamentos del método, así como las consideraciones que fueron realizadas en la nuestro estudio, para

posteriormente en el capítulo cuatro, mostrar los principales resultados obtenidos y hacer una breve discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo cinco, se formula la conclusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

MARCO TEÓRICO

En esta sección se muestra un panorama general de los métodos empleados en la actualidad para el estudio de nanoestructuras, mostrando las principales características de cada uno de ellos, así como las ventajas e inconvenientes que éstas exhiben. Así mismo se discuten de forma breve los trabajos realizados previamente y conceptos relacionados con la investigación realizada.

El desarrollo de la nanotecnología ha sido para la investigación de materiales, uno de los campos más activos, abarcando todo tipo de estructuras -desde elementos puros, hasta nanoaleaciones- pues al reducir las dimensiones de los materiales entre 1 y 100 nm resultan evidentes los cambios inducidos en las propiedades originados por el incremento de la razón entre superficie y volumen (8), las cuales poseen un gran potencial de aplicaciones en ingeniería y ciencia.

Áreas como medicina, electrónica, ingeniería de materiales y química, solo por mencionar algunas, han sido beneficiadas con los avances logrados a esta escala. Ejemplos de ello son nanopartículas como óxido de hierro o cobalto, utilizadas para resaltar el contraste en imágenes de resonancia magnética (MRI).

También se ha comprobado su eficiente aplicación como antibacteriales, con aplicaciones en catéter para la reducción de infecciones ocasionadas por contaminación de éstos instrumentos. Otra aplicación en el campo de la medicina está dirigida a formar medicamentos que puedan ser direccionados a aquellas regiones del cuerpo que requieran ser utilizados, y a su vez sirvan como sensores de detección de lípidos y proteínas (8), como es el caso de nanopartículas de oro con alcoholes adheridos a su superficie (9).

En química los nanomateriales de metales nobles y de transición como Au, Pd, Pt, Ag, entre otros, resultan ser gran ayuda como catalizadores en algunos procesos industriales, ya sean elementales o en nanoaleaciones. Su uso se aprecia principalmente como agentes reductores de emisión de contaminantes al medio ambiente, incluidos en convertidores catalíticos para automóviles con el objetivo de controlar la emisión de gases (10).

El caso particular de aleaciones como Pd- Pt, es sumamente atractivo para estas aplicaciones, ya que por sus características resultan ser catalíticamente más activo para hidrogenación de hidrocarburos aromáticos (11) y a su vez tienen la propiedad de presentar mayor resistencia al envenenamiento con sulfuro, de ahí la importancia del estudio de este sistema. Es bien sabido que cuando un aglomerado de átomos puros, es dopado con un segundo elemento puede inducirse un aumento o, como se presenta en algunos casos, una reducción o nulificación de las propiedades que lo caracterizan. Por lo anterior el estudio de nanoaleaciones resulta ser mucho más compleja que aquella de elementos puros, lo que representa un reto desde el punto de vista teórico.

La presencia de dos tipos distintos de átomos da paso a la posibilidad de isómeros de distinta composición. De esta manera es posible que se presenten nanoaleaciones cuyos átomos se encuentren distribuidos con estructura de cebolla, donde algunas capas son de un elemento en tanto que otras capas están constituidas por el otro tipo de átomos, presentando también ordenamientos atómicos donde ambos elementos están distribuidos al azar (lo que no representa una estructura desordenada).

Dada la importancia de la estructura y el ordenamiento atómico en estos materiales, como ya lo hemos mencionado, es necesario conocer la manera en que se estructura a medida que aumenta su tamaño. Si A y B son los elementos constitutivos de la nanoaleación, la forma de un cúmulo binario A_nB_m con $n = 5$ y $m = 50$ átomos, no necesariamente será la misma si la relación cambia para tener una nanoaleación también de 55 átomos pero siendo $n = 15$ y $m = 40$. Esto resulta de gran importancia, dado que para una nanoaleación de este tipo, podemos tener una cantidad de homotops (1) obtenida como combinaciones de n en $N (= n + m)$:

$$C = \frac{N!}{n!m!} \quad \text{Ecuación 1}$$

Los homotops son formas geométricas idénticas pero con ordenamientos atómicos diferentes, de esta forma la principal diferencia que se presenta entre las estructuras es la distribución de los dos tipos de átomos en los sitios de un isómero. Si en un homotop un átomo A ocupa la posición r_i , en otro homotop esa misma posición puede ser ocupada por un átomo del tipo B. El mayor número de homotops corresponderá a valores de $n=m$ (1).

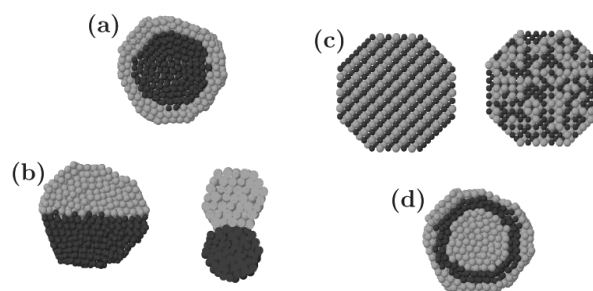


Figura 1: Representación de posibles combinaciones de átomos en nanoaleaciones a) tipo “core Shell”, b) segregación, c) mezclado, d) tres capas (1)

El poder determinar la forma de las estructuras que resultarán de la reorganización atómica en nanoaleaciones, y que por ende originarán los cambios mencionados a escala macroscópica, es el objetivo de muchas investigaciones dirigidas en la actualidad (12). Para poder determinar las formas que se presentaran, la energía, y el tamaño de los agregados existen diversas formas de analizarlo, entre las que podemos distinguir métodos experimentales, computacionales y teóricos.

Para estudiar estos sistemas experimentalmente, se utilizan distintos métodos de síntesis de nanopartículas, y se realiza su caracterización a través de distintas técnicas, que se mencionan brevemente a continuación.

Técnicas Experimentales

Como se había mencionado anteriormente, existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas, todos ellos desarrollados con el objetivo de intentar controlar con mayor precisión forma, tamaño y composición, y lo más importante, lograr la reproducibilidad en las partículas. Entre ellas se encuentran (8): *Síntesis Electroquímica*, con la que pueden obtenerse nanopartículas mono y bimetálicas sin contaminarlas por productos secundarios, *Descomposición Térmica*, *Sonoquímica* y *por Métodos Fotoquímicos*, el cual la descomposición de ciertos compuestos organometálicos cerivalentes bajo la acción de luz, calor o radiación ultrasónica, dar lugar a la formación de las nanopartículas, *Reducción del Ligando y su Separación del Organometálico*, que permite la obtención de nanopartículas a bajas temperaturas, consiste en reducir o eliminar el ligando de un organometálico cerivalente. El método de *Deposición del Metal en Fase Vapor*, técnica que resulta ser la más sencilla para la obtención de

nanopartículas, *Preparación de Coloides Metálicos en Microemulsiones, Micelas, Micelas inversas y Vesículas* la cual consiste en la preparación de nanopartículas metálicas mediante el uso de surfactantes, vesículas, micelas inversas o microemulsiones. *Reducción Química de una Sal Metálica*, método más comúnmente utilizado para la síntesis de nanopartículas, la cual utiliza una sal metálica, la cual se vuelve cerivalente en presencia de un agente reductor (13).

La caracterización de las nanopartículas metálicas se basa principalmente en establecer el tamaño de la partícula, estructura y composición de la misma. Para poder determinar experimentalmente dichas características es necesario recurrir a la utilización de diversas técnicas. La caracterización del núcleo metálico y concretamente, determinación de los diámetros de las partículas, se realiza con ayuda de microscopia de transmisión electrónica, conocida por sus siglas en inglés como TEM, pues éste método facilita la visualización de la morfología de las nanopartículas en estudio. Este tipo de caracterización ha probado ser de utilidad en la descripción de cúmulos de Pd-Pt (14). Otras técnicas empleadas para caracterización son UV-Vis e IR, las cuales aportan información de gran importancia para la total descripción del sistema.

Por otro lado, la descripción de este tipo de sistemas, se puede realizar con ayuda de simulación computacional, la cual nos permite describir aspectos básicos que no se pueden obtener en la realización experimental. Entre las técnicas más conocidas se pueden destacar, métodos semiempíricos, donde son considerados parámetros basados en resultados experimentales, y métodos de primeros principios (*ab initio*).

Métodos Computacionales Semiempíricos: AG

En la actualidad han sido desarrollados métodos computacionales semiempíricos que nos permitan describir sistemas a nivel nanoscópico, en los cuales, para sobrellevar la complejidad de los cálculos formales se han introducido parámetros experimentales con el objetivo de localizar de forma más rápida las estructuras más óptimas. Entre los métodos más utilizados podemos encontrar Algoritmo Genético (genetic algorithm GA), este algoritmo trabaja mediante el análisis de una población a través de una combinación de operadores evolutivos como reproducción, mutación y selección natural. El funcionamiento de algoritmo genético es esquematizado en el siguiente diagrama.

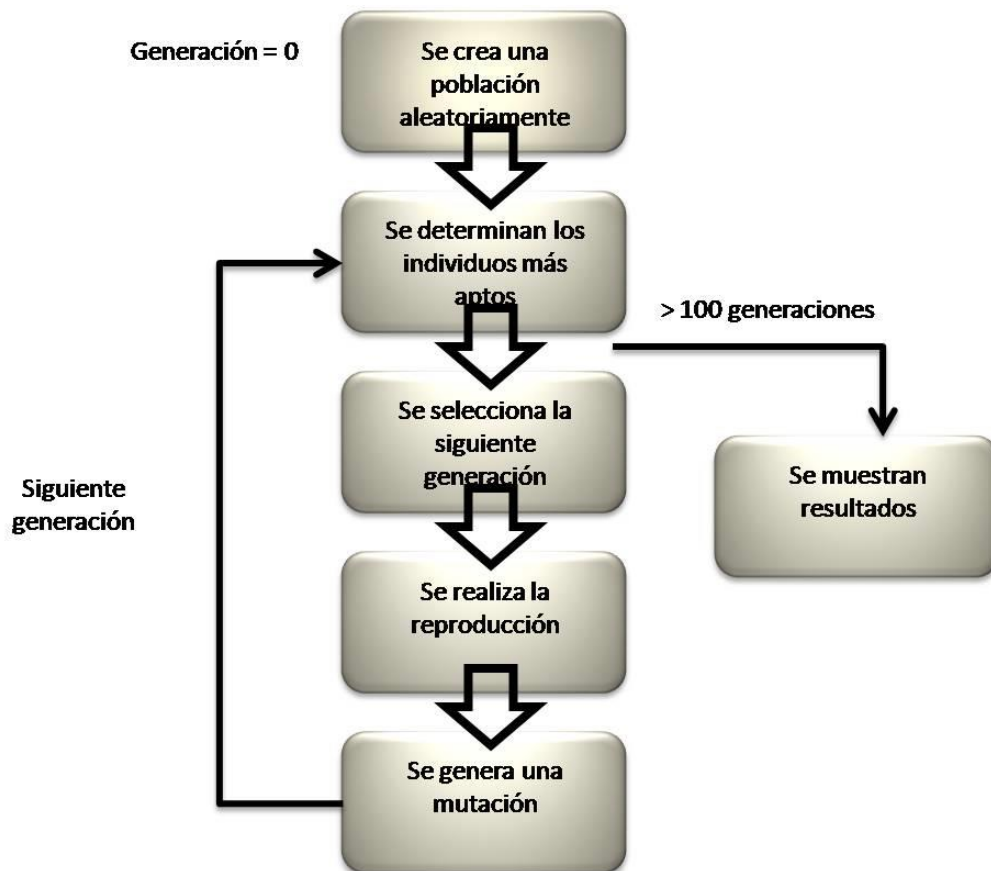


Figura 2 Esquema del funcionamiento de Algoritmo Genético

Inicialmente se cuenta con un conjunto de elementos que componen la posible solución al problema (en este punto es de gran importancia tanto el número de elementos, como el hecho que estos hayan sido seleccionados al azar, ya que de no cuidar tales factores se incrementa la posibilidad de generar una convergencia anticipada del sistema - Convergencia Prematura- dando como resultado un mínimo local). Posteriormente, los elementos del sistema inicial son evaluados para determinar cuáles representan la mejor solución.

Una vez que se han evaluado los elementos, se hace una selección de aquellos que se emplearán para ser cruzados, posteriormente se combinan las características de aquellos elementos que resultaron ser los más aptos para la reproducción (este paso representa la reproducción sexual). Aquí se realiza modificaciones azarosas de algunas de las características que componen a los elementos.

Una vez que se han presentado las mutaciones en los elementos, son seleccionados los más aptos para integrar la siguiente generación y finalmente una vez que se haya encontrado aquellos elementos más óptimos, o bien, cuando hayan reducido los cambios en los elementos, se da la condición de finalización mostrando los resultados obtenidos.

La base teórica de Algoritmo Genético recae en el potencial de Gupta, basado en la aproximación al segundo momento de la teoría del enlace fuerte (tight binding theory) la cual es construida por un término atractivo de varios cuerpos (V^m) y de un término de par repulsivo (V^r), obtenido a través de la suma de todos los N átomos (15).

$$V_{clus} = \sum_i^N [V^r(i) - V^m(i)] \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $V^r(i)$ y $V^m(i)$ se definen como:

$$V^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A(a,b) \exp\left(-p(a,b) \left(\frac{r_{i,j}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$V^m(i) = \sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a,b) \exp\left(-2q(a,b) \left(\frac{r_{i,j}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde $r_{i,j}$ representa las distancias entre los átomos i y j en el clúster. Los parámetros A , r_0 , ζ , q , p son valores ajustados mediante valores experimentales de energía de cohesión, parámetro de red, y constantes elásticas para la estructura cristalina de referencia a 0 °K. La estructura básica del algoritmo para AG se muestra en la Figura 3.

```
BEGIN /* Algoritmo Genético Simple */  
  Generar una población inicial.  
  Computar la función de evaluación de cada individuo.  
  WHILE NOT Terminado DO  
    BEGIN /* Producir nueva generación */  
      FOR Tamaño población/2 DO  
        BEGIN /*Ciclo Reproductivo */  
          Seleccionar dos individuos de la anterior generación,  
          para el cruce (probabilidad de selección proporcional  
          a la función de evaluación del individuo).  
          Cruzar con cierta probabilidad los dos  
          individuos obteniendo dos descendientes.  
          Mutar los dos descendientes con cierta probabilidad.  
          Computar la función de evaluación de los dos  
          descendientes mutados.  
          Insertar los dos descendientes mutados en la nueva generación.  
        END  
      IF la población ha convergido THEN  
        Terminado:= TRUE  
      END  
    END  
  END
```

Figura 3 Pseudocódigo de Algoritmo Genético Simple (16)

Entre las principales ventajas que presenta el uso de este algoritmo, comparado con aquellos donde la base teórica resultan ser extenuantes, es que debido a su estructura nos permite realizar cálculos a un gran número de átomos en comparación con métodos de primeros principios, y a partir de ellos encontrar los mínimos globales de energía para un sistema dado más rápidamente y a bajo costo computacional. AG ha demostrado ser una herramienta muy útil para predicción de estructuras, sin embargo la precisión de este método en ocasiones resulta ser baja, ya que se han presentado diferencias estructurales y energéticas con resultados obtenidos mediante métodos ab initio (15) (17).

Comparación entre Métodos Ab initio y Métodos Semiempíricos

<i>Métodos Semiempíricos</i>	<i>Métodos Ab initio</i>
Pueden ser programados por una persona	Son programados por un grupo
Cálculos rápidos (minutos u horas)	Cálculos pesados (días)
Se pueden trabajar sistemas grandes (millones de átomos)	Se limita a trabajar con pocos elementos (aproximadamente 100 átomos)

Tabla 1 Comparación entre métodos computacionales semiempíricos y métodos ab initio

Métodos computacionales *Ab initio*

Para poder describir el comportamiento electrónico del sistema desde el punto de vista teórico es necesario resolver las ecuaciones que describen dicho sistema, esto es, encontrar la forma del Hamiltoniano que represente las condiciones en las que se encuentra, aplicarlo a la función de onda y con ello encontrar la solución.

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{Ecuación 5}$$

El problema para este tipo de estudios es que los sistemas se encuentran formados por varios elementos, lo que dificulta en gran forma los cálculos a desarrollar para un sistema de varios cuerpos, es por ello que en la actualidad para minimizar este inconveniente se han desarrollado distintos métodos que de forma alternativa nos aproximen con mucha precisión a la solución real, entre los cuales podemos mencionar:

el método de enlace fuerte (Tight Binding), Hartree-Fock, Moller – Plesset, Teoría de Funcionales de la Densidad, Monte – Carlo cuántico, entre muchos otros (7).

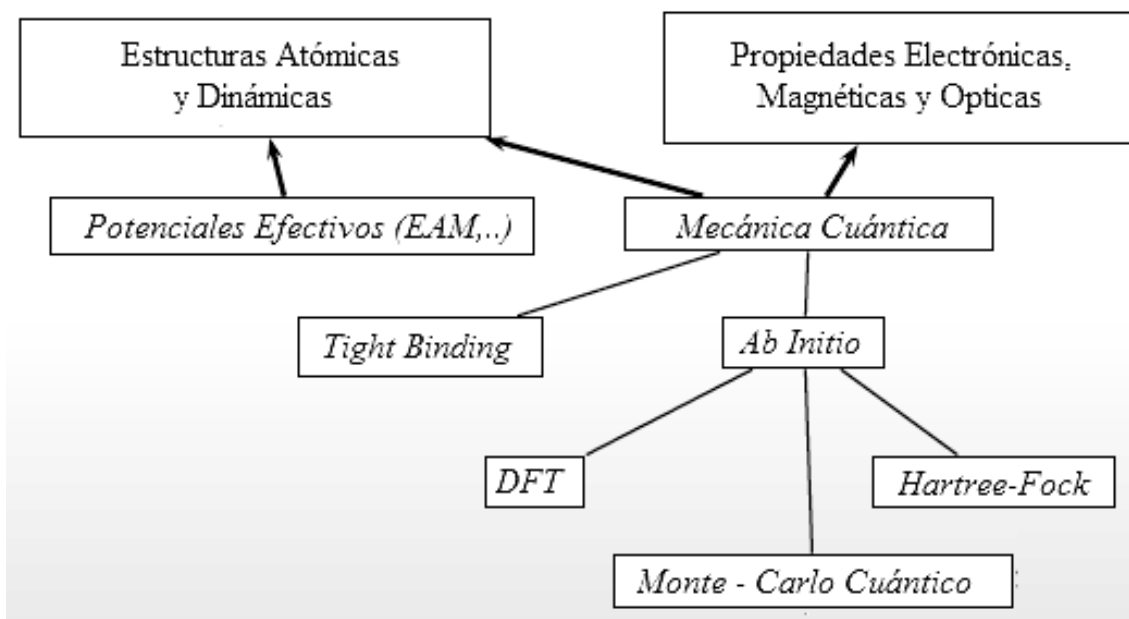


Figura 4 Métodos teóricos de estudio para sistemas de varios cuerpos

Métodos Ab initio de Mecánica cuántica

Para la búsqueda de la solución numérica de un sistema, visto desde el punto de vista cuántico, nos encontramos con tres de métodos ab initio que han sido desarrollados con ese fin: Hartree – Fock (química cuántica), Monte – Carlo cuántico y Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Hartree – Fock

Esta aproximación es análoga a la de orbitales moleculares. Esta teoría descompone la función de onda Ψ en una combinación lineal de orbitales moleculares, y la forma más sencilla en que esto se logra es a través del producto Hartree:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad \text{Ecuación 6}$$

La expresión anterior es una función no antisimétrica, y siendo para un orbital molecular la función antisimétrica más sencilla un determinante, podemos escribir la ec. 6 como:

$$\phi(x_1, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{Ecuación 7}$$

A través de este método se puede calcular la energía de intercambio, pero esta omite el efecto de la correlación electrónica, que en muchos casos no es necesariamente un término despreciable (5).

Monte Carlo Cuántico

Este método nos proporciona otra forma de encontrar la solución al problema de varios cuerpos, permitiéndonos escoger la forma de la función de onda. Existen diversos métodos entre los que podemos mencionar: Stochastic Green Function (SGF)

Algorithm, variational Monte Carlo, Diffusion Monte Carlo, Path Integral Monte Carlo, Auxiliary Field Monte Carlo, Gaussian Quantum Monte Carlo, entre otros. Una desventaja que posee este método, es que la forma a utilizar de la función de onda en ocasiones puede llegar a ser muy complicada.

Teoría de Funcionales de la Densidad

Teoría de Funcionales de la Densidad o DFT (por sus siglas en inglés), es un método de la mecánica cuántica desarrollado en los años 20's a partir del modelo de Thomas-Fermi-Dirac (18), y cuya principal característica es que se basa en utilizar la densidad electrónica del sistema en lugar de utilizar la función de onda de cada partícula.

Sin embargo, dado que el modelo de Thomas – Fermi resulta impreciso para muchas aplicaciones este fue utilizado hasta mediados de los 60's, a partir de Hohenberg – Kohn, quienes establecieron los orígenes más recientes del método (19). En ellos establecen la existencia de un funcional que representa la energía del estado base y la densidad del estado base minimiza ésta densidad, pudiendo a partir de él, obtener todas las características del sistema. Sin embargo el teorema no dice cual es la expresión exacta de dicho funcional, y éste funciona solo para el estado base.

Método Kohn Sham DFT

DFT fue complementada más tarde por Kohn y Sham (20), quienes aproximaron las funcionales a través de la partición de la energía en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

E^T es el término de la energía cinética del movimiento de los electrones

E^V incluye los términos de la energía potencial de la atracción núcleo – electrón y la repulsión entre pares de núcleos

E^J es el término de repulsión electrón - electrón

E^{XC} es el término de correlación intercambio, que incluye parte de las interacciones electrón – electrón (efecto de intercambio dado por el principio de exclusión de Pauli y el efecto de correlación dada por repulsión coulombiana)

En términos de la densidad electrónica, la expresión para la energía del sistema viene dada como:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) | \Psi_i \rangle \quad \text{Ecuación 10}$$

$$= T_s[\rho] + \int v_{eff}(r)\rho(r)dr \quad \text{Ecuación 11}$$

Funcionales de Intercambio y Correlación

El término de $E_{xc}[\rho]$ normalmente es dividido en dos partes separadas, referidas como intercambio y correlación respectivamente

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad \text{Ecuación 12}$$

Ambos componentes pueden ser de dos tipos: Aproximación de densidad local (LDA), donde se asume que la energía depende solo de la densidad local y la energía en ese punto es la misma que para un gas uniforme de electrones libres, y Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), en la que se considera la densidad local de las partículas y sus gradientes. La segunda aproximación descrita anteriormente resulta ser más sofisticada, sin embargo no en todos los casos resulta tener una contribución importante a la energía total, mientras que LDA tiende a sobreestimar las distancias atómicas y por ello se llegan a obtener energías superiores en algunas ocasiones. Algunos ejemplos de expresión para energías de intercambio y correlación se muestran a continuación:

El funcional de intercambio se puede representar como (7):

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde la densidad es una función de la posición. Becke formuló el siguiente funcional basado en LDA en 1988 (21).

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 \vec{r} \quad \text{Ecuación 14}$$

De forma similar, en 1991 Perdew y Wang formularon el siguiente funcional (22):

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \xi) d^3 \vec{r} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{3/4} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad \text{Ecuación 17}$$

Perdew en 1986 desarrollo el siguiente funcional (23)

$$E_{GGA}^{xc}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} F(s) dr \quad \text{Ecuación 18}$$

Funcional desarrollado por Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE) (24)

$$E_C^{PBE}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_C^{PBE}(r_s(r), \zeta(r), t(r)) d^3 r \quad \text{Ecuación 19}$$

Entre mucho otros funcionales que han sido desarrollados para realizar mejores aproximaciones a la energía, variando ciertas condiciones.

Funcionales Híbridos

La teoría de Hartree – Fock también incluye términos de intercambio como parte de su formulación. Becke ha desarrollado funcionales en los que se incluye una mezcla de intercambio de Hartree – Fock y DFT definido conceptualmente como:

$$E_{\text{hybrid}}^{\text{xc}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{x}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{xc}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Entre estos funcionales híbridos se encuentra el funcional B3LYP (Becke y Lee–Yang-Parr), cuya forma genérica es (25):

$$E_x(\text{LSDA}) + E_c(\text{LSDA}) + a_0 * (E_x(\text{HF}) - E_x(\text{LSDA})) + a_x * \Delta - E_x(\text{B88}) + a_c * \Delta - E_c(\text{P91})$$

Ecuación 21

Software

En la actualidad se pueden utilizar un gran número de software que emplean estrategias *ab initio*, aplicando DFT, entre los que se podemos mencionar: Amsterdam Density Functional (ADF), ABINIT, Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA DFT- Madrid), GAUSSIAN, Density of Montréal (deMon2k), entre muchos otros.

En particular, el paquete de software desarrollado por el Dr. Andreas Köster y su equipo en 2003 (deMon), incluye una gran cantidad de funcionales de intercambio – correlación, entre los cuales puede distinguirse: VWM, PZ81, PW92, PW86, BLYP, PW91, PW91SSF, PBE, PBESSF, XALPHA, NONE, mismos que facilitan en gran medida el estudio en diversos sistemas (26).

Análisis Computacional

Para la interpretación de los resultados computacionales, se pueden encontrar distintas técnicas de análisis, una de ellos es la visualización de los resultados a través de software especial, entre los que podemos encontrar los visualizadores Molekel, Chemcraft, Molden, entre muchos otros. El análisis visual es complementado con datos obtenidos de cálculos matemáticos. En nuestro caso se definirá la energía de exceso como parámetro que nos ayude en la determinación de las estructuras más estables (15). Las expresiones de la energía de exceso cuando son estudiados cúmulos con tamaño definido pero distinta composición se muestran en las ecuaciones 22 y 23.

$$\Delta_{13}^{Gupta} = E_{total}^{Gupta}(Pd_m Pt_n) - m \frac{E_{total}^{Gupta}(Pd_{13})}{13} - n \frac{E_{total}^{Gupta}(Pt_{13})}{13}$$

Ecuación 22 Expresión para la energía de exceso para Gupta

$$\Delta_{13}^{DFT} = E_{total}^{DFT}(Pd_m Pt_n) - m \frac{E_{total}^{DFT}(Pd_{13})}{13} - n \frac{E_{total}^{DFT}(Pt_{13})}{13}$$

Ecuación 23 Expresión para la energía de exceso para DFT

Para ambos casos a la energía total para un cúmulo dado son sustraídas las energías por átomos calculado de los cúmulos puros de Pd₁₃ y Pt₁₃.

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

En esta sección se desarrolla la descripción básica de las condiciones y los métodos empleados durante las simulaciones computacionales, esto mediante una descripción del software utilizado, así como el algoritmo aplicado para nuestras corridas.

Sistema de estudio

Nuestro objetivo es describir cúmulos de $\text{Pd}_{n-m}\text{-Pt}_m$, obteniendo la estructura geométrica de mínima energía del estado base a través de DFT. El interés en estudiar este sistema surge de los cambios en las propiedades catalíticas de la aleación a nivel atómico de estos elementos, ya que estos metales de transición han mostrado poseer una amplia gama de aplicaciones, siendo Pt el único elemento con una subcapa 5d abierta cuya longitud de enlace ha sido estudiada (27), (28). Nuestro trabajo fue delimitado a nanoaleaciones de trece átomos, dado que éste es el primer número mágico que se presenta de acuerdo con el modelo de capas y debido las restricciones computacionales que conlleva el estudio de grandes cúmulos atómicos con algoritmos de primeros principios.

En este estudio se tomaron como configuraciones iniciales las estructuras obtenidas por el método de algoritmo genético (GA), las cuales son generadas a partir de distintos arreglos estructurales tomados al azar, éstos son sometidos a una optimización de energía utilizando un potencial semiempírico implementado en el código BCGA (Birmingham Cluster Genetic Algorithm) (29) que determina los mínimos globales mediante una exploración de la hipersuperficie de energía, utilizando los parámetros experimentales que se muestran en la tabla 2.

<i>Parámetros</i>	<i>Pt-Pt</i>	<i>Pd-Pd</i>	<i>Pt-Pd</i>
A/eV	0.2975	0.1746	0.23
ζ/eV	2.695	1.718	2.2
p	10.612	10.867	10.74
q	4.004	3.742	3.87
$r_0/\text{Å}$	2.7747	2.7485	2.76

Tabla 2 Parámetros utilizados en el potencial de Gupta (30) (31)

Las configuraciones obtenidas por AG, fueron reoptimizadas a través del método Kohn-Sham, de teoría de funcionales de la densidad. Para los cálculos realizados fue utilizado el software deMon2k versión 2.4.2 facilitado por el Dr. Andreas Köster.

Es importante aclarar que las estructuras son inicialmente optimizadas a partir de algoritmo genético, con el objetivo de obtener un conjunto más pequeño de estructuras de mínima energía con algoritmo semiempíricos, y reducir de esta manera el número de configuraciones a analizar en DFT, ya que el tiempo empleado en el análisis en primeros principios se incrementa enormemente. Los cálculos fueron realizados con el apoyo del Laboratorio de Simulación y Cálculo Computacional del Departamento de Investigación en Física (DIFUS), teniendo a nuestra disposición un clúster de 64 procesadores.

Código

Para el estudio computacional de nuestro sistema por DFT fue utilizado el software deMon2k, en un sistema coordinado cartesiano, utilizando como base QECP18|SD (quasirelativistic effective core potential from Stuttgart Dresden) y función auxiliar

GEN-A2. Para controlar el método de convergencia el programa nos permite establecer, dependiendo del sistema de estudio, una serie de opciones utilizando la palabra clave SCFTYPE y dado que los metales involucrados en el trabajo consisten en Pd y Pt, se empleó el método de Restricted Kohn-Sham (RKS).

De forma similar el software permite al usuario seleccionar, a través de la palabra clave VXCTYPE, el potencial de correlación e intercambio más adecuado para nuestro sistema de estudio. Para determinar los potenciales fueron realizadas simulaciones computacionales del dímero Pt₂, permitiéndonos comparar los resultados con datos experimentales reportados anteriormente en la literatura (32). Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

	Multiplicidad	Energía Total (a.u.)	Distancia (Å)	Frecuencia (cm ⁻¹)	Energía punto cero (kcal/mol)
P B E	1	-238.7164572	2.327479	259.9	0.4
	3	-238.7314299	2.362464	236.2	0.3
	5	-238.6922402	2.486625	161.8	0.2
	7	-238.5181532	2.578774	134.3	0.2
V W N	9	_____	_____	_____	_____
	1	-238.2695164	2.351871	236.6	0.3
	3	-238.2955587	2.349384	240	0.3
	5	-238.2606829	2.34036	239.6	0.3
P W 8 6	7	_____	_____	_____	_____
	9	_____	_____	_____	_____
	1	_____	_____	_____	_____
	3	-238.956513	2.421573	218.1	0.3
6	5	-238.9171781	2.544838	150.5	0.2
	7	-238.7415085	2.652778	121.0	0.2
	9	-238.5492492	2.597802	138.4	0.2

Tabla 3 Valores teóricos obtenidos para el dímero de PT utilizando distintos funcionales

A partir de estos valores se seleccionaron los potenciales más adecuados, siendo para correlación e intercambio utilizados PBE y PBE96 respectivamente, ambos potenciales de gradiente generalizado.

La brecha HOMO-LUMO fue modificada a través del comando SHIFT, variando de 0.1 – 0.3 Hartree, y la multiplicidad fue modificada utilizando la clave MULTIPLICITY tomando valores de 1-9. También se controló el número de pasos de optimización para facilitar la convergencia. Este paso ayuda a mejorar el procedimiento sin embargo, se corre el riesgo que la convergencia ocurra a un estado excitado, para evitar tal inconveniente fueron monitoreadas las energías y las ocupaciones de los orbitales moleculares. La reoptimización fue realizada sin constricciones utilizando el método por default del programa (Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno -BFGS). La estructura del algoritmo empleado en los cálculos se muestra a continuación en la Figura 5.

```
TITLE PTPD  
#  
SHIFT  
#  
DISS OFF  
OPTIMIZE  
FREQUENCY  
PRINT MOS  
VXCTYP PBE  
SCFTYP MAX  
MULTIPLICITY  
AUXIS (GEN-A2)  
BASIS (QECP18/SD)  
#  
VISUALIZATION OPTIMIZE  
#  
GEOMETRY
```

Figura 5 Estructura básica del código empleado en nuestro trabajo

Para todas las ilustraciones de los aglomerados incluidas en este trabajo, y su análisis visual fue empleado el programa de licencia libre Molekel versión 5.3.0.6, desarrollado en el Swiss National Supercomputing Centre (CSCS) (33).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación computacional, y una breve descripción de los mismos, utilizando Teoría de Funcionales de la Densidad para una nanoaleación metálica de Pd_{n-m}-Pt_m. Los resultados son comparados con aquellos valores obtenidos con Algoritmo Genético, describiéndose los principales resultados de ambos métodos.

En estudios previos reportados por Sebetci (28) fueron calculadas las distancias de separación del dímero Pt-Pt utilizando el potencial SVWN5 obteniendo la longitud de enlace de 2.33 Å misma que se encuentra en buena concordancia con los cálculos realizados utilizando los potenciales de correlación e intercambio PBE, PW86 y VWN obteniendo una distancia de separación del dímero Pt-Pt de 2.3274 Å, 2.4215 Å y 2.3518 Å para valores de multiplicidad 1, 3, 1 respectivamente.

Propiedades Energéticas de Pt_xPd_{13-x}

La brecha HOMO-LUMO para los diferentes potenciales de correlación e intercambio fue de 0.1 eV. Los resultados computacionales obtenidos para el potencial de correlación e intercambio muestran buen acuerdo para PBE con una distancias de separación del dímero Pt-Pt de 2.3329 Å obtenidas experimentalmente por Marc et. al. (32). No fue posible encontrar la información experimental para el caso de los dímeros de Pd-Pd y Pt-Pd de manera que se decidió utilizar en lo sucesivo el potencial de correlación e intercambio PBE por mostrar mayor concordancia con las referencias anteriormente mencionadas.

En las Figuras 6 y 7 se muestran los bosquejos para nanopartículas de 13 átomos como función de la composición Pt_nPd_{m-n} . En la Figura 6 se muestran las estructuras de mínima energía obtenidas con GA. Se puede apreciar la existencia de dos familias estructurales diferentes; la familia más abundante es la de tipo icosaedro que se presenta para las composiciones en $Pd = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13$; la segunda familia es mostrada en la Figura 7. En ella se presentan las estructuras de mínima energía obtenidas con DFT para las composiciones $Pd = 6, 7, 8, 9$.

Para las estructuras generadas por DFT se observa de nuevo que aparecen dos familias caracterizadas por la misma relación de composición para Pd, pero en este caso para las estructuras obtenidas por DFT se aprecia el efecto de distorsión para todas las composiciones, y que tiene como origen la naturaleza de los compuestos de coordinación de metales de transición en los que hay varios niveles de energía degenerados no igualmente ocupados.

En estos casos, el teorema de Jahn-Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de esos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán. Al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, y el sistema tendrá una ganancia neta de energía. El teorema no predice cuán intenso será el efecto en cada caso pero se sabe que se manifiesta de manera notoria al estudiar cúmulos con número de átomos reducidos (34). En la tabla 2 se muestran la energía total, frecuencia máxima y mínima, longitud de la brecha HOMO-LUMO en función de la composición para cúmulos de 13 átomos con composición $Pd_{m-n}Pt_n$ con $n=13$ para las estructuras obtenidas por GA y DFT. La diferencia más notable que podemos establecer entre ambos métodos es que los valores

de la energía total del cúmulo disminuye conforme aumenta el número de átomos de Pt para GA mientras que para DFT la energía total del cúmulo aumenta con el número de átomos de Pt. Este efecto inverso se explica de igual manera con el efecto de Jahn-Teller pues tanto el Pt como el Pd son metales de transición pertenecientes al grupo *d* mas al considerar su distribución electrónica el paladio presenta una distribución de capa cerrada en 4d mientras el platino presenta una distribución de capa abierta en 5d1 y 6s1, mismos que se manifiestan como una ganancia neta de energía al aumentar el número de platinos así como una distorsión más marcada.

<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>E. Total (eV)</i> <i>DFT</i>	<i>Energía Total (Hartree)</i> <i>GA</i>	<i>Energía Total DFT (Hartree)</i>	ω_{min} (1/cm)	ω_{max} (1/cm)	<i>HOMO-LUMO</i> (Hartree)
13	0	-1552.599011	-64.916339	-57.05651305	13.8	221.2	0.1
12	1	-1561.108951	-63.499535	-57.36924513	7.5	211.4	0.1
11	2	-1569.641948	-62.075714	-57.68282452	23.9	230.7	0.1
10	3	-1578.155399	-60.643066	-57.99568564	16.1	227.9	0.1
9	4	-1586.680514	-59.179103	-58.30897535	16.4	242.6	0.1
8	5	-1595.199067	-57.657123	-58.62202394	16.4	244.6	0.1
7	6	-1603.750035	-56.197079	-58.93626375	21.1	221.1	0.1
6	7	-1612.259736	-54.730423	-59.24898704	41.1	220	0.1
5	8	-1620.767566	-53.089123	-59.56164157	23.5	218.3	0.1
4	9	-1629.272020	-51.330957	-59.87417206	31.9	229	0.1
3	10	-1637.751065	-49.579734	-60.18576877	53.4	263	0.1
2	11	-1646.254686	-47.802344	-60.49826862	17.7	247.5	0.1
1	12	-1654.783773	-46.001787	-60.81170430	53.8	238.1	0.1
0	13	-1663.251274	-42.464598	-61.12287679	45.2	260	0.1

Tabla 4 Valores registrados para los cúmulos de Pt_nPd_{m-n}

En la Figura 8 se muestra la gráfica para $\Delta_{13}^{\text{Gupta}}$ en función de la composición m para el potencial de Gupta. Se puede apreciar que el mínimo global es localizado para las composiciones Pd_8Pt_5 y Pd_9Pt_4 indicando que estas configuraciones son mínimos globales relativamente estables. De acuerdo a lo anterior, debería ser factible encontrar estructuras estables en el rango de composición $\text{Pd}_{n-m}\text{Pt}_m$ para valores de m entre 7 y 11 y $n=13$.

En la Figura 9 se muestra la gráfica para Δ_{13}^{DFT} en función de la composición m . En principio se observa que el comportamiento típico de la gráfica de la energía de exceso se encuentra invertido. En este caso se aprecia que el mínimo global es localizado para la composición Pd_6Pt_7 indicando que esta configuración es la más estable obtenida con DFT. Para este caso es necesario mencionar que el comportamiento presentado puede deberse a la obtención de algunos modos normales de oscilación negativos lo que sería una manifestación de que el sistema no se encuentra en un mínimo de equilibrio estable sino más bien se localiza en un estado de transición. En este sentido sabemos que es necesario una exploración más exhaustiva de los diferentes parámetros que caracterizan las corridas en DFT de manera que nos permita obtener información con un grado de precisión más elevado que la que hemos obtenido hasta el momento.

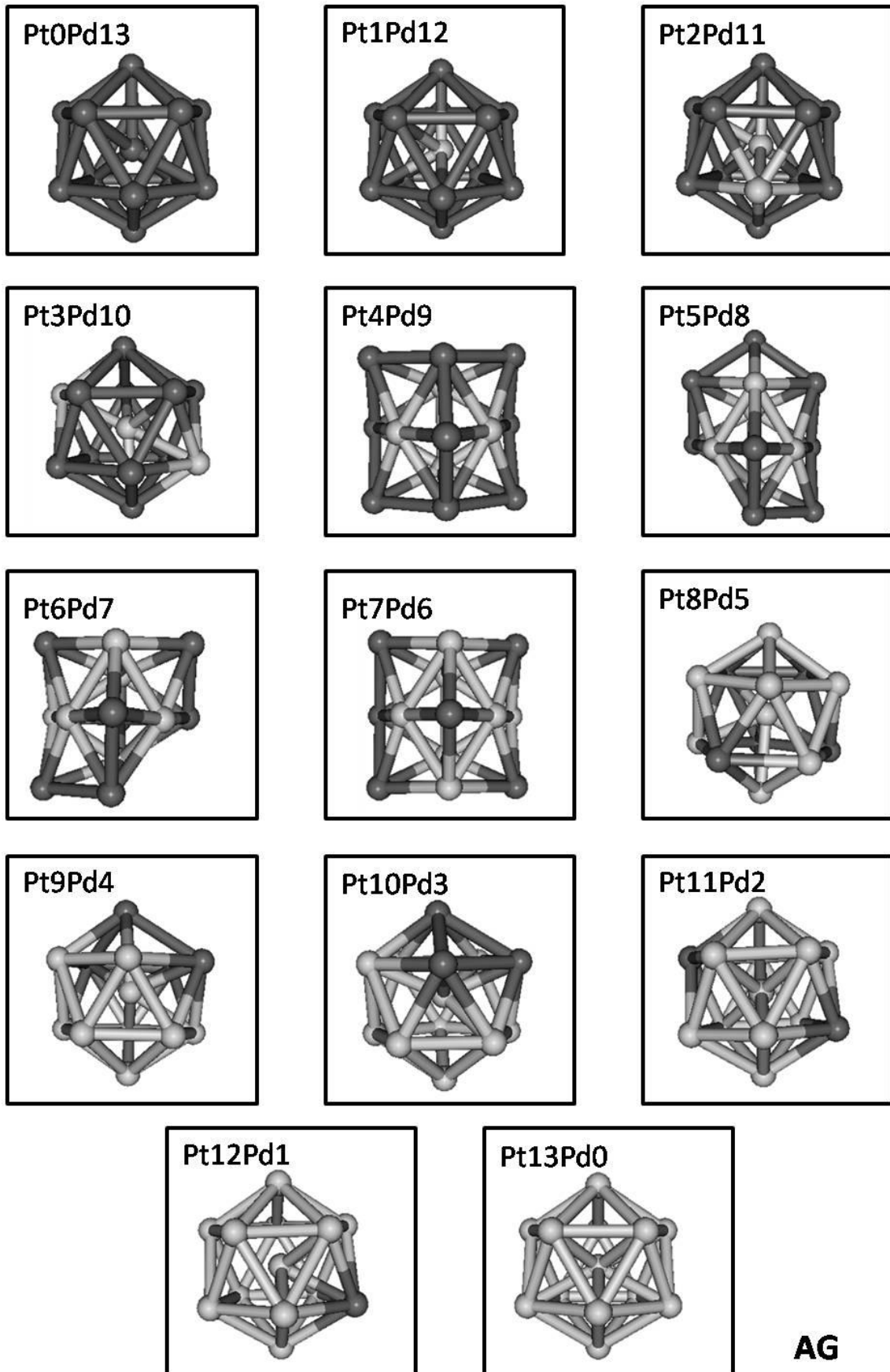


Figura 6 Configuraciones estructurales obtenidas con Algoritmo Genético para 13 átomos de $Pd_{n-m}-Pt_m$

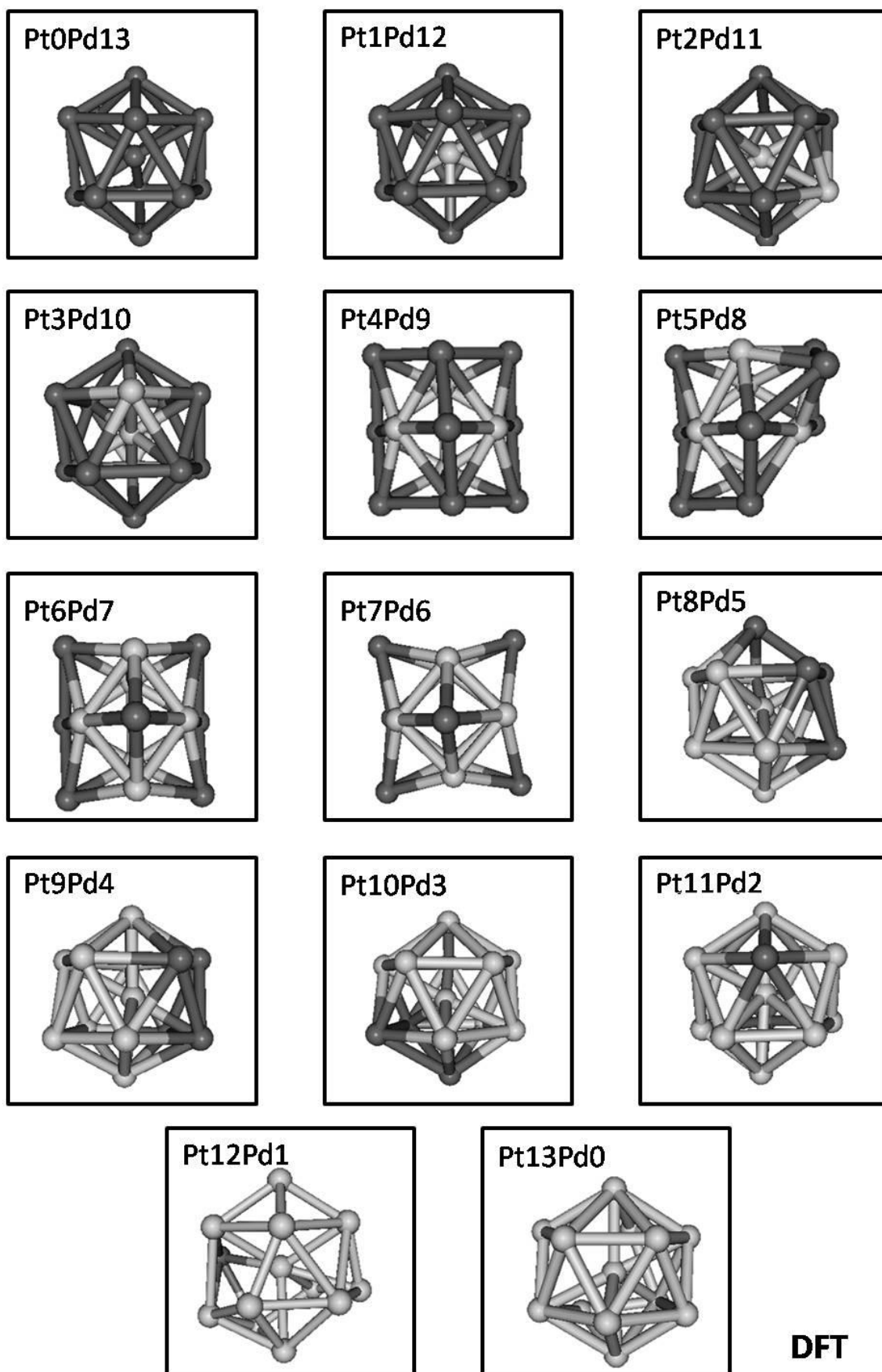


Figura 7 Configuraciones obtenidas con DFT para el sistema de 13 átomos Pd-Pt

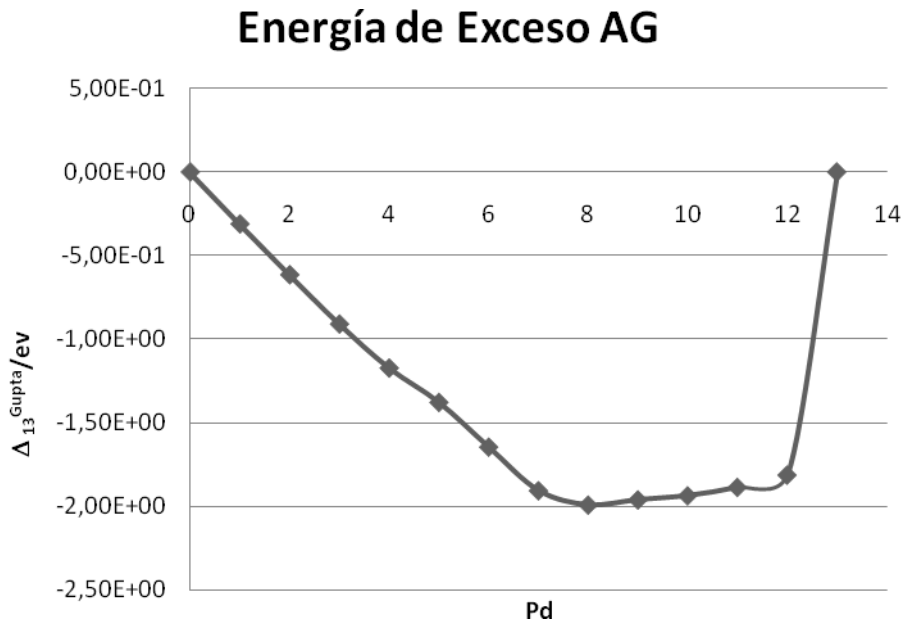


Figura 8 Energía de exceso obtenida con AG

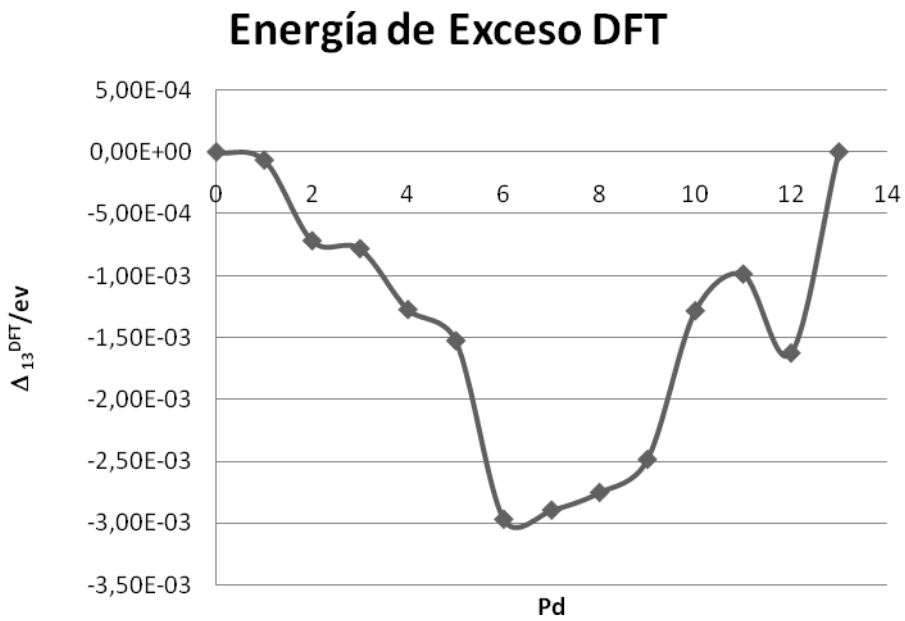


Figura 9 Energía de exceso obtenida para el sistema con DFT

Pd@Pt12

Del conjunto de configuraciones reoptimizadas por Teoría de Funcionales, el caso particular para el cúmulo de Pt₁Pd₁₂ fue analizado más a detalle ya que este no muestra poseer modos de vibración negativos, lo cual es interpretado como una característica de aquellas estructuras que poseen un mínimo de energía estable. Para la observación detallada de éste cúmulo, fueron realizados los análisis de función de distribución radial y función de distribución de pares.

La función de distribución radial de los átomos ($n(r)$) para ambas estructuras optimizadas de nanopartículas es mostrada en la Figura 10. Esta gráfica da una representación de las distancias a las que se encuentran los átomos, en este caso de Pd medidos en relación del átomo central (Pt). En la gráfica se muestra las distancias interatómicas para la estructura obtenida con GA (S1) y la estructura de DFT reoptimizadas (S2) con composición PtPd₁₂. La esfera central representa el átomo de Pt (centro) y la superficie de la esfera corresponde a los 12 átomos de Pd (cubierta o cascaron). Para la estructura S1 la distancia de separación del átomo central a los átomos de Pd es de 2.5 Å, mientras que para S2 se observa una separación de 2.6 Å, lo que demuestra que para la estructura reoptimizada a través de DFT se obtiene una distorsión indicada por el incremento en las distancias de separación entre el átomo central y el cascaron, obteniendo de ésta manera un icosaedro distorsionado.

En la Figura 11 se presenta la función de distribución de pares, donde de igual forma son evidenciados los efectos de distorsión para esta nanopartícula. Las líneas grises representan S1 y las líneas en color negro muestran la estructura reoptimizada a través de DFT. En $g(r)$ se aprecia que el efecto Jahn –Teller es principalmente observado a distancias más pequeñas (menores a 3 Å).

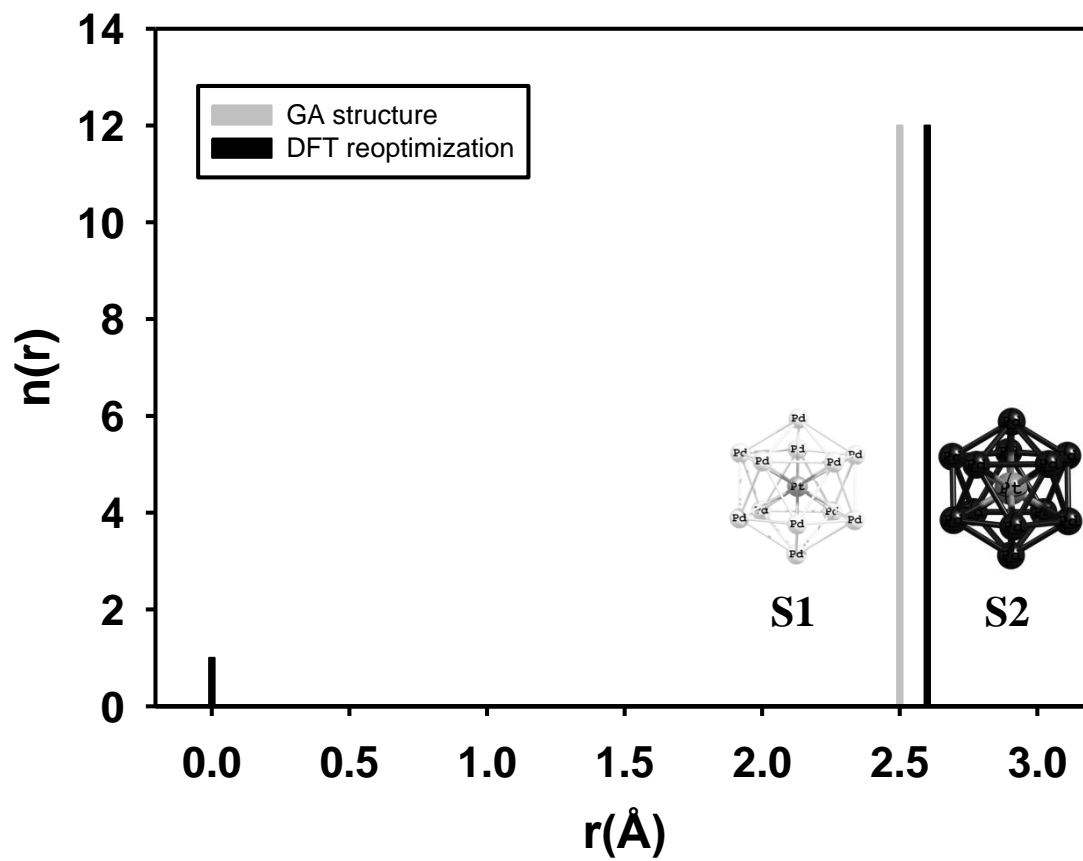


Figura 10 Función de distribución radial de átomos ($n(r)$) para las estructuras optimizadas con GA (S1) y DFT (S2) de PtPd_{12} .

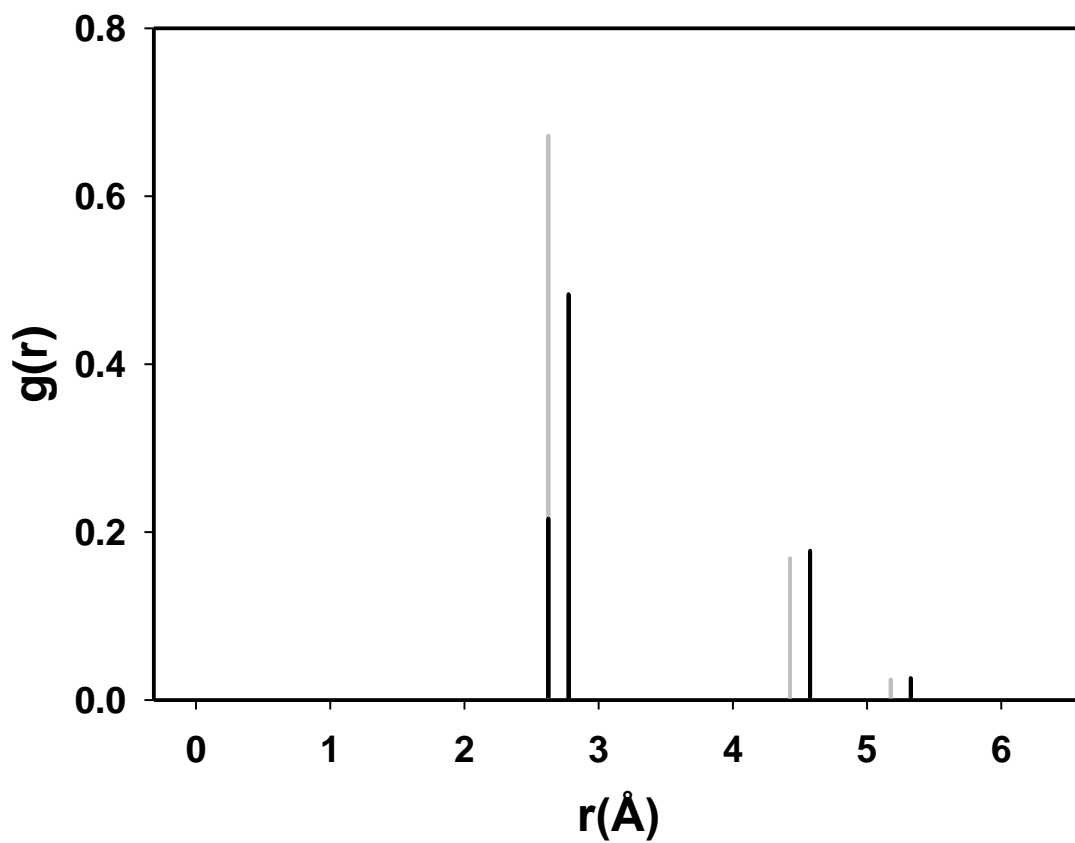


Figura 11 Función de distribución de pares, obtenida para el cúmulo de Pt1Pd12 con GA (S1) en líneas grises y DFT (S2) líneas negras.

CONCLUSIONES

En este trabajo fueron estudiadas las configuraciones más probables para la nanoaleación de Pd-Pt. A través del potencial de Gupta se pudieron determinar las estructuras de mínima energía del sistema y a partir de ellas se realizaron cálculos de primeros principios, con lo que se esperaba una reestructuración de las mismas.

Los resultados obtenidos mediante AG mostraron para la mayoría de los casos, una estructura icosaedral, salvo para las configuraciones de Pt_4Pd_9 – Pt_7Pd_6 , donde se podía apreciar una estructura de transición. Al emplear cálculos de primeros principios sobre los mismos sistemas analizados con el algoritmo semiempírico se apreciaron claramente figuras icosaedricas deformadas, atribuidas al efecto Jahn-Teller por tratarse de metales de transición. Los resultados en DFT mostraron de igual manera el mismo conjunto de estructuras predichas por AG para las estructuras Pt_4Pd_9 – Pt_7Pd_6 .

Como complemento al análisis estructural se hizo una comparación de energías de exceso para ambos casos, y a partir de ella se pudo determinar que las estructuras más estables se presentan, para el caso de AG Pd_8Pt_5 y Pd_9Pt_4 , mientras que para Teoría de funcionales muestra un mínimo de energía en Pd_6Pt_7 , lo que nos indica una variación en las posibles estructuras más estables. Las diferencias notorias entre ambas graficas es explicado por los modos de vibración del cúmulo, ya que para DFT se obtuvieron modos de vibración negativos, lo cual es indicativo de que se trata de un mínimo local. También fueron comparadas las energías totales del cúmulo, observándose una disminución a la energía a medida que eran incorporados un mayor número de átomos de Pt a la aleación, contrario a lo que sucede con el análisis de DFT, pues se puede apreciar que al ir incrementando el número de átomos de platino, el cúmulo mostraba una ganancia en la energía, lo que se traduce en una menor estabilidad de los agregados.

REFERENCIAS

1. *Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles.* **Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.** 2008, Chemical Reviews, Vol. 108, págs. 846-904.
2. *Hydrogen absorption in the core/shell interface of Pd/Pt nanoparticles.* **H., Kobayashi.** 2008, J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, págs. 1818-1819.
3. *Nanocatalysis: Staying put.* **Pacchioni, G.** 2009, Nature Materials, Vol. 8, págs. 167, 168.
4. *Using theory and computation to model nanoscale properties.* **Shartz, G.** 2007, PNAS, Vol. 104, págs. 6885-6892.
5. *An initio quantum chemistry: Methodology and applications.* **Friesner, R.** 2005, PNAS, Vol. 102, págs. 6648-6653.
6. **Parr Robert, G.** *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* s.l. : Oxford Science Publications, 2006.
7. **Foresman, J.B.** *Exploring chemistry with electronic structure methods.* s.l. : Gaussian, 1996. Vol. 2.
8. *Use of core/shell structured nanoparticles for biomedical applications.* **Sounderya, N.** 2008, Recent Patents of Biomedical Engineering , Vol. 1, págs. 34-42.
9. *The interaction between Propanolol and gold nanoparticles and its analytical application.* **Duan, Hong Ying.** 2005, Chinese Chemical Letters, Vol. 16, págs. 947-950.
10. *Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance.* **Coq, B.** 2001, Journal of Molecular Catalysis A, Vol. 173, págs. 117-174.

11. *Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane.* **Vadja, S.** 2009, *Nature Material*, Vol. 8, págs. 213-216.
12. *Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems.* **Montejano, J.R.** 1994, *Phys. Rev. A*, Vol. 49, págs. 16649-16657.
13. *Preparation of Pd-Pt bimetallic colloids with controllable core/shell structures.* **Wang, Yuan.** 1997, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, págs. 5301-5306.
14. *Study of bimetallic Pd-Pt clusters in both free and supported phases.* **Rousset, J.L.** 1995, *J. Chem. Phys.*, Vol. 102.
15. *A mixed structural motif in 34-atom Pd-Pt clusters.* **Paz Borbon, L.O.** 2007, *J. Phys. Chem.*, Vol. 111, págs. 2936-2941.
16. *Algoritmos genéticos.* **group, Intelligent systems.** 2004.
17. *Structural insight in to nineteen-atom Pd/Pt nanoparticles: a computational perspective.* **Borbón, Dora.** 2009, *J. Phys. Chem.*
18. *Note on exchange phenomena in the Thomas Atom.* **Dirac, P. A. M.** 1930, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, Vol. 26, págs. 376-385.
19. *Inhomogeneous electron gas.* **Hohenberg, P. y Kohn, W.** 1964, *Phys. Rev.*, Vol. 136, págs. B864-B871.
20. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* **Kohn, W. y Sham, L.J.** 1965, *Phys. Rev.*, Vol. 140, págs. A1133-A1138.
21. *Density Functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.* **Becke, A.D.** 1988, *Phys. Rev. A*, Vol. 38, págs. 3098-3100.
22. **Perdew, Wang and J.P.** 1991, *Phys. Rev. B*, Vol. 44.
23. *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation.* **Perdew.** *Phys. Rev. B*, Vol. 33, págs. 8800-8802.

24. *Generalized gradient approximation made simple*. **Perdew, J.P. y al., et.** 1996, Phys. Rev. Lett., Vol. 77, págs. 3865-3868.
25. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. **Becke, A. D.** 1993, Chem. Phys., Vol. 98, págs. 5648-5652.
26. **Köster, A.M.** *The deMon user's guide*. 2004.
27. *Relativistic density functional calculations for Pt2*. **J., Anton.** 2002, Phys. Rev. Lett., Vol. 89, págs. 213001-1 - 213001-4.
28. *A density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters*. **Sebetci, A.** 2006, Chemical Physics, Vol. 331, págs. 9-18.
29. **Johnston, R.L.** 2003, Chem. Soc., pág. 4193.
30. **Cleri, F.** 1993, V. Phys. Rev. B, Vol. 48, pág. 22.
31. **Massen, C.** 2002, J. Chem. Soc., pág. 4375.
32. *Rotationally resolved spectroscopy of Pt2*. **Airola, M.** 2001, J. Chem. Phys., Vol. 116, págs. 1313-1317.
33. **Centre, Swiss National Supercomputing.** <http://molekel.cscs.ch/wiki/pmwiki.php>. [En línea] 2006.
34. *No diabaticidad en moléculas y el efecto Jahn Teller*. **Castro, J.J.** 2004, Rev. Mex. Fís., Vol. 50, pág. 123.

En el siguiente apartado se anexa el manuscrito y acuse de recibo del envío de la publicación derivada de este trabajo de investigación de tesis sometido a arbitraje a la revista Journal of Computational and Theoretical Nanoscience la publicación lleva por nombre:

**“A THEORETICAL KOHN-SHAM DFT BASED STUDY
OF PT@PD₁₂”**

Desarrollada por los siguientes autores:

Maribel Dessens-Félix

Rafael Pacheco-Contreras

Catalina Cruz-Vázquez

Alvaro Posada-Amarillas

Andreas Köster

From: "Schommers, Wolfram" <wolfram.schommers@iwr.fzk.de>
To: <posada@cajeme.cifus.uson.mx>
Sent: Sun, 13 Sep 2009 08:22:23 +0200
Subject: Journal of Computational and Theoretical Nanoscience

Dear Professor Posada-Amarillas

this is to acknowledge receipt of the article

A Theoretical Kohn-Sham DFT based study of Pt@Pd12

The paper will be refereed by two of our experts; I let you know
the judges as soon as possible.

Best Regards,

Wolfram Schommers

Editor-in-Chief

Journal of Computational and Theoretical Nanoscience

Prof. Dr. Wolfram Schommers

Forschungszentrum Karlsruhe,

Institute for Scientific Computing

D-76021 Karlsruhe, GERMANY

Phone: +49-7247-82-2432

Fax: +49-7247-82-4972

E-mail: wolfram.schommers@kit.edu

and

wolfram.schommers@iwr.fzk.de
<mailto:wolfram.schommers@iwr.fzk.de>

From: "Schommers, Wolfram" <wolfram.schommers@iwr.fzk.de>
To: <posada@cajeme.cifus.uson.mx>
Sent: Fri, 2 Oct 2009 12:52:01 +0200
Subject: Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (CTN)

Dear Professor Posada-Amarillas,

this is to acknowledge receipt of the article

A Theoretical Kohn-Sham DFT based study of ...

for publication in the Journal of Computational and Theoretical
Nanoscience
(CTN).

The paper has been refereed by two of our experts; the judges are
positive.

The article is herewith accepted for publication in CTN.

There are some minor formal points which have to be changed and added,
respectively:

- we need your signed Copyright Transfer Agreement. Please fax
the attached form directly to W. Schommers (+49 7247 82 4972),

or scan the signed document and send it by E-mail to the Editor-in-
Chief.

Please, let us have the material as soon as possible.

Best regards,

Wolfram Schommers

Editor-in-Chief

Journal of Computational and Theoretical Nanoscience

Prof. Dr. Wolfram Schommers

Forschungszentrum Karlsruhe,

Institute for Scientific Computing

D-76021 Karlsruhe, GERMANY

Phone: +49-7247-82-2432

Fax: +49-7247-82-4972

E-mail: wolfram.schommers@kit.edu

and

wolfram.schommers@iwr.fzk.de <mailto:wolfram.schommers@iwr.fzk.de>

A Theoretical Kohn-Sham DFT based study of Pt@Pd₁₂

Maribel Dessens-Félix¹, Rafael Pacheco-Contreras², Catalina Cruz-Vázquez³, Álvaro Posada-Amarillas⁴, Andreas Köster⁵

¹Programa de Posgrado en Ciencias de Materiales, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, México.

²Programa de Posgrado en Ciencias (Física), Departamento de Investigación en Física, División de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

³Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, México.

⁴Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, 83190 Hermosillo, Sonora, México.

⁵Departamento de Química, CINVESTAV, Avenida Instituto Politécnico Nacional, 2508 A. P., 14-740 México, D.F. 07000, México

ABSTRACT

We report a theoretical calculation of the structural properties of neutral Pt@Pd₁₂ cluster, using density functional theory (DFT) to search for the minimum energy structure and a genetic algorithm (GA) to obtain the initial configuration. The structural reoptimization and frequency analysis were performed with the generalized gradient approximation employing the PBE exchange-correlation functional. Besides the radial distribution of the atoms, $n(r)$, we calculated the pair distribution function, $g(r)$, and X-ray scattering intensity spectrum, $I(k)$, of both initial and reoptimized configurations. Our results indicate that a slightly distorted minimum energy structure is obtained after the ab-initio optimization procedure. We also found that the average interatomic distance is larger in the DFT optimized structure than in the GA-predicted ground state. Jahn-Teller and electron correlation effects might be responsible of this behavior.

I. INTRODUCTION

Nanoscience and nanotechnology have promoted research on the nanoscale systems mainly due to the promising expectations that nanoparticles have in fields such as medicine, biology, and electronics [1]. Transition metal (TM) nanoparticles occupy a special place in this new world of discoveries being important for a variety of applications, from catalysts to hydrogen storage devices [2]. A variety of techniques have been implemented in order to prepare nanomaterials with specific properties, including chemical, physical or biological processes. The addition of a second metallic component increases complexity of nanoparticles and has demonstrated to improve the desired properties [3]. Thus, tailor-made nanoalloys have become a reality with the