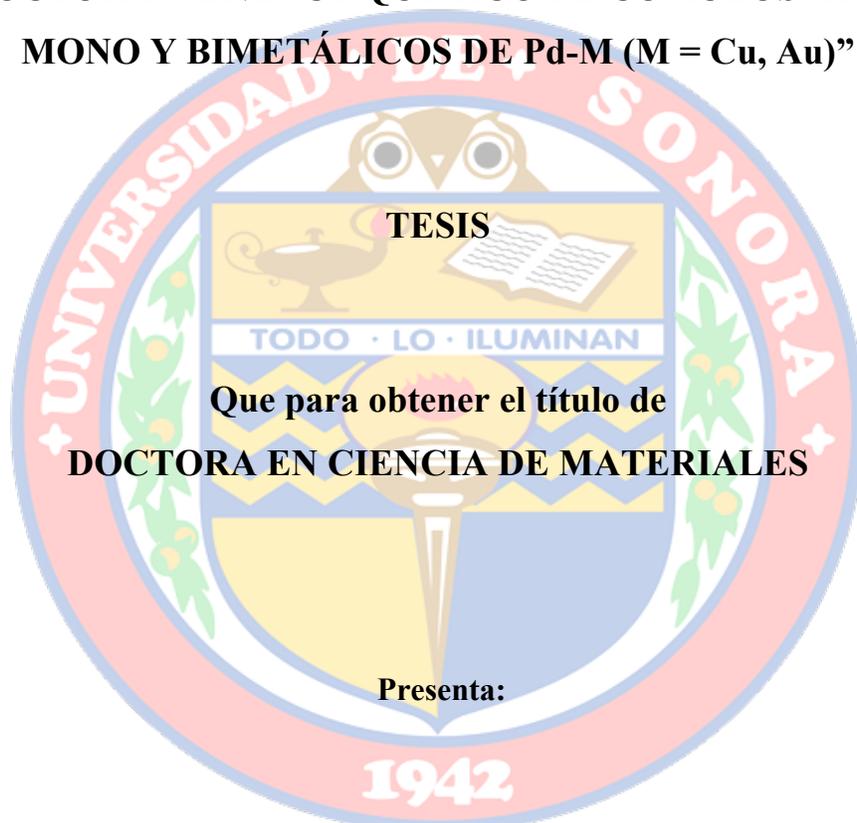


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**“ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO DE CÚMULOS ATÓMICOS
MONO Y BIMETÁLICOS DE Pd-M (M = Cu, Au)”**



M.C. Analila Luna Valenzuela

Director:

Dr. Alvaro Posada Amarillas

Hermosillo, Sonora. 28 de febrero del 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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

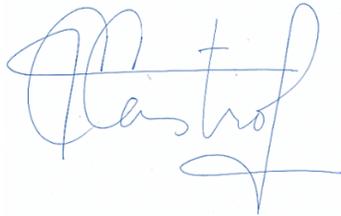


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

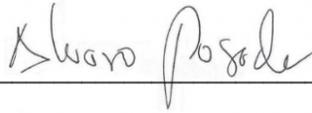
A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

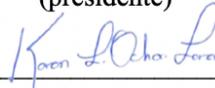
APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis de doctorado de ANALILA LUNA VALENZUELA han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctora en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dr. Alvaro Posada Amarillas

(presidente)



Dra. Karen Lillian Ochoa Lara

(secretaria)



Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega

(Sinodal)



Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin

(Sinodal)



Dr. Raúl Pérez Salas

(Sinodal)



Dr. Juan Faustino Aguilera Granja

(Sinodal Externo)

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se presenta un estudio detallado de la estructura y propiedades energéticas de cúmulos de Cu-Pd, así como del efecto térmico en cúmulos de Pd-Au. En estos también se presenta un estudio parcial del enlace químico. Primeramente, se han realizado búsquedas globales sobre la superficie de energía potencial de nanoaleaciones combinando los métodos de salto de cuenca y DFT, para obtener y analizar algunos isómeros de energía mínima de nanoaleaciones representativas de $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$) y Pd_7Au . En los cálculos se usa el funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se analiza el efecto de las interacciones de van der Waals (vdW) sobre la estructura y estabilidad en cúmulos de Cu-Pd usando la corrección D3 de Grimme al funcional PBE. Para los cúmulos $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$, los isómeros obtenidos con los funcionales PBE y PBE-D3 son similares, excepto por algunos cambios menores. También se hicieron exploraciones globales usando los funcionales TPSS y PBE0, mostrando una concordancia razonable con los resultados de PBE y PBE-D3. En general, se observa que las energías de enlace promedio (E_b) aumentan cuando se incluyen las fuerzas vdW siguiendo la relación $\text{Cu}_8 < \text{Pd}_8 < \text{Cu}_4\text{Pd}_4$. La brecha de energía HOMO-LUMO es menor en algunos isómeros de Cu_8 y Cu_4Pd_4 en relación con el isómero de menor energía, característica que da una idea sobre la importancia que estos isómeros pueden tener en reacciones catalíticas. Tanto E_b como la brecha HOMO-LUMO, son más dependientes del funcional de intercambio y correlación que la estructura de los cúmulos. También se ha considerado el papel de la temperatura en la estructura y estabilidad de cúmulos de Pd-Au mediante simulaciones de dinámica molecular de Born-Oppenheimer, específicamente en los cúmulos de Pd_8 y Pd_7Au . En las simulaciones a temperaturas finitas se usaron estructuras iniciales de mínima energía. La estabilidad estructural se evalúa mediante un análisis de la dispersión energética total con respecto a la energía media de los cúmulos. Los resultados muestran que el efecto del dopaje de cúmulos de Pd con un átomo de Au disminuye su estabilidad estructural. En el rango de temperaturas estudiado no se observa difusión atómica en el cúmulo Pd_8 , mientras que en Pd_7Au hay difusión del dímero Pd-Au a 300 K sobre las caras del octaedro del fragmento Pd_6 . Los resultados también predicen una disminución de la temperatura de fusión en Pd_7Au .

Abstract

This doctoral thesis presents a detailed study of the structure and energetic properties of Cu-Pd clusters, as well as the thermal effect on Pd-Au clusters. In the latter, a partial study of the chemical bond is presented. First, global searches have been carried out on the potential energy surface of nanoalloys combining the basin-hopping and DFT methods, to obtain and analyze minimum energy isomers of representative $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,4,8$) and Pd_7Au nanoalloy clusters. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional is used in the computations. The effect of the van der Waals (vdW) interactions on the structure and stability of Cu-Pd clusters is analyzed using Grimme's D3 correction to the PBE functional. For the $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ clusters, the isomers obtained with PBE and PBE-D3 functionals are similar, except for some minor changes. Global explorations were also made using the TPSS and PBE0 functionals, showing reasonable agreement with the results given by PBE and PBE-D3. Overall, it is observed that the average binding energies (E_b) increase when the vdW forces are included following the relationship $\text{Cu}_8 < \text{Pd}_8 < \text{Cu}_4\text{Pd}_4$. The HOMO-LUMO energy gap is smaller in some Cu_8 and Cu_4Pd_4 isomers regarding to the lowest energy isomer. This gives an idea on the relevance of low-lying isomers in catalytic reactions. Both E_b and the HOMO-LUMO gap are more dependent on the exchange-correlation functional than the cluster structures. The role of temperature in the structure and stability of Pd-Au clusters has also been considered. Thus, Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations were performed specifically in the Pd_8 and Pd_7Au clusters. Minimum energy initial structures were used in the finite temperature simulations. The structural stability is assessed by analyzing the total energy dispersion with respect to the average energy of the clusters. Results show that the effect of doping Pd clusters with a single Au atom decreases their structural stability. In the temperature range studied, no atomic diffusion is observed in the Pd_8 cluster, while in Pd_7Au , diffusion of the Pd-Au dimer on the faces of the octahedral Pd_6 cluster fragment is observed at 300 K. Results also predict a decrease in melting temperature for Pd_7Au cluster.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado a este proyecto de tesis.

Agradezco a la Universidad de Sonora (UNISON) esta institución de enorme calidad, que me abrió sus puertas.

Agradezco al proyecto A1-S-39326 financiado por Conacyt, en cuyos objetivos se contempló este estudio.

Mis agradecimientos al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) por el apoyo incondicional a sus estudiantes.

Ante todo, gracias a mi director de tesis; el Dr. Alvaro Posada Amarillas por haberme dado la oportunidad de experimentar esta intensa y a la vez enriquecedora experiencia. Le agradezco sus enseñanzas, los consejos académicos y de vida; su paciencia y la gran confianza depositada en mí durante todas mis experiencias, por haber valorado mis capacidades y hacerme consciente de ellas.

Gracias también a mi comité tutorial la Dra. Hisila, Dr. Faustino, Dra. Rosa Elena, Dr. Karen y Dr. Raúl por haberme prestado de su tiempo y valiosas observaciones.

Un agradecimiento especial a mis compañeros de laboratorio y personas que conocí en el trayecto en el mismo. El estudio, las charlas y consejos son cosas que nunca olvidaré.

Mis más sinceros agradecimientos van dirigidos a mi familia, y especialmente a mis padres. Su amor es lo más grande que puedo recibir, lo que más necesité cada día y lo que nunca me falta, porque incondicionalmente y sin cuestión me han apoyado siempre en todo lo que he hecho y han creído en mí ciegamente. Gracias por enseñarme a valorar y darle a cada cosa, tan sólo, el valor que merece.

Finalmente, Gracias a Dios por sostenerme y cuidar de mis pasos siempre.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de método de optimización global sobre una función no convexa. 17
- Figura 2.** Diagrama de flujo donde se resume los principales pasos para BH-DFT. 19
- Figura 3.** Estructuras de los isómeros de mas baja energía de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈ obtenidas con los funcionales PBE y PBE-D3. Las energías relativas de los isómeros (ΔE_{iso} , en eV) se dan debajo de cada estructura. Para todos los isómeros, ΔE_{iso} se calcula con respecto al isómero 1. Las esferas de color naranja representan los átomos de Cu y las rojas representan átomos de Pd. 29
- Figura 4.** Isómeros de baja energía de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈. La búsqueda global ab initio se realizó utilizando los funcionales TPSS y PBE0. La energía relativa con respecto al isómero más estable se escribe (en eV) debajo de cada figura. 33
- Figura 5.** Energía de enlace por átomo (E_b) para los isómeros de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈ calculados con los funcionales (a) PBE, (b) PBE-D3, (c) TPSS y (d) PBE0. Los isómeros de los cúmulos etiquetados del 1 al 5 son los que se muestran en la Fig. 3. 35
- Figura 6.** Comparación de las brechas de energía HOMO-LUMO de los isómeros de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈ calculadas con los funcionales PBE y PBE-D3. 37
- Figura 7.** Gráficas de la energía total de dispersión con respecto a su valor medio para el cúmulo Pd₈. La energía de dispersión aumenta a medida que se eleva la temperatura, observándose un cambio drástico en la energía de dispersión a 400 K. 40
- Figura 8.** Configuraciones de cúmulos de Pd₈ muestreadas a partir de la trayectoria BOMD obtenidas a nivel de teoría PBE. El panel 1 muestra la configuración de equilibrio inicial obtenida de la optimización global empírica. Las configuraciones de los cúmulos se muestrearon a partir de ~ 20 ps o más tiempo de simulación. 41
- Figura 9.** Configuraciones de cúmulos de Pd₇Au₁ destacadas de la trayectoria BOMD obtenidas a nivel de teoría PBE. El panel 1 muestra la configuración de equilibrio inicial obtenida de la optimización global empírica. En el panel 2 y 3, mostramos configuraciones típicas elegidas de las trayectorias BOMD, muestreadas desde ~ 20 ps o más tiempo de simulación. 42

Figura 10. Gráfico de la desviación de energía total con respecto a su valor medio para el cúmulo Pd₇Au₁. La dispersión de energía aumenta a medida que aumenta la temperatura y se observan fuertes oscilaciones por encima de 300 K. 44

Figura 11. Proceso dinámico del dímero de Pd-Au observado a 200 K entre 18 y 21 ps. Los átomos de Pd están numerados para visualizar mejor el pasaje del dímero de una cara triangular a la vecina en el octaedro. La energía total del cúmulo se da debajo de cada estructura (en Ha). Es importante notar que la diferencia de energía que se muestra en la estructura del cúmulo, izquierda y derecha en esta figura, es menor que el error experimental típico (1 kcal / mol o 0.0016 Ha). 46

Figura 12. Gráficas de la energía total promedio en función de la temperatura para un cúmulo de (a) Pd₈ y (b) Pd₇Au₁. 47

ACRÓNIMOS y ABREVIATURAS

Orbital molecular ocupado de más alta energía **HOMO** (por sus siglas en inglés)

Orbital molecular no ocupado de más baja energía **LUMO** (por sus siglas en inglés)

Teoría del Funcional de la Densidad **DFT** (por sus siglas en inglés)

Superficie de energía potencial **PES** (por sus siglas en inglés)

Salto de cuenca **BH** (por sus siglas en inglés)

Hartree-Fock **HF**

Kohn-Sham **KS**

Van der Waals **vdW**

Perdew-Burke-Ernzerhof **PBE**

Perdew-Burke-Ernzerhof Híbrido **PBE0**

Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria **TPSS**

Stuttgart-Dresden **SDD**

Gradiente generalizada **GGA** (por sus siglas en inglés)

Potencial central efectivo **ECP** (por sus siglas en inglés)

Cálculo de campo autoconsistente **SCF** (por sus siglas en inglés)

Dispersión de Grimme **GD3** (por sus siglas en inglés)

Orbital de enlace natural **NBO** (por sus siglas en inglés)

Octaedro Bicapa **BO** (por sus siglas en inglés)

Bipirámide Pentagonal con Cuenta **CPB** (por sus siglas en inglés)

Algoritmo genético **GA** (por sus siglas en inglés)

Dinámica Molecular **DM**

Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer **BOMD** (por sus siglas en inglés)

Termostato Nosé-Hoover **NVT** (por sus siglas en inglés)

Density of Montreal **deMon2k** (por sus siglas en inglés)

Basin-Hopping University of Sonora **BHUos** (por sus siglas en inglés)

Adaptive Functional Theory **ADFT** (por sus siglas en inglés)

GEN-A2* Conjunto base de la segunda función auxiliar

Inhomogéneo Cuando alguna de sus propiedades (composición química, estructura, propiedades eléctricas, etc.) varía de un punto a otro del mismo.

Linear combination of Gaussian-type orbitals **LCGTO** (por sus siglas en inglés)

Cobre **Cu**

Paladio **Pd**

Oro **Au**

Monóxido de carbono **CO**

Electrón voltio **eV**

Mili electronvoltio **meV**

Angstrom **Å**

Nanómetros **nm**

Kelvin **K**

Temperatura **T**

Picosegundos **Ps**

Femtosegundos **fs**

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades de interés para diferentes aplicaciones. Específicamente, el uso de nanopartículas metálicas en catálisis química se investiga intensamente en la actualidad. El interés se hizo evidente cuando Haruta y sus colaboradores descubrieron la notable eficacia catalítica de las pequeñas nanopartículas de oro [1]. El oro masivo es un metal noble, por lo que la eficacia catalítica de las nanopartículas de oro es un efecto intrínseco de su tamaño nanométrico. Además del oro, muchas otras nanopartículas metálicas presentan actividad catalítica y selectividad para diferentes reacciones [2]. Estas propiedades catalíticas pueden ser útiles para la generación de nuevos combustibles de tecnología ecológica y también para mejorar los materiales utilizados para almacenamiento de energía [3, 4]. Los catalizadores metálicos típicos como Rh, Pd, Pt y Au son escasos y caros. Mezclarlos con metales más baratos para formar nanoaleaciones [5] sería una buena estrategia a condición de que la aleación no deteriore las propiedades relevantes. De hecho, el efecto sinérgico entre los componentes elementales de los nanoclusters de metales binarios puede promover la mejora de sus propiedades físicas y químicas; por ejemplo, la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad [6]. La composición atómica representa un grado de libertad adicional y la aleación puede mejorar esas propiedades [7,8]. En este sentido, la búsqueda actual de la sostenibilidad energética ha desencadenado la investigación de mejores catalizadores de nueva generación, para obtener productos químicos que puedan utilizarse como combustibles ecológicamente amigables como el metanol, a partir de moléculas nocivas para el medio ambiente. Hasta la fecha, varias investigaciones experimentales han demostrado el efecto del tamaño, la forma y la composición química de las nanopartículas en reacciones químicas específicas [9].

Específicamente, las nanopartículas de Cu-Pd se han sintetizado mediante diferentes métodos y se han investigado como catalizadores para facilitar varias reacciones químicas [10-15]. Las nanoaleaciones de Cu-Pd participan en reacciones catalíticas de importancia y es relevante mencionar el papel complementario que juegan el Cu y el Pd en la reacción CO-NO [16]. Sin embargo, los efectos térmicos y químicos pueden provocar cambios drásticos en la estructura del clúster en estos procesos, afectando así sus propiedades físicas y

químicas. Estos cambios estructurales se han detectado en cúmulos de metales que interactúan con superficies o con moléculas ligeras [17-19]. Como resultado de esta interacción, la geometría del cúmulo puede cambiar a la de otro de los isómeros de mayor energía con respecto al de menor energía [19]. En parte, este comportamiento puede atribuirse a reordenamientos de carga entre los átomos que participan en el proceso de adsorción, es decir, a la transferencia de carga electrónica entre el cúmulo y las moléculas o la superficie de un sustrato. El modelado preciso de las interacciones entre cúmulos de metales y moléculas o superficies requiere la inclusión de fuerzas de dispersión de largo alcance [20].

El presente trabajo de tesis se centra en el estudio de las propiedades energéticas y estructurales, de cúmulos de $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$), así como el efecto de la temperatura en la estructura de cúmulos de Pd_7Au y las características de su enlace químico. Se realiza una exploración global de primeros principios de las estructuras y se lleva a cabo una comparación de resultados empleando en los cálculos el funcional PBE con y sin fuerzas de dispersión. En este último caso, se utiliza la corrección de energía de dispersión D3 de Grimme [21], implementada en Gaussian 09. Uno de los objetivos de la tesis es analizar el efecto de las correcciones de la energía de dispersión sobre las propiedades estructurales y energéticas de los isómeros de energía más baja de $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$). Con este fin, las estructuras de los isómeros que se encuentran dentro de un rango de energía de 0.5 eV con respecto a la estructura de energía más baja, sus energías de enlace y las brechas de energía HOMO-LUMO se han calculado mediante un esquema de búsqueda global de primeros principios. La similitud entre las estructuras obtenidas con y sin correcciones de dispersión se evalúa mediante la desviación cuadrática media (RMSD) de las coordenadas atómicas. La longitud de enlace promedio también se calcula para cuantificar los cambios estructurales que ocurren como efecto de las fuerzas de dispersión. Para obtener más información, hemos explorado las estructuras y las energías relativas de los isómeros obtenidos utilizando otros dos funcionales, incluido un tratamiento de nivel superior de los efectos de intercambio y correlación. Estos son el funcional TPSS [22] y el funcional PBE0 [23]. TPSS y PBE0 son funcionales de intercambio-correlación que en la escalera de Jacob se encuentran peldaños arriba de precisión con respecto a PBE. Los tres funcionales están libres de parámetros empíricos, lo que facilita la comparación de resultados en este trabajo.

Adicionalmente, se han estudiados los efectos de la temperatura en la estructura de cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au utilizando el método de primeros principios de la dinámica molecular (DM). A pesar de su papel fundamental, esta variable se ignora en la mayoría de los enfoques teóricos utilizados para caracterizar los atributos físicos y químicos de las nanopartículas metálicas. En particular, el modelo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) asume que la temperatura es cero, por lo que las propiedades a una temperatura finita permanecen desatendidas bajo este enfoque. Esta deficiencia ha sido reemplazada por estudios exploratorios pragmáticos de la superficie de energía potencial (PES) que emplean funciones de energía avanzadas, que son capaces de determinar varias de las diferentes configuraciones de equilibrio, es decir, isómeros de baja energía [24]. Bajo este enfoque exploratorio, se asume que los isómeros de mayor energía poseen las características estructurales de los respectivos cúmulos a temperatura finita. Sin embargo, este esquema puede ser controvertido porque el análisis de la respuesta estructural de los cúmulos de metales a la temperatura debe considerar efectos térmicos como distorsiones conformacionales y vibraciones anarmónicas. De esta forma, las configuraciones de equilibrio ideal encontradas a través de métodos teóricos de optimización global son en realidad modificadas por la temperatura hacia estructuras distorsionadas, algunas de las cuales eventualmente pueden parecerse a uno de los isómeros ubicados en una cuenca de la PES, pero necesariamente con consecuencias en sus propiedades fisicoquímicas.

De acuerdo a este trabajo de DM, se analizaron los cambios estructurales producidos por la temperatura en la estructura y propiedades de los cúmulos metálicos. Por lo tanto, comparamos estructuras a temperaturas simuladas con las estructuras ideales obtenidas a través de exploraciones de PES globales y locales. Las estructuras reoptimizadas de DFT se utilizan como configuraciones iniciales en simulaciones canónicas (NVT) de dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) para examinar, bajo este esquema, el comportamiento térmico de los cúmulos. El comportamiento termodinámico de los cúmulos Pd₈ y Pd₇Au₁ se analiza con los datos disponibles de nuestras simulaciones. La geometría inicial de las estructuras investigadas corresponde a una configuración de octaedro decorado con dos átomos (bicapped) para los cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au₁. Se eligió este tamaño de cúmulos porque proporciona una buena descripción del comportamiento dinámico de los cúmulos de metales en una representación teórica precisa. Además, las configuraciones de

energía más baja de ambos, el cúmulo de Pd neutro dopado con Au y el cúmulo de Pd puro, son similares independientemente del nivel teórico, como se mostrará a continuación. Realizamos cálculos en dos niveles teóricos, primero utilizando nuestro código desarrollado para realizar la búsqueda empírica global, y luego el programa deMon2k [25-24], basado en DFT, para optimizaciones locales y simulaciones de dinámica molecular de primeros principios.

1.2 Justificación de la Tesis

La reactividad química de los cúmulos atómicos depende de la estructura, la composición y la forma de estos. Comprender estas diferencias desde un punto de vista atomístico, así como las características de su enlace químico, nos permitirá contribuir en el diseño racional (computacional) de estos nanomateriales de importancia tecnológica, sobre todo de aquellas nanoaleaciones basadas en metales nobles y de transición, como cobre o paladio.

1.3 Objetivo general

- Estudiar las diferencias estructurales y de estabilidad energética, de isómeros de cúmulos atómicos de cobre (Cu) y paladio (Pd) analizando las diferencias en sus respectivas propiedades electrónicas. Así como entender, hasta cierto punto, los efectos térmicos en la estructura y estabilidad de cúmulos de oro y paladio.

1.3.1 Objetivos particulares

- Obtener estructuras isoméricas de cúmulos mono y bimetalicos basados en cobre y paladio.
- Caracterizar energéticamente tanto sus distintas geometrías como su estabilidad química y estructural.
- Analizar los orbitales atómicos frontera (HOMO y LUMO), y sus características como un primer paso para analizar el enlace químico de los cúmulos atómicos.

-
- Caracterizar las diferencias en la reactividad química en función de su forma y tamaño, así como de las características del enlace químico correspondiente.

1.4 Hipótesis

La determinación de la estructura de los cúmulos metálicos permitirá esclarecer el efecto de los cambios estructurales y de los orbitales, así como el tipo de enlace químico, utilizando métodos de la química computacional.

ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes

En la actualidad, los cúmulos de metales de transición son una clase de catalizadores de gran interés debido a sus conocidas y excelentes propiedades catalíticas en una variedad de procesos químicos [26]. Metales como el platino, el paladio, el rutenio y el rodio catalizan un amplio rango de reacciones y hacen una mejora en la formación de productos [27]. Uno de los principales retos es que comúnmente en la mayoría de los cúmulos de los metales de transición como por ejemplo el platino, lo catalogan como un metal escaso y caro, y de aquí nace la idea de sustituirlo parcialmente, para fabricar nuevos catalizadores de bajo costo, con la misma actividad y selectividad hacia ciertas aplicaciones.

Durante la última década estudios experimentales y teóricos se han encargado de investigar y desarrollar el uso de aleaciones metálicas para ciertas reacciones, las cuales sustentan el hecho de que éstas han tenido un grado significativo de éxito. En estos sistemas, las interacciones electrónicas entre diferentes componentes o soportes, y el cambio en los parámetros de la red debido a variaciones en los tamaños atómicos, cambian las propiedades del catalizador, en la mayoría de los casos mejorándolas [28].

Debido a que las propiedades catalíticas de los sistemas bimetalicos de cobre-paladio (CuPd) se pueden modificar controlando su composición, forma y tamaño, estos nanomateriales están siendo el foco de atención para la industria de la catálisis. Algunos de los métodos experimentales para la obtención de estas nanoestructuras de CuPd son mediante la reducción química [29], gelificación de urea [30], epitaxia de capa atómica [31], y reacción de reemplazo galvánico [32]. Una de las aplicaciones más relevantes se realizó el 2009 por Abdelsayed et al., quienes sintetizaron catalizadores efectivos de CuPd para la generación de hidrógeno [33]. En 2011, Yamauchi *et al.* consiguieron depositar químicamente en TiO₂ nanopartículas de CuPd para mejorar la generación fotocatalítica de hidrógeno [34], y en 2015, Zhang *et al.* mostraron nuevos conocimientos sobre la reducción de CO₂ con el diseño y el control de la distribución del producto, variando la composición de la aleación y las condiciones de la solución [35]. En un estudio más reciente del 2019 por Yeongdong Mun *et al.*, se sintetizaron nanoaleaciones de CuPd por un método coloidal, obteniendo tamaños de 5 nm, donde suprimieron la producción de hidrocarburos y aumentó considerablemente la

producción de CO a uno de los valores más altos de actividad de masa de metales nobles para la producción de CO alcanzada hasta la fecha [36].

Entre los primeros antecedentes teóricos para los cúmulos de Cu-Pd se encuentran trabajos realizados en 1996 por Alain Rochefort [37]. En estos estudios el autor considera describir la interacción principal entre dímeros de un metal de transición y un adsorbato y discutir los posibles efectos de la aleación de Pd-Cu. Ya que uno de los enfoques más simples para estudiar una interacción adsorbato-metal es reducir la superficie del metal a una unidad elemental, como un pequeño cúmulo.

Por otro lado, el estudio teórico computacional de la estructura electrónica de cúmulos atómicos basados en la metodología Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), ha tenido un impacto incomparable en la aplicación de la mecánica cuántica a problemas interesantes y desafiantes en la química. Los primeros desarrollos de DFT se centraron en los desafíos más básicos de la química, en particular, la capacidad de tener funcionales que pudieran dar una descripción razonable tanto de las geometrías como de las energías de disociación de las moléculas, siguiendo con la determinación de la cinética de reacción por medio de las energías de barrera, así como también para describir las interacciones de van der Waals [38].

En particular, se ha demostrado que las fuerzas de dispersión aumentan la estabilidad de los sistemas combinados, es decir, las energías de adsorción [39]. Los estudios experimentales han establecido la aparición de importantes polarizabilidades de dipolos eléctricos en cúmulos de metales de transición [40-43], lo que sugiere la formación de dipolos temporales inducidos y, por tanto, la existencia de interacciones de van der Waals (vdW). En algunos casos particulares, se midieron momentos dipolares permanentes (Rh_7) o momentos dipolares fluctuantes (Rh_{10}). La polarizabilidad de los cúmulos de metales se ha estudiado mediante métodos teóricos [44,45]. Por lo tanto, es razonable esperar la relevancia de las fuerzas de dispersión en los cúmulos de metales. La importancia de las fuerzas de dispersión se puede notar en las energías de enlace. Es crucial en los cristales de gases nobles, donde la energía cohesiva se debe principalmente a las fuerzas de dispersión [46], y también es importante en los cúmulos de metales.

Los estudios DFT de los dímeros de gases nobles [47] muestran que las fuerzas de dispersión son cruciales para describir su enlace. La parte de corto alcance de la interacción

vdW en dímeros de gases nobles fue estudiada por Tao y Perdew [48], utilizando el enfoque DFT junto con el funcional Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) [49], y sugirió la adición de una corrección de vdW de largo alcance para mejorar la precisión del funcional TPSS. Utilizando un esquema basado en la función de onda, Flad *et al.* mostraron la importancia de las fuerzas vdW en pequeños cúmulos del grupo 12 (Zn, Cd, Hg) [50], y Aguado y colaboradores confirmaron su contribución en el establecimiento de estructuras de cúmulos de esos metales [51,52].

Varias investigaciones han examinado el efecto de las interacciones vdW en los cúmulos de oro [53-58]. Fernández y Balbás [53] han propuesto que las interacciones de dispersión estabilizan la estructura plana (2D) de Au₁₅, esperando que los cúmulos más grandes adopten estructuras 3D (en forma de jaula). También encontraron que la diferencia de energía entre el isómero de menor energía y el siguiente disminuye significativamente. Hansen et al. [59] estudiaron el cúmulo Au₈ a través de varios esquemas basados en funciones de onda, concluyendo que las fuerzas de dispersión no aditivas son necesarias para obtener estructuras de cúmulos de oro confiables. En una investigación exhaustiva DFT, Piotrowski et al. [60] han analizado las propiedades estructurales de cúmulos de 55 átomos de muchos elementos metálicos añadiendo varias contribuciones al funcional estándar Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [61]. Entre estas contribuciones, exploraron el efecto de la corrección de vdW en algunos cúmulos seleccionados, previamente optimizados a nivel de PBE. En cada uno de estos cúmulos se realizó una reoptimización utilizando un funcional PBE + vdW y, como consecuencia de la corrección de vdW, se modificaron las propiedades estructurales y energéticas en varios de los sistemas estudiados. En particular, la estructura mínima global putativa cambia en algunos de los cúmulos. Más recientemente, Goldsmith et al. [62] mostró que las correcciones de vdW son necesarias para estabilizar las estructuras no planas en relación con las estructuras planas, especialmente para los cúmulos de oro con tamaños superiores a siete átomos.

La inclusión de fuerzas de dispersión en el modelado de cúmulos mono y bimetalicos plantea nuevos desafíos en la identificación de las geometrías de los cúmulos entre los diferentes mínimos accesibles de su superficie de energía potencial. Específicamente, la PES puede ser compleja, por lo que requiere un mayor esfuerzo computacional para realizar

exploraciones globales. Para ello, se dispone de algoritmos de exploración global modernos y eficientes, como la búsqueda aleatoria [63], el salto de cuenca (BH) [64] y los esquemas inspirados en la biología, como los algoritmos genéticos, el enjambre de partículas y los métodos de optimización de colonias de abejas. Todos estos son métodos que pueden combinarse con el método DFT [65]. Muchas exploraciones de búsqueda global anteriores emplearon potenciales empíricos para modelar interacciones interatómicas en cúmulos de metales [66]. Así, en los últimos años, la estrategia BH combinada con el método DFT se ha implementado para realizar la búsqueda global de estructuras de cúmulos metálicos de baja energía [67-71]. Esta estrategia combinada aprovecha las mejores características de ambos, BH y DFT, es decir, el salto de una cuenca a otra para explorar una gran región de la PES y el modelado más realista a través de un nivel teórico avanzado. En consecuencia, las estructuras de cúmulos obtenidas poseen un mayor grado de fiabilidad. Sin embargo, debido a la complejidad computacional de esta estrategia, el tamaño de los cúmulos se limita actualmente a unas pocas decenas de átomos.

Varios estudios experimentales reportan de un rendimiento catalítico excepcional de las nanoaleaciones de Cu-Pd para las reacciones de las pilas de combustible, por ejemplo, en las reacciones de reducción de oxígeno y de oxidación de etanol [72]. Se han ensayado catalizadores a base de cobre para determinar la reducción de CO₂ en la producción de biocombustibles y otras sustancias químicas [73,74]. En consonancia con estas aplicaciones, se han desarrollado técnicas de preparación eficientes, algunas de ellas con la capacidad de ajustar la reactividad química de las nanoaleaciones de Cu-Pd [75,76]. Estas investigaciones han mostrado que las propiedades de las nanoaleaciones dependen en gran medida de la estructura y el ordenamiento químico, la temperatura y la ruta de síntesis [5]. El método de dopar el sistema con un átomo se ha utilizado para investigar la aleación en cúmulos de Cu-Pd con 55 y 147 átomos [77], y para estudiar el punto de fusión en nanopartículas (CuPd) con 147 átomos [78]. Las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de Cu_nPd_m con hasta seis átomos se han investigado utilizando DFT [79]. Se han realizado varios estudios DFT para comprender las propiedades de reactividad observadas en las nanoaleaciones [80-83]. La mayoría de estos estudios se han llevado a cabo sobre las estructuras de cúmulos de energía mínima empleando principalmente una aproximación del funcional de gradiente generalizado, el funcional de intercambio-correlación PBE [61],

algunos de ellos considerando las contribuciones de corrección de dispersión al funcional de energía. Estos estudios también han mostrado que, en aplicaciones catalíticas de cúmulos de metales, los isómeros de baja energía desempeñan un papel importante en la explicación de propiedades catalíticas específicas dependientes del tamaño [19,84].

Las propiedades de varias moléculas unidas a cúmulos de metales también se han investigado recientemente [85-87], debido a su papel relevante en los procesos químicos para obtener combustibles como alternativa a los hidrocarburos. Se han implementado varios métodos para la obtención de metano a partir de biomasa, lo que constituye un paso previo en el proceso de producción de metanol por oxidación del metano [88]. Se han utilizado varios catalizadores basados en metales de transición para promover la oxidación del metano, y recientemente, se sintetizó un catalizador basado en paladio muy prometedor, utilizando una zeolita para restringir las nanopartículas de Pd [89]. Este catalizador permanece activo y resulta ser muy estable y resistente a la sinterización a temperaturas realistas. Esto es relevante porque, además del envenenamiento del catalizador por otros átomos o productos de reacción, la temperatura modifica el desempeño de la actividad y selectividad de los catalizadores, que en realidad es una consecuencia del cambio en la estructura electrónica respectiva. También se ha estudiado el efecto de otras variables ambientales, lo que indica la posible existencia de efectos significativos sobre el estado de equilibrio termodinámico de los cúmulos de Au-Pd [90]. Experimentalmente, las propiedades catalíticas de las nanopartículas están fuertemente influenciadas por una serie de variables en el método de preparación [91], además de las inherentes a su composición elemental. De estas, la temperatura permanece como una de las variables más importantes que actúan sobre el desempeño de los catalizadores, participando en los mecanismos de desactivación y regeneración de los catalizadores [92].

Sin embargo, un estudio exhaustivo para caracterizar los efectos de vdW en cúmulos metálicos solo se ha realizado para cúmulos de oro. De este modo, en este trabajo se pretende obtener información acerca del efecto de estas interacciones para cada una de las estructuras isoméricas de los cúmulos metálicos Cu_8 , Pd_8 y Cu_4Pd_4 , estudio que aún no se ha realizado exhaustiva y sistemáticamente en 8 átomos y poco se ha explorado teóricamente en relación

a los cambios estructurales en distintos estados termodinámicos para de cúmulos Pd dopados con Au.

Por último, los cúmulos atómicos son de interés fundamental para realizar estudios utilizando la teoría DFT ya que abarcan una gran gama de tamaños particulares. Los cúmulos constituyen un nuevo tipo de material (nanopartículas) que pueden tener propiedades distintas de las de moléculas o del material masivo. El estudio de la evolución de la geometría y estructuras electrónicas de los cúmulos y sus propiedades químicas y físicas nos permiten comprender distintos fenómenos e interacciones que se presentan en el sistema y con ello, la posibilidad de poder diseñar nuevos y mejores materiales potencialmente enfocados en aplicaciones como catalizadores.

METODOLOGÍA

3.1 Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

La versión moderna de DFT se basa en los trabajos de Hohenberg y Kohn [93] y de Kohn y Sham [94]. En el primero se establece la existencia de un funcional universal $F[n(r)]$, dependiente de la densidad electrónica $n(r)$ válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo $v(r)$, tal que la energía E_v del sistema

$$E_v[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (1)$$

En el segundo trabajo se establece que la energía del estado base de un gas inhomogéneo de electrones interactuantes es dada por

$$E[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n(r)] \quad (2)$$

donde

$$G[n(r)] = T_S[n(r)] + E_{xc}[n(r)]$$

En esta última ecuación, se tiene que $T_S[n(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(r)$, y, además, el funcional $E_{xc}[n(r)]$ representa la energía de intercambio y correlación electrónica de un sistema de electrones interactuantes con densidad $n(r)$. Además, en este segundo trabajo se demuestra que, si $n(r)$ varía muy lentamente, la energía de intercambio y correlación es

$$E_{xc}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}[n(r)]dr \quad (3)$$

El término $\epsilon_{xc}[n(r)]$ es el funcional de la energía de intercambio y correlación por electrón, de un gas de electrones uniforme (homogéneo) de densidad $n(r)$.

Para obtener las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando el método variacional, se asume que, para la densidad electrónica óptima, el funcional $E[n(r)]$ no cambia ante variaciones de esta. Para construir la Lagrangiana, se toma como restricción

$$\int n(r)dr = N \quad (4)$$

de modo que la condición de optimización queda

$$\delta[E[n(r)] - \mu(\int n(r)dr - N)] = 0 \quad (5)$$

Esta variación requiere del cálculo de la derivada de un funcional, que se define como

$$\delta F[f(x)] = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx$$

Sustituyendo $E[n(r)]$ en la condición de optimización y aplicando las variaciones correspondientes, se obtendrá lo siguiente

$$\int \left[v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \right] \delta n(r) dr = 0 \quad (6)$$

Definiendo el potencial de intercambio-correlación (V_{xc}) como

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (7)$$

y el potencial efectivo

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}[n(r)] \quad (8)$$

De aquí, es posible calcular la energía del estado base, E_0 , y la densidad electrónica correspondiente, $n_0(r)$, al resolver en forma autoconsistente ecuaciones tipo Schrödinger conocidas como de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (9)$$

En esta, $\varphi_i(r)$ son eigenfunciones de Kohn-Sham, en tanto que ϵ_i son los eigenvalores correspondientes.

3.2 Funcionales utilizados en el trabajo

En los sistemas químicos que se quieren modelar teóricamente con base en la DFT se utilizan operadores lineales como forma de calcular la magnitud de interés. A diferencia de las funciones, cuyos argumentos son variables de un espacio vectorial, los funcionales son operadores que dependen de otras funciones sobre las que está definido, conduciendo a un resultado numérico (escalar). Es decir, los argumentos de

un funcional son funciones. Por ejemplo si estas funciones describen el comportamiento de los electrones, entonces es un funcional de la densidad electrónica. Como ejemplo tenemos al funcional de la energía: $E[n(r)]$.

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron tres tipos diferentes de funcionales de la densidad.

- **PBE**

El principal funcional de intercambio-correlación que se utilizó fue uno de aproximación de gradiente generalizada (GGA) propuesto en 1996 por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [61] dado por la ecuación:

$$E_{XC}^{PBE} = [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \epsilon_X^{unif}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s) \quad (10)$$

Teniendo el factor F_{XC} como:

$$F_{XC} = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \text{ con } k = 0.804 \text{ y } \mu = 0.2195.$$

- **PBE0**

El PBE0 es un funcional híbrido, obtenido combinando el funcional PBE, con la inclusión del intercambio de Hartree-Fock (HF) [23]. Su forma funcional sería:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (11)$$

Donde E_X^{HF} es el porcentaje exacto de energía de Hartree-Fock del 25%.

- **TPSS**

Este funcional completa el tercer peldaño de la llamada "escalera de Jacob" de aproximaciones, por encima de la densidad de espín local (LSDA) y los peldaños GGA. Un funcional meta-GGA utiliza el Laplaciano (segunda derivada) de la densidad o la densidad

de energía cinética además de la densidad y la magnitud del gradiente de la densidad. Por lo que el TPSS-metaGGA para la correlación viene dado [22]:

$$E_c^{\text{TPSS}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r e_c^{\text{revPKZB}} \left[1 + \frac{D}{n} \left(\frac{tw}{t_s} \right)^3 e_c^{\text{revPKZB}} \right] \quad (12)$$

Con, $D = \frac{-2.8h^{-2}}{me^4}$.

3.3 Funciones Base

En la química cuántica computacional se definen las funciones base mediante un conjunto de funciones que se combinan para emular a los orbitales moleculares. La aproximación matemática para el conjunto de funciones base es:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu \quad (13)$$

Donde $C_{\mu i}$ es un coeficiente que describe cuánto contribuye una función η_μ al orbital general, y L es el número máximo de funciones y coeficientes para el orbital φ_i [95].

El conjunto base correspondientes a este trabajo es la triple- ζ , de Stuttgart-Dresden, SDD [96]. Se utilizó en ambos casos para expandir las funciones de onda electrónicas, con los electrones centrales representados por los correspondientes potenciales centrales efectivos relativistas (ECP). Estos pseudopotenciales sustituyen los electrones del core por un potencial efectivo, con el propósito de trabajar solamente con los electrones de valencia de cada átomo.

3.4 Pseudopotenciales

Un pseudopotencial representa los efectos tanto de los electrones centrales como del potencial de Coulomb nuclear que actúan sobre los electrones de valencia en un átomo, molécula o sólido. Es decir, se utiliza un pseudopotencial para reproducir la densidad de carga de valencia correcta fuera del rango del pseudopotencial (es decir, fuera de la región del núcleo) sin tratar los electrones del núcleo y el núcleo atómico de forma explícita. Dentro

del núcleo, la distribución de la densidad de carga de valencia no es correcta, pero esto causa pocas desventajas en la mayoría de los problemas de estado sólido porque las propiedades físicas y los enlaces químicos están dominados por la estructura electrónica de los electrones de valencia. Esto significa que la modificación de la estructura electrónica dentro de la región de cierto radio tiene un efecto mínimo sobre las propiedades calculadas de sólidos y moléculas. El desacoplamiento de los electrones de valencia y del núcleo es una muy buena aproximación, como puede verse en toda la química, que se basa principalmente en el efecto de los electrones de valencia.

3.5 Métodos de optimización

En general, la optimización es el proceso de encontrar los puntos extremos de una función. Una optimización global intenta encontrar los mínimos o máximos globales de una función no convexa en un conjunto dado. Específicamente en el modelado de cúmulos atómicos, la PES puede ser compleja, por lo que requiere un esfuerzo computacional intenso para realizar exploraciones globales. Se dispone de algoritmos de exploración global modernos y eficientes para este propósito, como la búsqueda aleatoria [63], el salto de cuenca (BH) [64] y esquemas inspirados en la biología, como algoritmos genéticos, enjambre de partículas y métodos de optimización de colonias de abejas. Todos estos son métodos que pueden combinarse con la teoría del funcional de la densidad para localizar isómeros estructurales bajo un nivel de teoría más avanzado comparado con los potenciales empíricos [65] (Figura 1).

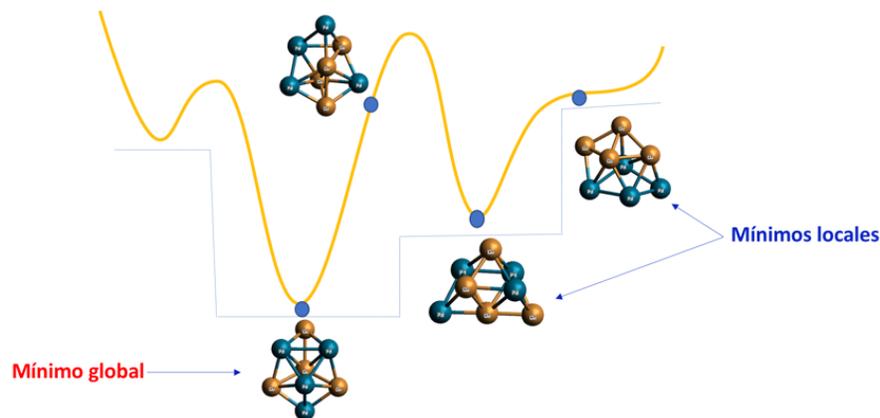


Figura 1. Esquema de método de optimización global sobre una función no convexa.

Muchas exploraciones de búsqueda global anteriores empleaban potenciales empíricos para imitar interacciones interatómicas en cúmulos de metales. Éstos presentan graves fallas en la reproducción de la estructura de los cúmulos de metales pequeños [66]. Así, en los últimos años, la estrategia BH combinada con el método DFT se ha implementado para realizar la búsqueda global de estructuras de cúmulos metálicos de baja energía [67-71]. Esta estrategia combinada aprovecha las mejores características de ambos esquemas, BH y DFT, es decir, el salto de una cuenca a otra para explorar una gran región de la PES y un modelado más realista del enlace a través de un nivel teórico avanzado. En consecuencia, las estructuras de cúmulos obtenidas poseen un mayor grado de confiabilidad. Sin embargo, debido a la complejidad computacional de esta estrategia, el tamaño de los cúmulos se limita actualmente a unos pocos átomos.

3.6 Descripción de las fuerzas de dispersión

En este trabajo, la inclusión de las fuerzas de dispersión para cúmulos de Cu y Pd se realizó mediante una metodología de KS-DFT agregando la corrección semiempírica de Grimme [21] de tres cuerpos (DFT-D3). Por lo que la forma general de la energía total de los cúmulos es:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (14)$$

Donde E_{KS-DFT} es la energía de KS obtenida habitualmente con el respectivo funcional elegido. La E_{disp} es la corrección de dispersión como una suma de dos y tres cuerpos:

$$E_{disp} = E_{(2)} + E_{(3)} \quad (15)$$

Con el término de dos cuerpos dado por:

$$E_{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (16)$$

Aquí la primera sumatoria es sobre todos los pares de átomos del sistema, C_n^{AB} los coeficientes de dispersión del par de átomos y r_{AB} las distancias internuclear.

La contribución de un tercer cuerpo viene dada por la relación:

$$E_{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad (17)$$

Donde θ_a , θ_b y θ_c son los ángulos internos del triángulo formados por r_{AB} , r_{BC} y r_{CA} , y C_9^{ABC} una constante ya definida [97].

3.7 Obtención de los isómeros de mínima energía de Cu_8 , Cu_4Pd_4 y Pd_8

Para obtener estructuras isoméricas de estos cúmulos, se realizó una exploración global de la PES de cúmulos atómicos de 8 átomos, de cobre (Cu) y paladio (Pd) del tipo $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$) con la finalidad de determinar sus isómeros de más baja energía, pues de estos depende entender las propiedades fisicoquímicas del cúmulo estudiado [17]. Todas estas estructuras se optimizaron utilizando nuestro código basin-hopping DFT desarrollado localmente [98], que combina un algoritmo de búsqueda de optimización global de salto de cuenca (BH, Basin Hopping, por sus siglas en inglés), para una amplia exploración de la superficie de energía potencial (PES), y un método de cálculo de estructura electrónica, la Teoría del Funcional de la Densidad que se encarga de la optimización energética a nivel

local, para obtener las energías y la estructura electrónica de los cúmulos (esquema BH-DFT) (Figura 2).

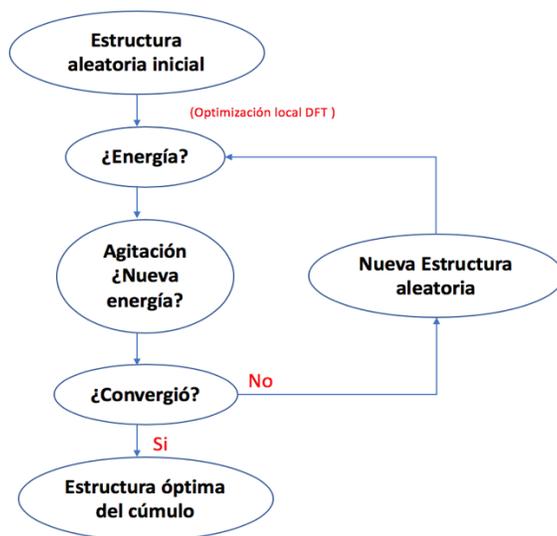


Figura 2. Diagrama de flujo donde se resume los principales pasos para BH-DFT.

La exploración se desarrolló con el funcional de intercambio y correlación PBE, el cual pertenece al grupo de los funcionales de aproximación de gradiente generalizado (GGA) [61] este funcional a diferencia de otros no depende de parámetros experimentales y se obtienen buenos resultados para metales de transición [99]. El conjunto base correspondiente a este trabajo pertenece al grupo de una base triple zeta, es decir, cuenta con tres funciones gaussianas tanto para las capas internas como para las de valencia, conocida como Stuttgart-Dresden, SDD [96]. Esta base se usa para expandir las funciones de onda electrónicas, con los electrones centrales representados por el correspondiente potencial central efectivo relativista (ECP). Para cada composición, se asignan posiciones atómicas aleatorias a cada una de las 300 configuraciones iniciales. El procedimiento de optimización de Berny [100] se utilizó para las optimizaciones geométricas realizadas para ubicar los mínimos locales y globales, con condiciones de convergencia de fuerzas ($< 3 \times 10^{-4}$ Hartree por Bohr) y desplazamientos ($< 2.0 \times 10^{-3}$ Bohr), y sus respectivos valores de raíz cuadrada media. Se analizaron diferentes multiplicidades de espín para cada uno de los cúmulos y se eligió aquella que nos llevó a la energía total más baja. Este análisis se realizó en cada uno de los

sistemas. Se incluyó la interacción de dispersión a través del método D3 [21] de Grimme que consiste en utilizar una energía semiempírica de interacción de dispersión de 3 cuerpos considerando las estructuras del estado fundamental del isómero y así tener en cuenta el efecto de estas fuerzas e investigar la influencia de la dispersión en las estructuras de los cúmulos y las energías de enlace.

Todos los cálculos se hicieron con el software de Gaussian 09 [101], utilizando criterios de convergencia estrictos (10^{-8} Ha) para los ciclos SCF. También se realizaron cálculos similares de exploraciones globales utilizando los funcionales TPSS [22] y PBE0 [23]. TPSS y PBE0 son funcionales de intercambio y correlación que se encuentran arriba en la escalera de Jacob [102] en comparación con PBE, y pueden emplearse para modelar con mayor precisión el enlace entre átomos en cúmulos de metales. PBE contiene términos que involucran el gradiente de la densidad electrónica. TPSS es un funcional meta-GGA que incluye, además de la densidad y los gradientes de densidad, un término de densidad de energía cinética. PBE0 es un funcional híbrido que mezcla la energía de intercambio PBE y la energía de intercambio exacta Hartree-Fock (HF), junto con la energía de correlación PBE completa.

3.8 Cálculo de las propiedades estructurales y energéticas

3.8.1 Frecuencias vibracionales

Para asegurarnos de que cada una de las estructuras presentadas en este escrito sean reales se caracterizaron mediante un análisis de frecuencias de vibraciones armónicas, siendo evaluadas por el criterio de la segunda derivada de la energía con respecto a la posición de cada par de átomos, si las frecuencias resultantes son positivas se trata de un estado de mínima energía y si resulta una frecuencia imaginaria, se tiene un estado de transición.

3.8.2 Desviación de la raíz cuadrada media (RMSD)

Para estimar el efecto que tienen las correcciones de dispersión en la estructura de los cúmulos, se estimó la similitud estructural entre los correspondientes isómeros comparando

las configuraciones (C_i) obtenidas utilizando el funcional PBE y PBE-D3, mediante la desviación de la raíz cuadrada media (RMSD):

$$\text{RMSD}(C_i^{\text{PBE}}, C_i^{\text{PBE-D3}}) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{ix}^{\text{PBE}} - C_{ix}^{\text{PBE-D3}})^2 + (C_{iy}^{\text{PBE}} - C_{iy}^{\text{PBE-D3}})^2 + (C_{iz}^{\text{PBE}} - C_{iz}^{\text{PBE-D3}})^2} \quad (18)$$

Donde (C_{ix} , C_{iy} , C_{iz}) son las coordenadas cartesianas de los átomos y n es el número de átomos en el grupo. Los valores pequeños de RMSD están asociados a una alta similitud estructural y viceversa.

3.8.3 Energía de enlace por átomo

La energía de enlace es la energía mínima requerida para separar los átomos de un cúmulo atómico. Si esta energía es muy grande significa que la interacción entre los átomos del cúmulo es muy fuerte. En cambio, si esta energía fuese muy pequeña tendría una interacción más débil. Por lo que se puede decir que la energía de enlace es una forma de estudiar la estabilidad estructural de los cúmulos.

La energía de enlace promedio por átomo (E_b) se calcula a partir de la siguiente expresión:

Para un cúmulo monometálico:

$$E_b = -\frac{E[(M)_n] - n[E(M)]}{n} \quad (19)$$

Por lo tanto,

$$E_b = -\frac{E[(Cu)_8] - 8[E(Cu)]}{8} \text{ y } E_b = -\frac{E[(Pd)_8] - 8[E(Pd)]}{8} \quad (20)$$

Para un cúmulo bimetálico:

$$E_b = -\frac{E[(M_n Y_n)] - n[E(M) + E(Y)]}{2n} \quad (21)$$

Por lo tanto,

$$E_b = -\frac{E[(Cu_n Pd_n)] - 4[E(Cu) + E(Pd)]}{2(4)} \quad (22)$$

Donde, los términos $E[(M)_n]$ y $E[(M_nY_n)]$ representan la energía total del cúmulo mono y bimetalico, respectivamente, en tanto que $E(M)$ y $E(Y)$ representan la energía de las especies atómicas que componen a los cúmulos. El entero n se relaciona con el número total de átomos del cúmulo.

3.8.4 Energías relativas

Las energías relativas de los isómeros (ΔE_{isok}) fueron obtenidas como la diferencia de la energía total del mínimo global y la energía total de cada uno de los isómeros k de menor energía, dada por la expresión:

$$\Delta E_{isok} = E_{isok} - E_{iso1}, \quad k = 2 - 5 \quad (23)$$

En esta ecuación, E_{isok} es la energía total del k -ésimo isómero de baja energía y E_{iso1} es la energía total del isómero 1, es decir, la estructura mínima global. Este índice ha sido relacionado con la capacidad que tienen los isómeros de más alta energía de experimentar conversiones estructurales hacia isómeros de menor energía [103].

3.9 Cálculo de las propiedades electrónicas

3.9.1 Diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO

En el estudio de las propiedades electrónicas de los cúmulos, la brecha de energía (E_g) entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) es un criterio importante que caracteriza la estabilidad química de los cúmulos, es decir, nos da una idea de la posibilidad de tener transferencia electrónica o no. Un valor de E_g bajo indica una alta reactividad química y un valor de energía de E_g alto implica una alta estabilidad. Los cálculos de brecha de energía HOMO-LUMO para los cúmulos más estables fueron obtenidos por la metodología de DFT. Estos cálculos se pueden realizar utilizando los métodos instalados en Gaussian 09 [101]. También se calcularon las diferencias de energía HOMO-LUMO, con la inclusión de fuerzas de dispersión usando DFT para explorar el efecto de las fuerzas van der Waals en este descriptor de reactividad.

3.9.2 Orbitales naturales de enlace NBO

Las características del enlace químico se obtuvieron mediante un análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO) calculados por el software de Gaussian 09 [101]. Basado en un método para transformar de manera óptima una función de onda dada en una forma localizada, correspondiente a los elementos de un centro ("par solitario") y de dos centros ("enlace") de la estructura de Lewis [104] proporcionando la descripción más precisa posible de la densidad total de electrones. El proceso matemático de encontrar los orbitales naturales de enlace consiste en una serie de transformaciones que se realizan a partir del conjunto base inicial [105]. De esta manera, el análisis NBO permite caracterizar el enlace covalente de los cúmulos y, de cierta manera, su estabilidad en términos de las magnitudes de las fuerzas de enlace involucradas.

3.9.3 Índice de enlace de Wiberg

El índice de enlace Wiberg (WBI, por sus siglas en inglés) se definió originalmente para funciones de onda semiempíricas de capa cerrada en 1968 [106] y es una herramienta que se utiliza con sistemas atómicos y moleculares. Una forma de entender los WBI es como el promedio de pares de electrones compartidos por dos átomos. Por ejemplo, si el índice entre dos átomos está cerca de 1.0, se puede interpretar que hay aproximadamente un par de electrones compartidos entre ellos.

Los WBI se calculan a través de la palabra clave BNDIDX. Se obtienen dos índices: el índice de enlace de Wiberg que se presenta como una matriz; y el índice de enlace de Wiberg total, que es la suma de todos los índices de Wiberg para cada átomo. El último índice se parece aproximadamente al número de enlaces covalentes que forma cada átomo. Al analizar este índice total en un átomo dado, debe compararse con uno bien definido en otra parte del sistema en estudio sólo para asegurarse de que todos los números reflejan las mismas tendencias.

3.10 Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica para la simulación por computadora de sistemas complejos, modelados a nivel atómico. Bajo este esquema se puede ver la evolución temporal de agregados atómicos dentro del marco de la mecánica clásica. En una dinámica molecular se calculan las trayectorias de los átomos, esto es, sus posiciones \mathbf{X} y momentos \mathbf{P} en el tiempo, generalmente en intervalos de 1 a 2 femtosegundos (fs). El cálculo de las trayectorias en una DM se realiza a través de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento dadas por la segunda ley de Newton.

Para un sistema de n partículas en el espacio físico tridimensional, con un sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z), la fuerza que actúa sobre cada partícula i será el vector $\vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ con componentes: F_{xi}, F_{yi}, F_{zi} , la cual depende de las posiciones de las n partículas. En el sistema cartesiano de coordenadas, las ecuaciones de movimiento se pueden expresar en componentes como se muestra en la ecuación 24(a-c)

$$F_{xi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = m \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (24.a)$$

$$F_{yi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = m \frac{d^2 y_i}{dt^2} \quad (24.b)$$

$$F_{zi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = m \frac{d^2 z_i}{dt^2} \quad (24.c)$$

Con $i = 1, 2, \dots, n$

Dado un sistema inicial, por ejemplo las coordenadas cartesianas obtenidas de un sistema atómico en estudio las velocidades iniciales se asignan aleatoriamente a cada átomo, satisfaciendo una distribución de Maxwell-Boltzmann con un valor de temperatura asignado. Es decir, esta metodología toma en consideración la temperatura a diferencia de DFT que no la contempla en el hamiltoniano. Conociendo las posiciones y velocidades iniciales solo resta conocer la fuerza que actúan en cada átomo para calcular la posición en el siguiente instante de tiempo $t_0 + dt$.

Cuando un sistema es conservativo la fuerza sobre cada partícula se puede obtener a partir del gradiente del potencial como se muestra en la ecuación 25. Un sistema es

conservativo cuando su energía total se conserva, esto es cuando la suma de energía cinética T y potencial U es constante $T + U = \text{cte}$ [R].

$$F_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -\nabla_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (25)$$

La energía potencial U en un sistema atómico se puede obtener de cálculos de mecánica cuántica o bien, a través de modelos clásicos de potenciales de interacción. Estos últimos se emplean frecuentemente en la simulación de sistemas biomoleculares ya que por la gran cantidad de átomos involucrados y la complejidad de los algoritmos que conforman la teoría cuántica, no es posible resolver la ecuación de Schrödinger para este tipo de moléculas. Los potenciales de interacción clásicos, mejor conocidos como campos de fuerza, representan una manera simple de calcular las fuerzas interatómicas. No obstante, en su forma funcional involucran varios parámetros que deben ser ajustados para poder obtener resultados precisos.

El esquema anterior constituye la metodología clásica para la realización de simulaciones computacionales a temperatura finita mediante potenciales empíricos. Las limitaciones de estos han sido superadas mediante el desarrollo de la dinámica molecular de primeros principios, que combina la dinámica molecular a temperatura finita, aplicada a los núcleos atómicos, con las fuerzas obtenidas de cálculos de estructura electrónica. La dinámica molecular de Born-Oppenheimer resulta cuando estos cálculos de estructura electrónica son realizados bajo la aproximación adiabática (de Born-Oppenheimer) para los electrones del sistema. Las ecuaciones que se resuelven en el método de dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) son:

$$M\ddot{R}(t) = -\Delta \min\{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle\} \quad (26)$$

$$H_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (27)$$

En este trabajo, las ecuaciones son resueltas utilizando el programa deMon2K.

3.10.1 Cálculos BOMD

Se llevó a cabo una búsqueda global extensa de las configuraciones de energía más baja a nivel empírico de la teoría para los cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au₁ empleando nuestro código de Basin-Hopping Universidad de Sonora (BHUS) desarrollado localmente [107]. En este programa, se implementa el método de salto de cuencas [108] para explorar la hipersuperficie de energía potencial de Gupta para ambos cúmulos metálicos. El potencial de Gupta semiempírico de muchos cuerpos se deriva para metales nobles y de transición dentro de la aproximación de segundo momento de la densidad de estados obtenida de un Hamiltoniano *tight-binding* y se ha utilizado con éxito para modelar diversos sistemas de fase condensada [109-111]. Para más detalles, se remite al lector al trabajo de Cleri y Rosato [112]. Los parámetros de potencial Gupta promedio que describen interacciones homogéneas (Pd-Pd y Au-Au) y heterogéneas (Pd-Au) se tomaron de [113]. El estudio dinámico en este trabajo emplea el esquema ADFT (auxiliar) implementado en deMon2k, que se espera que proporcione isómeros adicionales [114] diferentes a los localizados por nuestro enfoque semiempírico. Esto se ha confirmado para el cúmulo Pd₈, que, a pesar de exhibir una configuración idéntica de menor energía con ambos enfoques, el orden energético para el resto de los isómeros bajos es en general distinto [115]. Asimismo, se obtienen configuraciones de isómeros adicionales mediante el enfoque DFT.

El proceso dinámico se estudió a través de simulaciones por computadora basadas en la dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), empleando energías y gradientes ADFT dentro del conjunto canónico NVT, en un rango de temperaturas de T = 100 K a 400 K, aplicando un termostato Nosé-Hoover con una frecuencia de 1500 cm⁻¹ y una longitud de cadena de 3. La estrategia BOMD se ha utilizado recientemente para obtener estructuras iniciales en la exploración global ab initio de superficies de energía potencial [116], así como para comprender el proceso de formación de amoníaco, y se espera que sea una herramienta valiosa para entender una serie de reacciones químicas [117]. El enfoque computacional seguido utiliza la combinación lineal de la teoría funcional de densidad auxiliar orbital de Kohn-Sham de tipo gaussiano (LCGTO-KS-ADFT) implementada en el programa deMon2k [25]. El funcional PBE [34] se utilizó en combinación con el conjunto base SDD [118]. Se utilizó un potencial de núcleo efectivo cuasi relativista (QECP) para describir los átomos de Pd y Au, que incluye 18 y 19 electrones de valencia para los átomos de Pd y Au,

respectivamente. El conjunto base auxiliar empleado fue GEN-A2 * en todos los cálculos [119], y el tiempo total de simulación fue de al menos 20 ps, con un paso de integración temporal de 1 fs para cada una de las temperaturas consideradas en este estudio. En deMon2k, este conjunto auxiliar se introduce para reducir el costo computacional en el cálculo de las integrales de Coulomb.

Para evaluar el efecto de la temperatura en las estructuras de los cúmulos, se examinan los perfiles de dispersión de energía total a cada temperatura para los cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au₁, y se seleccionan varias secuencias estructurales representativas, de las distintas trayectorias de simulación. Esta inspección de la evolución estructural de los cúmulos a lo largo de la trayectoria BOMD proporciona evidencia sobre los cambios estructurales sufridos a cada temperatura y permite observar la existencia o no de difusión atómica. En este trabajo se llevó a cabo un estudio minucioso de las configuraciones instantáneas grabadas. Para los cúmulos estudiados, las curvas calóricas se presentan como criterio para realizar un análisis preliminar del comportamiento termodinámico correspondiente, específicamente, de la temperatura de transición de fase.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efectos de las interacciones de van der Waals sobre la estructura y estabilidad de los isómeros del cúmulo $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$)

4.1.1 Análisis estructural y energético

En el presente capítulo se detallan los resultados de los cálculos computacionales para los cúmulos de Cu-Pd con dos esquemas diferentes, PBE y PBE-D3, esto significa que el primer nivel de teoría no considera fuerzas de dispersión, en tanto que en el segundo se añade a PBE la contribución de las fuerzas de dispersión en la aproximación D3 de Grimme. En este trabajo se ha realizado una exploración global de las estructuras de baja energía de los cúmulos de $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$). La PES de los cúmulos de metales es una función multidimensional no convexa de las coordenadas atómicas y las variables de espín, y queda determinada por el método de primeros principios empleado en los cálculos [120].

Primeramente, se hizo una exploración de la superficie de energía potencial, con la cual se encontraron las estructuras de los isómeros de más baja energía usando DFT con los funcionales PBE y PBE-D3. Estos resultados se comparan en la Figura 3. La estructura correspondiente al mínimo global aparece en la parte superior de la figura, para cada cúmulo, y las estructuras de los isómeros se muestran en orden energético ascendente debajo de este. La energía relativa de cada una de las estructuras con respecto al isómero de más baja energía se encuentra bajo cada estructura en unidades de energía de electrón-volts (eV). Se discuten en primer lugar todos los isómeros de los cúmulos Cu_8 , Cu_4Pd_4 y Pd_8 encontrados con el funcional PBE. Las estructuras muestran una predilección por formas tridimensionales, en particular todos estos sistemas exhiben dos tipos de estructuras base, el octaedro y la bipirámide pentagonal, decoradas con uno y dos átomos sobre caras triangulares; en una cara triangular en la bipirámide pentagonal, y en dos caras triangulares en el octaedro. En dos isómeros que se muestran en la Fig. 3, uno de los dos átomos que los decoran se encuentra en una posición de puente en la parte superior de un borde del poliedro.

Las estructuras de menor energía del primer isómero para los sistemas de Cu_8 y Pd_8 corresponden a un Octaedro Bicapped (BO), que coincide con resultados previamente reportados para Cu_8 [121] y Pd_8 [122,123]. Por otro lado, para el primer isómero del cúmulo

de Cu_4Pd_4 se tiene una estructura ligeramente distorsionada de una Bipirámide Pentagonal Capped (CPB). Para el caso del cúmulo Cu_8 los isómeros 2, 4 y 5 muestran una estructura de tipo Octaedro Bicapped (OB) en el caso de los isómeros 2, 5 la estructura de Octaedro Bicapped se encuentra ligeramente distorsionada y el isómero 3 es del tipo CPB. Para el cúmulo de Pd_8 los isómeros 2 y 4 muestran estructuras OB mientras que los isómeros 3 y 5 muestran estructuras CPB. Por último, para el cúmulo de Cu_4Pd_4 todos los isómeros, con excepción del isómero 4 tienen estructuras CPB, el isómero 4 tiene estructura de Octaedro Bicapped. Todos los isómeros con estructura CPB se diferencian entre ellos por la distribución de los átomos de Cu y Pd entre los sitios de la estructura. Para los cúmulos homoatómicos Cu_8 y Pd_8 las distorsiones en la estructura geométrica se deben a la presencia de los átomos que decoran la parte superior de la estructura. Los cúmulos de Cu y Pd son diferentes en tamaño lo cual contribuye a las deformaciones en los cúmulos bimetálicos.

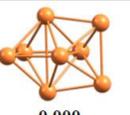
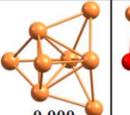
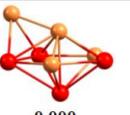
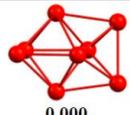
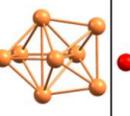
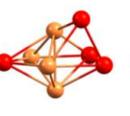
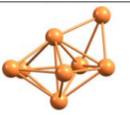
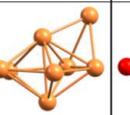
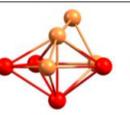
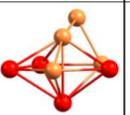
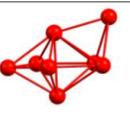
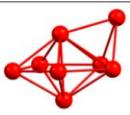
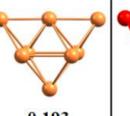
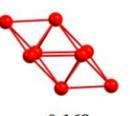
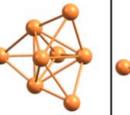
ISOMER	Cu_8		Cu_4Pd_4		Pd_8	
	PBE	PBE-D3	PBE	PBE-D3	PBE	PBE-D3
1	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000
2	 0.013	 0.007	 0.048	 0.020	 0.100	
3	 0.151	 0.164	 0.131	 0.122	 0.121	 0.150
4	 0.180	 0.193	 0.190	 0.160	 0.168	 0.207
5	 0.379	 0.379	 0.192	 0.180	 0.169	 0.234

Figura 3. Estructuras de los isómeros de más baja energía de los cúmulos de Cu_8 , Cu_4Pd_4 y Pd_8 obtenidas con los funcionales PBE y PBE-D3. Las energías relativas de los isómeros (ΔE_{iso} , en eV) se dan debajo de cada estructura. Para todos los isómeros, ΔE_{iso} se calcula con respecto al isómero 1. Las esferas de color naranja representan los átomos de Cu y las rojas representan átomos de Pd.

Como observamos en la Fig. 3 y por los resultados de la raíz de la desviación cuadrática media (RMSD) la mayoría de las estructuras isoméricas presentan cambios marginales cuando comparamos cálculos con y sin incluir las fuerzas de dispersión, excepto por pequeñas variaciones de las distancias interatómicas. Es decir, el efecto de las correcciones de dispersión en las estructuras de los isómeros de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈ es muy pequeño. Sin embargo, se producen algunos cambios interesantes. En los cálculos de PBE, los isómeros 1 y 2 de Cu₈ tienen estructuras BO y BO distorsionada respectivamente. Estos dos isómeros se vuelven casi isoenergéticos como resultado de tener en cuenta los efectos de las fuerzas de van der Waals, y el BO distorsionado es, de hecho, la estructura de energía más baja. Pero la diferencia de energía total es solo de 7 meV. Para confirmar los efectos menores de las fuerzas de dispersión en la estructura de los cúmulos, se calculó la longitud de enlace promedio (d) para cada isómero. Los valores obtenidos se enumeran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Longitud de enlace promedio en (Å), de los isómeros de cúmulos de Cu₈ y Pd₈ calculada utilizando el funcional PBE sin y con corrección de dispersión D3 respectivamente.

Isómero	Cu ₈		Pd ₈	
	PBE $d_{\text{Cu-Cu}}$	PBE-D3	PBE $d_{\text{Pd-Pd}}$	PBE-D3
1	2.438	2.434	2.674	2.674
2	2.437	2.440	2.675	
3	2.454	2.454	2.696	2.697
4	2.444	2.444	2.674	2.679
5	2.442	2.441	2.678	2.678

En la Tabla 1, la diferencia de longitud de enlace promedio ($d^{\text{PBE-D3}} - d^{\text{PBE}}$) es del orden de 10^{-3} Å tanto para Cu₈ como para Pd₈. Para Pd₈, la distancia $d_{\text{Pd-Pd}}$ muestra un alargamiento de los isómeros 3 y 4 cuando se consideran las fuerzas de dispersión. Por otro lado, la longitud de enlace promedio para los isómeros 1 y 5 del cúmulo de Pd₈ permanece prácticamente igual con y sin fuerzas de dispersión. El cúmulo de Cu₈ presenta un comportamiento mixto en la longitud de enlace promedio, es decir, alargamiento para el

isómero 2 y contracción en los isómeros 1 y 5. En la Tabla 2 se enumeran los valores calculados para las longitudes de enlace promedio homo y heteroatómicos en el cúmulo de Cu_4Pd_4 . En este caso, las diferencias de longitud de enlace promedio obtenidas son nuevamente pequeñas, con un alargamiento sistemático en el enlace heteroatómico después de aplicar la corrección de energía de dispersión.

Tabla 2. Longitudes de enlace promedio, en (Å), de los isómeros del cúmulo de Cu_4Pd_4 calculadas utilizando el funcional PBE sin y con corrección de dispersión D3.

Isómero	Cu_4Pd_4					
	PBE			PBE-D3		
	$d_{\text{Cu-Cu}}$	$d_{\text{Cu-Pd}}$	$d_{\text{Pd-Pd}}$	$d_{\text{Cu-Cu}}$	$d_{\text{Cu-Pd}}$	$d_{\text{Pd-Pd}}$
1	2.456	2.558	2.735	2.442	2.571	2.736
2	2.484	2.557	2.631	2.481	2.569	2.620
3	2.439	2.572	2.682	2.432	2.584	2.683
4	2.458	2.558	2.653	2.445	2.575	2.648
5	2.455	2.576	2.687	2.443	2.593	2.603

Para nuestra búsqueda de mínimo global ab initio considerando fuerzas de dispersión no se encuentra la estructura del isómero 2 de Pd_8 obtenida con el funcional PBE (que es un BO en el que uno de los átomos que decora la superficie forma un puente entre dos átomos de Pd vecinos) cuando las fuerzas vdW están incluidas. Se realizó una optimización local DFT sin restricciones de simetría a nivel PBE-D3/SDD, tomando como estructura inicial la del isómero 2 de Pd_8 obtenido con el funcional PBE. Este procedimiento lleva a una estructura similar a la del isómero 1 obtenido bajo el esquema PBE-D3/SDD, lo que sugiere fuertemente que el isómero 2 PBE no está presente en la PES asociada al funcional PBE-D3. Esta peculiaridad nos llevó a explorar la PES de Pd_8 modelando el enlace interatómico con el potencial de Gupta semiempírico de muchos cuerpos [124]. En general, el potencial de Gupta proporciona motivos estructurales fiables para los cúmulos de metales de transición en las búsquedas de optimización global, aunque después de la reoptimización con DFT pueden producirse cambios en el orden energético relativo de las estructuras óptimas encontradas [125]. Luego, se emplearon tanto el algoritmo de salto de cuenca como el

algoritmo genético (GA) [126] combinados con el potencial de Gupta para realizar exploraciones estructurales globales. Para el potencial de Gupta, el mínimo absoluto y varios mínimos locales del PES se localizan fácilmente con un costo computacional relativamente pequeño. Los parámetros del potencial de Gupta para los cúmulos de paladio se han ajustado a mediciones experimentales sobre las propiedades estructurales y energéticas del material en volumen [127], y en trabajos publicados anteriormente los resultados obtenidos han mostrado una buena concordancia con estudios experimentales y teóricos de otro tipo [128]. Curiosamente, la exploración global arroja resultados para la estructura de energía más baja y el primer isómero de menor energía de Pd₈ de acuerdo con los cálculos de PBE-D3 de la Fig. 3. Es decir, no se encuentra la estructura del isómero 2 de PBE. Esto sugiere que el potencial de Gupta basado en la aproximación tight-binding captura razonablemente la verdadera naturaleza del enlace interatómico en los sistemas de metales de transición, un resultado que concuerda con el publicado por Xie y Blackman, quienes desarrollaron un modelo de tight-binding para los cúmulos de Pd y Ag [129]. Su enfoque reproduce las tendencias estructurales obtenidas a través de cálculos de DFT para cúmulos de Pd de 13 átomos. Debido a que los isómeros 1, 3, 4 y 5 de PBE de Pd₈ se reproducen en los cálculos de PBE-D3, se ha mantenido la notación en la figura 3, dejando un espacio en blanco para el isómero 2.

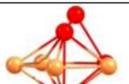
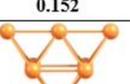
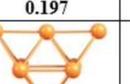
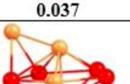
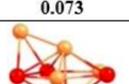
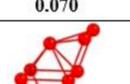
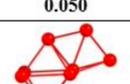
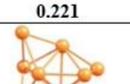
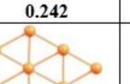
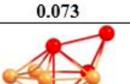
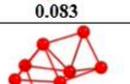
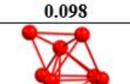
ISOMER	Cu ₈		Cu ₄ Pd ₄		Pd ₈	
	TPSS	PBE0	TPSS	PBE0	TPSS	PBE0
1	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000	 0.000
2	 0.053	 0.077	 0.002	 0.026	 0.069	 0.001
3	 0.152	 0.197	 0.037	 0.073	 0.070	 0.050
4	 0.221	 0.242	 0.073	 0.076	 0.083	 0.098
5	 0.430	 1.269	 0.087	 0.108	 0.116	 0.153

Figura 4. Isómeros de baja energía de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈. La búsqueda global ab initio se realizó utilizando los funcionales TPSS y PBE0. La energía relativa con respecto al isómero más estable se escribe (en eV) debajo de cada figura.

Varios estudios teóricos han demostrado que la distribución de los mínimos de energía puede cambiar como consecuencia del esquema teórico empleado [130]. En este sentido, es interesante examinar, dentro del modelo DFT, el desempeño de otros funcionales ubicados en los peldaños más altos de la escalera de Jacob [131]. Esto permite explorar el orden energético predicho para los cúmulos de Cu-Pd, así como sus correspondientes características estructurales. Por lo tanto, se realizaron exploraciones globales adicionales utilizando los funcionales meta-GGA TPSS [22] y el funcional de correlación e intercambio híbrido PBE0 [23], usando parámetros de cálculo idénticos a los utilizados para las funciones PBE y PBE-D3. Los resultados se muestran en la figura 2. Para el cúmulo de Cu₈, la distribución de los mínimos de energía descritos por el funcional TPSS es similar al obtenido a partir de los cálculos de PBE, con isómeros estructurales idénticos en el rango de energía analizado. En el caso del cúmulo de Pd₈, los tres primeros isómeros de los cálculos de TPSS y PBE son los

mismos, aunque se produce un reordenamiento de las energías relativas del segundo y tercer isómero. Los isómeros cuarto y quinto son diferentes en los dos cálculos, pero tienen relaciones estructurales evidentes. Para el cúmulo Cu_4Pd_4 , las formas de los primeros tres y del quinto isómero de menor energía en el cálculo con el funcional TPSS son las mismas que las del cálculo con el funcional PBE, pero el ordenamiento químico, es decir, la distribución de átomos de Cu y Pd en los sitios de la estructura es diferente. El cuarto isómero muestra claras diferencias estructurales. Como ya notamos en la Fig. 3 que las estructuras de los isómeros obtenidas con los funcionales PBE y PBE-D3 son prácticamente idénticas, excepto en dos casos notables, nos centramos ahora en la comparación con TPSS en esos dos casos. El ordenamiento energético del primer y segundo isómero de Cu_8 obtenido en el cálculo de TPSS concuerda con el ordenamiento predicho por PBE. Además, el segundo y tercer isómero de Pd_8 obtenidos en el cálculo de PBE también aparecen en el cálculo de TPSS, aunque se intercambia el orden energético. También realizamos exploraciones globales utilizando el funcional híbrido PBE0. Los resultados obtenidos para el cúmulo de Cu_8 muestran que este funcional reproduce tanto las estructuras como el ordenamiento energético (hasta el isómero 4) obtenido con el funcional PBE-D3. Sin embargo, las diferencias de energía calculadas de los isómeros de Cu_8 con respecto al isómero 1 usando el funcional híbrido PBE0, con valores en el rango 0.077-0.242 eV (ver Fig. 4), son mayores en comparación con el cálculo usando el funcional PBE corregido por dispersión. También se han analizado similitudes estructurales y energéticas de PBE0 con respecto al esquema PBE sin y con corrección de dispersión para los isómeros Cu_4Pd_4 y Pd_8 . Para Cu_4Pd_4 , encontrando una buena concordancia en las estructuras, excepto para el cuarto isómero. Sin embargo, en los isómeros 1-3 y 5, la distribución de átomos de Cu y Pd en los sitios de la estructura es diferente. Pd_8 es el cúmulo en el que se encuentran más diferencias entre el cálculo con el funcional PBE0 y PBE o el funcional PBE0 contra el PBE-D3, es decir, el funcional PBE0 proporciona un panorama energético diferente para los cúmulos de átomos de Pd. En resumen, existe un acuerdo razonable entre las estructuras de los isómeros pronosticadas para Cu_8 y Cu_4Pd_4 por los funcionales PBE, PBE-D3, TPSS y PBE0, excepto por discrepancias menores, principalmente en lo que respecta al ordenamiento químico de los átomos de Cu y Pd en el cúmulo Cu_4Pd_4 . Esos funcionales conducen a algunas diferencias para las estructuras de los isómeros de Pd_8 .

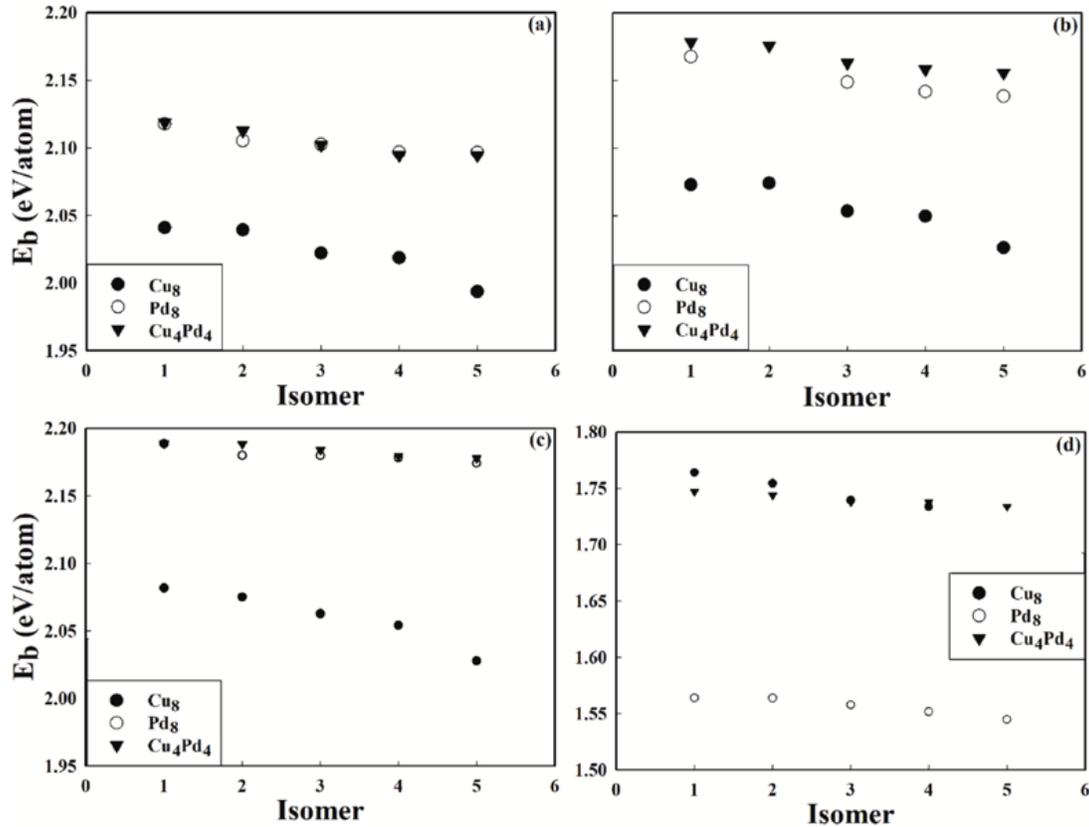


Figura 5. Energía de enlace por átomo (E_b) para los isómeros de los cúmulos de Cu_8 , Cu_4Pd_4 y Pd_8 calculados con los funcionales (a) PBE, (b) PBE-D3, (c) TPSS y (d) PBE0. Los isómeros de los cúmulos etiquetados del 1 al 5 son los que se muestran en la Fig. 3.

Para explorar más a fondo los efectos de las fuerzas de dispersión, comparamos las energías de enlace. La figura 5 muestra la energía de enlace promedio (por átomo) E_b para los isómeros de $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0, 4, 8$) calculada con los funcionales (a) PBE y (b) PBE-D3. Se puede observar en la Fig. 3(a) que las energías de enlace de los isómeros de Cu_4Pd_4 y Pd_8 calculadas con PBE son muy cercanas. Una consecuencia de esto es que la energía de enlace de Cu_4Pd_4 en su estructura de energía más baja, $E_b = 2.12$ eV/átomo, es mayor que el promedio de las energías de enlace de Cu_8 y Pd_8 , $(2.04+2.12)/2=2.08$ eV/átomo. Este resultado, discutido recientemente en detalle [132-133], indica que la formación de nanoaleaciones es favorable, un resultado consistente con la presencia de compuestos intermetálicos sólidos en el diagrama de fase de las aleaciones en bulto de Cu-Pd [134].

Las energías de enlace por átomo obtenidas con el funcional TPSS, dadas en la Fig. 5(c), muestran el mismo comportamiento que los resultados de PBE de la Fig. 5(a), aunque las energías de enlace son un poco mayores. Los resultados del funcional PBE0 en la Fig. 5(d) son diferentes de todos los demás. Se observa una disminución sustancial de las energías de enlace y un aumento de Cu₈ a Cu₄Pd₄, y luego a Pd₈, de tal manera que las energías de enlace de los isómeros de Pd₈ se vuelven las más bajas. Este efecto puede atribuirse a la fracción de energía de intercambio exacto de Hartree-Fock (HF) incluida en el funcional híbrido de intercambio-correlación.

Las correcciones de dispersión agregadas al funcional PBE a través del esquema D3 mejoran la estabilidad de todos los isómeros de Cu₈, Pd₈ y Cu₄Pd₄. Su contribución a las energías de enlace aumenta de Cu₈ a Pd₈ y luego a Cu₄Pd₄. Curiosamente, esto conduce a energías de enlace de los isómeros de Cu₄Pd₄ Fig. 5(b) mayores que las energías de enlace de los isómeros correspondientes de Pd₈. La conclusión de las energías de enlace en la Figura 4 y las estructuras de los isómeros en la Figura 3 es que las interacciones de dispersión contribuyen a aumentar las energías de enlace de los cúmulos de metales de transición, pero su influencia en la disposición geométrica de los átomos en el cúmulo es en general menor. También se ha investigado el efecto de las interacciones vdW sobre las constantes de bulto, las energías cohesivas y las constantes elásticas de los metales Pd y Cu en bulto [135,136]. Los cálculos se basaron en el funcional PBE y se exploraron varias formas de incluir la dispersión de vdW. En general, las energías cohesivas aumentan en cantidades que son bastante sensibles a la corrección de vdW específica utilizada, y pueden alcanzar hasta 0.5 eV/átomo. Sin embargo, en comparación con los valores experimentales, el efecto de las correcciones de vdW no siempre conduce a una mejora. En consecuencia, debería ser interesante analizar la influencia de las fuerzas vdW en las propiedades de otros cúmulos de metales de transición, con el fin de avanzar en nuestra comprensión de estas fuerzas en función del tamaño, la forma y la composición del cúmulo.

4.1.2 Propiedades electrónicas

La Figura 6 presenta la brecha electrónica HOMO-LUMO (E_g) para los diferentes isómeros de los cúmulos de Cu_{8-x}Pd_x ($x = 0, 4, 8$) calculados con los funcionales PBE y PBE-

D3. La predicción precisa de esta brecha energética es relevante para el diseño racional de nanocatalizadores debido a su relación con la reactividad química de los cúmulos. Las pequeñas brechas HOMO-LUMO están asociadas con una alta reactividad química, lo que otorga a los cúmulos la capacidad de interactuar con otras especies en reacciones de transferencia de electrones. Por otro lado, se sabe que DFT proporciona una estimación aproximada de la energía LUMO y, por lo tanto, los valores de brecha de energía, E_g , predichos pueden no ser demasiado precisos [17]. Sin embargo, aquí sólo nos interesan las tendencias mostradas por E_g para evaluar el efecto que tienen las interacciones vdW en este descriptor de reactividad.

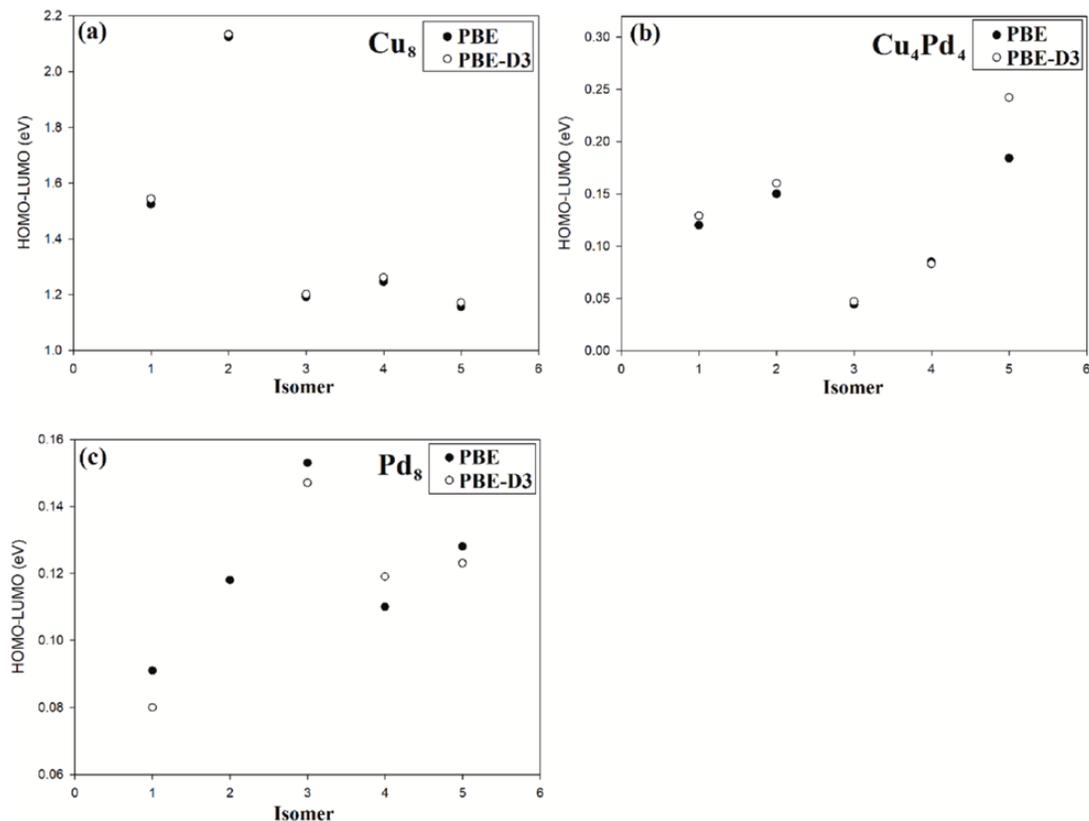


Figura 6. Comparación de las brechas de energía HOMO-LUMO de los isómeros de los cúmulos de Cu_8 , Cu_4Pd_4 y Pd_8 calculadas con los funcionales PBE y PBE-D3.

Las brechas HOMO-LUMO calculadas con los funcionales PBE y PBE-D3 son bastante similares, excepto en algunos casos particulares. Para todos los isómeros de Cu₈ las brechas HOMO-LUMO son mayores que 1 eV, mientras que las brechas de Pd₈ y Cu₄Pd₄ son menores que 0.25 eV, lo que indica que Cu₈ es menos reactivo. En los isómeros de Cu₈ y Cu₄Pd₄, se observa un pequeño aumento de E_g como resultado de la inclusión de la dispersión, a excepción del isómero 5 de Cu₄Pd₄, en cuyo caso el incremento es mayor y asciende a 0.058 eV. El efecto de las correcciones de vdW es más notorio para los isómeros de Pd₈, con cambios de E_g de aproximadamente 0.1 eV, una disminución de E_g en los isómeros 1, 3, 5 y un aumento en el isómero 4. Estos resultados pueden tener consecuencias para la reactividad de los cúmulos de Pd, porque una reducción en la brecha HOMO-LUMO da como resultado una mayor reactividad del cúmulo correspondiente. Los valores calculados de E_g indican que algunos isómeros en Cu₈ y Cu₄Pd₄ son más reactivos que el isómero en estado fundamental, una característica que da una idea de la importancia que pueden tener esos isómeros de baja energía en las reacciones catalíticas. Cuando se introducen interacciones de dispersión en el cálculo mediante el método D3, como se realizó en este trabajo, el efecto sobre la brecha energética HOMO-LUMO es indirecto. Es decir, las fuerzas de dispersión actúan cambiando la estructura geométrica del cúmulo. Aunque este cambio es pequeño, como se observó anteriormente, afecta la estructura electrónica del cúmulo y luego la brecha de energía HOMO-LUMO.

Tabla 3. Brechas de energía HOMO-LUMO (en eV) de los isómeros de los cúmulos de Cu₈, Cu₄Pd₄ y Pd₈ obtenidos con los funcionales TPSS y PBE0.

Isómero	Cu ₈		Cu ₄ Pd ₄		Pd ₈	
	TPSS	PBE0	TPSS	PBE0	TPSS	PBE0
1	1.56	3.59	0.18	1.69	0.14	1.81
2	2.21	2.90	0.16	1.69	0.25	2.08
3	1.22	2.45	0.32	1.62	0.21	1.66
4	1.28	2.55	0.27	1.54	0.22	1.81
5	1.21	2.00	0.34	1.44	0.14	1.89

Las brechas de energía HOMO-LUMO evaluadas usando las funciones TPSS y PBE0 se enlistan en la Tabla 3. En el caso del funcional TPSS, las brechas HOMO-LUMO para los isómeros de Cu₈ son sustancialmente más altas que las brechas para Cu₄Pd₄ y Pd₈, y este comportamiento concuerda con los cálculos de PBE y PBE-D3. También hay acuerdo en la forma en que varía la brecha del isómero 1 al isómero 5 en Cu₈, pero se observan diferencias en Cu₄Pd₄ y Pd₈. Son bien conocidas las dificultades de DFT con el cálculo de las brechas HOMO-LUMO y la sensibilidad de las brechas al funcional específico empleado. Las magnitudes de las brechas HOMO-LUMO calculadas con el funcional PBE0 son mayores que las de los funcionales PBE, PBE-D3 y TPSS, y esto ocurre porque PBE0 es un funcional híbrido que incluye una fracción (25%) del intercambio Hartree-Fock (HF).

4.2 Efecto de la temperatura sobre la estructura de cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au: un enfoque de dinámica molecular ab initio

4.2.1 Análisis de temperatura

La estabilidad térmica es de suma importancia en las aplicaciones catalíticas de los cúmulos de metales, y los estudios teóricos actuales ignoran la importancia de esta variable termodinámica en la estructura de estos. Como consecuencia, las predicciones fisicoquímicas, teóricas, se realizan en cúmulos de configuración de equilibrio ideal obtenidos de exploraciones globales, empíricas o ab initio. Este es el paradigma actual en los estudios teóricos de los cúmulos. La Figura 7 muestra el comportamiento de la dispersión de la energía total del cúmulo de Pd₈ a temperaturas de 100 K a 400 K. Como se señaló, las desviaciones de la energía oscilan alrededor del valor promedio de la energía total. A lo largo de todas las trayectorias BOMD, la dispersión por debajo y por encima de la energía promedio se distribuye por igual, para todas las temperaturas.

Es evidente a partir de esta figura que, a medida que se eleva la temperatura, se produce un aumento constante en la dispersión de energía a lo largo de toda la trayectoria BOMD para temperaturas de 100 K a 300 K. A 400 K, se presenta un cambio dramático en la dispersión de la energía, manifestando así los cambios estructurales que está experimentando el cúmulo. Al analizar la evolución dinámica de la configuración atómica de los átomos de Pd₈ se observa, en general, que la configuración atómica sufre cambios

estructurales entre un conjunto de isómeros de baja energía, como se muestra en la Figura 8. A 100 K, el cúmulo muestra distorsiones, pero básicamente se queda con la geometría inicial. Se observan dos configuraciones de isómeros distintas a la inicial a 300 K. Una de las configuraciones predominantes a 300 K corresponde a una bipirámide pentagonal con un átomo decorando una de las caras ver Panel 3 en la Figura 8.

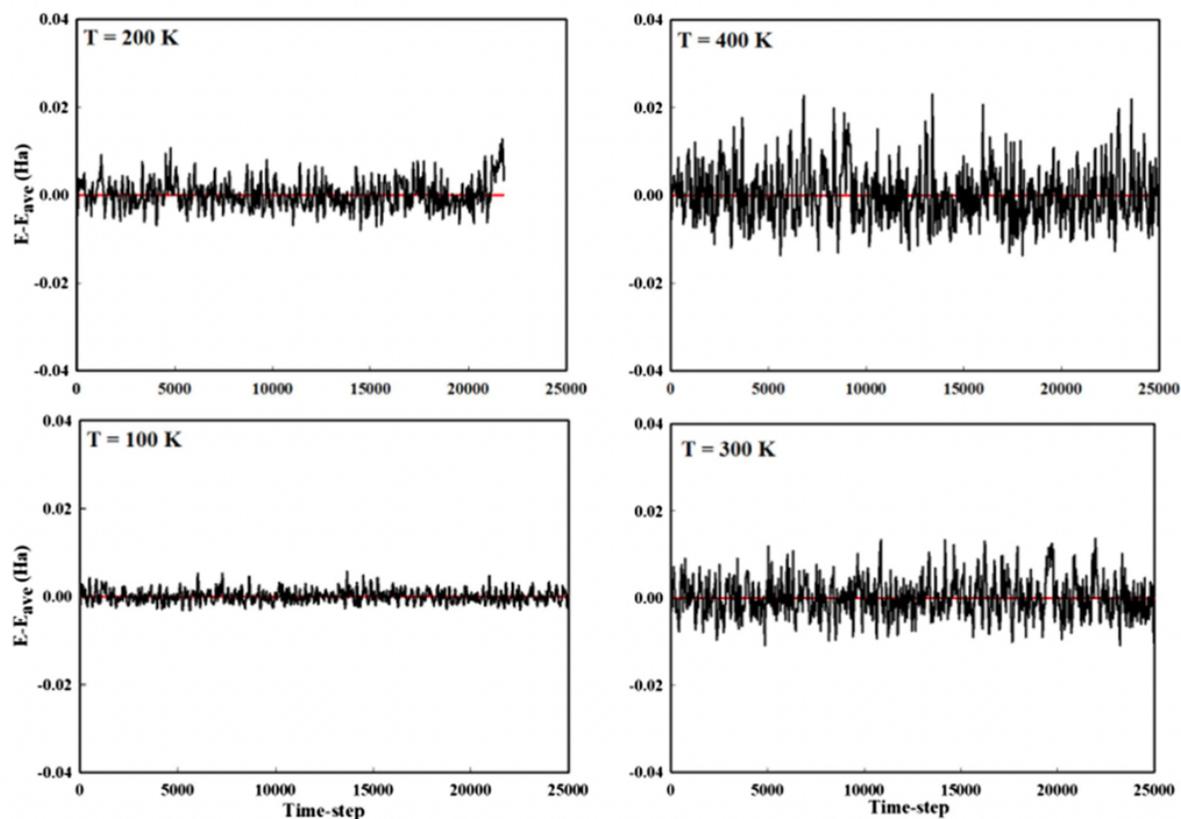


Figura 7. Gráficas de la energía total de dispersión con respecto a su valor medio para el cúmulo Pd8. La energía de dispersión aumenta a medida que se eleva la temperatura, observándose un cambio drástico en la energía de dispersión a 400 K.

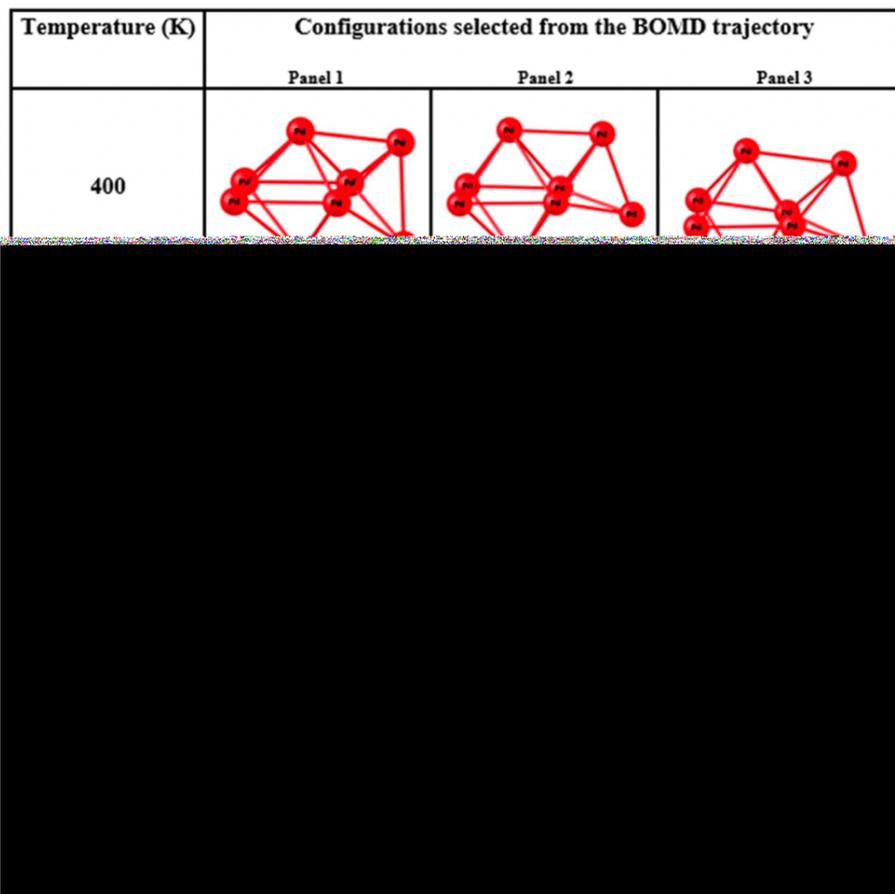


Figura 8. Configuraciones de cúmulos de Pd8 muestreadas a partir de la trayectoria BOMD obtenidas a nivel de teoría PBE. El panel 1 muestra la configuración de equilibrio inicial obtenida de la optimización global empírica. Las configuraciones de los cúmulos se muestrearon a partir de ~ 20 ps o más tiempo de simulación.

En la Figura 9, mostramos algunas configuraciones para el cúmulo Pd₇Au, seleccionadas de las simulaciones BOMD realizadas a diversas temperaturas simuladas. En todos los casos, la configuración de equilibrio inicial exhibe una geometría octaédrica bicapped con simetría D_{2d} . Los átomos de oro y paladio se encuentran inicialmente por encima y por debajo de la cintura del octaedro, formada por cuatro átomos de Pd. Las instantáneas seleccionadas que se muestran para cada temperatura corresponden a los mínimos globales y locales en la PES del cúmulo, excepto en el panel 3 en el que el dímero

AuPd se disocia del cúmulo en $T = 400$ K. Algunas de las configuraciones de Pd_7Au que se muestran en esta figura recuerdan a estructuras presentes en diferentes vías de isomerización descritas previamente en el cúmulo aniónico Au_{20} por Cuny et al. [137].

En los primeros pasos de tiempo de la simulación BOMD, se alcanza una configuración de energía mínima a nivel de teoría PBE. Esta estructura de baja energía se ubica en una cuenca de la PES definida por el funcional PBE para el cúmulo Pd_7Au . La PES de los cúmulos de metales es una función multidimensional de las coordenadas atómicas y las variables de espín, que se determina mediante el enfoque teórico empleado en los cálculos de primeros principios [138].

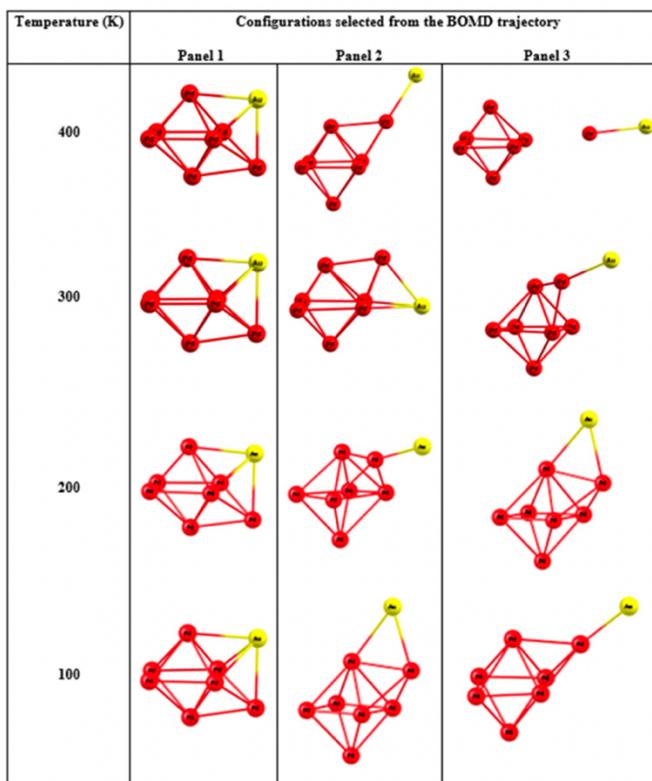


Figura 9. Configuraciones de cúmulos de Pd_7Au destacadas de la trayectoria BOMD obtenidas a nivel de teoría PBE. El panel 1 muestra la configuración de equilibrio inicial obtenida de la optimización global empírica. En los paneles 2 y 3 se muestran configuraciones típicas elegidas de las trayectorias BOMD, muestreadas desde ~ 20 ps o más tiempo de simulación.

La nanoaleación de Pd-Au de 8 átomos analizada tiene un átomo de Au en la superficie e, independientemente de la temperatura, pronto muestra la tendencia de este átomo a ocupar sitios poco coordinados. La geometría adoptada en el período de equilibrio se debe a la maximización del número de enlaces Pd-Pd, que es consecuencia de la mayor energía cohesiva del paladio (3.89 eV / átomo) en comparación con la del oro (3.81 eV / átomo). [113]. Curiosamente, la fragmentación del cúmulo de Pd₇Au se observa a 400 K. Los dos fragmentos son un octaedro de Pd₆ y un dímero de Pd-Au. A esta temperatura de 400 K, es probable que se produzcan fuertes oscilaciones atómicas, más allá de la aproximación armónica, y por tanto exista una contribución importante de la entropía vibracional.

Esta última juega un papel principal en los fenómenos de transición de fase. Vale la pena mencionar que en nuestras simulaciones ya se observa una alta movilidad del átomo de Au a 300 K, lo que podría ser una indicación de un comportamiento similar al de un líquido alrededor de esta temperatura o de una prefusión. En el nivel de Gupta, la temperatura de fusión de Pd₅₅ se ha estimado en ~ 610 K [139]. El punto de fusión de los cúmulos cambia con el tamaño y la composición, lo que se hacen necesarios más estudios para determinar el punto de fusión al nivel de DFT, en particular para las nanoaleaciones basadas en Pd de 8 átomos.

Hay varios esquemas de dinámica molecular que se pueden implementar para analizar la estabilidad térmica de cúmulos mono y bimetalicos. El método empleado en este estudio permite obtener las fluctuaciones de energía total a una temperatura finita determinada (fija), mientras que el número de átomos y el volumen del cúmulo se mantienen constantes [140]. Las simulaciones por computadora a temperatura constante dan como resultado la evolución temporal de las coordenadas cartesianas de cada uno de los átomos que componen el cúmulo. Así, las propiedades estructurales y energéticas instantáneas de los cúmulos están completamente determinadas, independientemente de si la simulación se basa en métodos clásicos o ab initio. El método BOMD utilizado en este trabajo se ha implementado con éxito en varios sistemas [141-144].

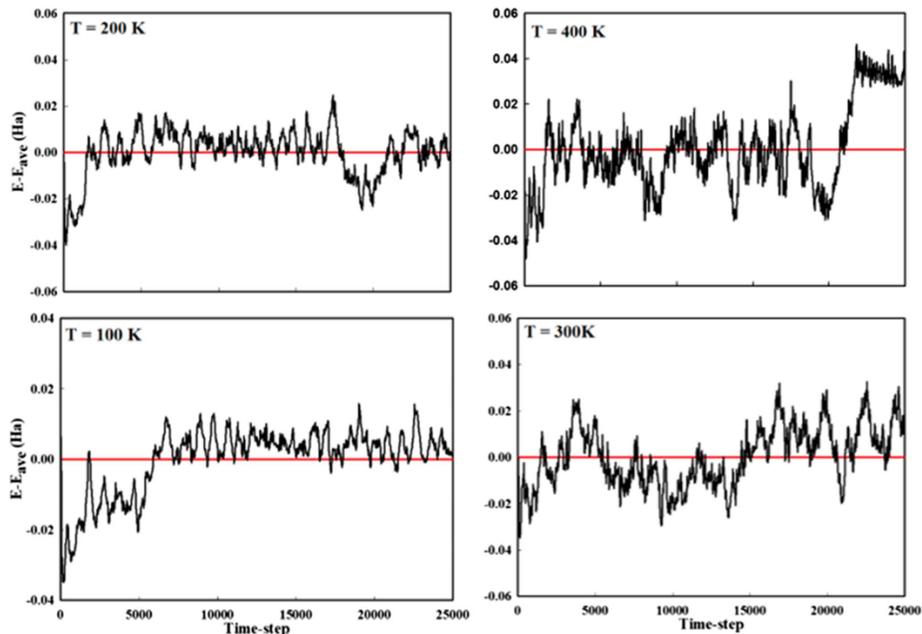


Figura 10. Gráfico de la desviación de energía total con respecto a su valor medio para el cúmulo Pd_7Au_1 . La dispersión de energía aumenta a medida que aumenta la temperatura y se observan fuertes oscilaciones por encima de 300 K.

La Figura 10 muestra los perfiles de dispersión de energía total obtenidos de las simulaciones BOMD para el cúmulo Pd_7Au_1 , a temperaturas de 100 a 400 K. La energía total promedio (línea roja) se ha cambiado a cero para visualizar mejor las desviaciones de energía con respecto a la energía total promedio. A medida que aumenta la temperatura, también aumenta la magnitud de la dispersión total de energía. A 100 K, la dispersión de energía oscila por debajo y por encima de la energía promedio en dos períodos de tiempo. El primero avanza durante ~ 7 ps y, a partir de entonces, el segundo período ocurre ligeramente por encima del valor de energía promedio. Durante la simulación, se observan tres configuraciones diferentes a lo largo de la trayectoria BOMD, la inicial en la que la coordinación del átomo de Au es máxima, y otras dos detectadas cada una en los períodos antes mencionados. En el primer período de tiempo, el átomo de Au se desplaza a un sitio de puente entre dos átomos de Pd de borde en el cúmulo de 7 átomos de Pd (Panel 2 en la Fig.9 a 100 K), que es un octaedro cubierto (segundo isómero) según ambos un estudio de enfriamiento térmico [145] y búsqueda de mínimos DFT [146] realizados para determinar

los isómeros del cúmulo Pd₇. En el segundo período de tiempo, el átomo de Au se encuentra en la parte superior del (capping) átomo de Pd (Panel 3 en la Fig. 9 a 100 K). Esta configuración tiene la estabilidad estructural más baja. En resumen, la coordinación del átomo de Au se reduce a 100 K, y solo se detectan tres configuraciones posibles. La configuración de coordinación de oro más baja se observa durante más tiempo en la trayectoria BOMD.

La simulación a 200 K muestra un comportamiento ligeramente diferente. La geometría inicial pronto desaparece, así como la configuración en la que el átomo de Au se encuentra en una posición de puente. Por tanto, la configuración más probable de ser observada corresponde a la del átomo de Au situado en la parte superior del (capping) átomo de Pd del isómero del cúmulo Pd₇. Sin embargo, el comportamiento dinámico del cúmulo Pd₇Au muestra cambios notables observados a través del examen de la evolución estructural del cúmulo Pd₇Au a lo largo de la trayectoria registrada de BOMD. En la Fig. 11, se muestran las estructuras que ilustran un aparente proceso de difusión del dímero de Pd-Au. En esta figura, se muestra el dímero Pd-Au moviéndose a sitios huecos de diferentes caras triangulares del octaedro. Esto ocurre al pasar a través del borde del octaedro. Nuestra simulación muestra que la difusión del dímero de Pd-Au aparentemente comienza a ocurrir a esta temperatura, lo que puede interpretarse como una etapa de prefusión. La barrera de energía de activación calculada para el paso del dímero desde una cara triangular a la cara vecina es de aproximadamente 0.011 Ha (~ 0.3 eV). Sin embargo, es necesario un estudio dinámico más detallado para analizar si esta barrera de energía corresponde a una barrera de energía de autodifusión. Además, entre 18 y 21 ps, la desviación de energía describe un extremo. La energía cinética en este intervalo de tiempo exhibe fuertes oscilaciones alrededor de una línea recta, mientras que la energía potencial del cúmulo disminuye. Por lo tanto, es probable que se alcance una cuenca de la PES en este intervalo de tiempo. Asimismo, a 300 K, es más evidente la presencia de fuertes oscilaciones de la dispersión de energía, así como la existencia de reducciones de la dispersión de energía por debajo de la energía promedio. Finalmente, a 400 K, el gráfico de dispersión de energía muestra, al final del tiempo de simulación, la aparente ruptura del cúmulo a través de la fragmentación en un cúmulo de Pd de 7 átomos y el dímero de Pd-Au, ver Fig.7 en el Panel 3 a 400 K. Se necesitan más estudios para comprender completamente la cinética de la fragmentación del cúmulo de Pd₇Au a nivel

de DFT. Esto es crucial para obtener predicciones de fragmentación fiables para este cúmulo, así como para otros tamaños y composiciones [86,147].

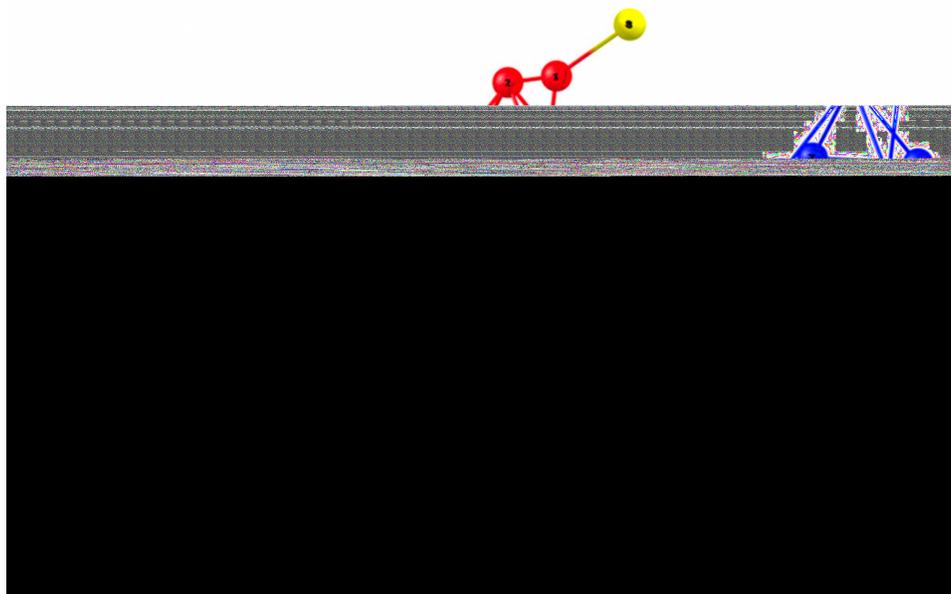


Figura 11. Proceso dinámico del dímero de Pd-Au observado a 200 K entre 18 y 21 ps. Los átomos de Pd están numerados para visualizar mejor el pasaje del dímero de una cara triangular a la vecina en el octaedro. La energía total del cúmulo se da debajo de cada estructura (en Ha). Es importante notar que la diferencia de energía que se muestra en la estructura del cúmulo, izquierda y derecha en esta figura, es menor que el error experimental típico (1 kcal / mol o 0.0016 Ha).

Con el objetivo de explorar el comportamiento termodinámico de los cúmulos de Pd₈ y Pd₇Au₁, las curvas calóricas se construyen utilizando la información disponible obtenida de las corridas de simulación BOMD, extrayendo de estas la energía total promedio y los datos de temperatura. Este criterio se utiliza para estimar la temperatura a la que los cúmulos experimentan una transición de fase. Este criterio se ha utilizado ampliamente en varios tipos de cúmulos, incluidos los cúmulos metálicos [148,149]. Como se muestra en la Figura 12 (a-b), el punto de fusión del cúmulo dopado con Au aparentemente se alcanza entre 200 y 300

K, mientras que para Pd_8 , la transición de fase está más allá de la temperatura más alta utilizada en las simulaciones de trabajo.

El comportamiento aproximadamente lineal observado en (a) indica que este cúmulo no ha alcanzado el estado fundido. En (b), la energía total promedio exhibe una discontinuidad entre 200 y 300 K. Este comportamiento se ha relacionado con un pico agudo en la capacidad calorífica que indica una transición de fase. En este caso, el criterio de la curva calórica sugiere que la temperatura de fusión estimada es de aproximadamente 250 K. Por lo tanto, este estudio preliminar muestra que el efecto del dopaje con un átomo de Au en el cúmulo de paladio es una disminución en la temperatura de fusión.

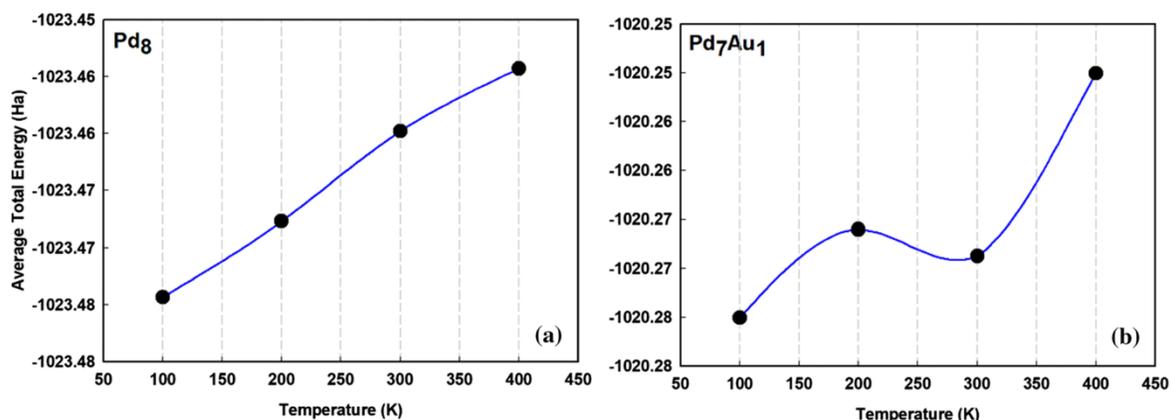


Figura 12. Gráficas de la energía total promedio en función de la temperatura para un cúmulo de (a) Pd_8 y (b) Pd_7Au_1 .

Debemos señalar que se necesitan estudios más detallados para estimar con precisión la temperatura de fusión del cúmulo de Pd_8 , así como esquemas adicionales para confirmar la transición de fusión. Primero debemos confirmar que la hipótesis ergódica es válida en nuestras simulaciones para determinar temperaturas de fusión confiables [150]. Después de esto, la determinación del punto de fusión se puede implementar utilizando varios de los criterios termodinámicos comunes. Además, también son necesarios tiempos de simulación más prolongados para obtener predicciones fiables tanto en los cúmulos de Pd_8 como en los de Pd_7Au , así como un rango de temperatura más amplio [151] y un paso de temperatura más

corto alrededor de la temperatura de transición de fase. Estos estudios son factibles con la metodología ADFT BOMD utilizada en este trabajo.

4.2.2 Análisis del enlace químico

El estudio de los efectos producidos por la temperatura en la estructura y estabilidad de los cúmulos Pd₈ y Pd₇Au se complementarán con un análisis parcial del enlace químico, seleccionado al cúmulo bimetálico como objeto de estudio. Cabe señalar que la energía de enlace promedio para este cúmulo es de ~ 7 eV/átomo (~ 680 kJ/mol), cantidad suficientemente grande para suponer la existencia de algún tipo de enlace químico, es decir, metálico, iónico o covalente. Una revisión exhaustiva acerca de la naturaleza del enlace en compuestos de metales de transición puede encontrarse en [152].

Así, para entender mejor la naturaleza del enlace químico, se realizaron cálculos adicionales bajo el esquema conocido como Natural Bond Orbital (NBO), que permite conocer el grado de covalencia del enlace interatómico. En este caso, se revisará la posibilidad de que en el cúmulo Pd₇Au se encuentren electrones compartidos a través del cálculo de los índices de Wiberg. Estos son cantidades relacionadas a la densidad electrónica que existe entre los átomos de un agregado. Los valores van desde 0 hasta 1, indicando la existencia (1) o no (0) de enlace covalente. Usualmente los valores obtenidos no son los extremos; sin embargo, dado que el valor máximo caracteriza el orden de un enlace simple, valores muy cercanos a 1 caracterizarán la existencia de enlace covalente entre los pares de átomos analizados. La tabla siguiente muestra la matriz obtenida utilizando el programa Gaussian 09.

Tabla 4. Índices de Wiberg obtenidos para el cúmulo Pd₇Au.

Átomo	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Pd	0.0000	0.0393	0.2642	0.2299	0.1359	0.3017	0.0431	0.0622
2. Au	0.0393	0.0000	0.0392	0.0255	0.0983	0.0523	0.0984	0.2120
3. Pd	0.2642	0.0392	0.0000	0.2295	0.0430	0.3029	0.1352	0.0620
4. Pd	0.2299	0.0255	0.2295	0.0000	0.2263	0.0516	0.2271	0.0607
5. Pd	0.1359	0.0983	0.0430	0.2263	0.0000	0.0943	0.1884	0.2248
6. Pd	0.3017	0.0523	0.3029	0.0516	0.0943	0.0000	0.0943	0.0333
7. Pd	0.0431	0.0984	0.1352	0.2271	0.1884	0.0943	0.0000	0.2251
8. Pd	0.0622	0.2120	0.0620	0.0607	0.2248	0.0333	0.2251	0.0000

En la tabla 4 el mayor valor (0.303) corresponde a una interacción Pd-Pd. La máxima interacción entre el átomo de Au y un átomo de Pd es de 0.212.

Los resultados de la tabla permiten descartar la existencia de enlace covalente, por lo que un análisis futuro deberá centrarse en la búsqueda de enlace iónico o metálico, o bien de alguna interacción del tipo no covalente.

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de los isómeros de baja energía de los cúmulos de $\text{Cu}_8\text{-xPd}_x$ ($x = 0, 4, 8$) mediante una exploración global basada en DFT de la superficie de energía potencial empleando el algoritmo de salto de cuencas. Todos los isómeros identificados adoptan geometrías tridimensionales independientemente del funcional de intercambio y correlación utilizado, PBE, TPSS, PBE0 o PBE-D3. En tanto que su estructura se ve poco afectada, salvo dos notables excepciones. Primero, el ordenamiento energético de los isómeros 1 y 2 de Cu_8 obtenido con el funcional PBE se invierte al agregar efectos de dispersión. En segundo lugar, el isómero 2 de Pd_8 obtenido con el funcional PBE no se encuentra en la exploración que incluye la dispersión. La contribución de las interacciones de van der Waals a las energías de enlace aumenta de Cu_8 a Pd_8 y luego a Cu_4Pd_4 . La energía de enlace promedio de Cu_4Pd_4 en su estructura de energía más baja es mayor que el promedio de las energías de enlace de Cu_8 y Pd_8 , y esto ocurre en los cálculos con los funcionales PBE y PBE-D3. Con estos también se encontró que algunos isómeros en Cu_8 y Cu_4Pd_4 son más reactivos que el de menor energía. Así mismo, se obtuvieron las estructuras de los isómeros y sus energías relativas utilizando otros funcionales con una descripción de mayor nivel de intercambio y correlación, TPSS y PBE0. Con estos se obtiene una concordancia razonable para las estructuras isoméricas en la mayoría de los casos en comparación con los funcionales PBE y PBE-D3, pero se producen algunas diferencias específicas. La tendencia en las energías de enlace observada con TPSS también concuerda con las predicciones de los funcionales PBE y PBE-D3, pero los resultados del funcional híbrido PBE0 difieren de todos los demás. En este sentido, se observan brechas más grandes obtenidas con PBE0 dado que este funcional incluye una fracción de intercambio de Hartree-Fock en comparación con los otros funcionales. Finalmente, este trabajo sugiere que es necesario realizar más estudios sobre el efecto de los funcionales de intercambio y correlación y las fuerzas de dispersión, sobre las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de metales de transición monometálicos y bimetálicos.

En este trabajo, hemos utilizado una estrategia combinada para estudiar los efectos térmicos sobre la estructura de los cúmulos de Pd_8 y Pd_7Au . Este enfoque combinado, basado en exploraciones globales semiempíricas y simulaciones del tipo BOMD implementadas en deMon2k, acelera los cálculos tanto estáticos como dinámicos y facilita la identificación de

las diferentes regiones de la superficie de energía potencial BO a bajas temperaturas. Los resultados de nuestra simulación han demostrado la mayor estabilidad térmica del cúmulo de Pd₈ puro en comparación con la del sistema Pd₇Au. Se encontró que el único átomo de Au prefiere sitios de baja coordinación en la estructura del cúmulo de paladio, independientemente de la temperatura. Nuestras simulaciones computacionales también demostraron que la existencia de fragmentación de los cúmulos, posiblemente a través de un mecanismo de disociación del dímero Pd-Au y el cúmulo octaédrico Pd₆. Se ha obtenido una estimación de la temperatura de fusión para el cúmulo de Pd-Au de ~250 K. Sin embargo, estudios adicionales para determinar con precisión el punto de fusión de los cúmulos de Pd₇Au₁ y Pd₈ sigue siendo necesario. Estos estudios son factibles utilizando la presente metodología ADFT BOMD para realizar trayectorias de DM más largas, del orden de nanosegundos, y utilizando intervalos de temperatura más pequeños para explorar la región de transición de fase de manera adecuada.

PERSPECTIVAS

Este trabajo ha mostrado la importancia de realizar estudios sistemáticos en cúmulos mono y bimetalicos. En este sentido, estudios adicionales bajo el esquema de la dinámica molecular de primeros principios podrían ser realizados en cúmulos de 8 átomos de cobre-paladio, para determinar aproximadamente los puntos de fusión de varios de los isómeros encontrados aquí. Estos resultados podrían contrastarse con estudios mecánico-estadístico para determinar la posible existencia de transiciones sólido-sólido en rangos de temperatura razonables, así como con resultados experimentales realizados por otros grupos de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *J. Catal.* 178 (1988) 566–575.
- [2] A. Halder, L.A. Curtiss, A. Fortunelli, S. Vajda, Perspective: size selected clusters for catalysis and electrochemistry, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 110901.
- [3] P.L. Rodríguez-Kessler, F. Murillo, A.R. Rodríguez-Domínguez, P. Navarro-Santos, G. Merino, Structure of V-doped Pd_n (n = 2-12) clusters and their ability for H₂ dissociation, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 20636–20644.
- [4] C.I. Contescu, C.M. Brown, Y. Liu, V.V. Bhat, N.C. Gallego, Detection of hydrogen spillover in palladium-modified activated carbon fibers during hydrogen adsorption, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5886–5890.
- [5] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845–910.
- [6] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide - methods, mechanisms, and catalysts, *Chem. Rev.* 9 (2018) 4631–4701.
- [7] M. Sankar, N. Dimitratos, P.J. Miedziak, P.P. Wells, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8099–8139.
- [8] Shan, S., Petkov, V., Prasai, B., Wu, J., Joseph, P., Skeete, Z., & Zhong, C. J. (2015). Catalytic activity of bimetallic catalysts highly sensitive to the atomic composition and phase structure at the nanoscale. *Nanoscale*, 7(45), 18936-18948.
- [9] A.R. Poerwoprajitno, L. Gloag, S. Cheong, J.J. Gooding, R.D. Tilley, Synthesis of Low- and high-index faceted metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) nanoparticles for improved activity and stability in electrocatalysis, *Nanoscale* 11 (2019) 18995–19011.
- [10] X. Zhu, G. Kang, X. Lin, PdCu alloy nanoclusters: generation and activity tuning for electrocatalytic oxidation of nitrite, *Microchim. Acta* 159 (2007) 141–148.

- [11] A. Shafaei Douk, H. Saravani, M. Noroozifar, Novel fabrication of pdcu nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward ethanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 15149–15159.
- [12] R. Zhang, M. Yang, M. Peng, L. Ling, B. Wang, Understanding the role of pd:cu ratio, surface and electronic structures in pd-cu alloy material applied in direct formic acid fuel cells, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2019) 730–739.
- [13] Z. Zhang, Y. Gong, D. Wu, Z. Li, Q. Li, L. Zheng, W. Chen, W. Yuan, L.Y. Zhang, Facile fabrication of stable pdcu clusters uniformly decorated on graphene as an efficient electrocatalyst for formic acid oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 2731–2740.
- [14] Marakatti, V. S., Sarma, S. C., Joseph, B., Banerjee, D., & Peter, S. C. (2017). Synthetically tuned atomic ordering in PdCu nanoparticles with enhanced catalytic activity toward solvent-free benzylamine oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 3602-3615.
- [15] Göksu, H., Zengin, N., Burhan, H., Cellat, K., & Şen, F. (2020). A novel hydrogenation of nitroarene compounds with multi wall carbon nanotube supported palladium/copper nanoparticles (PdCu@ MWCNT NPs) in aqueous medium. *Scientific reports*, 10(1), 1-8.
- [16] A. Rochefrot, R. Fournier, Quantum chemical study of CO and NO bonding to Pd₂, Cu₂, and PdCu, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13506–13513.
- [17] L.E. Gálvez-González, J.A. Alonso, L.O. Paz-Borbón, A. Posada-Amarillas, H₂ Adsorption on Cu_{4-x}M_x (M = Au, Pt; x = 0-4) Clusters: similarities and differences as predicted by density functional theory, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 30768–30780.
- [18] L.O. Paz-Borbón, F. Buendía, I.L. Garzo'n, A. Posada-Amarillas, F. Illas, J. Li, CeO₂(111) electronic reducibility tuned by ultra-small supported bimetallic Pt-Cu clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 15286–15296.
- [19] M. Alducin, J.I. Juaristi, A. Granja-DeIRío, M.J. López, J.A. Alonso, Dynamics of cluster isomerization induced by hydrogen adsorption, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15236–15243.

- [20] Z.-X. Hu, H. Lan, W. Ji, Role of the dispersion force in modeling the interfacial properties of molecule-metal interfaces: adsorption of thiophene on copper surfaces, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5036.
- [21] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228.
- [22] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 146401.
- [23] Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13), 6158-6170.
- [24] Luo C, Zhou C, Wu J, Kumar TJD, Balakrishnan N, Forrey RC, Cheng H (2007) First principles study of small palladium cluster growth and isomerization. *Int J Quantum Chem* 107:1632–1641.
- [25] Köster A, Geudtner G, Alvarez-Ibarra A, Calaminici P, Casida M, Carmona-Espindola J, Dominguez V, Flores-Moreno R, Gamboa G, Goursot A, Heine T, Ipatov A, de la Lande A, Janetzko F, del Campo J, Mejia-Rodriguez D, Reveles JU, Vasquez-Perez J, Vela A, Zuniga-Gutierrez B, Salahub DR (2018) deMon2k, version 5. The deMon developers, Cinvestav, México City
- [26] Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 118(10), 4981-5079.
- [27] Sang, R., Hu, Y., Razzaq, R., Jackstell, R., Franke, R., & Beller, M. (2021). State-of-the-art palladium-catalyzed alkoxy-carbonylations. *Organic Chemistry Frontiers*, 8(4), 799-811.
- [28] Guzzi, L. (2005). Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity. *Catalysis Today*, 101(2), 53-64.
- [29] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L (2008) Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem Rev* 108: 845-910.

- [30] Ardila A, A. N., Arriola-Villaseñor, E., & Fuentes, G. A. (2020). Nature and Distribution of Cu and Pd Species in CuPd/TiO₂-Na Bimetallic Catalysts for Glycerol Hydrodeoxygenation. *ACS omega*, 5(31), 19497-19505.
- [31] Yao, Y., He, D. S., Lin, Y., Feng, X., Wang, X., Yin, P., & Li, Y. (2016). Modulating fcc and hcp ruthenium on the surface of palladium-copper alloy through tunable lattice mismatch. *Angewandte Chemie*, 128(18), 5591-5595.
- [32] Dai, L., & Zou, S. (2011). Enhanced formic acid oxidation on Cu-Pd nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9369-9372.
- [33] Abdelsayed, V., Aljarash, A., El-Shall, M. S., Al Othman, Z. A., & Alghamdi, A. H. (2009). Microwave synthesis of bimetallic nanoalloys and CO oxidation on ceria-supported nanoalloys. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2825-2834.
- [34] Yamauchi, M., Abe, R., Tsukuda, T., Kato, K., & Takata, M. (2011). Highly selective ammonia synthesis from nitrate with photocatalytically generated hydrogen on CuPd/TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1150-1152.
- [35] Zhang, S., Kang, P., Bakir, M., Lapides, A. M., Dares, C. J., & Meyer, T. J. (2015). Polymer-supported CuPd nanoalloy as a synergistic catalyst for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(52), 15809-15814.
- [36] Mun, Y., Lee, S., Cho, A., Kim, S., Han, J. W., & Lee, J. (2019). Cu-Pd alloy nanoparticles as highly selective catalysts for efficient electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 82-88.
- [37] Rochefort, A., & Fournier, R. (1996). Quantum chemical study of CO and NO bonding to Pd₂, Cu₂, and PdCu. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 13506-13513.
- [38] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1), 289-320.
- [39] Gálvez-González, L. E., Juárez-Sánchez, J. O., Pacheco-Contreras, R., Garzón, I. L., Paz-Borbón, L. O., & Posada-Amarillas, A. (2018). CO₂ adsorption on gas-phase Cu_{4-x}Pt

x (x= 0–4) clusters: A DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(25), 17071-17080.

[40] M.K. Beyer, M.B. Knickelbein, Electric deflection studies of rhodium clusters, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 104301.

[41] M. Knickelbein, Electric dipole polarizabilities of Nb₂₋₂₇, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 6230–6233.

[42] Knickelbein, M. B. (2004). Electric dipole polarizabilities of copper clusters. *The Journal of chemical physics*, 120(22), 10450-10454.

[43] Knickelbein, M. B. (2001). Electric dipole polarizabilities of Ni₁₂₋₅₈. *The Journal of Chemical Physics*, 115(13), 5957-5964.

[44] Yang, M., & Jackson, K. A. (2005). First-principles investigations of the polarizability of small-sized and intermediate-sized copper clusters. *The Journal of chemical physics*, 122(18), 184317.

[45] Jaque, P., & Toro-Labbé, A. (2014). Polarizability of neutral copper clusters. *Journal of molecular modeling*, 20(9), 1-8.

[46] Rościszewski, K., Paulus, B., Fulde, P., & Stoll, H. (1999). Ab initio calculation of ground-state properties of rare-gas crystals. *Physical Review B*, 60(11), 7905.

[47] Patton, D. C., & Pederson, M. R. (1997). Application of the generalized-gradient approximation to rare-gas dimers. *Physical Review A*, 56(4), R2495.

[48] Tao, J., & Perdew, J. P. (2005). Test of a nonempirical density functional: Short-range part of the van der Waals interaction in rare-gas dimers. *The Journal of chemical physics*, 122(11), 114102.

[49] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 146401.

[50] Flad, H. J., Schautz, F., Wang, Y., Dolg, M., & Savin, A. (1999). On the bonding of small group 12 clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 6(2), 243-254.

- [51] Aguado, A., Vega, A., Lebon, A., & von Issendorff, B. (2018). Are zinc clusters really amorphous? A detailed protocol for locating global minimum structures of clusters. *Nanoscale*, 10(40), 19162-19181.
- [52] Álvarez-Zapatero, P., & Aguado, A. (2019). Computational characterisation of structure and metallicity in small neutral and singly-charged cadmium clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(23), 12321-12334.
- [53] Fernandez, E. M., & Balbas, L. C. (2011). GGA versus van der Waals density functional results for mixed gold/mercury molecules and pure Au and Hg cluster properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(46), 20863-20870.
- [54] Hansen, J. A., Piecuch, P., & Levine, B. G. (2013). Communication: Determining the lowest-energy isomer of Au₈: 2D, or not 2D. *The Journal of Chemical Physics*, 139(9), 091101.
- [55] Piotrowski, M. J., Ungureanu, C. G., Tereshchuk, P., Batista, K. E., Chaves, A. S., Guedes-Sobrinho, D., & Da Silva, J. L. (2016). Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin-orbit coupling, and PBE+ U of 42 metal systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(50), 28844-28856.
- [56] Baek, H., Moon, J., & Kim, J. (2017). Benchmark study of density functional theory for neutral gold clusters, Au_n (n= 2–8). *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(12), 2410-2419.
- [57] Wu, P., Liu, Q., & Chen, G. (2019). Nonlocal effects on the structural transition of gold clusters from planar to three-dimensional geometries. *RSC advances*, 9(36), 20989-20999.
- [58] Persaud, R. R., Chen, M., & Dixon, D. A. (2020). Prediction of Structures and Atomization Energies of Coinage Metals, (M)_n, n < 20: Extrapolation of Normalized Clustering Energies to Predict the Cohesive Energy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(9), 1775-1786.
- [59] Hansen, J. A., Piecuch, P., & Levine, B. G. (2013). Communication: Determining the lowest-energy isomer of Au₈: 2D, or not 2D. *The Journal of Chemical Physics*, 139(9), 091101.

- [60] Piotrowski, M. J., Ungureanu, C. G., Tereshchuk, P., Batista, K. E., Chaves, A. S., Guedes-Sobrinho, D., & Da Silva, J. L. (2016). Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin-orbit coupling, and PBE+ U of 42 metal systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(50), 28844-28856.
- [61] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [62] Goldsmith, B. R., Florian, J., Liu, J. X., Gruene, P., Lyon, J. T., Rayner, D. M., & Ghiringhelli, L. M. (2019). Two-to-three dimensional transition in neutral gold clusters: The crucial role of van der Waals interactions and temperature. *Physical Review Materials*, 3(1), 016002.
- [63] Pickard, C. J., & Needs, R. J. (2011). Ab initio random structure searching. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(5), 053201.
- [64] Heiles, S., & Johnston, R. L. (2013). Global optimization of clusters using electronic structure methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(18), 2091-2109.
- [65] Binitha, S., & Sathya, S. S. (2012). A survey of bio inspired optimization algorithms. *International journal of soft computing and engineering*, 2(2), 137-151.
- [66] Aprà, E., Ferrando, R., & Fortunelli, A. (2006). Density-functional global optimization of gold nanoclusters. *Physical Review B*, 73(20), 205414.
- [67] Calvo, F., Tran, S., Blundell, S. A., Guet, C., & Spiegelmann, F. (2000). Three-dimensional global optimization of Na_n^+ sodium clusters in the range $n \lesssim 40$. *Physical Review B*, 62(15), 10394.
- [68] Gehrke, R., & Reuter, K. (2009). Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. *Physical Review B*, 79(8), 085412.
- [69] Priest, C., Tang, Q., & Jiang, D. E. (2015). Structural Evolution of Tc_n ($n = 4-20$) Clusters from First-Principles Global Minimization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(33), 8892-8897.

- [70] Rondina, G. G., & Da Silva, J. L. (2013). Revised basin-hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. *Journal of chemical information and modeling*, 53(9), 2282-2298.
- [71] Jaeger, M., Schaefer, R., & Johnston, R. L. (2018). First principles global optimization of metal clusters and nanoalloys. *Advances in Physics: X*, 3(1), 1516514.
- [72] Jiang, K., Wang, P., Guo, S., Zhang, X., Shen, X., Lu, G., & Huang, X. (2016). Ordered PdCu-based nanoparticles as bifunctional oxygen-reduction and ethanol-oxidation electrocatalysts. *Angewandte Chemie*, 128(31), 9176-9181.
- [73] Deka, P., Borah, B. J., Saikia, H., & Bharali, P. (2019). Cu-Based Nanoparticles as Emerging Environmental Catalysts. *The Chemical Record*, 19(2-3), 462-473.
- [74] Zhang, S., Kang, P., Bakir, M., Lapides, A. M., Dares, C. J., & Meyer, T. J. (2015). Polymer-supported CuPd nanoalloy as a synergistic catalyst for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(52), 15809-15814.
- [75] Molenbroek, A. M., Haukka, S., & Clausen, B. S. (1998). Alloying in Cu/Pd nanoparticle catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10680-10689.
- [76] Munnik, P., de Jongh, P. E., & de Jong, K. P. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical reviews*, 115(14), 6687-6718.
- [77] Montejano-Carrizales, J. M., Iniguez, M. P., & Alonso, J. A. (1994). Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems. *Physical Review B*, 49(23), 16649.
- [78] Sun, L. T., Shi, D. P., Guo, C. Z., Xiao, X. Y., & Bai, J. (2015). A molecular dynamics study on the physical properties of (CuPd) 147 alloy nanoparticles. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 723, pp. 497-501). Trans Tech Publications Ltd.
- [79] Efremenko, I., & Sheintuch, M. (2005). DFT study of small bimetallic palladium–copper clusters. *Chemical physics letters*, 401(1-3), 232-240.

- [80] Molina, L. M., Benito, A., & Alonso, J. A. (2018). Ab initio studies of ethanol dehydrogenation at binary AuPd nanocatalysts. *Molecular Catalysis*, 449, 8-13.
- [81] Ferrari, P., Molina, L. M., Kaydashev, V. E., Alonso, J. A., Lievens, P., & Janssens, E. (2016). Controlling the Adsorption of Carbon Monoxide on Platinum Clusters by Dopant-Induced Electronic Structure Modification. *Angewandte Chemie*, 128(37), 11225-11229.
- [82] González, S., Sousa, C., Fernández-García, M., Bertin, V., & Illas, F. (2002). Theoretical study of the catalytic activity of bimetallic RhCu surfaces and nanoparticles toward H₂ dissociation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(32), 7839-7845.
- [83] Neyman, K. M., & Illas, F. (2005). Theoretical aspects of heterogeneous catalysis: Applications of density functional methods. *Catalysis today*, 105(1), 2-16.
- [84] Zhai, H., & Alexandrova, A. N. (2017). Fluxionality of catalytic clusters: When it matters and how to address it. *ACS Catalysis*, 7(3), 1905-1911.
- [85] Klaja, O., Szczygieł, J., Trawczyński, J., & Szyja, B. M. (2017). The CO₂ dissociation mechanism on the small copper clusters—the influence of geometry. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(9), 1-9.
- [86] Gálvez-González, L. E., Juárez-Sánchez, J. O., Pacheco-Contreras, R., Garzón, I. L., Paz-Borbón, L. O., & Posada-Amarillas, A. (2018). CO₂ adsorption on gas-phase Cu_{4-x}Pt_x (x= 0–4) clusters: A DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(25), 17071-17080.
- [87] Gálvez-González, L. E., Alonso, J. A., Paz-Borbón, L. O., & Posada-Amarillas, A. (2019). H₂ Adsorption on Cu_{4-x}M_x (M= Au, Pt; x= 0–4) Clusters: Similarities and Differences as Predicted by Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(51), 30768-30780.
- [88] Khirsariya, P., & Mewada, R. K. (2013). Single step oxidation of methane to methanol—towards better understanding. *Procedia Engineering*, 51, 409-415.
- [89] Petrov, A. W., Ferri, D., Krumeich, F., Nachttegaal, M., van Bokhoven, J. A., & Kröcher, O. (2018). Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts. *Nature communications*, 9(1), 1-8.

- [90] Cheng, D., Atanasov, I. S., & Hou, M. (2011). Influence of the environment on equilibrium properties of Au-Pd clusters. *The European Physical Journal D*, 64(1), 37-44.
- [91] Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., & Muniz-Miranda, M. (2011). Production of palladium nanoparticles by pulsed laser ablation in water and their characterization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(12), 5073-5083.
- [92] Ning, X., Zhan, L., Wang, H., Yu, H., & Peng, F. (2018). Deactivation and regeneration of in situ formed bismuth-promoted platinum catalyst for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *New Journal of Chemistry*, 42(23), 18837-18843.
- [93] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [94] Chasman, C., Jones, K. W., & Ristinen, R. A. (1965). Energy Levels of Sc 48 from a Study of Neutrons and Gamma Rays Emitted by the Ca 48 (p, n γ) Sc 48 Reaction. *Physical Review*, 140(1B), B212.
- [95] Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- [96] Dolg, M., & Cao, X. (2012). Relativistic pseudopotentials: their development and scope of applications. *Chemical reviews*, 112(1), 403-480.
- [97] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
- [98] Luque-Ceballos, J. C., Posada-Borbón, A., Herrera-Urbina, R., Aceves, R., Juárez-Sánchez, J. O., & Posada-Amarillas, A. (2018). A theoretical study on the geometry and spectroscopic properties of ground-state and local minima isomers of (CuS) $n= 2-6$ clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 97, 1-7.
- [99] Janthon, P., Kozlov, S. M., Vines, F., Limtrakul, J., & Illas, F. (2013). Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *Journal of chemical theory and computation*, 9(3), 1631-1640.

[100] Schlegel, H. B. (1982). Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *Journal of computational chemistry*, 3(2), 214-218.

[101] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[102] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., & Csonka, G. I. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics*, 123(6), 062201.

[103] He, F. F., & Ding, Y. H. (2016). Global picture of isomerization and dissociation of CN₂O₂: new metastable isomers. *RSC advances*, 6(31), 26441-26450.

[104] Weinhold, Frank, and Eric D. Glendening. "NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs." Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI 53706 (2001).

[105] Weinhold, Frank, and Clark R. Landis. *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press, 2005.

[106] Wiberg, K. B. (1968). Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 24(3), 1083-1096.

- [107] Pacheco-Contreras, R., Juárez-Sánchez, J. O., Dessens-Félix, M., Aguilera-Granja, F., Fortunelli, A., & Posada-Amarillas, A. (2018). Empirical-potential global minima and DFT local minima of trimetallic Ag_lAu_mPt_n (l+ m+ n= 13, 19, 33, 38) clusters. *Computational Materials Science*, 141, 30-40.
- [108] Wales, D. J., & Doye, J. P. (1997). Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28), 5111-5116.
- [109] Posada-Amarillas, A., & Garzón, I. L. (1996). Microstructural analysis of simulated liquid and amorphous Ni. *Physical Review B*, 53(13), 8363.
- [110] Borbón-González, D. J., Fortunelli, A., Barcaro, G., Sementa, L., Johnston, R. L., & Posada-Amarillas, A. (2013). Global minimum Pt₁₃M₂₀ (M= Ag, Au, Cu, Pd) dodecahedral core-shell clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(51), 14261-14266.
- [111] Guerrero-Jordan, J., Cabellos, J. L., Johnston, R. L., & Posada-Amarillas, A. (2018). Theoretical investigation of the structures of unsupported 38-atom CuPt clusters. *The European Physical Journal B*, 91(6), 1-9.
- [112] Cleri, F., & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48(1), 22.
- [113] Ismail, R., & Johnston, R. L. (2010). Investigation of the structures and chemical ordering of small Pd–Au clusters as a function of composition and potential parameterisation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(30), 8607-8619.
- [114] Heard, C. J., Johnston, R. L., & Schön, J. C. (2015). Energy Landscape Exploration of Sub-Nanometre Copper–Silver Clusters. *ChemPhysChem*, 16(7), 1461-1469.
- [115] Luna-Valenzuela, A., Cabellos, J. L., Alonso, J. A., & Posada-Amarillas, A. (2021). Effects of van der Waals interactions on the structure and stability of Cu₈-xPd_x (x= 0, 4, 8) cluster isomers. *Materials Today Communications*, 26, 102024.
- [116] López-Sosa, L., Cruz-Martínez, H., Solorza-Feria, O., & Calaminici, P. (2019). Nickel and copper doped palladium clusters from a first-principles perspective. *International Journal of Quantum Chemistry*, 119(22), e26013.

- [117] Yamijala, S. S., Nava, G., Ali, Z. A., Beretta, D., Wong, B. M., & Mangolini, L. (2020). Harnessing plasma environments for ammonia catalysis: mechanistic insights from experiments and large-scale ab initio molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(24), 10469-10475.
- [118] Dolg, M., & Cao, X. (2012). Relativistic pseudopotentials: their development and scope of applications. *Chemical reviews*, 112(1), 403-480.
- [119] Calaminici, P., Janetzko, F., Köster, A. M., Mejia-Olvera, R., & Zuniga-Gutierrez, B. (2007). Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3 d transition metal systems. *The journal of chemical physics*, 126(4), 044108.
- [120] Mariscal, M. M., Oviedo, O. A., & Leiva, E. P. M. (2012). *Metal clusters and nanoalloys: from modeling to applications*. Springer Science & Business Media.
- [121] Fernández, E. M., Soler, J. M., Garzón, I. L., & Balbás, L. C. (2004). Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Physical Review B*, 70(16), 165403.
- [122] Granja-DelRío, A., Abdulhussein, H. A., & Johnston, R. L. (2019). Dft-based global optimization of sub-nanometer ni–pd clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(43), 26583-26596.
- [123] F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan, G. García, *Metallic behavior of Pd atomic clusters*, *Nanotechnology* 18 (2007) 365706.
- [124] Gupta, R. P. (1981). Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 23(12), 6265.
- [125] Ferrando, R., Fortunelli, A., & Johnston, R. L. (2008). Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(5), 640-649.
- [126] Johnston, R. L. (2003). Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, (22), 4193-4207.
- [127] Cleri, F., & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48(1), 22.

- [128] Massen, C., Mortimer-Jones, T. V., & Johnston, R. L. (2002). Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (23), 4375-4388.
- [129] Xie, Y., & Blackman, J. A. (2001). Transferable tight-binding model for palladium and silver. *Physical Review B*, 64(19), 195115.
- [130] Ferrando, R., Fortunelli, A., & Johnston, R. L. (2008). Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(5), 640-649.
- [131] Perdew, J. P., & Schmidt, K. (2001). Density functional theory and its application to materials. *Van Doren, V*, 1-20.
- [132] Donís, A., López, M. J., & Alonso, J. A. (2019). Bimetallic Al–Sn clusters: mixing at the nanoscale. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(41), 22919-22929.
- [133] Marín, P., Alonso, J. A., Germán, E., & López, M. J. (2020). Nanoalloys of metals which do not form bulk alloys: The case of Ag–Co. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(32), 6468-6477.
- [134] Popov, A. A., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Sharafutdinov, M. R., & Korenev, S. V. (2019). Experimental redetermination of the Cu–Pd phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 204-212.
- [135] Liu, B., Cheng, L., Curtiss, L., & Greeley, J. (2014). Effects of van der Waals density functional corrections on trends in furfural adsorption and hydrogenation on close-packed transition metal surfaces. *Surface science*, 622, 51-59.
- [136] Lee, J. H., Park, J. H., & Soon, A. (2016). Assessing the influence of van der Waals corrected exchange-correlation functionals on the anisotropic mechanical properties of coinage metals. *Physical Review B*, 94(2), 024108.
- [137] Cuny, J., Tarrat, N., Spiegelman, F., Huguenot, A., & Rapacioli, M. (2018). Density-functional tight-binding approach for metal clusters, nanoparticles, surfaces and bulk: application to silver and gold. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(30), 303001.

- [138] Ferrando R (2013) In: Mariscal MM, Oviedo OA, Marcos- Leiva EP (ed) *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications*, Springer, New York
- [139] Cheng D, Wang W (2012) Tailoring of Pd–Pt bimetallic clusters with high stability for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* 4:2408–2415
- [140] Andersen, H. C. (1980). Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4), 2384-2393.
- [141] Gamboa, G. U., Calaminici, P., Geudtner, G., & Köster, A. M. (2008). How important are temperature effects for cluster polarizabilities? *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(47), 11969-11971.
- [142] Vásquez-Pérez, J. M., Martínez, G. U. G., Köster, A. M., & Calaminici, P. (2009). The discovery of unexpected isomers in sodium heptamers by Born–Oppenheimer molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 131(12), 124126.
- [143] Alvarez-Ibarra A, Calaminici P, Goursot A, Gómez-Castro CZ, Grande-Aztatzi R, Mineva T, Salahub DR, Vásquez-Pérez JM, Vela A, Zuniga-Gutierrez B, Köster AM (2015) Chapter 7-First principles computational biochemistry with deMon2k In: Ul- Haq Z, Madura, JD (ed) *Frontiers in Computational Chemistry*; Bentham Science Publishers: Sharjah, UAE.
- [144] de la Lande A, Alvarez-Ibarra A, Hasnaoui K, Cailliez F, Wu X, Mineva T, Cuny J, Calaminici P, López-Sosa L, Geudtner G, Navizet I, Garcia Iriepa C, Salahub DR, Köster AM (2019) Molecular simulations with in-deMon2k QM/MM, a tutorial- review. *Molecules* 24:1653
- [145] Karabacak, M., Oezcelik, S. Ü. L. E. Y. M. A. N., & Güvenç, Z. B. (2004). Dynamics of phase changes and melting of Pd 7 clusters. *Acta Physica Slovaca*, 54(3), 233-243.
- [146] Zanti, G., & Peeters, D. (2010). DFT study of bimetallic palladium– gold clusters Pd n Au m of low nuclearities ($n + m \leq 14$). *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(38), 10345-10356.
- [147] Passananti, M., Zapadinsky, E., Zanca, T., Kangasluoma, J., Myllys, N., Rissanen, M. P., & Vehkamäki, H. (2019). How well can we predict cluster fragmentation inside a mass spectrometer? *Chemical Communications*, 55(42), 5946-5949.

- [148] Oderji, H. Y., & Ding, H. (2011). Determination of melting mechanism of Pd₂₄Pt₁₄ nanoalloy by multiple histogram method via molecular dynamics simulations. *Chemical Physics*, 388(1-3), 23-30.
- [149] Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3), 845-910.
- [150] Hannemann, A., Schön, J. C., Jansen, M., & Sibani, P. (2005). Nonequilibrium dynamics in amorphous Si₃B₃N₇. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(23), 11770-11776.
- [151] Vásquez-Pérez, J. M., Calaminici, P., & Köster, A. M. (2013). Heat capacities from Born–Oppenheimer molecular dynamics simulations: Al₂₇⁺ and Al₂₈⁺. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1021, 229-232.
- [152] Frenking, G., & Froehlich, N. (2000). The nature of the bonding in transition-metal compounds. *Chemical reviews*, 100(2), 717-774.

Anexos

Producción Científica

Este trabajo de investigación se realizó en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora, México en el periodo de tiempo de agosto 2018 a diciembre 2021.

Los artículos en los que se basa la tesis son los siguientes:

- I. **Luna-Valenzuela, A.**, Cabellos, J. L., Alonso, J. A., & Posada-Amarillas, A. (2021). Effects of van der Waals interactions on the structure and stability of $\text{Cu}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x= 0, 4, 8$) cluster isomers. *Materials Today Communications*, 26, 102024.
- II. **Luna-Valenzuela, A.**, Cabellos, J. L., & Posada-Amarillas, A. (2021). Effect of temperature on the structure of Pd_8 and Pd_7Au_1 clusters: an Ab initio molecular dynamics approach. *Theoretical Chemistry Accounts*, 140(7), 1-10.

Participación en congresos

Nanotech Congress 2019. 15th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology.

XIV Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales.

Estancias de Investigación

Universidad de Kansas en el grupo de química computacional, con especialización en mecánica cuántica molecular (QM) y teoría de estructura electrónica, bajo la dirección del profesor Marco Caricato.