



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
División de ciencias básicas.

**Estudio teórico de las propiedades estructurales,
electrónicas, y químicas de nanocumulos de RuCu_n y
 PdCu_n ($n = 1 - 12$)**

TESIS DE MAESTRÍA

Presentada por:

José Aminadat Morato Márquez

En opción al título de:

**Maestro en ciencias con orientación en
materiales.**

Director: Dr. Filiberto Ortíz Chi

Co-Director: Dr. José Gilberto Torres Torres

Director externo: Dr. Peter Ludwig Rodríguez Kessler



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

08 de febrero de 2021

**LIC. JOSÉ AMINADAT MORATO MÁRQUEZ
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN MATERIALES
P R E S E N T E.**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas, y químicas de nanocúmulos de $RuCu_n$ y $PdCu_n$ ($n = 1 - 12$)**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR**

Dr'GDP/M.C.'NLBA
C.c.p.- Archivo

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y químicas de nanocumulos de $RuCu_n$ y $PdCu_n$ ($n=1-12$).” de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 27 días del mes de Marzo de año 2021.

AUTORIZÓ



Jose Aminadat Morato Marquez

182A17002

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

*Si existe algo en mi que pueda llamarse religioso,
es la ilimitada admiración por el universo,
hasta donde la ciencia revele.*

-Albert Einstein.

Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo y el estímulo constante de mi asesor y colega, el doctor Filiberto Ortíz Chi, gracias por todo el conocimiento brindado en esta bella área de la química computacional.

De igual manera al equipo de trabajo liderado por el doctor Gilberto Torres Torres, junto a los doctores Srinivas Godavarthi y Claudia Guadalupe Espinosa González, por su apoyo en la preparación profesional, así como divulgación de este trabajo.

Al doctor Peter Ludwig Rodríguez Kessler por el apoyo y espacio brindado durante mi estancia en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Como instituciones a CONACyT por la beca de maestría que se me fue otorgada, así como los apoyos financieros de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el espacio y recursos computacionales.

Mas en lo personal, a todos los amigos con los que me han acompañado durante esta etapa en mi vida, en especial, a los que este posgrado me brindó.

Y a mis padres por siempre creer en mi, y proyectarme a ser una mejor persona cada día, este logro es de ustedes.

Resumen

La evolución estructural, las propiedades energéticas, químicas y electrónicas de cúmulos de Cu_n dopados un tomo de Ru o Pd ($n = 1 - 12$) se investigan sobre la base de la teoría funcional de la densidad. La impureza de Pd ocupa el sitio de la superficie y cambia la geometría de los cúmulos de cobre puro; es decir, se produce una transición de 2D a 3D en $n = 5$. Mientras que las geometrías que corresponden a los mínimos globales para los cúmulos RuCu_n , en $n < 7$, es similar a la correspondiente para Cu_{n+1} puro. De $n = 8$ a 10, el átomo de Ru está altamente coordinado, desde estructuras en forma de domo hasta su encapsulación total.

Se analiza la estabilidad relativa y la actividad química de las estructuras de energía mínima, donde los descriptores energéticos sugieren que RuCu_{10} es el cúmulo que tiene la mayor estabilidad de toda la serie. La brecha HOMO-LUMO se vuelve más estrecha para los grupos dopados, en comparación con sus contra partes puras, lo que los hace más reactivos. Asimismo, los índices químicos confirman la mejora de la reactividad en los cúmulos dopados.

Índice general

Agradecimientos	5
Resumen	6
1. Introducción	13
1.1. Cúmulos Atómicos	13
1.2. Sistemas Monoatómicos	14
1.2.1. Importancia del Cobre	14
1.2.2. Modelación del Cobre	16
1.2.3. Espectros ópticos del Cobre	18
1.2.4. Importancia del Paladio.	21
1.2.5. Importancia del Rutenio.	23
1.3. Sistemas Bimetálicos	24
1.3.1. Sistemas CuPd	26
1.3.2. Sistemas CuRu	27
1.4. Objetivos	28
1.4.1. Objetivo General	28
1.4.2. Objetivos Específicos	29

2. Metodología	31
2.1. Teoría Funcional de la Densidad	31
2.1.1. Aproximación de densidad local	34
2.1.2. Aproximación de gradiente generalizado	35
2.1.3. Funcionales Híbridos	36
2.2. Conjuntos de Funciones Bases.	38
2.3. Descriptores Moleculares.	42
2.3.1. Cálculos de energías	42
2.3.2. Estabilidad Estructural	46
2.3.3. Cálculos de propiedades químicas	47
2.4. Optimización.	52
2.4.1. Optimización de la geometría molecular.	52
2.4.2. Optimización Local.	54
2.4.3. Optimización Global.	55
2.5. Códigos Computacionales.	59
2.5.1. GLOMOS	59
2.5.2. Gaussian.	62
2.5.3. VASP	63
3. Resultados	65
3.1. Detalles computacionales	65
3.2. Resultados de Propiedades Estructurales	66
3.2.1. Cu_{n+1}	66
3.2.2. PdCu_n	68
3.2.3. RuCu_n	71

3.3. Energías	72
3.3.1. Energía de enlace	72
3.3.2. Diferencia de Energía de Segundo Orden (Δ_2E)	74
3.3.3. Energía de Fragmentación (E_f)	76
3.4. Brecha HOMO-LUMO	77
3.5. Propiedades Químicas	79
3.5.1. Potencial de Ionización Vertical	79
3.5.2. Afinidad Electrónica Vertical	80
3.5.3. Potencial Químico, Dureza Molecular, e índice de Electrofi- cilidad	82
4. Conclusiones	86
A. Artículos publicados.	88
Bibliografía	108

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Índice de figuras

1.1. Celda unitaria de Cu presente en forma de bulto.	16
1.2. Estructuras de los cúmulos de menor energía de Cu _n (n = 3 – 13).	17
1.3. Espectros de adsorción de Cu _n (n = 1–9) teóricos (líneas negras) y experimentales (línea roja) reportados por Lecoultre et al.	20
1.4. Estructuras de nanopartículas de Cu dopadas con Pd.	26
2.1. Jerarquía de nivel de teorías empleados en funcionales DFT. Los peldaños mas bajos se aproximan mas a la teoría Hartree Fock, mientras que los peldaños mas altos a la reactividad química precisa.	33
2.2. Superficie de energía potencial de una molécula con 2 grados de libertad en su geometría. Líneas rojas indican mínimos de energía electrónica.	53
3.1. Estructuras de mínima energía para sistemas Cu _{n+1} y sus respectivos grupos pun- tuales.	67
3.2. Estructuras de mínima energía para sistemas PdCu _{n+1} y sus respectivos grupos puntuales.	69
3.3. Estructuras de mínima energía para sistemas RuCu _n y sus respectivos grupos puntuales.	72

3.4.	Valores de Energía de enlace (E_b) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).	74
3.5.	Valores de Diferencia de Energía de segundo orden(Δ_2E) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).	75
3.6.	Valores de Diferencia de Energía de Fragmentación (E_f) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).	76
3.7.	Potencial de ionización vertical (vIP) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.	79
3.8.	Afinidad Electrónica Vertical (vEA) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en eV como unidades.	81
3.9.	Potencial Químico con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.	83
3.10.	Dureza Molecular (η) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.	84
3.11.	Electrofilicidad (ω) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.	85

Índice de cuadros

2.1. Funciones bases mas utilizadas en la literatura.	41
3.1. Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de Cu_{n+1}	68
3.2. Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de $PdCu_n$	70
3.3. Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de $RuCu_n$	73
3.4. Brecha HOMO-LUMO. Todos los valores están representados en eV .	78

Capítulo 1

Introducción

1.1. Cúmulos Atómicos

El término Cúmulo atómico (*cluster* en inglés) fue usado por primera vez por Cotton et al. [1] para designar compuestos con enlaces metal-metal y con un número suficiente de átomos para definir una estructura poliédrica en tres dimensiones (menos de 100 átomos). Por tanto, un cúmulo atómico consiste una agrupación de átomos con composiciones bien definidas y que cuentan con pocas estructuras geométricas estables, lo que supone un distanciamiento considerable de las propiedades de una nanopartícula y una mayor similitud con las moléculas aisladas.

Después de los átomos, los cúmulos atómicos constituyen a ser las estructuras más elementales de la naturaleza y se caracterizan porque su tamaño es comparable a la longitud de onda de Fermi del electrón, lo que los convierte en estructuras puente entre la moléculas y las nanopartículas con propiedades que difieren de estos dos regímenes.

Otra diferencia importante de los cúmulos frente a las nanopartículas es que la

presencia o ausencia de un sólo átomo puede producir un cambio muy apreciable en las propiedades del cúmulo. Por ejemplo, cuando se investigaron las propiedades de los cúmulos atómicos en fase gaseosa, se observó que ciertos cúmulos son más estables que otros tras la ganancia de un átomo, [2] correspondiendo esta estabilidad principalmente a la evolución electrónica que obtienen los cúmulos debido a la tendencia de obtener sistema de capas cerradas. Además de que el dopaje o remplazo de un átomo por otro de otro tipo modifica completamente las propiedades de los sistemas, como la geometría de los cúmulos, alargamiento o ensanchamiento en distancias de enlace, bandas de energía y cambios drásticos en la reactividad química.

1.2. Sistemas Monoatómicos

1.2.1. Importancia del Cobre

Durante las últimas décadas, los cúmulos de metales de transición han atraído mucha atención debido a sus propiedades físicas y químicas que son diferentes de las de los metales en bulto o a granel [3]. Esos cúmulos poseen muchas propiedades excepcionales y han sido objeto de numerosos estudios experimentales y teóricos debido a su amplia gama de aplicaciones en la investigación de materiales [4], particularmente interesantes por su potencial uso en muchos procesos como la catálisis heterogénea, la química organometálica o nuevos materiales electrónicos [5].

De particular interés son los cúmulos de metales de transición, que son útiles para aplicaciones en catálisis y electrocatálisis. La eficiencia catalítica por átomo de cúmulos metálicos y coloides a menudo aumenta a medida que disminuye el tamaño del cúmulo. Desafortunadamente, como consecuencia de la presencia de muchos electro-

nes metálicos desapareados, la probabilidad de agregación de conglomerados también aumenta al disminuir el tamaño. [6].

Los cúmulos de metales de transición en la región subnanométrica tienen diversas propiedades potenciales en catálisis y física de la materia condensada. En la fase de bulto, el cobre es un material abundante de metal de transición ampliamente utilizado, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, incluido un costo accesible para aplicaciones prácticas [7]. El cobre en fase cristalina o fase de bulto (Figura 1.1) presenta una celda unitaria cubica con parámetros de celda $a = b = c = 2.488 \text{ \AA}$ y ángulos de inclinación $\alpha = \beta = \gamma = 120$ un momento magnético final de $0.0 \mu_B$ y una densidad de 8.90 g/cm^3 [8].

En el contexto de la catálisis, se han encontrado pequeños cúmulos de cobre y nanopartículas activas para diferentes reacciones debido a la alta concentración de sitios activos, una interacción favorable de soporte metálico [9]. En particular, los cúmulos de Cu han mostrado actividades mejoradas para la foto-reducción del CO_2 [10, 11], y actividad de cambio de fase de agua a gas [12] y principalmente la adsorción de H_2 , dentro de esta rama se ha demostrado que la adsorción de un átomo de H en un cúmulo gigante de Cu_{55} es ligeramente más fuerte que en la de la superficie del Cu en el plano (111); sin embargo, una nanopartícula más grande (aproximadamente 147 átomos), podría recuperar efectivamente la unión débil entre los átomos de Hidrógeno [13].

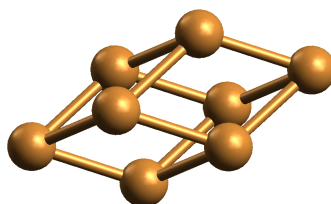


Figura 1.1: Celda unitaria de Cu presente en forma de bulto.

1.2.2. Modelación del Cobre

Los pequeños cúmulos de metales y semiconductores han sido materiales muy interesantes debido a sus propiedades mecánicas, electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas únicas. La eficiencia catalítica por átomo de cúmulos metálicos y coloides a menudo aumenta a medida que disminuye el tamaño del cúmulo. Desafortunadamente, como consecuencia de la presencia de muchos enlaces metálicos libres, la probabilidad de agregación de conglomerados también aumenta al disminuir el tamaño. [6]

Diversos autores han explorado mediante simulación computacional las posibles estructuras de cúmulos de cobre de pocos átomos, por ejemplo Jaque et al. [5], estudiaron cúmulos de cobre neutro a través de la caracterización teórica por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT), ellos utilizaron un nivel de teoría en el cual utilizaron un funcional híbrido B3PW91 y una base LanL2DZ (véase el capítulo 2). Estudiaron propiedades estructurales moleculares, energías de unión, propiedades electrónicas y de reactividad. Los resultados que obtuvieron determinaron que la tendencia general es que los cúmulos con un número par de átomos de cobre son más estables (o menos reactivos) que los cúmulos con un número impar de átomos. Por otro lado, [14] abordaron los efectos de la carga en cúmulos de Cu utilizando

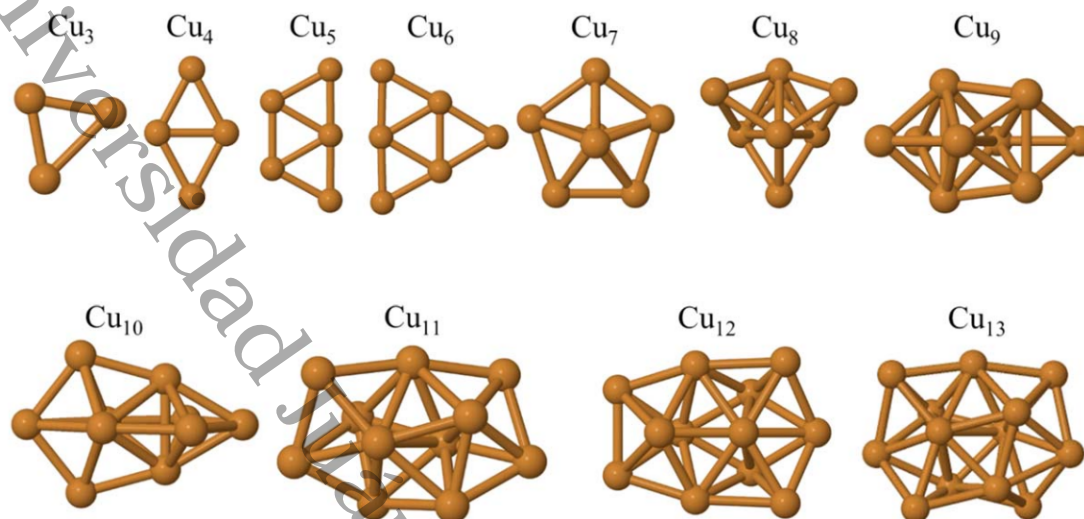


Figura 1.2: Estructuras de los cúmulos de menor energía de Cu_n ($n = 3 - 13$).

búsquedas exhaustivas basadas en cálculos DFT en los que las optimizaciones estructurales se llevaron a cabo en diferentes estados de carga. Descubrieron que el estado de carga juega un papel crucial en la supuesta configuración mínima global. En particular, los cationes de racimo de cobre (Cu_n^+) han mostrado una transición temprana de configuraciones 2D a 3D en $n = 5$.

Más recientemente Singh et al. [3] exploraron cúmulos con un número mayor de átomos (Figura 1.2), ellos buscaron las estructuras los cúmulos de energía más bajas desde 3 hasta 13 átomos de cobre usando el funcional LC-BLYP. Su búsqueda se realizó tomando en cuenta todas las posiciones atómicas posibles y las posibles multiplicidades de espín, seguido de optimizaciones de geometría. Las estructuras más estables revelaron que las longitudes de enlace de Cu-Cu, aumentan a medida que crece el tamaño de los cúmulos y se acerca a la distancia experimental de metal en bulto.

De igual manera, Caballero et al. [15] exploraron el paisaje energético (*Energy Landscape*) de la interacción de una molécula de CO_2 con un cúmulo Cu_5 (la misma estructura en la Figura 1.2) compatible con TiO_2 a través del modelado computacional, ellos demostraron cómo el cúmulo de Cu_5 catalizan la descomposición de CO_2 por la activación del enlace $\text{C}=\text{O}$ y una reducción de la barrera para la ruptura del enlace. Esto se debe a que el cúmulo Cu_5 compatible con TiO_2 dona carga de electrones a una molécula de CO_2 fisisorbida cuando se irradia con luz visible, lo que es aún más beneficioso para la activación de CO_2 .

1.2.3. Espectros ópticos del Cobre

Las técnicas de espectroscopia atómica resultan indispensables para entender las estructuras electrónicas de átomos y moléculas. En este sentido, parece lógico pensar que estas también pueden ser útiles para el caso de nanopartículas y cúmulos atómicos. Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas son un tema de gran interés fundamental y tecnológico. Para este tipo de materiales hay que tener en cuenta la dispersión de luz causada por las transiciones interbanda de los electrones en los orbitales d . Estas transiciones son las responsables de las bandas plasmónicas y en varios casos se encuentran en la zona del espectro visible.

En el tamaño nanométrico, se ha entendido que la excitación plasmónica conocida es una respuesta colectiva de electrones de valencia y puede predecirse mediante enfoques clásicos o semiclásicos basados en las ecuaciones de Maxwell para ondas electromagnéticas que interactúan con partículas metálicas esféricas caracterizadas por una función dieléctrica fenomenológica. En contraste, la absorción óptica de pequeños cúmulos, que contienen solo unos pocos átomos, similar a la de la molécu-

la, en el rango Uv-vis y no puede describirse por modelos clásicos y requieren un tratamiento totalmente cuántico para todos los electrones. [16–18]

Los cúmulos de elementos del grupo 11 (dentro de ellos el Cobre) se han estudiado intensamente debido a su gran potencial en aplicaciones que se origina por sus propiedades ópticas y electrónicas. [19] La evolución en las propiedades ópticas de metales nobles dependiendo del tamaño de los sistemas ha sido objeto de muchos estudios teóricos y experimentales durante varios años.

El cobre presenta una capa isoelectrica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ lo que hace caracterizarlo como uno de los los metales de transición. La presencia de electrones de tipo d y la hibridación $s \rightarrow d$ en un nivel energético mayor, afecta fuertemente las propiedades físicas y químicas de los cúmulos. [20]

La espectroscopia óptica ha sido una técnica poderosa para estudiar las propiedades electrónicas de cúmulos y sus propiedades estructurales en comparación con los espectros ópticos calculados. Por ello, Lecoultre et al. [21] estudiaron los espectros de absorción que para cúmulos de Cu_n ($n = 1-9$) neutros condensados en una matriz de neón a 7 K de manera experimental y los compararon con cálculos de la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)(Véase capítulo 2.4) usando el funcional B3-LYP (Figura 1.3).

La comparación entre el experimento y la teoría sugiere que la TD-DFT no considera adecuadamente el efecto de los electrones d , debido a que los cálculos indican que para energías mayores de 3 eV, las transiciones son de tipo $d \rightarrow s$ y $d \rightarrow p$, mientras que para los sistemas pequeños de Cu_{1-4} y para Cu_{5-9} la mayoría de las transiciones por debajo de 3 eV se emiten desde predominantemente estados s . El gran número de transiciones de tipo d se correlaciona bien con la complejidad de

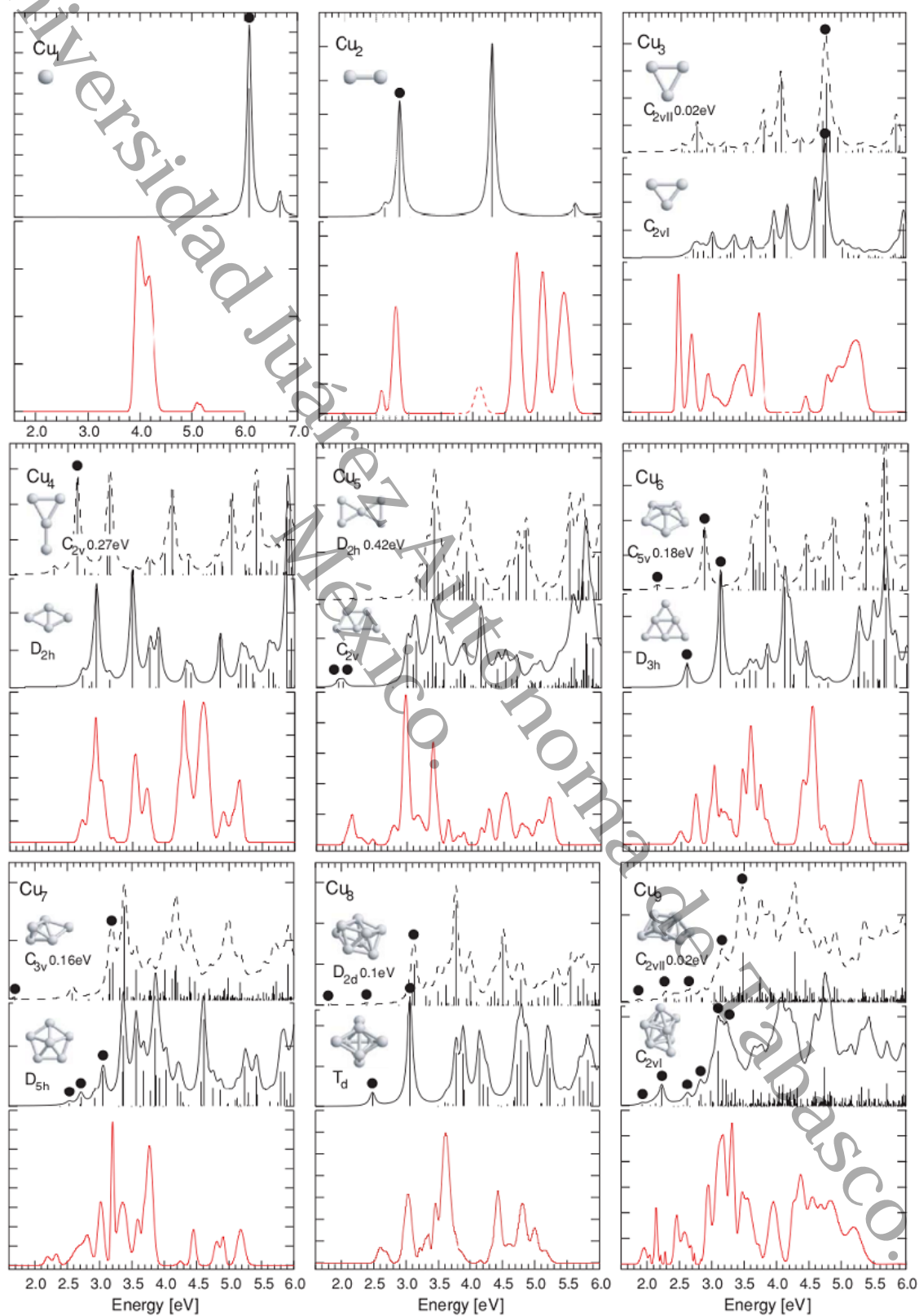


Figura 1.3: Espectros de adsorción de Cu_n ($n = 1 - 9$) teóricos (líneas negras) y experimentales (línea roja) reportados por Lecoultre et al.

los espectros adquiridos; sin embargo, el esquema TD-DFT no reproduce bien la estructura detallada de las líneas de absorción. Además mencionan que a energías inferiores a 3 eV, donde en varios casos se producen transiciones de tipo $s \rightarrow s$, la correlación entre el experimento y la teoría es mejor.

Desde un punto de vista fundamental, los cúmulos de elementos de metales de transición, particularmente los metales nobles, forman un puente electrostático entre los cúmulos de metales simples y de transición y permiten estudiar la influencia de los electrones d en las propiedades ópticas. Es, por ejemplo, bien conocido que las contribuciones d influyen fuertemente en la respuesta óptica del plasmón superficial en grandes partículas de metales nobles, por lo cual el dopaje de sistemas de metales de transición simples con un solo átomo de metal noble puede generar cambios en las propiedades ópticas de un sistema de manera significativa.

1.2.4. Importancia del Paladio.

Existe un interés activo en la síntesis y aplicaciones electroquímicas de nanomateriales a base de paladio [22]. Principalmente una de estas es que sea de potencial comercial el reemplazo de electrocatalizadores hechos a base de platino con paladio. En general, el paladio han atraído considerable atención en los últimos años. Los campos de particular interés son el almacenamiento de hidrógeno [23], la catálisis heterogénea [24, 25], los sensores [26] y la biomedicina [27].

Los cúmulos de Pd se consideran un tipo nuevo y desafiante de arquitectura molecular, que permite la transición de conjuntos de pocos átomos a nanopartículas y a granel. Como se ha comentado anteriormente, la ciencia molecular enfrenta problemas únicos, especialmente en la determinación de estructuras estables y, por lo

tanto, explicaciones de la variación de las propiedades fisicoquímicas. Varios experimentos [28–30] confirman que los pequeños cúmulos de paladio exhiben un nuevo ferromagnetismo, aunque no hay un momento magnético tanto en el estado atómico como en el estado a granel, debido a la configuración electrónica cerrada del átomo ($4d^{10}5s^0$) del átomo. Recientes trabajos [31–33] sugieren claramente que los cúmulos de paladio estructurados en un nivel nanométrico pueden ser estabilizados. En la práctica, exhiben propiedades catalíticas mejoradas en los métodos de síntesis y caracterización *in situ* de cúmulos metálicos ultra pequeños, y por ello, es comprensible que la estabilidad de las arquitecturas moleculares y su configuración electrónica se considere muy importante en el estudio del estado fundamental de los cúmulos de paladio.

Las primeras reacciones en las cuales se utilizó Pd como catalizador fueron las de hidrogenación y deshidrogenación debido a su capacidad de coordinación a dobles y triples enlaces a átomos de carbono. Esto ha resultado ser de gran utilidad para hidrogenar principalmente alquenos y alquinos. Otra característica fundamental del Pd en catálisis es su capacidad para insertarse oxidativamente en enlaces Carbono-Halógeno. Esta propiedad es la base de las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd. En un primer momento se emplearon reactivos de Grignard para acoplar con haloarenos, conocido como reacción de Kumada, [34] pero con el tiempo el Pd mostró una gran versatilidad para acelerar la interacción entre haluros orgánicos y diferentes agentes organometálicos. [35–39]

1.2.5. Importancia del Rutenio.

El rutenio muestra una excelente actividad en muchos procesos catalíticos industrialmente importantes, incluidas la síntesis y descomposición de amoníaco, [40, 41] reacciones de oxidación selectiva [42] e hidrogenación [43], y en particular es el mejor catalizador de un solo metal para la hidrogenación de dióxido de carbono. [44] La fijación de CO_2 en distintos metales como el rutenio [45] ha atraído creciente interés en las últimas décadas como una forma de reciclar CO_2 a través de su conversión en combustibles (por ejemplo, metano). [46, 47] Uno de los principales desafíos para la aplicación práctica de este sistema es desarrollar catalizadores eficientes, económicos y estables con alta actividad en temperatura relativamente baja. [46–51] Esto se puede lograr reduciendo el tamaño de las partículas Ru para sitios activos más expuestos y anclándolos en un soporte adecuado para mejorar su estabilidad. Un ejemplo de esto fue el trabajo realizado por Mayazaki et al. [52] en el cual se prepararon nanopartículas de Ru metálicas en un soporte uniforme sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde obtuvieron nanopartículas de Ru con un diámetro promedio de 5 nm y una carga máxima de 6,3% en peso para posteriormente realizar pruebas catalíticas en la síntesis de amoníaco.

Desde otro punto de vista, la estructura electrónica y diversas propiedades dentro de ellas las magnéticas de los grupos de los elementos $4d$ no magnéticos como el Ru han sido ampliamente investigadas desde el lado teórico después del trabajo experimental pionero de Cox et al. [28]. Los primeros estudios teóricos que utilizaron enfoques semiempíricos y DFT no consideran la relajación estructural completa (debido al enorme costo computacional), a pesar de que se predicen interesantes tendencias generales, como el carácter magnético de los pequeños cúmulos de Ru, en

contraste con el carácter no magnético de sus contrapartes en masa o a granel.

1.3. Sistemas Bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos de mayor importancia generalmente toman la forma de partículas ultra pequeñas acercándose cada vez más a la nanoescala, principalmente debido a que proporcionan un grado adicional de libertad para modificar las estructuras geométricas y electrónicas a través de cambios en su composición y tamaño, de modo que su rendimiento catalítico pueda ajustarse [4]. Es por ello que el modelado teórico de sus estructuras geométricas y electrónicas plantea preguntas específicas, tales como:

- ¿Cómo cambian las estructuras óptimas con la composición de conglomerados?
- ¿Cuáles son las posiciones óptimas de los átomos en el cúmulo?
- ¿Los tipos de átomos de metal prefieren mezclarse o segregarse dentro de los cúmulos?
- ¿Cómo depende la estructura electrónica del cúmulo a la de los átomos individuales?
- ¿Cómo influye el enlace intermetálico en la estructura electrónica de los átomos individuales?

Responder estas preguntas nos permitirá elegir la mejor receta de entre varias que se sugirieron para la preparación de catalizadores bimetálicos.

En el contexto de la catálisis, el uso de los dopantes de un solo átomo ha sido investigado y propuestos como otra estrategia para reducir la cantidad de metales

preciosos. [53–57] ya que el dopaje de un sistema con un metal noble a baja concentración ofrece una modulación en el alto costo de estos.

Se ha reportado que el dopaje de metales nobles en cúmulos de metales no nobles aumenta la selectividad para un proceso catalítico específico, esto se debe a que cada partícula de metal noble puede tener varios sitios activos con diferentes rendimientos catalíticos [58].

Por ejemplo, la actividad catalítica mejorada de las superficies bimetalicas en comparación con los metales puros se atribuye a dos principales efectos, el primero es el efecto bifuncional, en el que las propiedades catalíticas únicas de cada uno de los elementos de la aleación se combinan de manera sinérgica para producir una superficie en la mayoría de los casos, además de que el sistema se vuelve más activo que si fuera de cada uno de los elementos aislados. La segunda propiedad es la del ligando o efecto electrónico, en el que uno de los elementos altera las propiedades electrónicas del otro para producir una superficie catalítica más activa. [59, 60]. Un ejemplo de esto es que sabe que la aleación de un solo átomo de superficies extendidas proporciona un rendimiento catalítico notablemente mejorado hacia la hidrogenación heterogénea, uno de los campos de estudio de mayor interés en la actualidad [13].

Asimismo se han estudiado varios trabajos de sistemas bimetalicos con el objetivo de comprender el comportamiento en este caso de cúmulos de Cu dopados con otro metal, obtenidos con cálculos DFT, algunos de ellos como Ni, Pd, Fe, Pt, Co, Pb, Ru, Ag [3, 3, 61–65], entre otros.

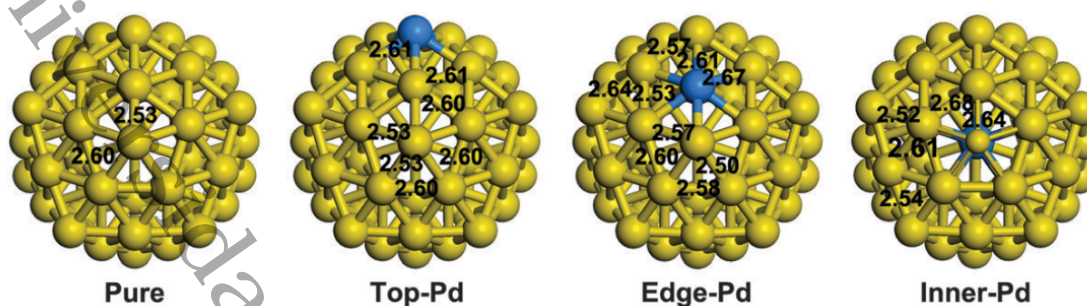


Figura 1.4: Estructuras de nanopartículas de Cu dopadas con Pd.

1.3.1. Sistemas CuPd

Los catalizadores de paladio se conocen como muy sensibles a la formación de enlaces intermetálicos [60,66,67]. La naturaleza del enlace heterometálico ha sido ampliamente estudiada utilizando métodos experimentales y teóricos. Particularmente, las superficies de PdCu fueron modeladas por métodos HF y DFT en aproximaciones de conglomerado [68] y losa [69].

Cao et al. [13] y sus colegas estudiaron nanopartículas de Cu (Cúmulo 55 átomos) dopadas con un simple átomo Pd con métodos DFT. En la figura 1.4 se presentan la estructura pura, luego la misma estructura pero con un dopaje en la cima, dopaje en el borde y dopaje dentro del cúmulo respectivamente de izquierda a derecha, además de sus respectivas distancias de enlace. Principalmente estos investigadores se examinaron sistemáticamente las propiedades catalíticas de las nanopartículas para ver el comportamiento de la adsorción, difusión y disociación de una molécula de H_2 . Determinaron que efectivamente el metal noble es el responsable de una reducción en la barrera de difusividad y la energía de activación para disociación del H_2 .

Desde un punto de vista mucho más pequeño, Efremenko et al. [70] estudio cúmulos pequeños no mayor a 6 átomos en el cúmulo intercambiando el número de átomos de cobre y paladio mediante DFT y junto con los datos publicados de [60] indicaron que estos cúmulos bimetálicos enriquecidos en Pd prefieren estructuras 3D similares a las de los cúmulos monometálicos de Pd. El aumento del contenido de Cu favorece las formas planas como las de los cúmulos de Cu con desviación de la planaridad cerca de los centros de Pd y los conjuntos de átomos de Cu, que forman menos de dos enlaces Pd-Cu, tienden a organizarse en islotes planos locales dentro de cúmulos bimetálicos.

1.3.2. Sistemas CuRu

El Rutenio es considerado único por una gran diversidad de efectos que suele general al ser utilizado como dopante. Por ejemplo, cuando se forman aleaciones con Pt en un soporte, reduce drásticamente la intoxicación de Pt con monóxido de carbono [71]. Por lo tanto, una comprensión más profunda de las propiedades del Ru puede proporcionarnos un mejor diseño de catalizadores, pero solo si se conocen ampliamente los estados fundamentales y se obtienen suficiente información de sus estructuras electrónicas, ya que estas son las que juegan uno de los principales papeles a la hora de realizar compuestos bimetálicos [72].

Los catalizadores bimetálicos CuRu, han exhibido actividades catalíticas superiores en comparación con Ru y Cu solos en numerosos campos de reacciones [73,74]. Se ha sugerido que la interacción interfacial entre Ru y Cu es la razón de tales propiedades catalíticas únicas de los catalizadores bimetálicos RuCu, aunque estos dos metales son completamente inmiscibles en masa [75]. Debido a las características

anteriores y la capacidad mejorada de transferencia de hidrógeno entre metales, los catalizadores bimetalicos RuCu se aplicaron a diversas reacciones, como la hidrogenación selectiva de glucosa, citral, cinamaldehído y ácido algínico [73, 74, 76].

Karagiannis et al. [64] estudió las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los pequeños cúmulos bimetalicos de RuCu en el marco de la densidad funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT). Los resultados de la estabilidad termodinámica, los espectros de absorción electrónica y los estados electrónicos bajos de los cúmulos bimetalicos en estados neutro, catiónico y aniónico con un numero pequeño de átomos $(\text{Cu}_n \text{Ru}_m)^{+/0/-}$ ($n+m \leq 3; n, m = 3$) están de acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, el informe posterior se ha tratado con tamaños muy pequeños por lo cual se necesita investigar tamaños mas grandes para entender las barreras entre cúmulos y bultos.

En este trabajo, abordamos la evolución estructural y las propiedades electrónicas de los cúmulos Cu_n con dopaje de un simple átomo de Ru o Pd hasta alcanzar un numero total de átomos de cobre en el sistema de $n = 12$.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Estudiar cúmulos bimetalicos de CuPd y CuRu comparando los cambios estructurales, electrónicos y químicos con sus respectivas contrapartes en numero de átomos de cúmulos de Cu puro, mediante cálculos basados en la teoría funcional de la densidad.

1.4.2. Objetivos Específicos

- 1.- Realizar la búsqueda de estructuras de mínima energía para sistemas puros de Cu_n ($n = 3 - 13$)
- 1.- Realizar la búsqueda de estructuras de mínima energía para sistemas bi-metálicos de PdCu_n y RuCu_n ($n = 2 - 12$)
- Estudiar las propiedades estructurales de todos los cúmulos como los son:
 - Geometría
 - Grupos puntuales
 - Distancias de enlace
- Estudiar las propiedades energéticas de todos los cúmulos como los son:
 - Energía de enlace (E_B)
 - Energía de Fragmentación (E_f)
 - Energía de segundo orden (Δ_2E)
- Estudiar las propiedades electrónicas de todos los cúmulos como los son:
 - Brecha del máximo orbital ocupado y mínimo orbital no ocupado ($\Delta H-L$)
 - Potencial vertical de Ionización (vIP)
 - Afinidad vertical electrónica (vEA)
- Estudiar las propiedades químicas de distintos descriptores de estabilidad en todos los cúmulos como los son:

- Potencial químico (μ)
- Dureza molecular (η)
- índice de electrofobicidad (ω)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Teoría Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [77]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema se simplifica debido a que remplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3N$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si $n(\mathbf{r}')$ no es la densidad del estado fundamental $n(\mathbf{r}_0)$, entonces:

$$E[n(\mathbf{r}')] < E[n(\mathbf{r}_0)] \quad (2.1)$$

De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional $E[n(\mathbf{r})]$ respecto a la densidad electrónica, teniendo en cuenta la restricción de que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de la siguiente forma [78]:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr dr' + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})dr + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Donde el primer término $T_s[n(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad $n(\mathbf{r})$. El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación-intercambio.

Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. Es por ello que se debe partir de diversas aproximaciones para poder determinar estos funcionales, estas pueden ser clasificadas siguiendo una jerarquía propuesta por Perdew y Schmidt [79] la cual es llamada escalera de Jacob. Esta jerarquía de aproximaciones de densidad es un tipo de escalera (Figura 2.1) donde el objetivo es llegar a la “precisión química”, la cual es la necesaria para predecir tasas de reacciones químicas con un margen de error de energía del orden de $1 \text{ kcal/mol} = 0.0434 \text{ eV}$. Cada peldaño (también determinado nivel de teoría) en la escalera incorpora los elementos de diseño de los

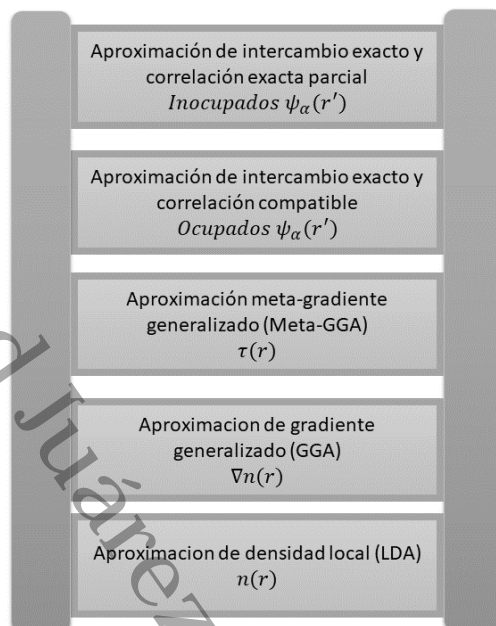


Figura 2.1: Jerarquía de nivel de teorías empleados en funcionales DFT. Los peldaños más bajos se aproximan más a la teoría Hartree Fock, mientras que los peldaños más altos a la reactividad química precisa.

peldaños inferiores, debido a que la precisión y sofisticación de los peldaños superiores se complementa con la simplicidad y transparencia de los peldaños inferiores. El nivel de teoría que se puede elegir a la hora de realizar un estudio DFT deberá ser el apropiado para los requisitos de precisión que se quieran alcanzar y recursos computacionales disponibles. En el presente trabajo se utilizó como nivel de teoría funcionales híbridos que combinan los dos primeros peldaños de la escalera de Jacobo, mismos que serán descritos más detalladamente.

En los últimos años, los métodos DFT han aumentado su popularidad debido a que con ellos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con métodos Post-Hartree-Fock (Post-HF), pero con un coste computacional significativamente menor. Por esta razón, estos métodos representan, hoy en día, la gran

alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.

2.1.1. Aproximación de densidad local

La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación-intercambio y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones para este término. Una forma común de aproximar este término es la aproximación LDA (*Local Density Approximation*). Esta aproximación puede ser determinada mediante una función de la densidad local multiplicada por un factor del funcional de intercambio correlación:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})e_{xc}(n(\mathbf{r}))dr \quad (2.3)$$

La aproximación LDA parte de la condición que si la densidad electrónica varía lentamente, el término de correlación e intercambio puede ser remplazado por el de un gas de electrones homogéneo y así ahora la densidad electrónica es constante en todo el espacio. El término de intercambio-correlación puede ser determinado para este modelo mediante métodos Monte Carlo para diferentes densidades y así mismo los valores obtenidos deben ser interpolados para poder ser utilizados en los cálculos DFT. Esto fue realizado por Vosko et al. [80] y su interpolación es la comúnmente utilizada. La aproximación LDA predice satisfactoriamente algunas propiedades físicas como geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga pero sobre estima propiedades como energías de enlace y barreras energéticas. A pesar de la simplicidad de sus suposiciones, los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos Hartree-Fock.

2.1.2. Aproximación de gradiente generalizado

Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [81,82]. En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme, es decir, se contemplan así mismo las derivadas de la función densidad:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\nabla(n(\mathbf{r}))dr \quad (2.4)$$

El término de intercambio-correlación en esta aproximación depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad en cada punto.

La mayoría de los funcionales del tipo GGA arrojan predicciones energéticas razonables para problemas químicos, aunque el coeficiente que acompaña al gradiente de la densidad es usualmente dos veces más grande que el valor correcto de este (al hacer la expansión del funcional de intercambio-correlación) [83], aun así la aproximación de GGA tiende a mejorar los cálculos de las energías totales, energías de atomización, la precisión de las barreras energéticas, y diferencias de energía, además de esto, GGA se ha mostrado capaz de relajar de mejor manera enlaces y en muchos casos corrige las sobre estimaciones realizadas por LDA [84].

Es por esto que el desarrollo de funcionales de intercambio-correlación que son fruto de esta aproximación ha tenido un crecimiento exponencial desde principio de los 1990's. Algunos de estos funcionales son BP86, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, mPWPW, mPWLYP los cuales están descritos principalmente por las iniciales de los autores y el año en que fueron publicados [85].

2.1.3. Funcionales Híbridos

Otra alternativa es utilizar funcionales híbridos, estos métodos nacen de una combinación lineal de los términos de intercambio de la teoría Hartree Fock junto a las aproximaciones LDA y GGA para construir aproximaciones más certeras. El término fue introducido por Axel Becke [86] en 1993, quien manifestó que para obtener energías moleculares comparables con las proporcionadas por métodos *ab initio* correlacionados es necesario introducir una parte de la energía de intercambio exacta E_X de la teoría de HF en el funcional de intercambio y correlación [81].

$$E_{XC}[n(r)] = E_X + E_{X,LDA} \quad (2.5)$$

Así, la parte del funcional de energía de intercambio exacta, se puede expresar en términos de los orbitales Kohn-Sham en lugar de la densidad electrónica, y se denomina ahora como un funcional implícito de la densidad. La hibridación con el funcional de energía de intercambio de Hartree-Fock proporciona un esquema simple para mejorar muchas propiedades moleculares, tales como las energías de atomización, longitudes de enlace y frecuencias de vibración, los cuales no son muy bien descritos por algunos funcionales *ab initio*.

El funcional Becke 3 parámetros y Perdew-Wang 1991 (B3PW91) [86, 87] Es considerado uno de los funcionales más populares de los funcionales híbridos semiempíricos, sin embargo, la incapacidad de alcanzar el límite exacto del gas de electrones homogéneo resulta ser uno de sus inconvenientes principales, a pesar de este limitante ha demostrado predecir con éxito una amplia gama de propiedades

moleculares sobre todo en sistemas periódicos. La forma del funcional es:

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_c(E_C^{PW91} - E_C^{LDA}). \quad (2.6)$$

Donde $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ son los tres parámetros empíricos propuestos por Becke, E_X^{LDA} y E_C^{LDA} es la forma funcional del intercambio y correlación por medio del funcional de Vosko [80] (VWN) por medio de la aproximación de densidad local, mientras que E_X^{GGA} y E_C^{GGA} son aproximaciones de gradiente generalizado donde son la parte de correlación del funcional esta dada por el funcional de Perdew y Wang (PW91) [88] mientras que la parte de intercambio por el funcional Becke88 [81] y E_X^{HF} es la expresión de intercambio exacta de la teoría Hartree Fock.

Un funcional muy parecido al anterior mencionado es el funcional B3-LYP con la diferencia de que la correlación LDA esta expresada por el funcional propuesto por Lee-Yang-Parr (LYP) [88].

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_c(E_C^{LYP} - E_C^{LDA}). \quad (2.7)$$

Otro funcional híbrido muy utilizado es el funcional PBE0 [84], el cual mezcla la energía de intercambio debida a Perdew – Burke-Ernzerhof (PBE) y la energía de intercambio Hartree – Fock en una proporción establecida de 3: 1, junto con la energía de correlación del funcional PBE de manera completa:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE}. \quad (2.8)$$

Hasta ahora solo se han descrito los funcionales empleados en este trabajo, sin embargo, aun existen una gran diversidad de funcionales híbridos los cuales tienen sus propias ventajas y desventajas, por lo que estos han sido utilizados dependiendo del sistema en consideración. Además, es muy optimista considerar que todas las funcionales se aproximan a una funcional universal, como si ascendieran en escalera la escalera de Jacob, con el paso del tiempo funcionales más precisos se van agregando a la lista, y eventualmente serán superiores a los funcionales convencionales. .

2.2. Conjuntos de Funciones Bases.

En la mayoría de sistemas, los electrones que están ubicados en bajos niveles energéticos son denominados electrones internos o de núcleo, debido a que no contribuyen a la formación de enlaces químicos, solamente su energía es afectada por un potencial electrostático promedio. La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar estos electrones por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo *ab initio* ahorramos coste computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [89].

A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales o también llamadas funciones base, mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los pseudopotenciales no conservativos [90–92], pseudopotenciales ultrasuaves o *ultrasoft* [93, 94] y de proyección de onda aumentada (PAW por sus siglas en inglés *projector augmented wave*) [95, 96].

Los conjunto de funciones bases se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método *ab initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de núcleo, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de núcleo elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudo-potenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudo-funciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudo-potencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

Los dos principales tipos de funciones base empleadas:

a) Funciones de Slater (STO). Están definidas por: $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y$ donde N es la constante de normalización, α es el exponente orbital de Slater, Y corresponde al armónico esférico y $n = 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Estas funciones fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides $1s, 2p, 3d$, etc. son de este tipo. Estas funciones presentan un gran inconveniente: son muy poco manejables, dado que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales.

b) Funciones de Orbital Tipo Gaussianas (GTO). Las funciones gaussianas pueden representarse por: $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y$. La diferencia básica entre la función de Slater y la función gaussiana está en el término exponencial que, en la función gaussiana, se encuentra elevado al cuadrado. Esta diferencia agrega una importante ventaja para las funciones gaussianas, el cual supera el problema de la resolución analítica de las integrales de energía. Otra ventaja es que la multiplicación de dos gaussia-

nas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y así las integrales también resultan ser gaussianas. La principal desventaja es que no representan muy bien los orbitales lo cual conlleva a que, para obtener una misma descripción, sea necesario un número mayor de funciones. Un ejemplo de las bases más utilizadas de este tipo es la STO-3G, en la que se utilizan tres funciones gaussianas para representar un orbital de tipo Slater.

Los resultados que se obtienen empleando bases mínimas son muy poco satisfactorios. Para solucionar este problema se pueden utilizar bases con un número alto de funciones, estas se pueden obtener aumentando el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas de valencia. Estos conjuntos pueden ser lo de base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), hasta Ntuple Z, (zeta o ζ , se usaban comúnmente para representar el exponente de una función de base STO) en los cuales se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones.

Los conjuntos de funciones base mencionados anteriormente fueron introducidos por Pople [97, 98]. En estos conjuntos de funciones, los exponentes y los coeficientes de la contracción de las bases se optimizaron sin tener en cuenta los efectos de la correlación electrónica. Debido a esto se han construido diversos conjuntos de funciones base, entre los que cabe destacar los desarrollados por Dunning y Col. [99] (cc-pVDZ, cc-pVTZ,...) , diseñados para su uso en los métodos de cálculo que incluyen correlación electrónica. Otro tipo de funciones base especialmente diseñadas para su utilización en los métodos de correlación es la base de orbitales naturales atómicos o *Atomic Natural Orbitals* (ANOs), diseñadas por Almlöf y Taylor [100] y muchas más, las cuales algunas podemos resumir en la tabla 2.1.

Cuadro 2.1: Funciones bases mas utilizadas en la literatura.

Bases de Pople et al.					
	4-31G	6-31G	6-311G	LP-31G	LP-41G
STO-NG	4-31G*	6-31G*	6-311G*	LP-31G*	LP-41G*
STO-NG*	4-31G**	6-31G**	6-311G**	LP-31G**	LP-41G**
	3-21G	3-21G*	3-21G**		
	3-21+G	3-21+G*	3-21+G**		
Bases de Dunning y Huzinaga					
D95	D95*	D95**	D95V	D95V*	D95V**
cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z	
aug-cc-pVDZ					
Bases de Jensen					
cc-pc-0	cc-pc-1	cc-pc-2	cc-pc-3	cc-pc-4	
aug-cc-pc-0					
Bases de Ahlrichs					
Def2-SV(P)	Def2-SVP	Def2-SVPD			
Def2-TZVP	Def2-TZVPP	Def2-TZVPD	Def2-TZVPPD		
Def2-QZVP	Def2-QZVPP	Def2-QZVPD	Def2-QZVPPD		
Pseudo-potenciales					
LP-31G	LP-31G*	LP-31G**			
CEP-4G	CEP-31G	CEP-121G			
LANL1MB	LANL1DZ	LANL2MB	LANL2DZ		

2.3. Descriptores Moleculares.

2.3.1. Cálculos de energías

2.3.1.1. Energía de enlace (E_b)

La energía de enlace (también llamada energía de unión) es la energía mínima requerida para desmontar un sistema de partículas en partes separadas. Esta energía es igual al defecto de masa menos la cantidad de energía, o masa, que se libera cuando se crea un sistema enlazado (que generalmente tiene una energía potencial menor que la suma de sus partes constituyentes), y es lo que mantiene el sistema unido. En general, la energía de enlace representa el trabajo que se debe hacer contra las fuerzas que mantienen unido un objeto, desarmando el objeto en sus partes componentes con suficiente distancia entre ellas para que una separación adicional requiera un trabajo adicional insignificante.

En los sistemas enlazados, si la energía de enlace se elimina del sistema, debe restarse de la masa del sistema no unido, porque esta masa tiene energía, lo cual podemos definir de la siguiente manera:

$$E_b = \frac{nE[S] - E[S_n]}{n} \quad (2.9)$$

donde n es el número de átomos del sistema, $E[S]$ es la energía de un átomo aislado perteneciente al sistema y $E[S_n]$ es la energía del sistema con n átomos.

Por lo tanto, si la energía se elimina (o se emite) del sistema en el momento en que está vinculada, esta pérdida de energía también dará como resultado la pérdida de la masa del sistema [3]. La masa del sistema no se conserva en este proceso porque

el sistema está abierto (es decir, no es un sistema aislado para la entrada o pérdida de masa o energía) durante el proceso de unión.

Para los sistemas estudiados en este trabajo que son Cu_{n+1} , RuCu_n y PdCu_n las ecuaciones para determinar las energías de enlace son:

$$E_b[\text{Cu}_{n+1}] = \frac{nE[\text{Cu}] - E[\text{Cu}_{n+1}]}{n+1} \quad (2.10)$$

$$E_b[\text{PdCu}_n] = \frac{nE[\text{Cu}] + E[\text{Pd}] - E[\text{PdCu}_n]}{n+1} \quad (2.11)$$

$$E_b[\text{RuCu}_n] = \frac{nE[\text{Cu}] + E[\text{Ru}] - E[\text{RuCu}_n]}{n+1} \quad (2.12)$$

2.3.1.2. Diferencia de energía de segundo orden ($\Delta_2 E$)

En física de cúmulos, la diferencia de energía de segundo orden ($\Delta_2 E$) se usa para medir las estabildades relativas de los cúmulos más estables, esta se puede describir mediante [3]:

$$\Delta_2 E = E[S_{n-1}] + E[S_{n+1}] - 2E[S_n] \quad (2.13)$$

donde $E[S_n]$ es la energía del sistema con n átomos en el estado fundamental, $E[S_{n-1}]$ y $E[S_{n+1}]$ son las energía del sistema con un átomo menos y un átomo mas respectivamente. Las ecuaciones para nuestros sistemas quedan definidas como:

$$\Delta_2 E[\text{Cu}_{n+1}] = E[\text{Cu}_n] + E[\text{Cu}_{n+2}] - 2E[\text{Cu}_{n+1}] \quad (2.14)$$

$$\Delta_2 E[\text{PdCu}_n] = E[\text{Cu}_{n-1}] + E[\text{PdCu}_{n+1}] - 2E[\text{PdCu}_n] \quad (2.15)$$

$$\Delta_2 E[\text{RuCu}_n] = E[\text{RuCu}_{n-1}] + E[\text{RuCu}_{n+1}] - 2E[\text{RuCu}_n] \quad (2.16)$$

2.3.1.3. Energía de fragmentación (E_f)

Otro parámetro para comprender la estabilidad de un cúmulo es la energía de fragmentación (E_f). Los procesos de fragmentación puede implicar barreras de disociación. Sin embargo, desde un punto de vista puramente energético, las energías de fragmentación de los grupos más estables se pueden expresar como [3]:

$$E_f = E[S_{n-1}] + E[S] - E[S_n] \quad (2.17)$$

Donde $E[S]$ es la energía de un átomo aislado perteneciente al sistema, $E[S_n]$ es la energía del sistema con n átomos y $E[S_{n-1}]$ es la energía del sistema con $n - 1$ átomos.

Cuando las energías de fragmentación son negativas, los grupos de de n átomos de interés son inestables y podrían disociarse espontáneamente liberando una energía $|E_f|$.

Para los sistemas estudiados en este trabajo se utilizaron las siguientes ecuaciones para determinar las energías de fragmentación:

$$E_f[\text{Cu}_{n+1}] = E[\text{Cu}_n] + E[\text{Cu}] - E[\text{Cu}_{n+1}] \quad (2.18)$$

$$E_f[\text{PdCu}_{n+1}] = E[\text{PdCu}_n] + E[\text{Cu}] - E[\text{PdCu}_{n+1}] \quad (2.19)$$

$$E_f[\text{RuCu}_n] = E[\text{RuCu}_{n-1}] + E[\text{Cu}] - E[\text{RuCu}_n] \quad (2.20)$$

2.3.1.4. Brecha HOMO-LUMO

En química cuántica muchas veces se usan los orbitales frontera para justificar cierta efectividad en diversas reacciones químicas. Estos son el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO se denomina brecha HOMO-LUMO [101].

Una gran brecha HOMO-LUMO implica alta estabilidad cinética y baja reactividad química, esto debido a que es energéticamente desfavorable para lograr un salto de electrones de un HOMO bajo a un LUMO alto [102]. El HOMO es a los semiconductores orgánicos y puntos cuánticos, lo que la banda de valencia es a los semiconductores inorgánicos. La misma analogía existe entre el LUMO y la banda de conducción.

La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO es la energía de la banda prohibida. Cuando la molécula forma un dímero o un agregado, la proximidad de los orbitales de moléculas diferentes induce a la separación de los niveles de energía HOMO y LUMO. Esta separación produce subniveles vibracionales donde cada uno tiene su propia energía, ligeramente diferente uno de otro. Cuando hay suficientes moléculas influenciándose mutuamente (por ejemplo, en un agregado), hay tantos subniveles que no se percibe su naturaleza discreta: No consideramos más niveles de energía, sino bandas de energía [103].

2.3.2. Estabilidad Estructural

2.3.2.1. Cálculos de frecuencias

Las primeras derivadas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares permiten la optimización eficiente de la geometría, la búsqueda de estados de transición y de las coordenadas de reacción. Las frecuencias vibracionales dependen de las segundas derivadas, dentro de la aproximación armónica. Derivadas mixtas respecto a las coordenadas nucleares y a las componentes del campo eléctrico proporcionan las intensidades Infrarrojo (IR) y Raman.

El análisis vibracional es válido únicamente en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial. De ahí que los cálculos de frecuencias deban realizarse sobre estructuras optimizadas. Además, para que los resultados tengan sentido, el cálculo de frecuencias y la optimización de geometrías han de llevarse a cabo al mismo nivel de teoría y utilizando el mismo conjunto base.

El análisis vibracional comienza con el cálculo de la matriz Hessiana, matriz de dimensiones $3N \times 3N$, que contiene las derivadas segundas de la energía potencial respecto al desplazamiento de los átomos. Después de realizar un cambio de coordenadas, la matriz resultante se diagonaliza, dando lugar a un conjunto de $3N$ vectores propios y $3N$ valores propios. Las raíces de estos últimos son las frecuencias fundamentales de la molécula.

El siguiente paso consiste en determinar los momentos y productos de inercia, con el fin de identificar los vectores correspondientes a las rotaciones y traslaciones. Una vez conocidos éstos, el resto son vibraciones que, tras las transformaciones pertinentes, son convertidos en frecuencias. Durante el proceso de cálculo de las frecuencias,

se obtiene una matriz en la que los vectores columna representan los modos normales, en coordenadas cartesianas.

A partir de ellos se puede calcular algunas propiedades espectroscópicas, entre las que se encuentran las intensidades IR y Raman, así como obtener información únicamente accesible a través del cálculo teórico, ya que los datos espectroscópicos no indican el tipo de movimiento nuclear asociado a cada pico del espectro.

2.3.3. Cálculos de propiedades químicas

En la Teoría del Funcional de la Densidad la energía puede ser expresada en términos del número de electrones N y el potencial externo v , lo que proporciona una serie de expresiones matemáticas que forman un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad [104]. Los indicadores de reactividad globales constituyen herramientas muy útiles para comprender la reactividad de moléculas, cúmulo, fragmentos y sólidos en su estado fundamental, mientras los indicadores locales, explican la selectividad de un sistema a interactuar con otro.

2.3.3.1. Potencial de Ionización (vIP) y Afinidad Electrónica (vEA)

Se define como potencial de ionización de un átomo o una molécula a la energía mínima E_{IP} necesaria para el desprendimiento de un electrón del sistema de estudio, es decir [105]:



Cuando el ion se produce en su estado más estable (que es el caso en por ejemplo la foto ionización o técnicas espectroscópicas de fotoelectrones), los valores de E_{IP} corresponden a potenciales de ionización adiabáticos. Cuando se utiliza una técni-

ca como el bombardeo rápido de electrones, donde la ionización ocurre durante el período de colisión, de modo que el ion X^+ retiene la geometría del sistema X inicial, el valor de E_{IP} se conoce como el potencial de ionización vertical (vIP).

Por lo tanto para determinar el potencial de ionización vertical de los sistemas en este trabajo se define mediante.

$$vIP = E[S]_{cation} - E[S]_{neutro} \quad (2.22)$$

Por otra parte, la afinidad electrónica se define como la energía (E_{EA}) liberada al unir un electrón a un átomo o una molécula X resultando en la formación del ion negativo X^- , es decir [105]:



Al igual que en el caso del potencial de ionización, puede haber afinidad por electrones adiabáticos y una afinidad electrónica vertical. La energía de los electrones en el termino adiabático es igual a la diferencia entre las energías totales de un sistema neutral X y el anión correspondiente X^- . Mientras que la energía asociada al termino vertical es igual a la diferencia entre las energías totales de X y el anión X^- en la misma geometría de equilibrio del sistema para el X

Por lo tanto para determinar la Afinidad Electrónica vertical de los sistemas en este trabajo se define mediante.

$$vEA = E[S]_{neutro} - E[S]_{anion} \quad (2.24)$$

2.3.3.2. Potencial Químico (μ)

Según los teoremas de Hohenberg y el Kohn [106], el funcional de la energía del estado fundamental de un sistema N-electrónico con densidad $\rho(\mathbf{r})$ en un potencial externo $v(\mathbf{r})$, está dada por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})dr \quad (2.25)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es el llamado el funcional HK universal que contiene la contribución de la energía cinética (T) y la interacción electrón-electrón (V_{ee}) del sistema. La minimización del funcional de la energía de la ecuación anterior usando el método de multiplicadores de Lagrange, conduce a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

Donde la constante μ se identifica como el potencial químico electrónico [107,108] y, desde un punto de vista matemático, su valor depende de un valor N. Teniendo en cuenta que E es únicamente función de N y v, se puede reescribir esta ecuación según:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N_{v(\mathbf{r})}} \quad (2.27)$$

Por tanto, μ mide la tendencia de los electrones a escapar de un sistema en equilibrio [107]. La transferencia de electrones entre dos átomos es dirigida por las diferencias del potencial químico. El formalismo DFT lleva rigurosamente al con-

cepto de electronegatividad y al principio de la igualdad de la electronegatividad aun aunque todos estos conceptos hayan sido formulados sobre una anterior base empírica.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran que $v(\mathbf{r})$ determina completamente la densidad electrónica del estado fundamental. Para calcular μ se debe hacer uso de la aproximación de diferencias finitas puesto que la derivada de la energía con respecto a N es discontinua, entonces:

$$\mu = -\frac{1}{2}(vIP + vEA) \quad (2.28)$$

donde vIP es el potencial de ionización vertical y vEA la afinidad electrónica vertical anteriormente mencionados. Esta ecuación es exactamente el negativo de la proposición de Mulliken para una escala de electronegatividad:

$$\chi = \frac{1}{2}(vIP + vEA) \quad (2.29)$$

2.3.3.3. Dureza molecular (η)

Parr y Pearson [108, 109] han definido la dureza global (η) como:

$$\eta = \frac{\partial^2 E}{\partial N^2 v(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

La dureza química es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica. En este contexto la dureza es un descriptor de la reactividad [110].

Utilizando la aproximación de diferencia finita tenemos que:

$$\eta = (vIP - vEA) \quad (2.31)$$

Mientras que el potencial químico electrónico mide la tendencia de ceder o aceptar electrones, la dureza es una medida de resistencia a cambiar la configuración electrónica.

2.3.3.4. Índice de Electrofilicidad (ω)

Supongamos un sistema electrofílico definido por μ y η y que está inmerso en un mar de electrones con potencial químico igual a cero. El cambio de energía del sistema hasta segundo orden con potencial externo constante, está dado por:

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (2.32)$$

Si $\frac{\Delta E}{\Delta N} = 0$ entonces se obtiene que la cantidad máxima de electrones que puede recibir el sistema es:

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (2.33)$$

Introduciendo la ecuación 2.32 en la ecuación 2.33 se encuentra el índice de electrofilicidad:

$$\omega = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.34)$$

El índice de electrofilicidad es entonces una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio externo. Por tanto, el índice es un indicador muy útil de la reactividad que permite una clasifica-

ción cuantitativa del carácter electrófilo global de una molécula dentro de una escala relativa.

2.4. Optimización.

2.4.1. Optimización de la geometría molecular.

Cuando una estructura molecular sufre un cambio en su estructura por perturbaciones ajenas a ella, puede encontrar nuevos estados de energía que sean más bajos al estado en el cual esta se encontraba, es posible construir una superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). Esto incluye distancias de enlaces, ángulos de valencias, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro que defina energía [111]. En otras palabras, la PES es una relación matemática que conecta la estructura molecular (posición espacial de los núcleos) y la energía electrónica del sistema. Es necesario mencionar que resulta muy difícil calcular y dibujar una PES completa para grandes sistemas moleculares debido a la gran cantidad de grados de libertad presentes, pero para un sistema que sólo contempla dos variables que definen su geometría se puede obtener una PES en tres dimensiones como muestra la Figura 2.2. En ella se esquematizaron curvas rojas que indican que cada uno de los puntos de la PES representa un mínimo de energía electrónica.

Cuando el gradiente de energía de las geometrías representadas en la PES es cero, las estructuras se conocen como puntos estacionarios o puntos críticos. Estos pueden ser puntos de mínimo (local o global), que representan tanto a los reactivos como a los productos, y puntos de silla, que representan los estados de transición de una reacción elemental. Para determinar qué tipo de punto estacionario es el que

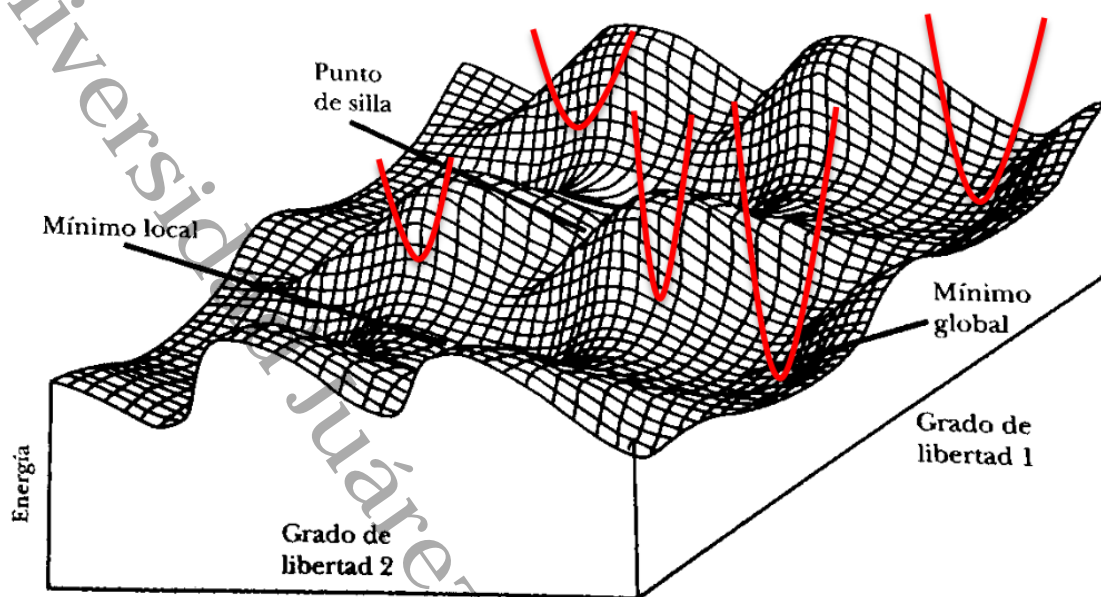


Figura 2.2: Superficie de energía potencial de una molécula con 2 grados de libertad en su geometría. Líneas rojas indican mínimos de energía electrónica.

realmente representa la estructura optimizada, se construye la matriz Hessiana (o matriz de constantes de fuerza armónica) que contiene las segundas derivadas de la energía potencial y al ser aplicada en un punto estacionario se pueden obtener sus valores propios desde la diagonal.

La cantidad de valores propios negativos (o número de frecuencias imaginarias) se conoce como índice de punto crítico. Así, un índice de 0 indica que la estructura obtenida es un mínimo (local o global) pues todas las segundas derivadas de la energía son positivas; un índice de 1 implica la existencia de una frecuencia imaginaria (o una derivada negativa) y la estructura obtenida es un punto de silla o estado de transición. [111]

2.4.2. Optimización Local.

Distintos códigos para realizar cálculos de química computacional utilizan diferentes algoritmos de optimización, por ejemplo, el algoritmo de optimización que utiliza Gaussian por convención (Código que se utiliza en el presente trabajo), se le conoce como algoritmo de Berny [112], el cual usa las constantes de fuerza (que actúan sobre los átomos) arregladas como una matriz cuadrada (matriz de segundas derivadas). A esta matriz se le conoce como matriz Hessiana [113]. Esta metodología es útil para predecir estructuras más favorables energéticamente y optimiza la molécula hacia el mínimo local más próximo en la superficie de energía.

El cálculo preciso de la matriz Hessiana es costoso computacionalmente, por lo que la mayoría de los programas, definen una matriz Hessiana aparente a partir de datos conocidos (como por ejemplo: longitudes de enlace, ángulos, campos de fuerza) y va actualizando la matriz Hessiana sucesivamente durante los pasos de la optimización, siguiendo el formalismo de ciclos autoconsistentes o SCF (*self consistent field* por sus siglas en inglés).

Un método alternativo es conocido como Inversión directa en el espacio sub-iterativo (*GDIIS*) [114], el cual es utilizado en la optimización de moléculas grandes o en los métodos semiempíricos y es similar al algoritmo de optimización de Berny, mencionado anteriormente, en cuanto a que también se basa en métodos cuasi-Newton.

Los métodos de optimización cuasi-Newton están basados en el algoritmo de Newton-Raphson [113], el cual aproxima una función por una expansión en series de Taylor, terminada después de los términos cuadráticos y utiliza la primera y segundas derivadas de dicha función. La modificación a estos métodos cuasiNewton con

respecto a los métodos Newton-Raphson comunes es que la matriz Hessiana no se calcula directamente, sino que es una matriz propuesta que se va mejorando gradualmente. Esta matriz Hessiana estimada, es propuesta a partir de valores comunes de longitudes y ángulos de enlace.

2.4.3. Optimización Global.

Algunos métodos de búsqueda de puntos de mínima energía mínima de una PES incluyen métodos estocásticos y de Monte Carlo, dinámica molecular (MD), recocido simulado, algoritmos genéticos entre otros, [115] sin embargo, ninguno de estos garantiza encontrar el mínimo global, pero en muchos casos proporcionan una exploración eficiente del PES [116].

Los algoritmos genéticos, por ejemplo, son métodos estocásticos de optimización global, inspirados libremente en los principios de la selección natural y la genética. Primero generando un conjunto inicial de soluciones y mejorando iterativamente el grupo de soluciones hasta que se cumpla un criterio de terminación [117].

Los métodos estocásticos son independientes de la conjetura inicial, pueden saltar las barreras de energía y son capaces de muestrear varios mínimos de energía en una sola ejecución del algoritmo [118]. En este trabajo, se utilizó un método de búsqueda estocástica, que implica mover moléculas repetidamente al azar para obtener cúmulos iniciales seguido de un refinamiento con un optimizador. Para este tipo de métodos, el costo computacional puede ser alto dependiendo del número de átomos que conforman el sistema.

Sin embargo, en los últimos años, con el crecimiento constante de la potencia computacional a un costo asequible, las exploraciones estocásticas de grupos atómi-

cos y moleculares de tamaño moderado utilizando hamiltonianos cuánticos se han convertido en una opción viable para obtener información detallada sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares y superar los problemas asociados con diferentes conjeturas iniciales.

2.4.3.1. Optimización Estocástica.

En ocasiones un problema de optimización puede involucrar parámetros cuyo valor no es conocido, exactamente en el momento de tomar una decisión. Cuando existe incertidumbre sobre los datos del problema se habla de optimización estocástica. Esta suele considerarse cuando el proceso de toma de decisiones está dividido en etapas, entre las cuales tiene lugar la realización de una parte de la incertidumbre. Habitualmente estas etapas de decisión hacen referencia a periodos temporales, aunque no tiene que ser necesariamente así [119].

Un problema estocástico de dos etapas es un problema de decisión bajo incertidumbre en dos fases en el que en la segunda etapa se recoge dicha incertidumbre considerando distintos escenarios posibles. En una primera etapa se decide el valor de un conjunto de variables a partir de parámetros conocidos, y en la segunda se eligen los valores para el resto de variables en función del escenario que haya ocurrido, dentro de los posibles [119]. De igual manera se han propuesto esquemas algorítmicos de resolución para problemas estocásticos en los que las variables de ambas etapas son mixtas. Así también existen problemas que consideran variables enteras y continuas en ambas etapas de la optimización, como lo son en algoritmos de ramificación.

Las características de los métodos de optimización estocásticos resultan atractivas para su aplicación y evaluación, de estas en gran parte en el campo de la

ingeniería química, en el ajuste de isotermas de adsorción y otro tipo de modelos termodinámicos no lineales [120], diversos procesos de separación [121], y el modelado de estructuras [122–124].

2.4.3.2. Optimización Heurística

En optimización global, no se sabe para muchos problemas si son fáciles de resolver o podría encontrarse una solución para ellos en un tiempo computacional polinomial, para encontrar su solución exacta. Por lo que, los algoritmos heurísticos son de gran ayuda en estos casos, pues nos brindan soluciones aproximadas en un tiempo computacional razonable y se puede modelar el problema con un factor aleatorio de búsqueda en el espacio de soluciones.

Dada la dificultad para resolver problemas de optimización de forma exacta, por otra parte, es necesario ofrecer alguna solución dado su interés práctico. Comenzaron a aparecer algoritmos que proporcionan soluciones factibles (es decir, que satisfacen las restricciones del problema), las cuales, aunque no optimicen la función objetivo, se supone que al menos se acercan al valor óptimo en un tiempo de cálculo razonable. Podríamos llamarles en lugar de óptimas, “satisfactorias” o “buenas”, pues al menos es de suponer que son lo suficientemente buenas como una solución útil.

Este tipo de algoritmos se denominan heurísticos, del griego *Heuriskein*, encontrar o buscar. Su interés práctico como herramienta útil que da soluciones a problemas reales, fueron logrando aceptación, sobre todo a partir de la mitad de los años setenta, por los resultados en el campo de la complejidad computacional.

Una importante ventaja que presentan los heurísticos respecto a las técnicas que buscan soluciones exactas es que, por lo general, permiten una mayor flexibilidad

para el manejo de las características del problema. Generalmente ofrecen más de una solución, lo cual permite ampliar las posibilidades de elección del que decide, sobre todo cuando existen factores no cuantificables que no han podido ser añadidos en el modelo, pero que también deben ser considerados [125].

2.4.3.3. Optimización Metaheurocástica.

Con el propósito de obtener mejores resultados que los alcanzados por los métodos de optimización heurísticos tradicionales surgen los denominados procedimientos metaheurísticos. Los procedimientos metaheurísticos son una clase de métodos aproximados que están diseñados para resolver problemas difíciles de optimización combinatoria, en los que los heurísticos clásicos no son efectivos. Los metaheurísticos proporcionan un marco general para crear nuevos algoritmos híbridos combinando diferentes conceptos derivados de la inteligencia artificial, la evolución biológica y los mecanismos estadísticos [126, 127].

Se han desarrollado varias metaheurísticas para solucionar problemas de optimización, entre ellas se encuentran: Búsqueda Tabú [128], Recocido Simulado [115], *GRASP* [129], Algoritmos Genéticos [130], Optimización mediante Mallas Dinámicas o *Dynamic Mesh Optimization (MDO)* [131], Optimización basada en Enjambre de Partículas o *Particle Swarm Optimization (PSO)* [132, 133] y Optimización basada en Colonias de Hormigas [134, 135], de esta última incluida en la categoría de los algoritmos bioinspirados o de vida artificial e inteligencia colectiva [136].

2.5. Códigos Computacionales.

2.5.1. GLOMOS

GLOMOS emplea un algoritmo *KICK* modificado; Una operación “*KICK*” implica que cada átomo o molécula se mueve aleatoriamente [137, 138]. Después de la generación de agrupaciones iniciales, *GLOMOS* incluye subrutinas para enviar cálculos a programas de estructura electrónica como gaussian para comparar geometrías. El programa está disponible para grupos moleculares y atómicos, además de proporcionar un método sistemático para explorar los *PSA* para un sistema dado.

En el código *GLOMOS*, la energía total puede evaluarse masivamente en interfaz con un código de nivel atómico en serie/paralelo que aprovecha los administradores de recursos disponibles en las supercomputadoras. El método estocástico implementado en *GLOMOS* transforma el panorama energético potencial en nodos mínimos locales. Inicialmente, se genera un número específico de grupos moleculares aleatorios y se relaja geométricamente mediante la minimización de energía local al nivel de teoría seleccionado.

Hay algunos conceptos importantes involucrados en el proceso para generar estructuras las cuales son la distancia mínima entre moléculas, la distancia o diámetro promedio del cúmulo, y un factor τ de tolerancia los cuales se pueden describir en las siguientes ecuaciones 2.35, 2.36 y 2.37 respectivamente:

$$D_{min} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2} \quad (2.35)$$

$$D_{cum} = \left(\sum_{i=1}^{N_m} D_{motifi} \right) \tau_s c. \quad (2.36)$$

$$\tau = \frac{D_{min}}{R_A + R_B} \quad (2.37)$$

D_{mn} es la distancia entre cualquier par de moléculas (A,B) que se define como la distancia entre los átomos más cercanos de las moléculas A y B, Mientras que D_{cum} es la suma de las distancias D motivo correspondiente al total de moléculas en el cúmulo molecular multiplicado por τ_{sc} (factor de tolerancia para el tamaño de la distribución espacial).

El otro factor τ es el criterio de conectividad se aplica para la distancia D_{mn} . Es decir, dos moléculas están “conectadas” si D_{mn} satisface el rango del factor τ especificado en la entrada. El rango para τ se especifica a través de dos valores (máximo y mínimo) en la entrada. R_A y R_B son los radios covalentes de los átomos más cercanos de las moléculas A y B, respectivamente. Por ejemplo, cuando $\tau = 1$ la distancia D_{mn} es igual a la suma de los radios covalentes de los átomos más cercanos de las moléculas. Si τ_{max} es demasiado grande, las moléculas estarán lejos una de la otra y si τ_{min} es demasiado pequeño, las moléculas estarán demasiado cerca. Ambos extremos no son convenientes para buscar grupos. Lograr los criterios de conectividad implica estar dentro de este rango de τ . Por lo general, se recomienda usar valores en un rango corto, es decir, $\tau_{min} = 0.95$ y $\tau_{max} = 1.2$. Entonces, podemos obtener grupos con un precio razonable tolerancia de distancias entre moléculas.

El procedimiento de *GLAMOS* comienza con la generación aleatoria de grupos moleculares, donde la geometría final debe alcanzar las condiciones descritas anteriormente. Los pasos que sigue de manera sistemática son los siguientes:

1. Las moléculas del grupo en estudio se especifican en el archivo de entrada mediante el número de moléculas (tamaño del grupo) y sus coordenadas cartesianas. El archivo de entrada también debe incluir el número total de grupos (N_m), los valores de los criterios de conectividad, el nivel de teoría para las optimizaciones y el criterio de tolerancia para la comparación de los cúmulos.
2. El algoritmo “patea“ (*KICK*) cada molécula en una distribución espacial que se puede seleccionar entre las opciones: esfera sólida, disco sólido, plano y lineal. La molécula es traducida y rotada aleatoriamente por un vector en sus tres ángulos por rotaciones de Euler con respecto a su centro de masa.
3. Del mismo modo, se agregan otras moléculas que satisfacen los criterios de conectividad para completar el cúmulo con el número y tipo de moléculas especificadas en el archivo de entrada. Es decir, si la nueva molécula logra el criterio de conectividad, entonces permanece como parte del grupo, de lo contrario se elimina y se agrega otra molécula (paso 2).
4. El número total de *clústers* especificados en el archivo de entrada se genera siguiendo el mismo procedimiento (pasos 2 y 3). Los grupos obtenidos son las estructuras iniciales para la primera optimización.

al cumplirse las condiciones, los grupos se optimizan utilizando cualquier método de estructura electrónica, después de eso, se realiza un corte de energía y una comparación geométrica (realizada por un algoritmo jerárquico) para seleccionar los mejores candidatos para la optimización final en mayor nivel de teoría. Finalmente, el programa proporciona las coordenadas de los grupos moleculares optimizados ordenados por energía relativa (electrónica con o sin corrección de *ZPE* o energía libre).

2.5.2. Gaussian.

La serie Gaussian de programas para el estudio de estructuras electrónicas tiene casi 40 años de desarrollo, en sus inicios con la versión Gaussian70 y más recientemente con Gaussian16, principalmente esta versión ofrece nuevos métodos y capacidades que permiten estudiar sistemas moleculares cada vez más grandes y áreas adicionales de química. Así también una variedad de nuevos métodos, predicciones de propiedades y mejoras de rendimiento a la hora de realizar estudios en diversos sistemas moleculares [139].

Las principales funciones con las que cuenta este paquete computacional son:

- Cálculos de frecuencia analítica para los métodos Hartree-Fock y DFT dependientes del tiempo (TD).
- Análisis anarmónico para calcular los espectros IR, Raman, VCD y ROA.
- Reducción de espectros vibrónicos.
- Dispersión empírica para una variedad de funcionales, utilizando los esquemas de Grimme (GD2, GD3, GD3BJ) y otros.
- Rendimiento paralelo mejorado en grandes cantidades de procesadores.
- Coordenadas internas generalizadas: defina coordenadas internas redundantes arbitrarias y expresiones de coordenadas para usar como restricciones de optimización de geometría.

2.5.3. VASP

El código *VASP* (*Viena Ab initio Simulation Package*) es un complejo paquete que permite la realización de simulaciones *ab initio* de dinámica molecular de la mecánica cuántica (MD) utilizando pseudopotenciales y un conjunto base de ondas planas. El enfoque aplicado en *VASP* se basa en la aproximación de densidad local con la energía libre como una cantidad variacional y una exacta evaluación del estado electrónico fundamental instantáneo en cada paso. La interacción entre los iones y los electrones se describe por Pseudopotenciales Ultra Suaves de Vanderbilt (*US-PP*) o por el Método de Onda Proyectada Aumentada (*PAW*). Ambos métodos permiten una reducción considerable del número de ondas por átomo [140, 141].

En *VASP* las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas mediante ciclos autoconsistentes. La mayoría de los algoritmos implementados utilizan un proceso iterativo en la diagonalización de la matriz. Estos algoritmos se basan en el esquema del gradiente conjugado, el esquema de Davidson, o en un esquema de minimización residual (RMM-DIIS). Generalmente, el proceso iterativo para lograr la auto-consistencia involucra algunos pasos de mezclado de la densidad de carga, que son realizados empleando un eficiente esquema de Broyden/Pulay.

En este trabajo utilizamos la teoría funcional de la densidad para encontrar los mínimos globales de energía de cada sistema propuesto, para esto iniciamos realizando una búsqueda estocástica para cada tamaño de los cúmulos con el paquete computacional GLOMOS, posteriormente se determinaron las energías de los sistemas usando un primer nivel de teoría B3PW91/LanL2DZ y después incrementándolo a un nivel B3PW91/Def2TZVP, realizando los cálculos correspondientes en los paquetes computacionales Gaussian16 y VASP, además de corroborar con informes ya reportados en la literatura.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Detalles computacionales

La búsqueda de la estructuras que pertenecen al mínimo global de energía para cada tamaño de cúmulo se realizó en dos etapas dependiendo del sistema a estudiar. Para todos los sistemas de cobre puro (Cu_{n+1}) y los sistemas dopados (RuCu_n y PdCu_n) con un número pequeño de átomos ($n < 8$) se utilizó una estrategia *KICK* estocástica en la primera etapa. Este enfoque estocástico se llevó a cabo bajo el código *GLobal Optimization of MOlecular Systems (GLOMOS)*. El número establecido de estructuras iniciales era igual a 50 veces el número de átomos en el cúmulo, es decir, para un cúmulo con 13 átomos el número de estructuras de prueba iniciales fue de 650.

Para los sistemas dopados con una gran cantidad de átomos ($n > 7$), se implementó el paquete computacional *VASP* [140, 141], en el cual se determinaron los parámetros de búsqueda de estructuras utilizando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) como un gradiente de aproximación generalizado (GGA) [142], y

las interacciones electrón-ion son descritas por el método de onda aumentada por proyector (*PAW*) [95]. El conjunto de base de onda plana se expandió con una energía de corte de 400 eV y se eligió una celda unitaria de 16 Å, lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre sistemas periódicos.

En la segunda etapa de optimización, todas las geometrías de cúmulos obtenidas en ambos esquemas de búsqueda global fueron discriminadas por similitud y completamente optimizadas con el funcional híbrido B3PW91 [87] y en un primer paso con el conjunto de base LanL2DZ y después con el conjunto triple zeta Def2-TZVP [143], donde los cálculos de energía fueron evaluados a través del programas de análisis de estructura electrónica Gaussian16 [139].

Se incluyó la corrección de dispersión empírica DFT-D3 propuesta por Grimme. [144] Además de que se calcularon frecuencias vibratorias armónicas para verificar que las estructuras optimizadas no tienen frecuencias imaginarias y se consideraron cinco multiplicidades de espín diferentes para cada estructura para identificar la configuración de energía más baja.

3.2. Resultados de Propiedades Estructurales

3.2.1. Cu_{n+1}

Primero se realizó la búsqueda de estructuras de mínima energía para los sistemas Cu_{n+1} ($n = 1 - 12$) con la intención de calibrar el método con resultados reportados previamente [3, 5]. Los mínimos globales de energía de los cúmulos de Cu_{n+1} se muestran en la Figura 3.1. Las geometrías obtenidas para los cúmulos de $n = 1 - 8$ coinciden con las reportadas por Jaque et al. [5] las cuales fueron determinadas

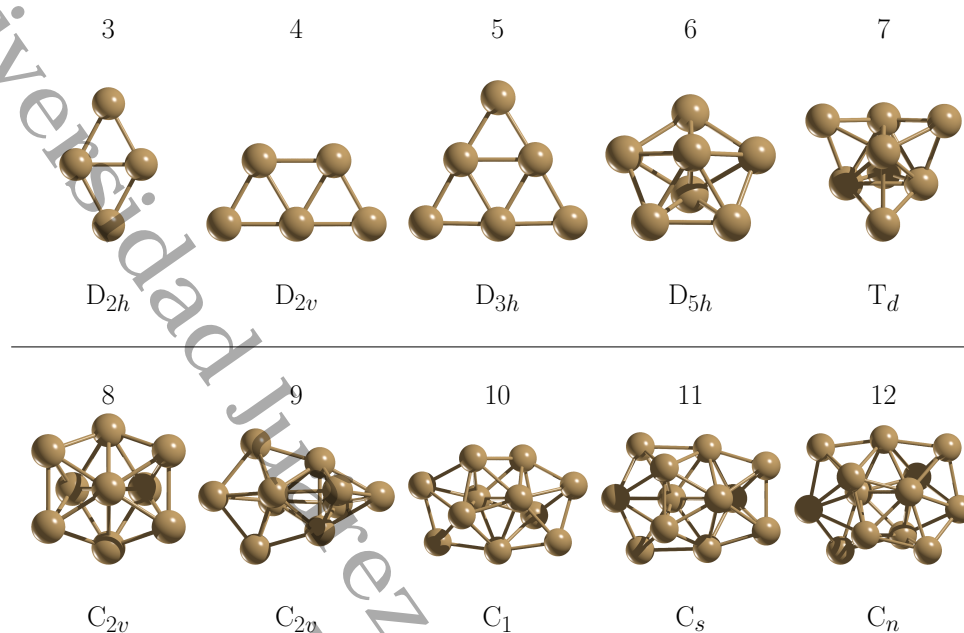


Figura 3.1: Estructuras de mínima energía para sistemas Cu_{n+1} y sus respectivos grupos puntuales.

con un nivel de teoría B3PW91/LanL2DZ y a su vez el resto de estructuras ($n = 9 - 12$) coinciden con las estructuras reportadas por Singh et al. [3] al nivel de teoría LC-BLYP/LanL2DZ. Cabe destacar que a pesar de que nuestros resultados fueron optimizados a una base mayor (Def2TZVP), se obtuvieron cambios significativos en las geometrías anteriormente reportadas. las estructuras de Cu_3 hasta Cu_6 tienen estructuras 2D (bidimensionales), mientras que Cu_7 hasta Cu_{13} tienen estructuras 3D (tridimensionales). Además las estructuras a partir de Cu_8 en adelante siempre tienen un primer grupo de átomos en un primer plano, y los demás átomos se acomodan en planos paralelos con dos y hasta tres átomos.

Las distancias de enlaces mínima, máxima y promedio de estos cúmulos se presentan en el cuadro 3.1, donde los valores de las distancias de enlaces promedio tienden

Cuadro 3.1: Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de Cu_{n+1}

n	Cu-Cu		
	R_{\min}	R_{\max}	R_{prom}
2	2.338	2.641	2.439
3	2.301	2.439	2.411
4	2.389	2.449	2.417
5	2.393	2.460	2.415
6	2.463	2.563	2.473
7	2.440	2.503	2.461
8	2.417	2.576	2.490
9	2.430	2.543	2.483
10	2.433	2.701	2.492
11	2.414	2.693	2.490
12	2.415	2.697	2.497

a acercarse mas al valor de la distancia de enlace promedio del bulto la cual es de 2.55 Å [3] conforme crece el tamaño del cúmulo.

3.2.2. PdCu_n

Los resultados de las estructuras de los cúmulos de PdCu_n obtenidos por la metodología descrita anteriormente se presentan en la Figura 3.2. En general, los cúmulos de PdCu_n adoptan estructuras con Pd ubicado en el sitio de la superficie para todos los cúmulos.

Las estructuras de equilibrio de PdCu_2 es un triángulo distorsionado, PdCu_3 es un rombo plano y PdCu_4 es la primer estructura tridimensional en forma de bipirámide trigonal mientras que PdCu_5 es una estructura completamente similar a la anterior pero con un átomo extra, la cual se puede denominar con una estructura una bipirámide trigonal con tapa. Para los cúmulos de PdCu_{6-7} , se encuentran

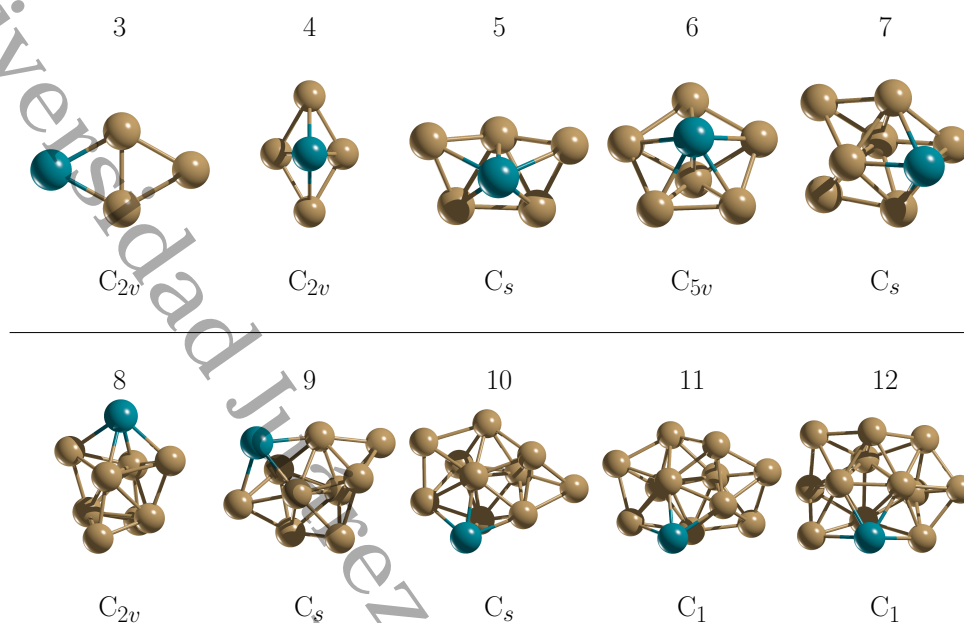


Figura 3.2: Estructuras de mínima energía para sistemas PdCu_{n+1} y sus respectivos grupos puntuales.

conformaciones estructurales similares a las de los cúmulos puros de Cu₇₋₈. PdCu₈ presenta una estructura de bipirámide pentagonal bicapada. PdCu₉ y PdCu₁₀ son tres y dos icosaedros sin tapa respectivamente.

De la inspección de los cúmulos, se puede apreciar que la mayoría de estos cúmulos se pueden formar agregando átomos (uno por uno) en los cúmulos anteriores, es decir, para $n = 4-6$, se favorece energéticamente un patrón de crecimiento tetraédrico. Para $n = 7$ y 8 , los cúmulos muestran una discontinuidad y no están relacionados con los más pequeños. Para $n = 9$ en adelante, los cúmulos siguen un patrón de crecimiento pentagonal en el que el átomo de Pd ocupa la posición periférica. Curiosamente, PdCu₁₂ es una estructura bicapa previamente identificada como el supuesto mínimo global de Pd₁₃.

Cuadro 3.2: Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de PdCu_n

n	Cu-Cu			Pd-Cu		
	R _{min}	R _{max}	R _{prom}	R _{min}	R _{max}	R _{prom}
2	2.386	2.386	2.386	2.455	2.455	2.455
3	2.393	2.425	2.415	2.482	2.482	2.482
4	2.407	2.497	2.479	2.477	2.629	2.553
5	2.449	2.539	2.483	2.471	2.598	2.568
6	2.458	2.549	2.503	2.535	2.569	2.563
7	2.420	2.553	2.471	2.514	2.565	2.547
8	2.389	2.626	2.476	2.511	2.569	2.540
9	2.389	2.691	2.492	2.482	2.588	2.537
10	2.369	2.736	2.501	2.503	2.591	2.542
11	2.382	2.705	2.498	2.506	2.590	2.533
12	2.401	2.691	2.499	2.530	2.607	2.574

Las distancias de enlace para los cúmulos son reportados en el cuadro 3.2, donde los valores obtenidos de las distancias promedio Cu-Cu son mayores que los valores anteriormente mencionados para el sistema Cu puro, y por ende, mas cercanos a su valor del bulto, las distancias de enlace promedio con el metal noble son notablemente mayores para cada sistema.

El metal noble presente estos cúmulos tienen una tendencia a la coordinación máxima de 5 átomos a su alrededor hasta alcanzar un tamaño de cúmulo de $n = 6$, después la coordinación regresa a 4 átomos y se mantiene, mayormente la posición del paladio siempre tiene una estructura similar a sistema PdCu₄ presente en cada cúmulo con valores de $n > 7$.

3.2.3. RuCu_n

Los isómeros de menor energía para los sistemas RuCu_n se presentan en la figura 3.3, para estos sistemas las estructuras presentan geometrías que tienden a un encapsulamiento del metal noble cuando el número de átomos es alto. RuCu₂ toma la forma de un triángulo distorsionado, RuCu₃ un rombo plano, RuCu₄ un trapecio plano, RuCu₅ una bipirámide trigonal con tapa lateral, RuCu₆ una bipirámide pentagonal, RuCu₇ una bipirámide pentagonal pepturizada o con tapa (un átomo extra a la estructura anterior), RuCu₉ presenta un átomo de Ru encapsulado en una cúpula triangular, RuCu₁₀ es una bipirámide pentagonal alargada, RuCu₁₁ presenta un átomo de Ru encapsulado en una pirámide pentagonal giroseleccionada (equivalente al sólido J11 de Johnson) y RuCu₁₂ es un icosaedro regular.

Las estructuras con un número de átomos de $n = 5 - 6$ presentan geometrías completamente parecidas a las del sistema PdCu_n, formando sistemas bipiramidales en los cuales el metal noble de cada sistema está altamente coordinado.

En particular los sistemas de un mayor número de átomos ($n > 9$) de RuCu_n tienen la característica de estar altamente coordinados, cuando el sistema alcanza el tamaño de $n = 8$ la coordinación máxima para el metal noble es de 6 átomos, y a partir de ahí esta coordinación se mantiene en todos los cúmulos posteriores.

Las estructuras RuCu₁₀₋₁₁ presentan un semien encapsulamiento, debido a la alta coordinación de la impureza, y cuando el sistema alcanza el tamaño de $n = 12$ se produce el encapsulamiento total del metal noble.

Las distancias de enlace de este sistema son presentadas en el cuadro 3.3, donde se puede notar que las distancias promedio entre átomos Cu-Cu son considerablemente mayores a las de los sistemas de Cu puro, y las distancias con la impureza siempre

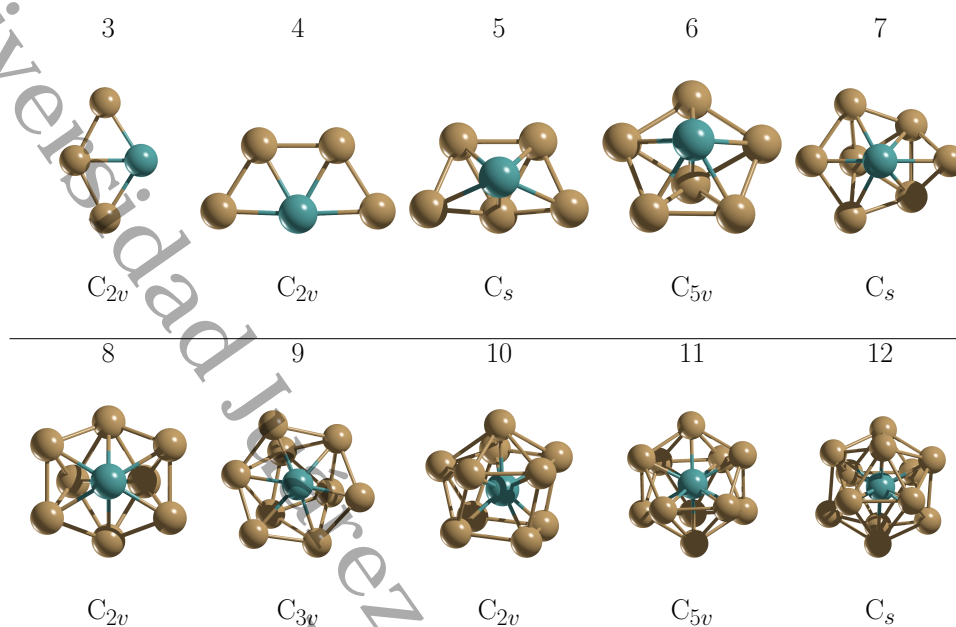


Figura 3.3: Estructuras de mínima energía para sistemas RuCu_n y sus respectivos grupos puntuales.

es mayor. Cuando el sistema presenta el semienclapsulamiento las distancias entre el Ru-Cu se reducen, comprimiendo el volumen del cúmulo.

3.3. Energías

3.3.1. Energía de enlace

Los valores de energía para los tres sistemas estudiados en este trabajo se pueden observar en la Figura 3.4. La energía de enlace presenta un comportamiento de crecimiento en función del tamaño del cúmulo para los tres sistemas reportados. Los valores para el sistema puro Cu_{n+1} coinciden en su mayoría con los valores reportados por datos experimentales. La tendencia presentada por la evolución de la

Cuadro 3.3: Distancias de enlace mínima (min), máxima (max) y promedio (prom) para los cúmulos de RuCu_n

n	Cu-Cu			Ru-Cu		
	R_{\min}	R_{\max}	R_{prom}	R_{\min}	R_{\max}	R_{prom}
2	2.492	2.492	2.492	2.409	2.409	2.409
3	2.442	2.442	2.442	2.461	2.550	2.520
4	2.444	2.478	2.456	2.495	2.536	2.516
5	2.411	2.503	2.477	2.502	2.683	2.592
6	2.497	2.546	2.521	2.526	2.553	2.532
7	2.461	2.569	2.498	2.509	2.691	2.562
8	2.455	2.556	2.534	2.482	2.600	2.518
9	2.438	2.770	2.537	2.499	2.650	2.565
10	2.600	2.770	2.650	2.410	2.440	2.420
11	2.496	2.634	2.560	2.422	2.473	2.447
12	2.543	2.694	2.613	2.482	2.485	2.484

curva de energía de enlace sugiere que la adición progresiva de más átomos de cobre es energéticamente favorable.

Los dímeros del sistema Cu puro (Cu_2) con el de RuCu coinciden en energía por una diferencia no mayor a 0.2 eV, mientras que la energía de enlace del dímero de PdCu es 0.15 eV. Aparentemente la energía de formación de los enlaces Cu-Metal noble es menor que un sistema puro Cu-Cu.

Los cúmulos de PdCu_n presentan valores similares en un rango de 0.05 eV a los de el sistema Cu puro para valores impares de $n = 3, 5, 7, 9$ y de un rango de 0.1 eV para los sistemas pares, mientras que la energía de enlace del sistema RuCu_n es mayor por una diferencia aproximada de 0.5 eV por cada cúmulo.

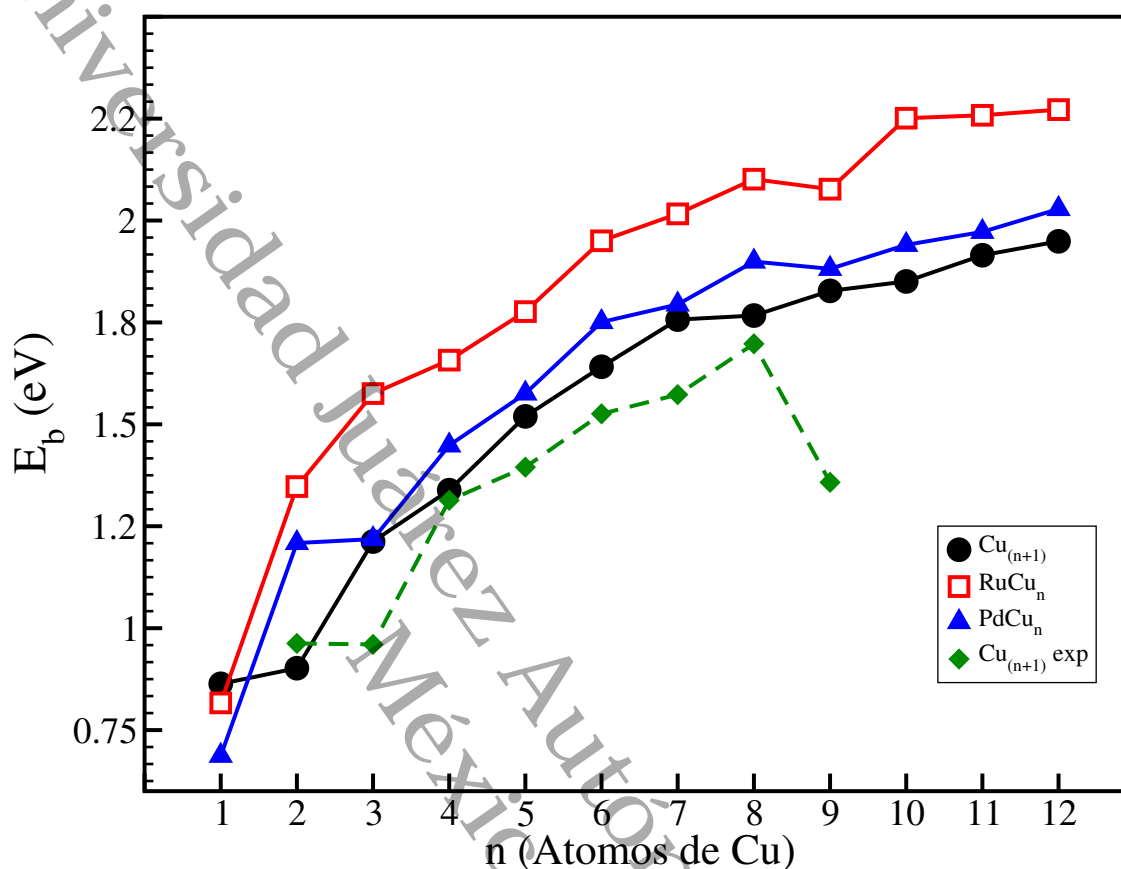


Figura 3.4: Valores de Energía de enlace (E_b) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).

3.3.2. Diferencia de Energía de Segundo Orden ($\Delta_2 E$)

La energía de segundo orden es uno de los parámetros de mayor importancia de estudio cuando de cúmulos subnanométricos se habla. Los valores de la diferencia de energía de segundo orden se presentan en la figura 3.5 y tienen un comportamiento oscilatorio conforme el número de átomos presentes en el sistema. Cuando el sistema es de $n = 3 - 4$ la diferencia de energía de los sistemas Cu puro y RuCu son parecidas en un rango de 0.01 eV, mientras que el sistema PdCu oscila en una diferencia entre

1.2 y 0.7 eV, sin embargo este comportamiento cambia al crecer los sistemas, debido a que para sistemas de números de átomos de Cu impares, las diferencias de energía de los cúmulos de PdCu y RuCu son menores a las del sistema Cu puro, mientras que para sistemas pares, la energía de los cúmulos puros son mayores que cuando presentan la impureza.

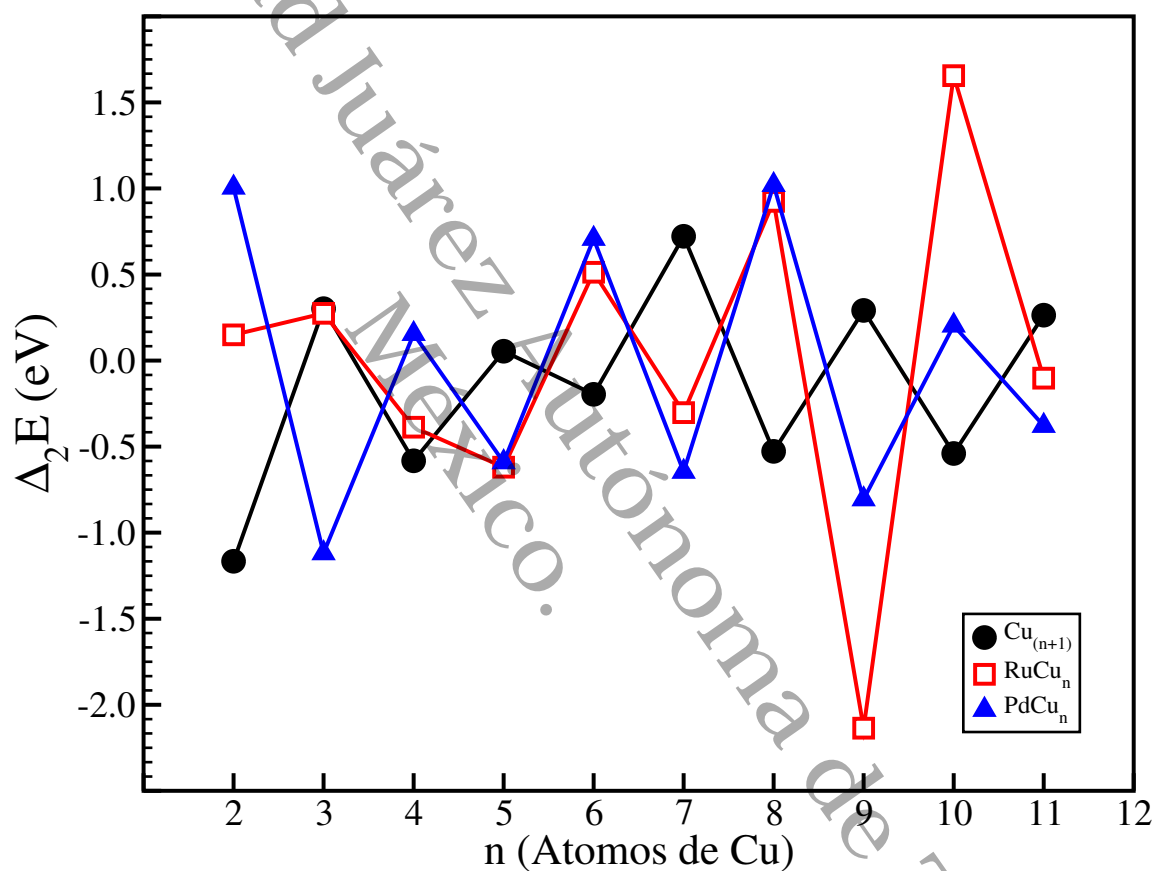


Figura 3.5: Valores de Diferencia de Energía de segundo orden(Δ_2E) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).

Algunas observaciones que se deben de destacar es que para el sistema RuCu₉ la diferencia de energía cae drásticamente, lo cual, hace que el sistema no sea estable, que es cuando la impureza empieza a encapsularse. En contraste, la diferencia de

energía para el sistema RuCu_{12} es muy cercana a 0 al igual que si análogo del sistema Cu puro, lo cual pone en evidencia que cuando la impureza es encapsulada se vuelve muy estable.

3.3.3. Energía de Fragmentación (E_f)

La energía de fragmentación nos dice cual es la diferencia de energía de un sistema cuando esta enlazado con respecto al mismo sistema pero con sus componentes aislados. Los resultados se pueden visualizar en la Figura 3.6.

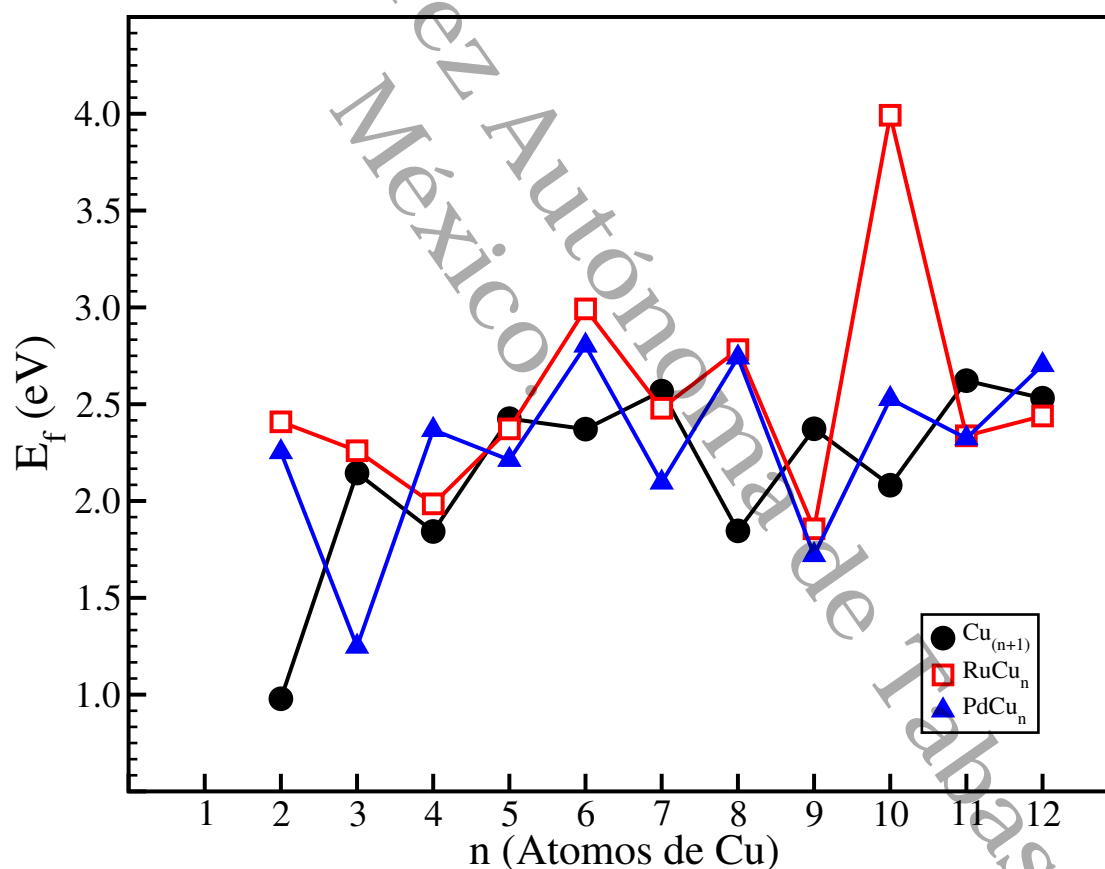


Figura 3.6: Valores de Diferencia de Energía de Fragmentación (E_f) en eV respecto al número de átomos de Cu (n).

Todos los sistemas estudiados presentan energías de fragmentación positivas, lo cual nos dice que bajo este parámetro, todos los sistemas son estables, y es poco probable una disociación espontánea.

En este caso los sistemas con $n = 3, 4, 5, 7$ de Cu puro y RuCu se obtienen valores similares en un rango menor a 0.05 eV, mientras que para los sistemas de $n = 8, 9$ los sistemas con impurezas son similares, y el sistema puro oscila entre ellos con una diferencia de 0.7 eV. El sistema RuCu₁₀ presenta una mayor energía de fragmentación muy alta respecto a los demás cúmulos, lo cual describe que es un cúmulo inestable, mientras que los cúmulos de alto número de átomos ($n = 11, 12$) las energías de fragmentación son similares, es decir, tomara la misma energía quitar un átomo de Cu independientemente si el cúmulo es dopado o puro.

3.4. Brecha HOMO-LUMO

La brecha entre el máximo orbital ocupado (HOMO) representado por ϵ_H y el mínimo orbital desocupado (LUMO) representado por ϵ_L es un parámetro de vital importancia cuando queremos realizar modificaciones en un material manométrico. El cambio en esta brecha cuando se agrega una impureza a un sistema brinda información sobre los posibles beneficios o desventajas del dopaje. Los resultados de estos orbitales energéticos se pueden ver en el cuadro 3.4.

Los valores de la brecha de los sistemas dopados con impurezas es menor que los sistemas de Cu puro en la mayoría de los casos, por lo tanto, ambas impurezas acercan a los orbitales, lo que facilitara los saltos de electrones desde el estado basal al estado excitado.

En general el dopaje con rutenio reduce en mayor cantidad la brecha a diferencia

Cuadro 3.4: Brecha HOMO-LUMO. Todos los valores están representados en eV

n	Cu _{n+1}			PdCu _n			RuCu _n		
	-ε _H	-ε _L	ΔH-L	-ε _H	-ε _L	ΔH-L	-ε _H	-ε _L	ΔH-L
1	5.67	2.31	3.35	5.46	2.21	3.24	5.41	2.53	2.88
2	4.09	2.76	1.33	5.05	2.27	2.78	5.42	2.42	3.00
3	4.83	2.79	2.04	4.69	2.70	2.00	4.61	2.79	1.83
4	4.67	2.19	2.48	4.47	2.80	1.67	5.17	2.93	2.24
5	5.54	2.27	3.26	4.54	2.84	1.70	4.51	3.05	1.46
6	4.48	2.13	2.35	5.02	2.94	2.08	4.98	3.10	1.88
7	5.41	2.07	3.34	4.73	2.22	2.51	4.63	2.42	2.21
8	4.00	2.75	1.25	5.00	2.42	2.59	4.62	2.34	2.28
9	4.52	2.56	1.96	4.43	2.64	1.79	3.69	2.61	1.08
10	4.54	2.71	1.83	4.74	3.00	1.73	4.93	1.89	3.04
11	4.90	2.95	1.95	4.41	2.78	1.64	3.41	2.31	1.10
12	4.36	2.78	1.58	4.75	2.97	1.78	3.60	2.52	1.08

del paladio. Para estos cúmulos dopados con Pd los valores de la brecha oscilan entre 2.59 y 1.64 eV, donde la mayor tendencia de estabilidad se da en los cúmulos con valor de $n = 9 - 12$, ya que la variación al aumentar un átomo en el cúmulo no excede mas de 0.15 eV, mientras que los cúmulos dopados con Ru 1.08 y 2.24 eV, y su comportamiento al incrementar el numero de átomos es oscilatorio.

Los casos en los cuales la brecha se hace mas grande son para los valores de $n = 2$, 8 y 12 para los cúmulos dopados con Pd, aumentando un poco mas del doble el valor de la brecha, esto se puede inferir para los debido a la coordinación de dos y cuatro átomos que tienen en su estructura, y debido a eso, los orbitales d en la ultima capa son llenados, el mismo caso se considera para los cúmulos RuCu₂, RuCu₈ y RuCu₁₀, este ultimo el cual presenta el primer encapsulamiento y la menor distancia de enlace promedio.

3.5. Propiedades Químicas

3.5.1. Potencial de Ionización Vertical

Como se había descrito en el capítulo anterior, tanto el potencial de ionización vertical como la afinidad electrónica vertical son parámetros que ayudan a describir la energía necesaria para formar un anión o un catión respectivamente a partir de un sistema neutro. Los resultados obtenidos fueron plasmados en las figuras 3.7.

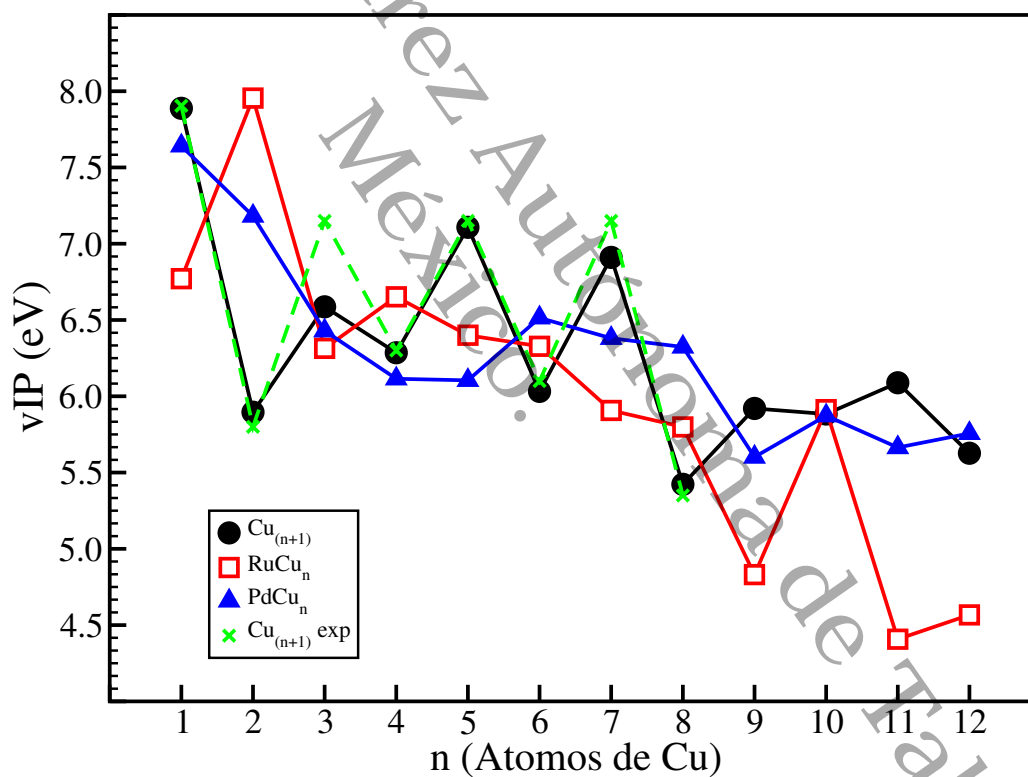


Figura 3.7: Potencial de ionización vertical (vIP) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.

Los valores de vIP obtenidos para el sistema de Cu puro coinciden muy bien

por los reportados en datos experimentales [145–148], El cual muestra un comportamiento de oscilación par/impar para los cúmulos más pequeños, y decrece su valor conforme el tamaño del cúmulo aumenta.

Los cúmulos con valor de $n = 3$ y 10 para los tres sistemas tienen prácticamente la misma barrera energética. En comparación con sus contra partes puras, la energía requerida para eliminar un electrón en cúmulos dopados con $n > 8$ es generalmente mucho menor para los cúmulos dopados con Ru, con diferencias mayores a 1 eV, a excepción del cúmulo con $n = 10$, lo cual demuestra una vez más la alta estabilidad cinética de las estructuras en forma de cúpula con encapsulación del metal noble, mientras que los sistemas dopados con Pd solo disminuyen un poco, no más de 0.5 eV debajo de los cúmulos de Cu puro, debido a que no hay una gran alteración en la geometría de los sistemas.

3.5.2. Afinidad Electrónica Vertical

El comportamiento de vEA se representa en la Figura 3.8, para los cúmulos puros no coinciden con la misma precisión con los datos experimentales reportados, pero si se presentan comportamientos similares para los cúmulos con $n = 3 - 4$ y $7 - 9$, para los sistemas dopados con Ru presenta un rápido crecimiento de $n = 2$ a 5 . Luego comienza a tener un comportamiento oscilatorio, que aumenta notablemente en $n = 10$, mientras que los sistemas dopados con Pd tienen una ascendencia lineal en el rango de $n = 3 - 6$ donde después cae abruptamente, y vuelve a subir en otra tendencia casi lineal de $n = 7 - 10$, además de tener valores cercanos a los de los cúmulos puros para los números n pares. Valores promedio de vEA para cúmulos dopados, de $n = 1$ a 6 , no exceda en más de 0.73 eV a sus contra partes puras. Para

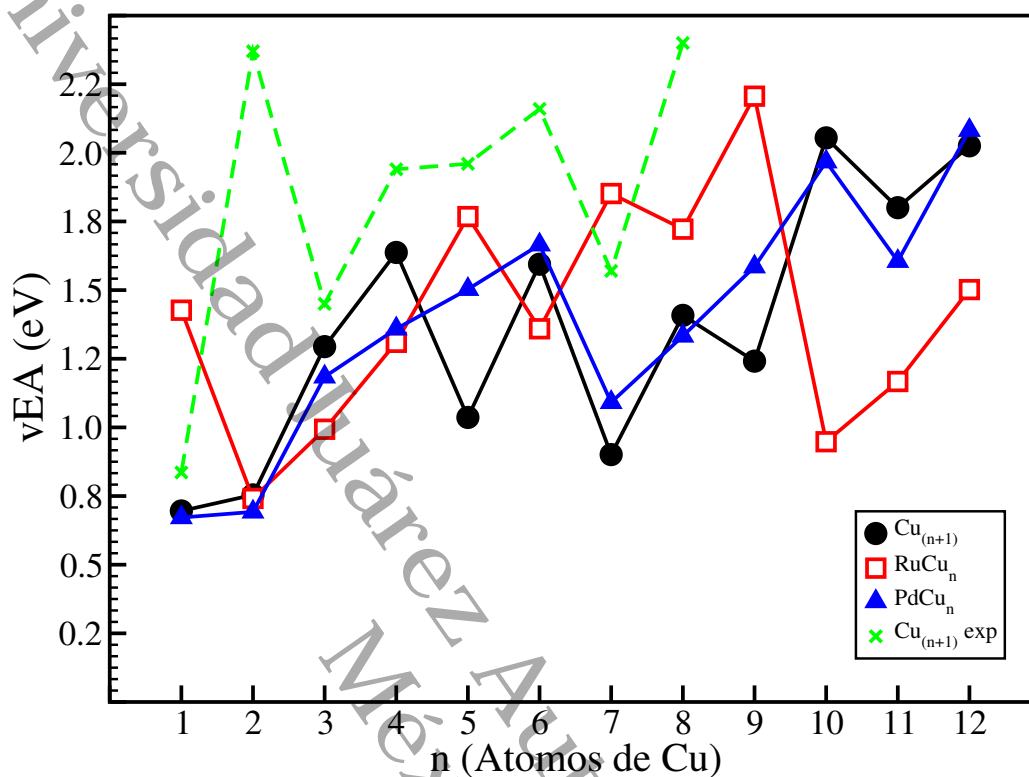


Figura 3.8: Afinidad Electrónica Vertical (vEA) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en eV como unidades.

los cúmulos puros, de $n = 7$ a 10 , los valores de vEA son más bajos para los cúmulos dopados.

Lo contrario sucede de $n = 10$, donde RuCu_{10} tiene la diferencia más notable (1.1 eV) con respecto a su contra parte pura . La vEA varía en un rango entre 0,73 y 0,30 eV, de modo que todos sistemas de agrupaciones, tienen barreras energéticas similares para aceptar un electrón de los alrededores.

3.5.3. Potencial Químico, Dureza Molecular, e índice de Electrofilicidad

Los parámetros a estudiar a continuación son los mas importantes cuando de reactividad de un sistema se trata. El potencial químico (μ) definido como la tendencia de que los electrones de valencia escapen de un sistema en estado base, nos ayuda a comprender que sistemas pueden ceder rápidamente electrones. La dureza molecular (η) nos explica que sistemas están mas propensos a convertirse en iones, y la electrofilicidad (ω) es una medida para estabilizar un sistema cuando se le donan electrones a un sistema. Los resultados obtenidos de estos 3 parámetros se pueden observar en las figuras 3.9, 3.10 y 3.11.

Los valores de los cúmulos puros de Cu_{n+1} fueron comparados con datos experimentales reportados [5] en un numero de átomos de $n = 1 - 8$, los cuales tienen una diferencia promedio de error de 0.18 eV para μ , 1.9 eV para η y 0.7 eV para ω .

Los valores de μ de los cúmulos puros coinciden con los dopados en distintas regiones, con los cúmulos dopados con Ru en el rango de $n = 4$ a 7 y con los cúmulos de Pd en el rango de $n = 9$ a 12. El sistema PdCu_n presenta un comportamiento parabólico que empieza en el dímero con 4.15 eV, desciende hasta un valor de 3.73 eV y vuelve al punto máximo en $n = 5$ con 4.08 eV, después comienza a oscilar dependiendo de valores pares e impares de n en un rango de 0.5 eV de diferencia. Por otro lado los valores de los sistemas de RuCu_n inician presentando un comportamiento oscilatorio el cual disminuye su intensidad hasta $n = 7$ y comienza a descender drásticamente hasta 1 eV en $n = 11$. Lo cual nos dice que para los sistemas dopados con Ru pueden tener una tendencia a formación de iones, mientras que los cúmulos

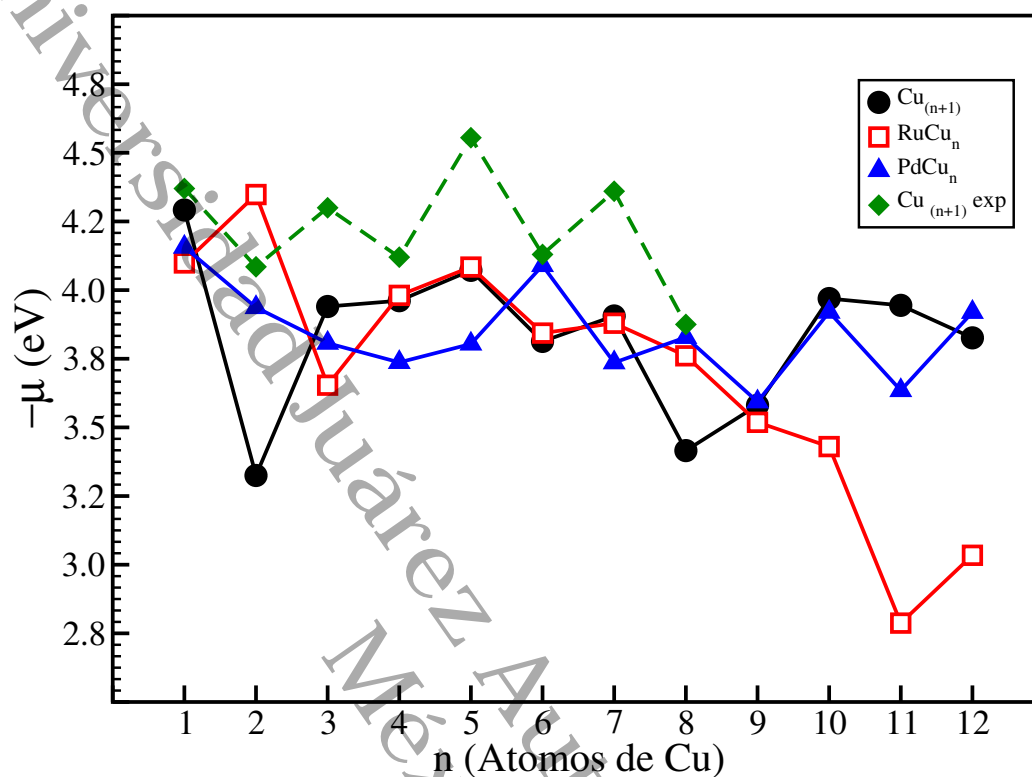


Figura 3.9: Potencial Químico con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.

dopados de Pd presentan características similares a las del Cu puro al incrementar el número de átomos.

La dureza molecular de los cúmulos de Cu puro tiene el mismo comportamiento oscilatorio que los datos experimentales reportados, lo que da una buena certeza del cálculo realizado. Los valores de los cúmulos dopados para $n = 3$ y $5 - 6$ son iguales, lo cual se infiere que por sus geometrías, ambos sistemas dopados presentan descensos en sus valores conforme al número de átomos incrementa. En particular RuCu_9 presenta un gran descenso mientras que el sistema RuCu_{10} aumenta nuevamente lo que es un cambio de 1.7 eV, lo cual está fuera de la tendencia que este sistema tenía.

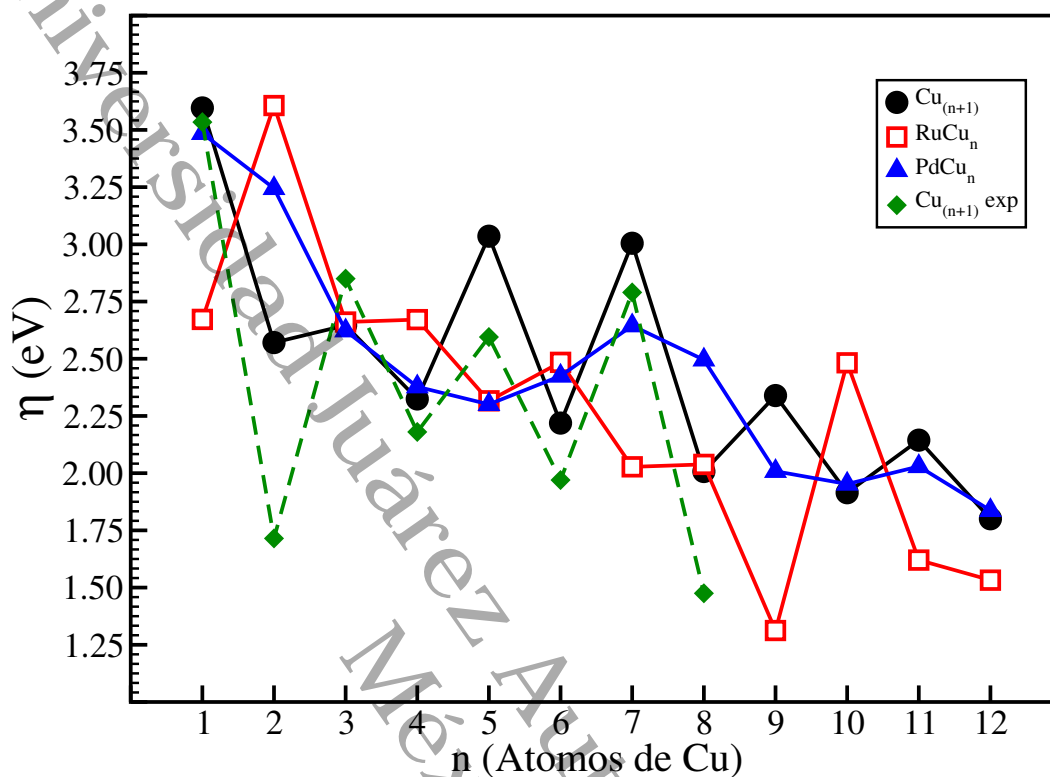


Figura 3.10: Dureza Molecular (η) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.

Los cúmulos dopados de poca cantidad de átomos ($n = 1 - 7$) tienen valores de ω muy similares ya que se diferencian en 0.5 eV en promedio, el sistema PdCu _{n} de sus contra partes de Cu puro a partir de $n = 5$.

A pesar de no deformar considerablemente las geometrías, el Pd tiene una considerable influencia en que el cúmulo pueda retener nuevos electrones de los alrededores lo cual facilita la formación de aniones. Mientras que los cúmulos RuCu₁₀ y RuCu₁₁ tienen valores por debajo de Cu₁₁ y Cu₁₂ respectivamente, lo cual puede hacer que estos cúmulos transmitan carga o convertirse en cationes de una manera que requiera menos costo energético, respecto a los cúmulos puros.

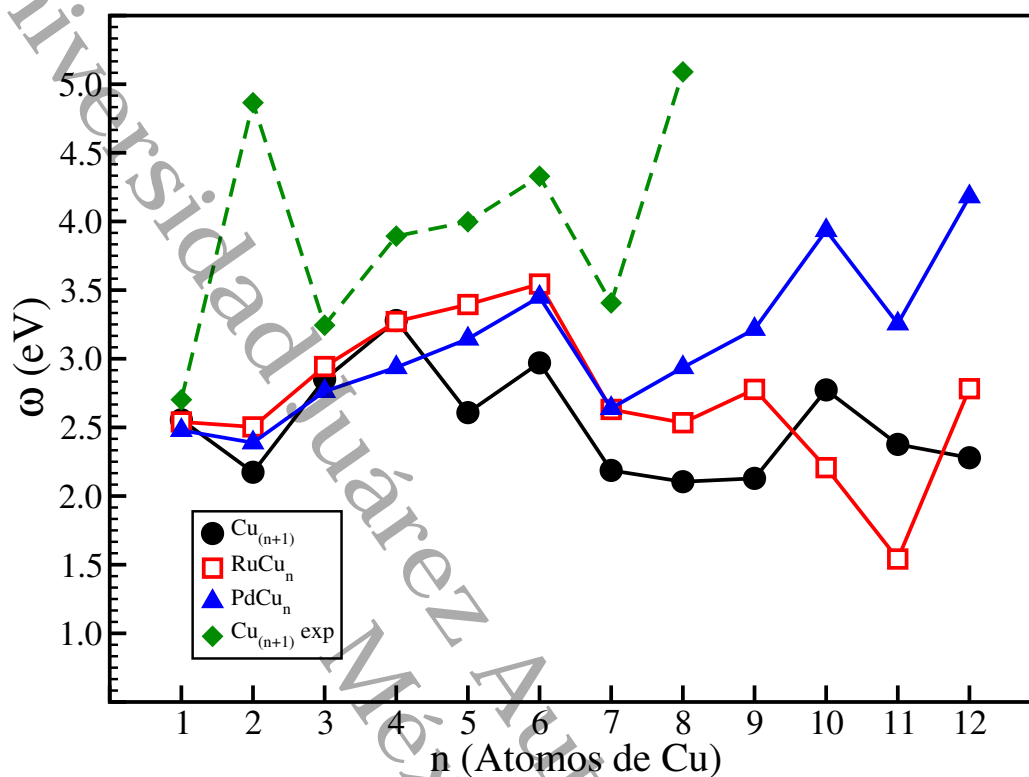


Figura 3.11: Electrofilicidad (ω) con respecto al número de átomos de Cu (n). Todos los valores se reportan en unidades de eV.

Para los 3 parámetros, los sistemas con impurezas presentan cambios significativos con respecto puros, lo cual modifica principalmente su reactividad, lo cual es de gran importancia en el estudio de la catálisis, para así romper o mejorar ciertas barreras de energéticas en reacciones específicas donde puedan interactuar estos sistemas.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de cobre dopados con un átomo de un metal noble, en este caso, paladio y rutenio. Las estructuras de mínima energía se identificaron mediante búsquedas exhaustivas en el paisaje energético de los cúmulos en el nivel B3PW91/Def2TZVP.

La impureza de Pd ocupa un sitio de superficie y cambia la geometría de los cúmulos de cobre puro, es decir, una transición de 2D a 3D ocurre en $n = 5$. En contraste con informes anteriores, hemos corroborado que los cúmulos PdCu₄₋₅ adoptan estructuras tridimensionales que son más estables que las planas. Los resultados muestran que la estabilidad de PdCu_n que contiene un número par de átomos de Cu es mayor que la de Cu_{n+1}, que está relacionada con la estructura electrónica de capa cerrada.

En el caso de los sistemas dopados con Rutenio, los supuestos mínimos globales de los cúmulos más pequeños, el átomo de metal noble siempre ocupa la posición coordinada más alta hasta alcanzar el valor límite de seis en RuCu₆ y manteniendo este valor para $n > 6$. El dopante Ru tiende a ocupar el sitio más coordinado que

conduce a la formación de estructuras endoédricas desde RuCu_8 hasta la formación del icosaedro completo en RuCu_{12} .

Los resultados sobre los parámetros de estabilidad energética sugieren que, en promedio, ambos sistemas de cúmulos dopados tienen una energía de enlace que favorece la estabilidad estructural de los cúmulos, en comparación con los cúmulos Cu_{n+1} puros. Nuestros resultados de estabilidad también establecen que el cúmulo RuCu_{10} , el primero donde se encapsula el átomo de Ru, es altamente estable.

Los parámetros electrónicos y de reactividad muestran un comportamiento oscilatorio, dependiendo del número par o impar de átomos de Cu en ambos sistemas, particularmente las diferencias energéticas son muy parecidas para los cúmulos de $n = 3 - 7$ y después se obtienen valores mayores para los sistemas dopados con Ru. La energía para eliminar un electrón de los cúmulos de RuCu_n dopados, hasta $n = 7$, es siempre menor que la de los cúmulos de Cu puro. El comportamiento del índice de electrofilicidad indica que todos los cúmulos de RuCu_n dopados, en el rango $n = 1$ a 12, tienen barreras similares para aceptar los electrones circundantes. Los sistemas PdCu_n por su parte presentan una tendencia a aumentar enérgicamente para perder electrones y disminuir para ganarlos. Con base a estos resultados, podemos inferir que el dopaje de los sistemas de Cu con átomos de Ru y Pd generan una reactividad significativa debido a la formación de estructuras con una mayor estabilidad y formación de iones que requieren un menor coste energético, lo cual ayuda a comprender de una mejor manera los diversos mecanismos de reacción que ocurren en diferentes aplicaciones del área de la catálisis..

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

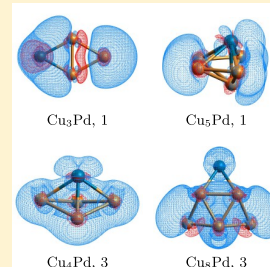
Apéndice A

Artículos publicados.

Hydrogen Chemisorption on Pd-Doped Copper Clusters

P. L. Rodríguez-Kessler,^{*,†} P. Alonso-Dávila,[‡] P. Navarro-Santos,[¶] J. A. Morato-Márquez,[§]
F. Ortíz-Chi,^{||} and A. R. Rodríguez-Domínguez^{*,†}[†]Instituto de Física and [‡]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí 78000, México[¶]CONACYT-Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edif. B-1, Ciudad Universitaria, Francisco J. Múgica, s/n, Morelia 58030, Michoacán México[§]DACB-Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México^{||}CONACYT-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México

ABSTRACT: The structural evolution, electronic, and magnetic properties of Pd-doped Cu_n ($n = 1-12$) clusters and the dissociative chemisorption of H_2 on the lowest energy structures are investigated on the basis of density functional theory. The Pd impurity occupies the surface site and changes the geometry of the pure copper clusters; i.e., a transition from 2D to 3D occurs at $n = 5$. The relative stability and chemical activity of the minimum energy structures are analyzed through the binding energy per atom, second-order energy difference, and energy gap. The results show that the stability of Cu_nPd containing an even number of Cu atoms is higher than that of Cu_{n+1} , which is related to the closed-shell electronic structure. The electronic properties such as the ionization potential and electron affinity are calculated for Cu_nPd and Cu_{n+1} and compared with experimental data available. By studying the H_2 chemisorption on the Pd-doped Cu_n clusters, the results show that the doped clusters possess similar interactions with atomic H compared to the pure ones. Interestingly, the hydrogen dissociation pathway on Cu_nPd clusters shows that certain clusters possess significantly lower activation barriers than the pure ones. For Cu_{4-6}Pd , the energy barriers for the release of chemisorbed hydrogen range from 0.63 to 0.75 eV, while from 1.19 to 2.53 eV on Cu_{5-7} , suggesting that the doped clusters are more suitable for H_2 dissociation and utilization. These results can be understood in terms of the localization of the spin-polarization density.



■ INTRODUCTION

Recently, numerous theoretical and experimental works have been devoted to investigate the stability and electronic properties of metal clusters. This is because their properties are size-dependent and every additional atom can induce distinct geometric and electronic effects.^{1,2} Although most of the theoretical studies of clusters deal with neutral clusters, the experimental studies of clusters are focused principally on cationic and anionic systems due to the experimental difficulties to prepare neutral clusters in the laboratory. Weis³ found that in many cases small clusters (below 100 atoms) show a rich variation in shape as a function of the number of atoms. Motivated by this, Chaves et al.⁴ addressed the charge effects in Cu_n and Pt_n clusters using extensive searches based on density functional theory (DFT) computations in which the structural optimizations were carried out in different charge states. They found that the charge state plays a crucial role in the putative global minimum configuration. In particular, copper cluster cations (Cu_n^+) have shown an early transition from 2D to 3D configurations in $n = 5$, whereas for the Pt_n^+ clusters, no structural transitions were found. According to this, the geometries of Cu clusters are more sensitive to the valence charge than those of Pt. It has been shown that another strategy to modify the structure and stability of clusters is by doping.⁵ For example, the formation

of a very symmetric silicon fullerene or a Frank–Kasper polyhedral cage structure is predicted for Ti- and V-doped silicon clusters with at least 12 Si atoms.^{6–8} Various works with the aim of understanding the size dependency properties of transition metal (TM) doped clusters, obtained with DFT calculations, have found encapsulated dopants in cage structures for Si_nM ($\text{M} = \text{Co}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$),^{9–13} Ge_nM ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$),^{14,15} Au_nM ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$),¹⁶ and Fe_nB ,¹⁷ among others. However, most of these studies have been devoted to elucidate the physical and magnetic properties of the clusters, but less research is available on the reactivity properties of the clusters, which is essential for more progress in nanocatalysis and catalytic systems. In the context of catalysis, the usage of single atom dopants has been investigated and proposed as another strategy to reduce the amount of precious metal.^{18–22} It was experimentally verified that alloying 1% of Pd atoms can significantly promote the H_2 dissociation and, at the same time, does not strongly bind the resulting hydrogen atoms.^{18,22} In addition, such an approach offers a modulation in the high cost, by using the noble metal in a very low concentration. Cao and co-workers explored Pd-doped Cu nanoparticles and

Received: April 17, 2019

Revised: June 6, 2019

Published: June 7, 2019

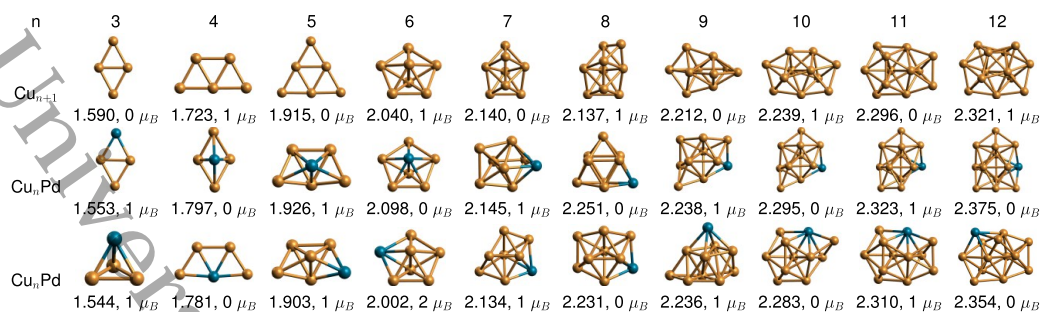


Figure 1. Ground-state structures and low-lying isomers of Cu_nPd ($n = 3-12$) clusters. The average binding energy of the clusters is given in eV/atom.

found that a single Pd atom at the edge site of the Cu₅₅ cluster can considerably reduce the activation energy of H₂ dissociation.²³ However, to our best knowledge, a Pd atom interacting with a Cu_n host has not yet been investigated from the fundamental point of view. In 2005, Guvelioglu et al.²⁴ investigated the structural evolution of copper clusters of up to 15 atoms and the dissociative chemisorption of H₂ on them. By estimating the energies for dissociative chemisorption and the activation barriers, they found that these small clusters have higher chemisorption energy compared to the Cu(100) bulk surface. It is interesting to note that the clusters do not follow the empirical Brønsted–Evans–Polanyi relationship,^{25,26} having a specific adsorption and activation energy depending on the cluster size. This result offers more opportunities to discover efficient catalysts for specific reactions. Motivated by these reports, in this work we address the geometrical structures and growth pattern of Pd-doped Cu_n clusters as a function of size. We first explore the potential energy surfaces of these clusters, using a structure search based on starting geometries and corroborated by simulated annealing based on ab initio molecular dynamics. Second, we study the H₂ interaction to the most stable clusters by calculating the chemisorption energy and activation energy barriers for H₂ dissociative chemisorption. The structural and electronic properties of the clusters are discussed in detail.

COMPUTATIONAL DETAILS

The calculations in this work are based on the framework of spin-polarized density functional theory (DFT)^{27,28} implemented in the Vienna ab initio simulation package (VASP),^{29,30} which solves the Kohn–Sham equations under periodic conditions by using a plane wave (PW) basis set. The interactions between the ions and valence electrons are described by the projector augmented-wave (PAW) method.³¹ The exchange–correlation (XC) functional is treated using the PBE approximation.³² The wave functions are expanded in plane-wave basis sets with a cutoff energy of 400 eV, and the kinetic energy cutoff of the augmentation charge used is 416.23 (586.98) eV for the Pd (Cu) atom. The atomic positions are relaxed without symmetry constraints by the conjugate gradient method. The convergence criteria are achieved when the total energy difference is 10^{−6} eV and the forces smaller than 10 meV/Å for all atoms. We used a cubic box with a size of 16 Å for geometry calculations, which is large enough to avoid the interaction between periodic images. Due to the size of the supercell, only the Γ point is taken into account to represent the Brillouin zone. The lowest energy structures of Cu_nPd clusters are determined by simulated annealing (SA)

based on ab initio molecular dynamics (AIMD) in the basis of the NVT ensemble with the Nosé–Hoover approach, as implemented in the VASP code. Temperature is increased rapidly up to 2000 K and lowered gradually to 0 K, with a time step of 10 fs during 30 ps. The lowest energy configurations obtained by the AIMD-SA procedure are further calculated with the conjugate-gradient algorithm with different values of the total spin magnetic moment. The most stable structures are corroborated by additional AIMD-SA runs. To corroborate the results, an initial set of different configurations including highly symmetric structures were taken from the literature. The calculations presented in the section “H₂ Chemisorption” were obtained by using the Gaussian09³³ program at the PBE0/Def2-TZVP^{34,35} level within the DFT-D3 dispersion correction proposed by Grimme et al.³⁶

RESULTS AND DISCUSSION

Structure and Growth Pattern. The results of the structures of Cu_nPd clusters obtained by the previously described methodology are presented in Figure 1. In general, Cu_nPd clusters adopt structures with Pd located at the surface site for all clusters. The equilibrium structures of Cu_{2–5}Pd clusters are a distorted triangle, a planar rhombus, a trigonal bipyramid (TBP), and a capped-TBP structure, respectively. In contrast, a previous work³⁷ found 2D structures for Cu_{4–5}Pd clusters, which may be due to the small basis set used (double- ζ -like). By using two approaches, PBE in VASP and (PBE0/Def2-TZVP) in the Gaussian program, we have found that for Cu₄Pd, a TBP structure is 0.08 (0.07) eV lower in energy than the 2D one, while for Cu₅Pd, a capped-TBP is 0.35 (0.63) eV more stable. For Cu_{6–7}Pd clusters, similar structural conformations as in the pure clusters (Cu_{7–8}) are found. Cu₈Pd is a bicapped pentagonal bipyramid. Cu₉Pd and Cu₁₀Pd are three- and two-uncapped icosahedrons. From inspection of the clusters, we realized that most of these clusters can be formed by adding atoms (one by one) on the preceding clusters, i.e., for $n = 4-6$, a tetrahedral growth pattern is energetically favored. For $n = 7$ and 8, the clusters show a discontinuity and are not related to the smaller ones. For $n = 9$ onward, the clusters follow a pentagonal growth pattern in which the Pd atom occupies the peripheral position. Interestingly Cu₁₂Pd is bilayer structure previously identified as the putative global minimum of Pd₁₃.³⁸ To further be able to corroborate this result, we have investigated the chemical ordering and magnetic properties on five high-symmetry geometries for 13-atom clusters, namely ICO (I_h), cuboctahedron (CUBO, O_h), buckled biplanar (BBP, C_{2v}), HBL (C_{3v}), and decahedron (DECA, D_{5h}), as we have illustrated in our earliest work.³⁹

These structures have been chosen according to their topology (closed-packed, layered, and open structures) and energetics based on DFT calculations.^{40,41} In each structure we have explored all the possible nonequivalent sites of the Pd impurity in the binary Cu₁₂Pd cluster and different configurations of the total spin magnetic moment. The results show that, in general, structures with Pd at the surface site are more stable than those with Pd at the center sites (see Figure 2). For surface Pd

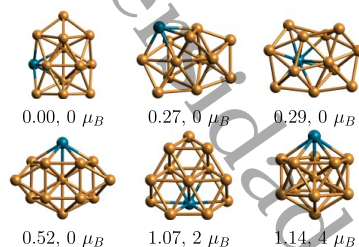


Figure 2. Representative stable configurations calculated for the Cu₁₂Pd clusters. The relative isomer energy $\Delta E = E_{\text{tot}}^{\text{cluster}} - E_{\text{tot}}^{\text{lowest}}$ is given in eV.

configurations, the high-symmetry layered configurations such as the BBP and HBL are found 0.52 and 1.07 eV higher in energy. The highly coordinated structure ICO resulted in the less stable one with 4 μ_B of total magnetic moment and 1.14 eV of relative isomer energy. This analysis helped us to corroborate the result on the Cu₁₂Pd bilayer structure.

Stability. The stability of Cu_nPd clusters is further investigated by calculating the binding energy per atom (E_B), second-order energy differences ($\Delta_2 E$), and fragmentation energy (E_f), defined for the Pd-doped Cu_n clusters, respectively, as

$$E_B = (n[\text{Cu}] + E[\text{Pd}] - E[\text{Cu}_n\text{Pd}]) / (n + 1) \quad (1)$$

$$\Delta_2 E = E[\text{Cu}_{n+1}\text{Pd}] + E[\text{Cu}_{n-1}\text{Pd}] - 2E[\text{Cu}_n\text{Pd}] \quad (2)$$

$$E_f[\text{Cu}] = E[\text{Cu}_{n-1}\text{Pd}] + E[\text{Cu}] - E[\text{Cu}_n\text{Pd}] \quad (3)$$

where $E[\text{Cu}]$, $E[\text{Pd}]$, and $E[\text{Cu}_n\text{Pd}]$ are the total energies of the isolated systems: the Cu atom, the Pd atom, and the Cu_nPd doped cluster, respectively.

We further investigate the effect of Pd doping by comparing with pure Cu_n clusters. We have reoptimized the configurations reported by Silva et al.⁴ which are in good agreement with previous reports. In Figure 3 we added the values of the E_B for pure Cu_{n+1} clusters for comparison. The binding energy is a measurement of the thermodynamic stability of the clusters, which is presented in Figure 3a as a function of the cluster size. The results of E_B shows that doping with Pd enhances the stability of the clusters, containing an even number of Cu atoms. E_B increases rapidly up to $n = 8$ and then becomes less pronounced for $n = 8$ onward. It can be seen that in general E_B does not vary significantly for the doped clusters, but only for a selection, i.e., two small peaks in $n = 2$, and $n = 8$, are observed. More pronounced variations on the cluster sizes are shown for $\Delta_2 E$ (see Figure 3b), in which odd–even oscillations occur with the maximum values at Cu₂Pd, Cu₄Pd, Cu₆Pd, and Cu₈Pd, respectively. To confirm the relative stabilities of these clusters, the fragmentation energies E_f have been computed and plotted in Figure 3c. We have considered a fragmentation channel with the removal of a Cu atom from the Cu_{n+1} and Cu_nPd clusters, respectively. The $E_f[\text{Cu}]$ values show a similar

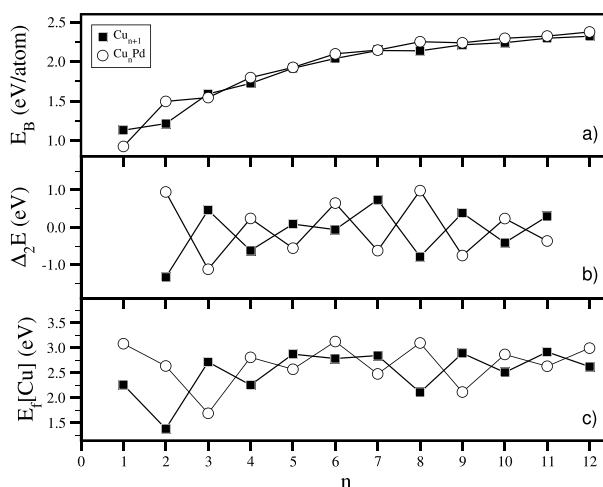


Figure 3. Average binding energy, second-order energy difference, and fragmentation energy of Cu_{n+1} and Cu_nPd clusters as a function of size.

behavior than those of $\Delta_2 E$, which confirms the stability of the clusters. Again, the doped clusters with even number of Cu atoms are more stable than their neighbors.

Electronic Properties. In Figures 4a and 4b the calculated vertical ionization potential (vIP) and electron affinity (vEA)

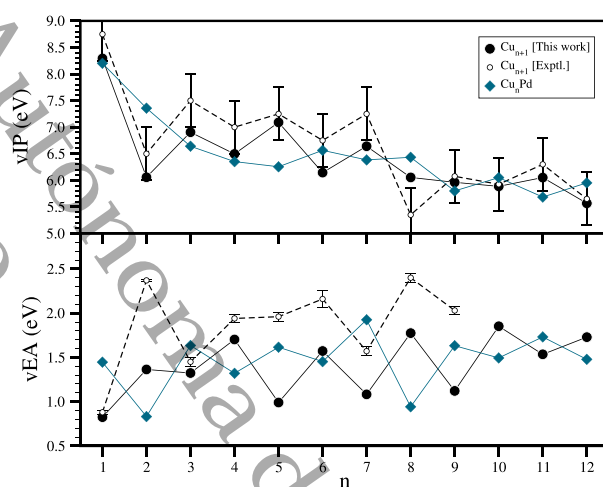


Figure 4. Vertical ionization potential, vertical electron affinity, and chemical hardness of Cu_{n+1} and Cu_nPd clusters as a function of size.

values for pure Cu_{n+1} along with the available experimental data^{42–44} are presented. Our calculated results for vIP show an even–odd oscillation behavior depending on the cluster size, which is in close agreement with the experimental data. For vEA, the calculated values present more variation with respect to those of the experiment but show a similar trend. In principle, these details can be attributed to the experimental uncertainty as well as the theoretical approach. It has been suggested that including structural relaxation of the charged species gives a more accurate result on electron affinity (EA_n). For example, for $n = 2$ and 5, the adiabatic EA_n is closer to the experiment as shown in the article of Chaves et al.⁴ For Cu_nPd clusters, the calculated vIP values show a smooth size dependency behavior as a function of size. Interestingly, the vIP shows a fall at $n = 9$ which can occur due to a complete

shell on $n = 8$, consistent with the Δ_2E and $E[\text{Cu}]_f$ stability parameters. On the other hand, the vEA values on Pd_nCu are larger than those on Cu_{n+1} for clusters with odd values of n . The even–odd oscillation in vEA and vIP can further be explained with the analysis of the electronic structure.

To determine the electronic properties of the clusters, we present the density of states (DOS) in Figure 5. As we

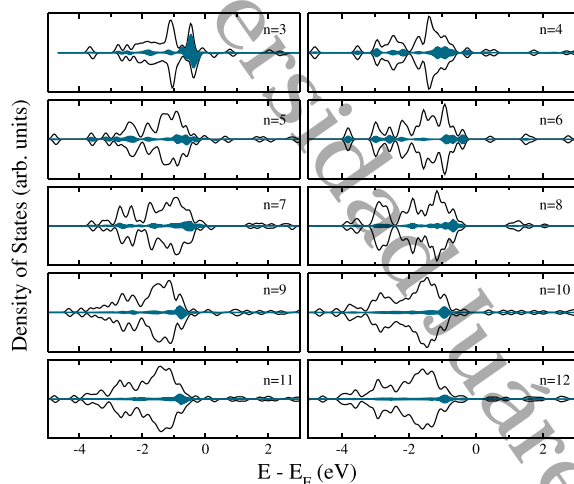


Figure 5. Spin-polarized density of states of Cu_nPd clusters ($n = 3–12$) obtained using PBE in VASP. The total DOS of Cu_nPd clusters (black lines) and the Pd impurity (shaded area) curves are presented, respectively. A Gaussian broadening of $\sigma = 0.1$ was used for the DOS curve. The Fermi energy was taken as the zero of energy.

expected, the geometrical structure rearrangements induced by the Pd impurity on the pure clusters may be due to d-electron delocalization. This is why the major part of the structures are similar to those obtained for copper cluster cations (Cu_n^+).²³ For $n = 3$, the Pd states are localized near the Fermi level, while for $n = 4$ onward the Pd states are delocalized but the larger contribution is located near the Fermi level, suggesting that a single Pd atom has an important contribution to the reactivity of the clusters. The highest stability of even number of Cu atoms can be explained as due to the closed-shell configuration. For these clusters, no splitting between the up and down density of states is shown in the DOS curves. For $n = 6$ and 8 , sharp peaks are shown suggesting highly symmetric structures. As we discussed above, these clusters are magic and more stable ones. For $n = 9–12$, more states are located near the Fermi level suggesting that they are more reactive. Another important parameter to determine the reactivity of the clusters is the HOMO–LUMO gap ($\Delta_{\text{H-L}}$), which determines the chemical stability of the clusters. For clusters containing an even number of Cu atoms (n), higher $\Delta_{\text{H-L}}$ values are found, as shown in Figure 6a. The higher $\Delta_{\text{H-L}}$ can be attributed to a closed-shell electronic structure. In comparison to pure Cu_{n+1} clusters, for Cu_{3-7}Pd and Cu_{9-11} clusters, slightly lower $\Delta_{\text{H-L}}$ gaps are found, in the range of (0.34–0.82 eV), suggesting that these clusters are more reactive. The highest $\Delta_{\text{H-L}}$ is found for Cu_{1-2}Pd and Cu_8Pd clusters (see Table 1). The chemical hardness also can be used to characterize the chemical stability of the system.^{45,46} It is defined as the second derivative of the total energy (E) with respect to the number of electrons (N) at a constant external potential $v(\vec{r})$.^{47,48}

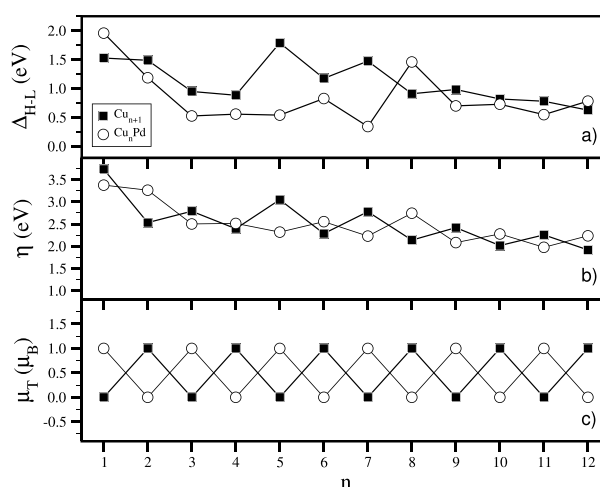


Figure 6. HOMO–LUMO gap ($\Delta_{\text{H-L}}$), chemical hardness (η), and total spin magnetic moment (μ_{T}) of Cu_{n+1} and Cu_nPd ($n = 1–12$) clusters as a function of size.

Table 1. VIP, vEA, η , and $\Delta_{\text{H-L}}$ Parameters for Cu_{n+1} and Cu_nPd Clusters

n	vIP (eV)		vEA (eV)		η (eV)		$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	
	Cu_nPd	Cu_{n+1}	Cu_nPd	Cu_{n+1}	Cu_nPd	Cu_{n+1}	Cu_nPd	Cu_{n+1}
1	8.20	8.29	1.44	0.82	3.37	3.73	1.53	1.96
2	7.35	6.05	0.83	0.98	3.26	2.53	1.49	1.19
3	6.64	6.90	1.63	1.32	2.50	2.79	0.94	0.52
4	6.35	6.49	1.32	1.70	2.51	2.39	0.88	0.55
5	6.25	7.09	1.61	0.99	2.31	3.04	1.79	0.54
6	6.56	6.14	1.45	1.57	2.55	2.28	1.18	0.82
7	6.38	6.64	1.92	1.08	2.22	2.77	1.47	0.34
8	6.43	6.05	0.94	1.77	2.74	2.13	0.90	1.46
9	5.79	5.96	1.63	1.12	2.08	2.41	0.98	0.70
10	6.05	5.88	1.49	1.85	2.27	2.01	0.81	0.72
11	5.68	6.05	1.73	1.53	1.97	2.25	0.78	0.54
12	5.95	5.56	1.47	1.72	2.23	1.91	0.62	0.78

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (4)$$

where μ is the chemical potential of the system. Using the finite difference approximation and Koopmans' theorem,^{47,49–51} the chemical hardness can be approximated as

$$\eta = \frac{\text{vIP} - \text{vEA}}{2} \quad (5)$$

In general, the values of the η for Cu_{n+1} and Cu_nPd clusters present an odd–even oscillation behavior as a function of the size (see Figure 6b). According to the maximum hardness value, the Pd-doped clusters are less stable and more reactive for odd values of n . This result can be understood because the pure Cu_{n+1} clusters have a singlet state electronic configuration, which can be appreciated on the total spin magnetic moment (μ_{T}) (see Figure 6c). To provide more insights into the reactivity properties, we further have calculated the H_2 chemisorption on the clusters.

H_2 Chemisorption. We have undertaken structure searches for H_2 chemisorption, in which the H atoms are placed on all inequivalent sites on the cluster surface. After an exhaustive search on the clusters under study, the lowest energy structures

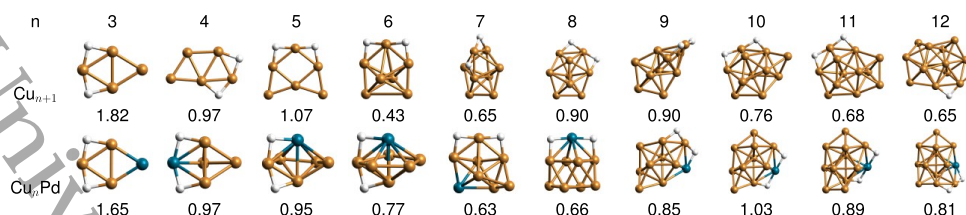


Figure 7. Most stable configurations for H_2 chemisorption on Cu_nPd ($n = 3-12$) clusters. The chemisorption energy is given by using PBE0/Def2-TZVP in the Gaussian09 program.

for H_2 chemisorption are shown in Figure 7. We have included the configurations of pure copper clusters as reported by Guvelioglu et al. for comparison.²⁴ It turns out that in the above reference the authors have employed a molecular approach; for this reason, we have calculated the adsorption and activation energy profiles of the clusters under study by using PBE0/Def2-TZVP in the Gaussian09 program. All reactants, products, and transition states are found through optimization and confirmed via frequency analysis. The intrinsic reaction coordinate IRC is also calculated to confirm the connection between the reactants and products. The chemisorption energies found for the clusters are in good agreement with those reported in ref 24 (see Figure 8).

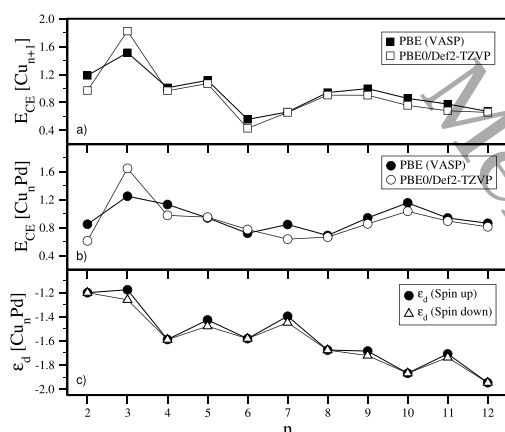


Figure 8. Chemisorption energy of Cu_{n+1} and Cu_nPd ($n = 3-12$) clusters obtained with PBE in VASP and (PBE0/Def2-TZVP) in the Gaussian program, respectively. The spin-resolved d-band center (ϵ_d) of the clusters is calculated with PBE in VASP.

Interestingly, the results obtained using PBE in VASP are in qualitative agreement with those obtained with PBE0/Def2-TZVP in Gaussian09, which helps to corroborate the results. We do not omit to mention that the stability results described in previous sections obtained with PBE in VASP are similar and the structures obtained from PBE remain almost the same using PBE0/Def2-TZVP in the Gaussian program. Similar to pure copper, for the Pd-doped clusters, the H_2 chemisorption occurs in the edge sites. Only for Cu_3Pd and Cu_7Pd are the H atoms located in the transition metal Cu, while for the rest of the clusters the H atoms are adsorbed on the Cu–Pd bonds (see Figure 7). In general, the chemisorption energies on Cu_{n+1} and Cu_nPd are quite similar to variations of less than ± 0.4 eV/ H_2 on each cluster. The chemisorption energy (E_{CE}) is found to be maximum for Cu_4 and Cu_4Pd clusters with about 1.8 eV/ H_2 , while for the larger clusters, the adsorption energy ranges from 0.4 to 1.0 eV/ H_2 when considering the molecular approach. We have further determined the d-band center

parameter which has been found suitable to determine the reactivity on surfaces and clusters, and it has been calculated as it is described in our previous work.⁵² In Figure 8c, we have included the d-band center (ϵ_d) of the clusters for the majority ($\epsilon_{d\uparrow}$) and minority spin states ($\epsilon_{d\downarrow}$), respectively. We have found that the ϵ_d values are in part related to the E_{CE} energy. For Cu_nPd ($n = 2-7$) clusters, ϵ_d ranges from -1.2 to -1.6 eV, suggesting that the small clusters are more reactive, while for $n = 8$ onward, it ranges from -1.6 to -1.9 eV, but the E_{CE} is not more correlated with ϵ_d since a decrease in the reactivity of the clusters with a deeper d-band is expected. In order to elucidate the H_2 chemisorption reaction on the clusters, we further calculated the barrier for H_2 dissociation as presented in Table 2. For $Cu_{3-5}Pd$ clusters, the energy barriers for H_2 dissociation

Table 2. Calculated Activation Barrier, Reaction Energy, and Imaginary Frequency at the Transition State for Cu_nPd Clusters, Obtained Using PBE0/Def2-TZVP in the Gaussian09 Program

n	$E_{act} (R \rightarrow P)$		$E_{act} (P \rightarrow R)$		ω_i (cm^{-1})
	Cu_nPd	$(Cu_{n+1})^a$	Cu_nPd	$(Cu_{n+1})^a$	
3	0.65	(0.835)	1.03	(2.264)	-675.6
4	0.18	(0.625)	0.63	(1.565)	-521.2
5	0.49	(1.471)	0.75	(2.539)	-561.7
6	0.84	(0.621)	0.70	(1.190)	-120.0
7	0.93	(0.641)	1.26	(1.285)	-755.5
8	1.31	(0.376)	1.75	(1.253)	-185.3

^aReference 24.

are lower compared to pure ones of Cu_{4-6} . We attribute this property due to the increase in the coordination. In Figure 9 we show the pathways for H_2 dissociation on Cu_nPd ($n = 3$ and 4) clusters. For Cu_3Pd , the first dissociation step leads to an intermediate configuration, and further H migration steps are required to form the most stable configuration as shown in

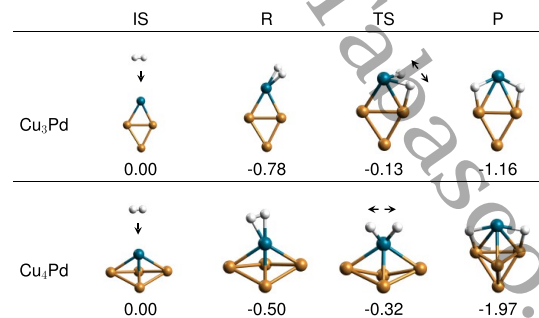


Figure 9. Reaction pathways of Cu_3Pd and Cu_4Pd clusters. The structural configurations of the reactant, product, and saddle point or transition state are shown.

Figure 7. For Cu_4Pd , the H_2 molecule dissociates in a single step with the lowest barrier (0.18 eV) among the doped clusters. Notice that this cluster is not rigid because it shows certain degree of isomerization during dissociation. In our previous work, we found a similar behavior on Pd-rich clusters, in particular those which have a barrierless dissociation.⁵³

To get an insight into the nature of the electronic structure which induces the reactivity of the cluster toward H chemisorption on the Cu or on the Pd atoms, we show in Figure 10 the spin-polarization density for a selection of

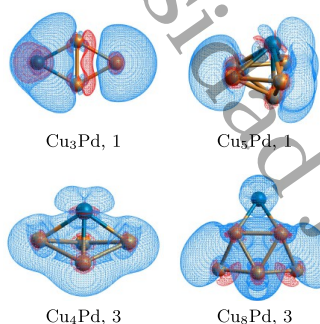


Figure 10. Isosurface of the local spin polarization (i.e., the local difference between the spin-up and spin-down electron densities) for the clusters. For each cluster, the label and spin multiplicity are given. Note that in the Cu_4Pd and Cu_8Pd clusters, the spin density isosurface has been approximated in the triplet state.

clusters, Cu_nPd ($n = 3, 4, 5$, and 8) clusters. As suggested by the atom-projected DOS discussed in the previous section (Figure 5), for some clusters, the spin-polarization density is typically concentrated at the Pd atom. In particular, for the Cu_3Pd cluster, it is localized at the Pd and Cu edge atoms, while for Cu_5Pd , it is distributed over the entire cluster. In these clusters, we have realized that the H_2 dissociation proceeds better over the spin-polarization density distribution, as for example in Cu_3Pd , Cu_4Pd , and Cu_5Pd . On the contrary, in Cu_8Pd , there is a scarce density at Pd, which certainly is the reason for a large activation barrier (1.31 eV), and possibly the H_2 would be desorbed instead of being dissociated. The reduction in both the activation and chemisorption energy is important due to the backward energy barrier, which is the energy for the release of chemisorbed hydrogen when going from the product (P) to the reactant (R) states $E_{\text{act}}(\text{P} \rightarrow \text{R})$. In copper clusters, the $E_{\text{act}}(\text{P} \rightarrow \text{R})$ is relatively high, ranging from 1.19 to 2.53 eV, and may produce a poisoning effect limiting the removal of atomic H on the clusters. For Cu_nPd ($n = 4-6$) clusters, we found that the values of $E_{\text{act}}(\text{P} \rightarrow \text{R})$ are about 0.63–0.7 eV. This result is important since the Pd-doped clusters can be suitable for use in H_2 dissociation. We consider that the Cu_nPd_m ($m = 1$) clusters can still be improved by increasing the content of Pd_m on the cluster alloy.

CONCLUSIONS

In this work, the electronic and geometric structures of Cu_nPd ($n = 1-12$) clusters and their dissociative chemisorption of H_2 on the lowest energy structures have been investigated using DFT calculations with the generalized gradient approximation (GGA). The Pd impurity occupies a surface site and changes the geometry of the pure copper clusters; i.e., a transition from 2D to 3D occurs at $n = 5$. In contrast to previous reports, we have corroborated that the Cu_{4-5}Pd clusters adopt three-

dimensional structures which are more stable than the planar ones. The results show that the stability of Cu_nPd containing an even number of Cu atoms is higher than that of Cu_{n+1} , which is related to the closed-shell electronic structure. By studying the H_2 chemisorption on the Pd-doped Cu_n clusters, the adsorption energy shows that the doped clusters have similar interactions with atomic H compared to the pure ones. Most importantly, the hydrogen dissociation pathway on Cu_nPd clusters shows that certain clusters possess significantly lower activation barriers than the pure ones. For Cu_{4-6}Pd (Cu_{5-7}) clusters, the energy barriers for the release of chemisorbed hydrogen range from 0.63 to 0.75 eV (1.19–2.53 eV) suggesting a better performance for the catalytic process. Studies on the chemical reactivity of the clusters will enable us to design better cluster catalysts.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: pkessler@ifisica.uaslp.mx.

*E-mail: adnrdez@ifisica.uaslp.mx.

ORCID

P. L. Rodríguez-Kessler: 0000-0003-2373-7729

P. Navarro-Santos: 0000-0001-8370-1651

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The ABACUS at CINVESTAV (Conacyt grant EDOMEX-2011-COI-165873) is gratefully acknowledged for generous allocation of computational resources. The authors thank J. C. Sánchez-Leanos of Instituto de Física for technical support.

REFERENCES

- Baletto, F.; Ferrando, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371–423.
- Castleman, A.; Khanna, S. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2664–2675.
- Weis, P. Structure determination of gaseous metal and semi-metal cluster ions by ion mobility spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *245*, 1–13.
- Chaves, A. S.; Rondina, G. G.; Piotrowski, M. J.; Tereshchuk, P.; Da Silva, J. L. The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n ($n = 2-14$ atoms) clusters: A DFT investigation. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10813–10821.
- Li, Y.; Tam, N. M.; Claes, P.; Woodham, A. P.; Lyon, J. T.; Ngan, V. T.; Nguyen, M. T.; Lievens, P.; Fielicke, A.; Janssens, E. Structure Assignment, Electronic Properties, and Magnetism Quenching of Endohedrally Doped Neutral Silicon Clusters, Si_nCo ($n = 10-12$). *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8198–8203.
- Kumar, V. *Handbook of Nanophysics*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2010; pp 1–23.
- Claes, P.; Ngan, V. T.; Haertelt, M.; Lyon, J. T.; Fielicke, A.; Nguyen, M. T.; Lievens, P.; Janssens, E. The structures of neutral transition metal doped silicon clusters, Si_nX ($n = 6-9$; $\text{X} = \text{V}, \text{Mn}$). *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 194301.
- Kumar, V.; Kawazoe, Y. Metal-Encapsulated Fullerene-like and Cubic Caged Clusters of Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 045503.
- Li, Y.; Lyon, J. T.; Woodham, A. P.; Fielicke, A.; Janssens, E. The Geometric Structure of Silver-Doped Silicon Clusters. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 328–336.
- Ma, L.; Zhao, J.; Wang, J.; Lu, Q.; Zhu, L.; Wang, G. Structure and electronic properties of cobalt atoms encapsulated in Si_n ($n = 1-13$) clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 279–284.

- (11) Claes, P.; Janssens, E.; Ngan, V. T.; Gruene, P.; Lyon, J. T.; Harding, D. J.; Fielicke, A.; Nguyen, M. T.; Lievens, P. Structural Identification of Caged Vanadium Doped Silicon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 173401.
- (12) Kawamura, H.; Kumar, V.; Kawazoe, Y. Growth, magic behavior, and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 245433.
- (13) Ma, L.; Zhao, J.; Wang, J.; Wang, B.; Lu, Q.; Wang, G. Growth behavior and magnetic properties of $\text{Si}_n\text{Fec}(n = 2-14)$ clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 125439.
- (14) Jing, Q.; Tian, F.-y.; Wang, Y.-x. No quenching of magnetic moment for the Ge_nCo ($n = 1-13$) clusters: First-principles calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124319.
- (15) Zhao, W.-J.; Wang, Y.-X. Geometries, stabilities, and electronic properties of ($n = 9-16$) clusters: Density-functional theory investigations. *Chem. Phys.* **2008**, *352*, 291-296.
- (16) Wang, L.-M.; Bulusu, S.; Huang, W.; Pal, R.; Wang, L.-S.; Zeng, X. C. Doping the Golden Cage Au_{16}^- with Si, Ge, and Sn. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15136-15137.
- (17) Tam, N. M.; Pham, H. T.; Duong, L. V.; Pham-Ho, M. P.; Nguyen, M. T. Fullerene-like boron clusters stabilized by an endohedrally doped iron atom: B_nFe with $n = 14, 16, 18$ and 20 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3000-3003.
- (18) Tierney, H.; Baber, A.; Kitchin, J.; Sykes, E. Hydrogen dissociation and spillover on individual isolated palladium atoms. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 246102.
- (19) Bellisario, D.; Han, J.; Tierney, H.; Baber, A.; Sholl, D.; Sykes, E. Importance of kinetics in surface alloying: A comparison of the diffusion pathways of Pd and Ag atoms on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12863-12869.
- (20) Tierney, H.; Baber, A.; Sykes, E. Atomic-scale imaging and electronic structure determination of catalytic sites on Pd/Cu near surface alloys. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7246-7250.
- (21) Grabow, L. When Outliers Make All The Difference. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1887-1888.
- (22) Kyriakou, G.; Boucher, M.; Jewell, A.; Lewis, E.; Lawton, T.; Baber, A.; Tierney, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations. *Science* **2012**, *335*, 1209-1212.
- (23) Cao, X.; Fu, Q.; Luo, Y. Catalytic activity of Pd-doped Cu nanoparticles for hydrogenation as a single-Atom-Alloy catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8367-8375.
- (24) Guvelioglu, G. H.; Ma, P.; He, X.; Forrey, R. C.; Cheng, H. Evolution of small copper clusters and dissociative chemisorption of hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 026103.
- (25) Brønsted, J. Acid and basic catalysis. *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231-338.
- (26) Evans, M.; Polanyi, M. Inertia and driving force of chemical reactions. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11-24.
- (27) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- (28) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- (29) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 558-561.
- (30) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169-11186.
- (31) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *50*, 17953-17979.
- (32) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1395-1396.
- (33) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision A.1. 2009; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (34) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- (35) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (36) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- (37) Florez, E.; Mondragón, F.; Fuentealba, P. Effect of Ni and Pd on the Geometry, Electronic Properties, and Active Sites of Copper Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13793-13798.
- (38) Köster, A. M.; Calaminici, P.; Orgaz, E.; Roy, D. R.; Reveles, J. U.; Khanna, S. N. On the Ground State of Pd_{13} . *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12192-12196.
- (39) Rodríguez-Kessler, P.; Navarro-Santos, P.; Rodríguez-Domínguez, A. Structural characterization of Co-doped Pd_n ($n = 1-12$) clusters: First-principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *715*, 141-146.
- (40) Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Odashima, M. M.; Da Silva, J. L. F. Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 134105.
- (41) Chou, J. P.; Hsing, C. R.; Wei, C. M.; Cheng, C.; Chang, C. M. *Ab initio* random structure search for 13-atom clusters of fcc elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*, 125305.
- (42) Ho, J.; Ervin, K.; Lineberger, W. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- , and Au_n^- . *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6987-7002.
- (43) James, A.; Lemire, G.; Langridge-Smith, P. Threshold photoionisation spectroscopy of the CuAg molecule. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 503-510.
- (44) Knickelbein, M. Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 129-134.
- (45) Parr, R.; Chattaraj, P. Principle of Maximum Hardness. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854-1855.
- (46) Pearson, R. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561-567.
- (47) Fukui, K. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science* **1982**, *218*, 747-754.
- (48) Deka, A.; Deka, R. C. Structural and electronic properties of stable Au_n ($n = 2-13$) clusters: A density functional study. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *870*, 83-93.
- (49) Böyükata, M.; Güvenc, Z. Density functional study of AlB_n clusters for $n = 1-14$. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 4214-4234.
- (50) Guo, L. The structure and energetic of AlAs_n ($n = 1-15$) clusters: A first-principles study. *J. Alloys Compd.* **2010**, *498*, 121-129.
- (51) He, J.; Wu, K.; Liu, C.; Sa, R. Stabilities of 3d transition-metal doped Si_{14} clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 30-34.
- (52) Rodríguez-Kessler, P. L.; Rodríguez-Domínguez, A. R. Size and structure effects of Pt_N ($N = 12-13$) clusters for the oxygen reduction reaction: First-principles calculations. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184312.
- (53) Rodríguez-Kessler, P.; Murillo, F.; Rodríguez-Domínguez, A.; Navarro-Santos, P.; Merino, G. Structure of V-doped Pd_n ($n = 2-12$) clusters and their ability for H_2 dissociation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 20636-20644.



Research paper

Structural characterization and electronic properties of Ru-doped Cu_n (n = 1–12) clusters

J.A. Morato-Márquez^a, Srinivas Godavarthi^b, Claudia G. Espinosa-González^b, José G. Torres-Torres^a, A.R. Rodríguez-Domínguez^c, A. Muñoz-Castro^d, Filiberto Ortiz-Chi^{b,*}, P.L. Rodríguez-Kessler^{d,*}

^a DACB-Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México

^b CONACYT-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México

^c Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí 78000, México

^d Grupo de Química inorgánica y Materiales Moleculares, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, El Llano Subercaseaux 2801, Santiago 8900000, Chile

HIGHLIGHTS

- Two global search approaches perform the exploration of the potential energy surface.
- Structural prediction of Ru-doped Cu_n clusters from n = 1 to 12.
- Ru atom always occupies the highest coordinated position in the global minima.
- Putative global minimum for RuCu₁₂ is an icosahedron with the Ru atom in the center.
- RuCu₁₀ exhibits the highest structural and chemical stability from the series.
- Compared with their pure copper counterparts, copper clusters doped with Ru atoms significantly enhance their reactivity.

ABSTRACT

We investigate the structural, electronic, and chemical properties of Cu_n (n = 1–12) clusters doped with a single Ru atom. Geometry after global optimizations for RuCu_n clusters, at n < 7, is similar to the corresponding for pure Cu_{n+1}. From n = 8 to 10, the Ru atom is highly coordinated, coming from dome-shaped structures to their total encapsulation. Energetic descriptors suggest that RuCu₁₀ has the highest stability from the series. HOMO-LUMO gap becomes narrower for doped clusters, compared to their pure counterparts, making them more reactive. Likewise, chemical indexes confirm the reactivity improvement of the doped clusters.

1. Introduction

Transition metal clusters in the subnanometer region have attracted significant attention because of their potential properties in catalysis, sensing, and bio-labeling. Such species are useful models for identifying and rationalizing the inherent characteristics of catalytic sites to guide the construction of new catalysts with enhanced stability and activity at low-cost [1–3]. Copper is a widely used transition metal because of its outstanding mechanical and electric properties and availability at an accessible cost for practical applications [4]. In the context of catalysis, small Cu clusters and nanoparticles have been found active for different reactions due to the high concentration of active sites and a favorable metal-support interaction [5]. In particular, Cu clusters have shown enhanced activities for CO₂ photo-reduction [6,7] and water–gas shift

activity [8].

Recently, Caballero and coworkers [9] explored the energy landscape by characterizing the interaction of a CO₂ molecule with a Cu₅ cluster supported on a TiO₂ surface and found that the Cu atoms catalyze the CO₂ through C=O bond activation and a reduction of the energy barrier for bond breaking. This is because the TiO₂-supported Cu₅ cluster donates electron charge to a physisorbed CO₂ molecule when illuminated with visible light, which is further beneficial for CO₂ activation. On the other hand, the usage of single noble metal dopants in a copper surface or host has been proposed as an economical technique to improve the properties of the catalyst. Cao and coworkers [10] found that Pd-doped Cu nanoparticles reduce the activation energy of H₂ dissociation. In our previous work, we have investigated Pd-doped Cu_n (n = 3–12) clusters and found that the Pd atom always remains in

* Corresponding authors.

E-mail addresses: fortiz@conacyt.mx (F. Ortiz-Chi), rodriguezessler.p@gmail.com (P.L. Rodríguez-Kessler).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137677>

Received 7 April 2020; Received in revised form 19 May 2020; Accepted 1 June 2020

Available online 03 June 2020

0009-2614/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

the cluster surface, including isomerization effects at specific sizes. Analysis of the electronic structure and the spin-polarization density isosurface identified active sites in the clusters [11].

Lately, Cu_nRu_m bimetallic clusters have been found to maximize the catalytic activity for hydrogen evolution reaction (HER), offering a new approach for achieving high performance at low-cost [12]. Such alloys can exhibit outstanding HER activity in comparison to commercial Pt-catalyst in basic media, making the study of small Cu_nRu_m clusters relevant to provide a deeper understanding of the possible catalytic sites along the alloy surface. Also, Ru-doped Cu is a catalyst in various selective reactions, such as the hydrogenation of glucose, citral, and alginate acid [13–15]. Karagiannis and coworkers [16] studied the structural, electronic, and optical properties of neutral, cationic, and anionic bimetallic Ru–Cu clusters in the framework of the time-dependent DFT. The results of thermodynamic stability, electronic absorption spectra, and low-lying electronic states were in good agreement with experimental data.

The progress in nanocatalysis and catalytic systems requires research on different noble metal dopants from the fundamental point of view. Herein, we set to address the evolution of the structural and electronic properties for Ru-doped Cu_n clusters up to $n = 12$, as a first approximation to characterize catalytic sites retaining a low dopant ratio where the Ru-atom is exposed for further interaction towards reactants. The putative global minimum for these clusters was determined to perform a stochastic search for each size and corroborated the global minimum with the simulated annealing method. Results show that, with the increase in size, Ru impurity tends to be incorporated at a central site within the cluster towards a complete encapsulation. The geometry and electronic properties of the clusters are discussed in detail.

2. Computational details

Global minimum search for each cluster size was performed in two approaches, a stochastic kick strategy and later corroborated with the simulated annealing method. The stochastic approach was carried out using the GLObal Optimization of MOlecular Systems (GLOMOS). GLOMOS is written in python and includes a set of methodologies to find the global minimum in atomic and molecular systems, where the DFT local optimizations are solved using electronic structure codes such as Gaussian [17] or VASP [18,19]. The number of initial structures was set equal to 50 times the number of atoms in the cluster, i.e., for RuCu_{12} , the number of initial trial structures was 650. Simulated annealing (SA), based on ab-initio molecular dynamics (AIMD), is used to corroborate the results. More details of the SA method can be found in our previous work [11]. In a second optimization stage, all the cluster geometries obtained in both global search schemes were discriminated by similarity and fully optimized with the B3PW91 [20] hybrid functional and the triple zeta def2-TZVP [21] basis set; including the DFT-D3 empirical dispersion correction proposed by Grimme [22]. Harmonic vibrational frequencies were computed to verify that the optimized structures have no imaginary frequencies. Five different spin multiplicities were considered for each structure to identify the lowest in energy configuration.

3. Results

3.1. Structural properties

The first row in Fig. 1 shows the lowest energy structures for the RuCu_n ($n = 3–12$) clusters, while the second row illustrates, the next low energy isomer. The putative global minimum (GM) structure on each cluster includes information about the spin multiplicity, point group, and average binding energy. Subsequent low-lying energy isomer includes the spin multiplicity, point group, and relative energy difference (ΔE) respect to the GM geometry. As a general trend, for all

the lowest energy clusters, the Ru atom always occupies the highest coordination position. Interestingly, for RuCu_n ($n = 3–6$) clusters, the coordination for the Ru atom is the highest possible, equal to the number of copper atoms.

Therefore, in the series of doped clusters, the coordination number of the Ru atom increases linearly with n , from 1 to 6, maintaining this atomic coordination even in the largest clusters. The GM structures of the present systems are consistent with those reported by other pure metal clusters. For example, RuCu_2 takes the form of a distorted triangle, RuCu_3 is a planar rhombus, RuCu_4 a planar trapezoid, RuCu_5 a side-capped trigonal bipyramid, RuCu_6 a pentagonal bipyramid, RuCu_7 a capped pentagonal bipyramid, and RuCu_8 a three capped octahedron (or bicapped pentagonal bipyramid). We found that $\text{RuCu}_{9–12}$ clusters favor the formation of Ru encapsulated structures leading to a complete icosahedron on RuCu_{12} .

For comparison, we have performed full-optimization calculations on Cu_{n+1} ($n = 3–12$) clusters, whose global minimum structures are available in the literature [23]. In the process, we found that the B3PW91/def2-TZVP approach favors different GM structures for Cu_8 and Cu_9 clusters, as shown in Fig. 2. We attribute the difference because, in Ref. [23], the Authors have employed a periodic DFT approach and a different functional; however, a more detailed analysis by using several functionals would be useful to provide a more definitive assignment of the GM structure. By analyzing the putative GM for the bimetallic RuCu_n structures on $n = 2–6$ and 8, we find a similar shape compared to the pure Cu_{n+1} clusters, as reported by R. Singh and coworkers [24]. These doped clusters could be constructed by replacing the more coordinate Cu atom with Ru, consequently changing the total spin magnetic moment of the system.

On the other hand, the RuCu_n clusters show similar features when the Cu_n clusters are doped with another noble metal such as Pd, but only for $n = 5$ and 6, as shown in our previous work [11]. However, the most significant difference between the RuCu_n and the PdCu_n systems is observed for $n = 10–12$. For RuCu_n ($n = 10–12$) clusters, the dopant metal atom is encapsulated by the copper atoms, while for PdCu_n ($n = 10–12$) clusters, the Pd atom occupies the surface site.

Table 1 contains the minimum, maximum, and average bond lengths between Cu–Cu and Ru–Cu atoms in RuCu_n clusters. For RuCu_n ($n = 3–7$, and 9) clusters, the average bond length between Ru and Cu atoms is longer than the corresponding one between copper atoms. The situation is the opposite for $n = 2, 8$, and 10–12. In particular, when the Ru atom presents the total encapsulation ($n = 10–12$), the bond distances show differences by more than 0.1 Å. This result suggests a degree of hybridization between the Ru atom and the Cu_n host. It is worth noting that for pure Cu_{n+1} ($n = 3–12$) clusters, the average bond length between Cu–Cu atoms is shorter than in RuCu_n ($n = 3–12$) clusters, which is consistent with the cage structure formation.

Regarding the magnetic evolution of the Cu_{n+1} system, previously reported, an oscillatory behavior between 0 and 1 μB has been attributed to the electron parity effect [23]. Similarly, most of the copper clusters doped with a Ru atom ($n = 1–9$, and 13) exhibit an oscillatory behavior in their total spin magnetic moment, from 2 to 3 μB , corresponding to triplet and quadruplet multiplicities. Two exceptions occur in RuCu_{10} and RuCu_{11} clusters, with 0 and 1 μB values, respectively, corresponding to singlet and doublet multiplicities.

3.2. Energetics

To determine the computational accuracy on the RuCu_n system, we have performed a comparison on the bond length and binding energy of the Cu_2 dimer. Our computations show that Cu_2 dimer has a bond length of 2.47 Å and binding energy of 0.86 eV/atom, in good agreement with previous theoretical and experimental studies [25–29]. Results show that RuCu dimer has 3 μB of the magnetic moment, larger than for the Cu_2 dimer (1 μB). The observed values of the Ru–Cu bond length (2.22 Å), and the binding energy (0.81 eV/atom), suggest that

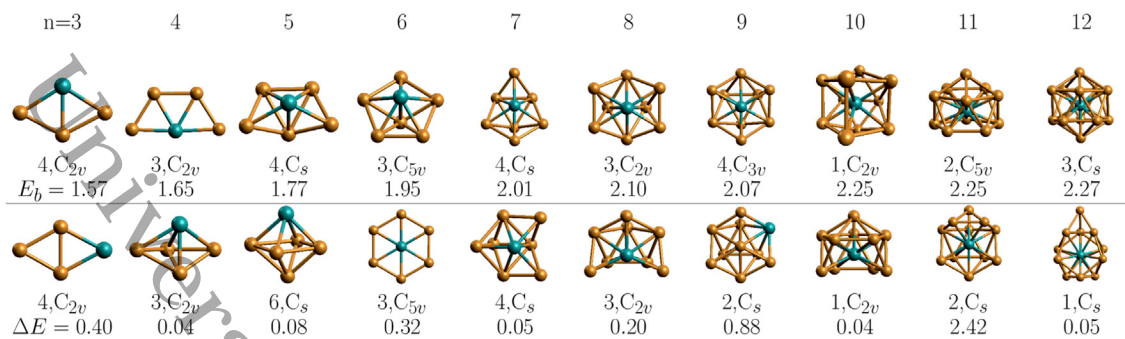


Fig. 1. In the first row, the GM for the RuCu_n clusters as a function of size, including the spin multiplicity, point group, and average binding energy (eV/atom). In the second row, the next low-lying energy isomer, including the magnetic moment, point group, and energy difference (eV) respect to the GM structure.

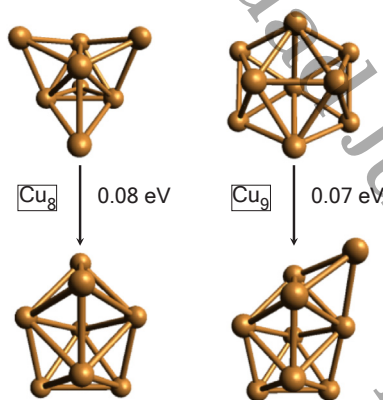


Fig. 2. Changes in the global minima for the Cu₈ and Cu₉ clusters, with respect to the previously reported ones [23]. All structures were fully-optimized at the B3PW91/def2-TZVP level.

Table 1

Minimum (R_{min}), maximum (R_{max}), and average (R_{avg}) bond lengths between the Cu–Cu and Ru–Cu bonds in the RuCu_n (n = 2–12) GM structures. All the distances are in Å.

n	Cu–Ru			Cu–Cu		
	R _{min}	R _{max}	R _{avg}	R _{min}	R _{max}	R _{avg}
2	2.41	2.41	2.41	2.49	2.49	2.49
3	2.46	2.55	2.52	2.44	2.44	2.44
4	2.50	2.54	2.52	2.44	2.48	2.46
5	2.50	2.68	2.59	2.41	2.50	2.48
6	2.53	2.55	2.53	2.50	2.55	2.52
7	2.51	2.69	2.56	2.46	2.57	2.50
8	2.48	2.60	2.52	2.46	2.56	2.53
9	2.50	2.65	2.57	2.44	2.77	2.54
10	2.41	2.44	2.42	2.60	2.77	2.65
11	2.42	2.47	2.45	2.50	2.63	2.56
12	2.48	2.49	2.48	2.54	2.69	2.61

the formation of Ru–Cu bonds in the RuCu_n clusters is energetically favorable.

Thermodynamic stability of the RuCu_n clusters is further investigated by calculating the binding energy per atom (E_b), second-order energy differences (Δ₂E), and fragmentation energy (E_f), which are defined as:

$$E_b = (nE[\text{Cu}] + E[\text{Ru}] - nE[\text{RuCu}_n]) / (n + 1), \quad (1)$$

$$\Delta_2 E = E[\text{RuCu}_{n+1}] + E[\text{RuCu}_{n-1}] - 2E[\text{RuCu}_n], \quad (2)$$

$$E_f = E[\text{RuCu}_{n-1}] + E[\text{Cu}_n] - E[\text{RuCu}_n], \quad (3)$$

where E[Cu], E[Ru], and E[RuCu_n] are total energies of an isolated Cu atom, the Ru atom, and the RuCu_n cluster, respectively. Fig. 3 compares

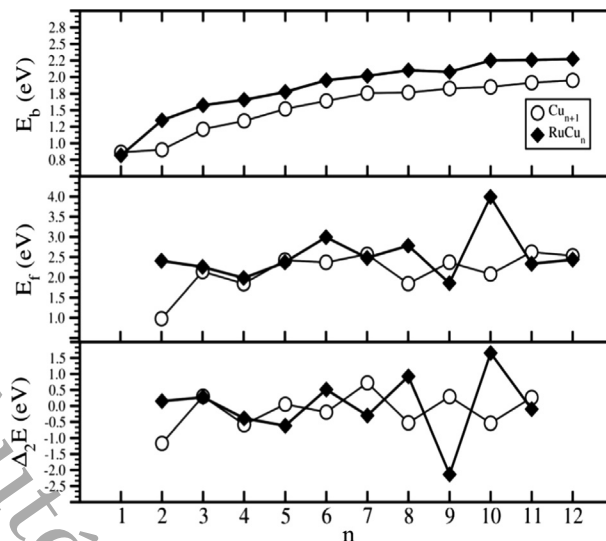


Fig. 3. Average binding energy (E_b), dissociation energy (E_d), and second-order energy differences (Δ₂E) for the RuCu_n and Cu_{n+1} clusters as a function of size (n).

the binding energy, fragmentation energy, and second-order energy differences between the RuCu_n and the Cu_{n+1} clusters, with n = 1–12. The binding energy for the RuCu_n and Cu_{n+1} clusters shows a similar behavior, a monotonous increment as a function of the size, with variations between 0.3 and 0.4 eV. The evolution of the binding energy curve suggests that the subsequent addition of more copper atoms is energetically favorable. Fragmentation processes may involve dissociation barriers. When the fragmentation energy is negative, the parent clusters are unstable and could dissociate spontaneously by a quantity equal to |E_f|. In this work, all the clusters have positive fragmentation energies, implying that they are stable and resistant toward fragmentation. Fragmentation energy differences between doped and pure clusters are significant (1.43 and 1.91 eV, respectively) at n = 2 and n = 10, slight (0.93–0.51 eV) at n = 6, 8, and 9, and despicable (not higher than 0.2 eV) for the rest. It is important to note that the most significant difference corresponds to n = 10, the first fully encapsulated structure for the doped clusters. So, it is inferred that both systems of clusters are difficult to dissociate; however, the RuCu₁₀ case is especially hard.

Frequently, the second-order energy difference (Δ₂E) is used to quantify the relative stability of the clusters. For n > 3, the Δ₂E of the even-numbered Ru-doped clusters are more stable than the odd-numbered. The RuCu₉ structure has a negative second-order energy difference, which means that this is less stable than its neighboring clusters. In counterpart, RuCu₁₀ cluster has a high significant value, demonstrating once again its high stability.

Table 2

Values of the vertical ionization potential (vIP), vertical electron affinity (vEA), highest occupied molecular orbital (ϵ_H), lowest unoccupied molecular orbital (ϵ_L), and the Δ_{H-L} gap for the RuCu_n and Cu_{n+1} clusters. All parameters are in eV.

n	RuCu _n					Cu _{n+1}					
	vIP	vEA	$-\epsilon_H$	$-\epsilon_L$	Δ_{H-L}	vIP	IP (exp)	vEA	$-\epsilon_H$	$-\epsilon_L$	Δ_{H-L}
1	6.77	1.43	5.41	2.53	2.88	7.89	7.89 ± 0.01 ^a	0.70	5.67	2.31	3.35
2	7.95	0.74	5.42	2.42	3.00	5.90	5.8 ± 0.1 ^b	0.75	4.09	2.76	1.33
3	6.31	0.99	4.61	2.79	1.83	6.59	7.15 ± 0.7 ^c	1.29	4.83	2.79	2.04
4	6.65	1.31	5.17	2.93	2.24	6.29	6.3 ± 0.1 ^b	1.64	4.67	2.19	2.48
5	6.40	1.77	4.51	3.05	1.46	7.11	7.15 ± 0.7 ^c	1.04	5.54	2.27	3.26
6	6.33	1.36	4.98	3.10	1.88	6.03	6.1 ± 0.1 ^b	1.59	4.48	2.13	2.35
7	5.91	1.85	4.63	2.42	2.21	6.91	6.4–7.9 ^b	0.90	5.41	2.07	3.34
8	5.80	1.72	4.62	2.34	2.28	5.42	5.3 ± 0.1 ^b	1.41	4.00	2.75	1.25
9	4.83	2.21	3.69	2.61	1.08	5.92	6.1 ± 0.1 ^b	1.24	4.52	2.56	1.96
10	5.91	0.95	4.93	1.89	3.04	5.88	–	2.05	4.54	2.71	1.83
11	4.41	1.17	3.41	2.31	1.10	6.09	–	1.80	4.76	3.02	1.74
12	4.57	1.50	3.60	2.52	1.08	5.63	–	2.03	4.36	2.78	1.58

^a From Ref. [30].

^b From Ref. [31].

^c From Ref. [32].

3.3. Electronic properties

The HOMO-LUMO gap is an important parameter to examine the chemical stability of the clusters. Table 2 shows the energy values for the highest occupied molecular orbital ($-\epsilon_H$) and the lowest unoccupied molecular orbital ($-\epsilon_L$), as well as the gap between them (Δ_{H-L}). Compared with their Cu₆ and Cu₈ pure counterparts, for RuCu₅ and RuCu₇ clusters, Δ_{H-L} decreased dramatically by 1.8 and 1.3 eV, respectively; this is particularly striking because the corresponding GM structures have the same geometry. In most cases, Δ_{H-L} decreases for the doped systems, which means that the structures could become much more chemically reactive. Nevertheless, for $n = 2, 8,$ and 10 the gap increased more than 1 eV, making these structures less reactive. In a particular case, RuCu₁₀ exhibits a high Δ_{H-L} value associated with the singlet state, being more stable than the other spin configurations. We find that the RuCu₁₀ GM structure shows a decrease in its gap for higher multiplicities.

Vertical ionization potential (vIP) and vertical electron affinity (vEA) are two important factors to get insight into the electronic properties. These properties given information about the energy of the system by removing or adding an electron but maintaining the geometry. The vIP and vEA can be calculated as follows:

$$vIP = E_{cation} - E_{neutral}, \quad (4)$$

$$vEA = E_{neutral} - E_{anion}. \quad (5)$$

Fig. 4 displays the vIP and vEA evolution, and Table 2 resume their values. The values regarding the vIP are found in excellent agreement with the available experimental data which helped us to validate the accuracy of the computations [30–33]. The vIP show an even/odd oscillation behavior for the smaller clusters, a response that decreases as the number of atoms increases. The RuCu_n and Cu_{n+1} clusters with even n -values have a similar vIP, in the range from $n = 3$ to 10 , with differences less than 1.1 eV. Especially, RuCu₁₀ presents the same vIP as its Cu₁₁ counterpart (28 meV difference). In contrast, respect to their pure counterparts, the vIP for the doped cluster at $n = 2$ is about 2 eV above, while at $n = 11$ it is 1.68 eV below. Compared with their pure counterparts, the energy required to remove an electron in doped clusters with $n > 7$ is generally less, once again showing the high kinetic stability of dome-shaped structures with encapsulation of the noble metal. On the other hand, the vEA behavior for the doped clusters presents a rapid growth from $n = 2$ to 5 . It then begins to have an oscillatory behavior, which increases remarkably at $n = 10$. Average vEA values for doped clusters, from $n = 1$ to 6 , do not exceed in more than 0.73 eV to their pure counterparts. For the pure clusters, from

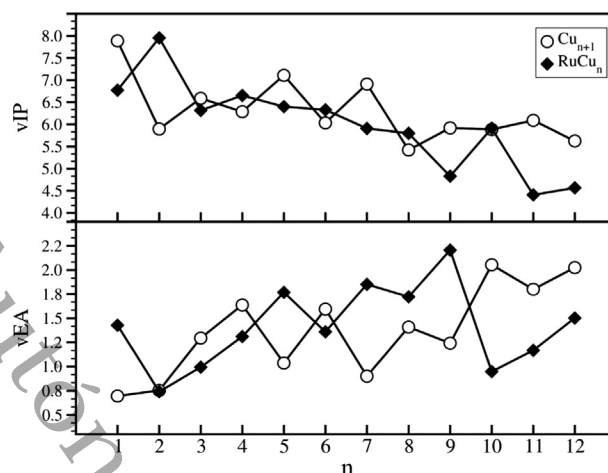


Fig. 4. Vertical ionization potential (vIP) and vertical electron affinity (vEA) for the RuCu_n and Cu_{n+1} clusters as a function of the size (n).

$n = 7$ to 9 , the vEA values are lower than the doping ones. The opposite happens from $n = 10$ to 12 , where RuCu₁₀ has the most notable difference (1.1 eV) respect to its pure counterpart. The vEA varies in a range between 0.73 and 0.30 eV, so that both systems of clusters, Cu_{n+1} and RuCu_n, have similar energy barriers to accept an electron from the surroundings.

3.4. Chemical descriptors

Chemical potential, chemical hardness, and electrophilicity are some indices that help us to understand the chemical reactivity in clusters. Chemical potential μ measures the tendency of the electrons to escape from an equilibrium system [34]. Secondly, chemical hardness η is a global property that measures the resistance of the system to changes in its electronic distribution [35]. Finally, the electrophilicity index ω quantifies the energetic stability of a system saturated with electrons from the external environment [36]. As a numerical approach, μ , η , and ω were calculated based upon the finite difference approximation of Parr et al. [37] as follows:

$$\mu = -\frac{vIP + vEA}{2}, \quad (6)$$

$$\eta = (vIP - vEA), \quad (7)$$

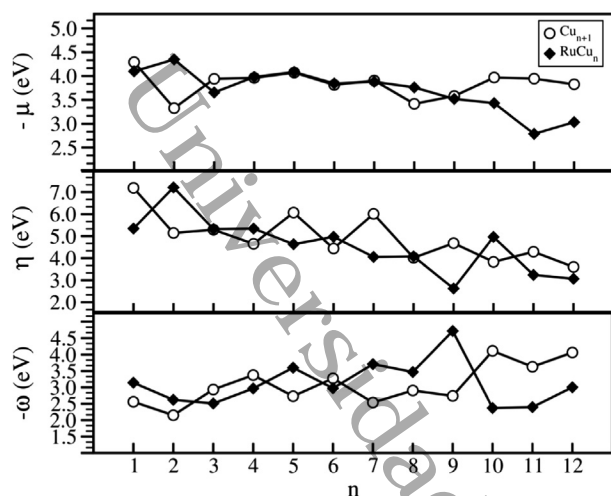


Fig. 5. Chemical potential (μ), chemical hardness (η), and the electrophilicity index (ω) for the Cu_{n+1} and RuCu_n clusters as a function of the size (n).

$$\omega = -\frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (8)$$

Chemical hardness (Eq. (7)) was written without the $1/2$ factor, following more current references [38–40]. Figure 5 shows the chemical potential, chemical hardness, and electrophilicity for the doped clusters. The chemical potential has an extremely smooth oscillatory behavior, reaching maximum and minimum values for the even and odd n values, respectively. Nevertheless, on average, μ tend to stay around 3.83 eV. The μ values for the pure clusters also present smaller oscillations, but tending to decrease, first slightly from $n = 4$ to 9, and more dramatically from $n = 10$ to 12 (~ 1.5 eV). Molecular hardness for doped clusters is, in comparison, mostly higher than that for their pure counterparts. Doped clusters have a slight variation in η (from 2 to 3.5 eV). For both systems of clusters, η decreases oscillatory with the addition of copper atoms. The electrophilicity index has a similar behavior to the vEA, which confirms that the cluster stability is correlated with the acceptance of electrons. Chemical descriptors suggest that the clusters where the Ru atom is encapsulated, in a dome, and core-shell structures present high chemical reactivity.

4. Conclusions

In this work, we have studied the structural and electronic properties of Ru-doped Cu_n clusters from $n = 1$ to 12. Extensive searches identified the lowest energy structures, for each corresponding energy landscape, at the B3PW91/def2-TZVP level. In the doped clusters, the Ru atom always occupies the highest coordinated position until reaching the limit value of six in RuCu_6 and keeping this value for $n > 6$. The tendency of the Ru atom to occupy the most coordinated sites leads to the formation of endohedral structures from RuCu_8 , to an icosahedron in RuCu_{12} . The binding energy shows a monotonous increment as a function of the cluster size, suggesting that the progressive growth of larger clusters (up to $n = 12$) is energetically favorable. Compared with their bare counterparts, doped clusters have higher binding energies. Energetic descriptors suggest that the RuCu_{10} , the first where the Ru atom is encapsulated, has the highest stability from the series of doped clusters.

Electronic and reactivity parameters show an oscillatory behavior, depending on the even or odd number of Cu atoms in the RuCu_n clusters. The energy to remove one electron from the doped clusters, up to $n = 9$, is smaller than that for pure Cu clusters. The behavior of the electrophilicity index indicates that all the RuCu_n clusters, from $n = 1$ to 12, have similar barriers to accept surrounding electrons. Chemical descriptors suggest that the geometries where the Ru atom is

encapsulated show high chemical reactivity. Based on these results, we can infer that Cu systems doped with Ru atoms significantly increase their reactivity, which can be useful in various applications in the area of catalysis.

CRedit authorship contribution statement

J.A. Morato-Márquez: Investigation, Validation, Visualization, Writing - original draft. **Srinivas Godavarthi:** Supervision, Writing - review & editing. **Claudia G. Espinoza-González:** Investigation. **J. Gilberto Torres-Torres:** Funding acquisition, Resources, Supervision. **A.R. Rodríguez-Domínguez:** Conceptualization. **A. Muñoz-Castro:** Supervision. **Filiberto Ortiz-Chi:** Funding acquisition, Project administration, Conceptualization, Supervision, Methodology, Software, Writing - review & editing. **P.L. Rodríguez-Kessler:** Conceptualization, Supervision, Validation, Methodology, Software, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank CONACyT (grant A1-S-26876) for financial support. The JUCHIMAN (CONACyT, grant U0003-2015-7-26609) and KUKULCAN (CONACyT, grant CB-2015-252356) are gratefully acknowledged for the allocation of computational resources. J.A.M.-M. thanks to CONACyT for his Master scholarship. F.O.-C. thanks the SEP-PFCE-UJAT-2018 project and the Cátedras-CONACyT 1024 project. A.M.-G. acknowledges to FONDECYT 1180683 grant. P.L.R.-K acknowledges to FONDECYT 3190329 grant.

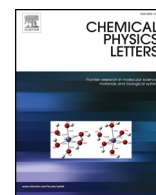
Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137677>.

References

- [1] E. Jimenez-Izal, B.C. Gates, A.N. Alexandrova, Designing clusters for heterogeneous catalysis, *Phys. Today* 72 (2019) 38–43, <https://doi.org/10.1063/PT.3.4248>.
- [2] O. Hübner, H.-J. Himmel, Metal cluster models for heterogeneous catalysis: a matrix-isolation perspective, *Chem. – A Eur. J.* 24 (2018) 8941–8961, <https://doi.org/10.1002/chem.201706097>.
- [3] E. Jimenez-Izal, A.N. Alexandrova, Computational design of clusters for catalysis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 69 (2018) 377–400, <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-050317-014216>.
- [4] A.A.B. Padama, J.D. Ocon, H. Nakanishi, H. Kasai, Interaction of CO, O, and CO₂ with Cu cluster supported on Cu(1 1 1); A density functional theory study, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 415201, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab2b66>.
- [5] S.K. Iyemperumal, N.A. Deskins, Activation of CO₂ by supported Cu clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 28788–28807, <https://doi.org/10.1039/C7CP05718K>.
- [6] D. Liu, Y. Fernández, O. Ola, S. Mackintosh, M. Maroto-Valer, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, J.C.S. Wu, On the impact of Cu dispersion on CO₂ photoreduction over Cu/TiO₂, *Catal. Commun.* 25 (2012) 78–82, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.025>.
- [7] C. Liu, S.K. Iyemperumal, N.A. Deskins, G. Li, Photocatalytic CO₂ reduction by highly dispersed Cu sites on TiO₂, *J. Photon. Energy* 7 (2016) 012004, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.012004>.
- [8] J.B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J.F. Sanz, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, Gold, copper, and platinum nanoparticles dispersed on CeO_x/TiO₂(110) surfaces: high water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 356–363, <https://doi.org/10.1021/ja9087677>.
- [9] P. López-Caballero, A.W. Hauser, M. Pilar de Lara-Castells, Exploring the catalytic properties of unsupported and TiO₂-supported Cu₃ clusters: CO₂ decomposition to CO and CO₂ photoactivation, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 23064–23074, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06620>.

- [10] Y. Cao, M. Zhu, P. Li, R. Zhang, X. Li, Q. Gong, K. Wang, M. Zhong, D. Wu, F. Lin, H. Zhu, X. Cao, Q. Fu, Y. Luo, Catalytic activity of Pd-doped Cu nanoparticles for hydrogenation as a single-atom-alloy catalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8367–8375, <https://doi.org/10.1039/c4cp00399c>.
- [11] P.L. Rodríguez-Kessler, P. Alonso-Dávila, P. Navarro-Santos, J.A. Morato-Márquez, F. Ortíz-Chi, A.R. Rodríguez-Domínguez, Hydrogen chemisorption on Pd-doped copper clusters, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15834–15840, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03637>.
- [12] Q. Wu, M. Luo, J. Han, W. Peng, Y. Zhao, D. Chen, M. Peng, J. Liu, F.M.F. de Groot, Y. Tan, Identifying electrocatalytic sites of the nanoporous copper-ruthenium alloy for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 192–199, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02374>.
- [13] E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Modification of catalytic properties over carbon supported Ru–Cu and Ni–Cu bimetallics, *Appl. Catal. A Gen.* 300 (2006) 120–129, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.061>.
- [14] J. Liu, L.L. Zhang, J. Zhang, T. Liu, X.S. Zhao, Bimetallic ruthenium–copper nanoparticles embedded in mesoporous carbon as an effective hydrogenation catalyst, *Nanoscale* 5 (2013) 11044, <https://doi.org/10.1039/c3nr03813k>.
- [15] C. Ban, S. Yang, H. Kim, D.H. Kim, Effect of Cu addition to carbon-supported Ru catalysts on hydrogenation of alginate acid into sugar alcohols, *Appl. Catal. A Gen.* 578 (2019) 98–104, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.003>.
- [16] E.E. Karagiannis, C.E. Kefalidis, I. Petrakopoulou, C.A. Tsipis, Density functional study of structural, electronic, and optical properties of small bimetallic ruthenium–copper clusters, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1241–1261, <https://doi.org/10.1002/jcc.21705>.
- [17] 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. V. 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.J. Bearpark, J. J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. 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 16 Revision A.03*, 2016.
- [18] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [21] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297, <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [22] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465, <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [23] A.S. Chaves, G.G. Rondina, M.J. Piotrowski, P. Tereshchuk, J.L.F.F. Da Silva, The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n (n = 2–14 atoms) clusters: a DFT investigation, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 10813–10821, <https://doi.org/10.1021/jp508220h>.
- [24] R.K. Singh, T. Iwasa, T. Taketsugu, Insights into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic Ni_mCu_{n-m} (m = 1, 2; n = 3–13) clusters: comparison with pure copper clusters, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 1878–1889, <https://doi.org/10.1002/jcc.25361>.
- [25] A.W. Pelzer, J. Jellinek, K.A. Jackson, H₂ reactions on palladium clusters, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 10407–10415, <https://doi.org/10.1021/jp403089x>.
- [26] G. Zanti, D. Peeters, DFT study of small palladium clusters Pd_n and their interaction with a CO ligand (n = 1–9), *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 3904–3911, <https://doi.org/10.1002/ejic.200900513>.
- [27] Y. Mu, Y. Han, J. Wang, J. Wan, G. Wang, Structures and magnetic properties of Pd_n clusters (n = 3–19) doped by Mn atoms, *Phys. Rev. A* 84 (2011) 053201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.053201>.
- [28] K. Balasubramanian, Spectroscopic properties of 41 electronic states of Pd₂, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6310–6315, <https://doi.org/10.1063/1.455397>.
- [29] K.P. Huber, G. Herzberg, Constants of diatomic molecules, *Mol. Spectra Mol. Struct.* Springer US, Boston, MA, 1979, pp. 8–689, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2.
- [30] M.D. Morse, J.B. Hopkins, P.R.R. Langridge Smith, R.E. Smalley, Spectroscopic studies of the jet cooled copper trimer, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5316–5328, <https://doi.org/10.1063/1.445694>.
- [31] M.B. Knickerbein, Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 129–134, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85440-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85440-L).
- [32] D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Geusic, D.L. Michalopoulos, R.E. Smalley, Supersonic copper clusters, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 2866–2881, <https://doi.org/10.1063/1.445273>.
- [33] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A.M. Köster, Structure and stability of small copper clusters, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4497–4507, <https://doi.org/10.1063/1.1436465>.
- [34] R.F. Nalewajski, J. Korchowiec, A. Michalak, Reactivity criteria in charge sensitivity analysis, 1996, pp. 25–141. [10.1007/3-540-61131-2_2](https://doi.org/10.1007/3-540-61131-2_2).
- [35] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82 (1985) 6723–6726, <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>.
- [36] R.G. Parr, L.V. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924, <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [37] J.-L. Calais, Density-functional theory of atoms and molecules, in: R.G. Parr, W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. *Int. J. Quantum Chem.* 47 (1993) 101–101. [10.1002/qua.560470107](https://doi.org/10.1002/qua.560470107).
- [38] P.K. Chattaraj, U. Sarkar, D.R. Roy, Electrophilicity index, *Chem. Rev.* 106 (2006) 2065–2091, <https://doi.org/10.1021/cr040109f>.
- [39] S. Pan, M. Solà, P.K. Chattaraj, On the validity of the maximum hardness principle and the minimum electrophilicity principle during chemical reactions, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 1843–1852, <https://doi.org/10.1021/jp312750n>.
- [40] R. Saha, S. Pan, P. Chattaraj, Statistical significance of the maximum hardness principle applied to some selected chemical reactions, *Molecules* 21 (2016) 1477, <https://doi.org/10.3390/molecules21111477>.



Research paper

On the search of small Cu-Ru atomically precise Superatoms. Cu₁₀Ru cluster as a stable 18-ve endohedral structure



P.L. Rodríguez-Kessler^{a,*}, A.R. Rodríguez-Domínguez^b, J.A. Morato-Márquez^c,
Filiberto Ortiz-Chi^d, Desmond MacLeod Carey^a, Alvaro Muñoz-Castro^{a,*}

^a Grupo de Química Inorgánica y Materiales Moleculares, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, El Llano Subercaseaux, 2801 Santiago, Chile

^b Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, CP 78000 San Luis Potosí, México

^c DACB-Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México

^d CONACYT-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, Cunduacán 86690, Tabasco, México

HIGHLIGHTS

- The Cu₁₀Ru superatom with 18-ve is investigated by DFT.
- Six low-lying energy isomers with the Ru dopant inside the Cu₁₀ cage are formed.
- The 17-ve counterpart Cu₉Ru, shows a large electron affinity.
- Molecular dynamics simulation confirmed the encapsulation of Ru in Cu₁₀.

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper
Superatoms
Heteroatomic
Ruthenium

ABSTRACT

Here we discussed the plausible formation of the Cu₁₀Ru cluster as a superatomic specie accounted for its 1S²1P⁶1D¹⁰ shell order. By stochastic structure search on Cu₁₀Ru clusters, we found six low-lying cluster isomers with ΔE values from 0.0 to 4.7 kcal/mol above the ground state denoting an endohedral motif with the Ru dopant inside the Cu₁₀ cage. By using molecular dynamics simulations we found a clear trend of encapsulation of the Ru atom at low temperatures. These results are useful for further rationalization and design of novel spherical superatoms expanding the libraries of stable endohedral clusters.

1. Introduction

Copper nanostructures have attracted great interest owing to their potential applications in catalysis [1–3], sensing and bioimaging [4], retaining a low-cost. In these applications, the detailed knowledge of the atomic structure of the clusters is crucial, because their physico-chemical properties often depend on their shape and size [5]. Atom precise species are relevant models for rationalizing the inherent characteristics of catalytic sites, where stable clusters serve as guidance for development of new catalysts with enhanced stabilities and activities [6,7].

Recently, Cu_nRu_m alloys have shown an improved catalytic activity for hydrogen evolution reaction (HER), offering a new approach for achieving a high performance at low-cost, leading to an attractive alternative for Pt-catalysts [8]. Hence, the study of small and stable Cu_nRu_m clusters contribute to the understanding of possible catalytic

sites for further rationalization and design of effective HER catalyst. Clusters holds a rich structural diversity, where certain numbers of valence electrons (ve) exhibit special stability, with particular presence of specific electronic shell filling, resembling to isolated atoms, and thus coined as superatoms [9]. Valence electron numbers of n = 2, 8, 18, 20, and so on, are recursive in mass spectrometric investigations [10], providing enhanced stabilities on specific clusters with a complete electronic shell [11]. In this context, the theoretical stability of different low-nuclearity systems have been reported, for Si₉Co [12], Si₁₂Cr [13], and Si₁₀Fe [14], denoting particularly the presence of symmetric structures such as the Frank-Kasper polyhedral cage predicted for Ti and V doped silicon clusters with at least 12 Si atoms [15,16]. From mass spectra analysis of Ag_nCo clusters, an enhanced stability peak has been observed for the Ag₁₀Co⁺ cluster [11], provided that the Co impurity delocalize their valence 4s and 3d electrons, and each Ag atom contributes its one valence 5s electron (minus one because of the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rodriguezkessler.p@gmail.com (P.L. Rodríguez-Kessler), alvaro.munoz@uautonoma.cl (A. Muñoz-Castro).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137721>

Received 20 May 2020; Received in revised form 15 June 2020; Accepted 16 June 2020

Available online 17 June 2020

0009-2614/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

positive charge) what constitutes the 18-electrons complete shell. In the same manner, the theoretical stability of the neutral Ag_9Co analogue can be explained by the 18-electron rule [17]. The structures of 18-ve clusters such as Ag_9X ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}$) were investigated by using structure search methods [17–19], denoting the plausible formation of polyhedral structures in clusters with different sizes. The 18-electron rule has been proposed for transition metal complexes which achieve the electronic shell closure, in which 18 electrons can fill the $s^2p^6d^{10}$ electronic configuration [20]. Therefore one can use the 18 electron rule to design superatoms involving transition metal atoms [21].

Here we pursue the stabilization of a copper cage by introducing a single dopant Ru atom achieving a favored electron count. In this work we provide an extensive exploration of the potential energy surface to identify the polyhedral structure formation of the Cu_{10}Ru cluster, as a 18-ve species retaining a low dopant ratio satisfying the shell closing of the valence electrons, as expected from the superatom model. The results show the possible formation of the endohedral Cu_{10}Ru cluster, which can be viewed as a Ru metal atom encapsulated inside the Cu_{10} cage. Recently, the potential applications of nanostructures have been the subject of a number of works [22–24]. In this context, the present high stability clusters are prospects for further research in building blocks of cluster-assembled nanomaterials and in molecular models of catalytic sites within Cu_nRu_m phases.

2. Computational details

Relativistic density functional theory calculations were carried out by using the ADF code [25], incorporating scalar corrections via the ZORA Hamiltonian [26]. All calculations were done employing all-electron triple- ξ Slater quality basis set, plus one polarization function (STO-TZP), within the generalized gradient approximation (GGA) namely the BP86, which includes the exchange functional of Becke [27] and the correlation functional of Perdew [28]. The BP86 approach has been previously tested for metal clusters providing results in well agreement with the experiment [29,30]. Geometry optimizations were performed without any symmetry constraint, via the analytical energy gradient method implemented by Versluis and Ziegler [31] followed by the respective vibrational analysis obtained from analytical second derivatives.

The global minimum search is performed by a stochastic approach, using the GLObal Optimization of MOlecular Systems (GLOMOS) [32], which has been found suitable for structure prediction which shows similar results compared to other methods [33–35]. The atomic positions are generated randomly by using the Mersenne twister algorithm [36]. The number of initial structures was set equal to 50 times the number of atoms in the cluster, i.e., for Cu_{10}Ru , the number of initial trial structures was 550. Simulated annealing (SA), based on ab-initio molecular dynamics (AIMD), is also used to corroborate the results. More details of the SA method can be found in our previous works [37,38]. Further, the performance of the computational method is tested using a range of functionals to compare the computed results with the available experimental data. The results show that the PBE0 and the B3LYP hybrid functionals overestimate the dimer bond length as shown in Table S1 (from Supplementary material), therefore the GGA approaches appear to be more reliable for predicting the geometrical parameters of these clusters. Based in the agreement between the measured data and the computational results, some GGA functionals (BP86, PBE, PW91 and B3PW91) are used to describe the equilibrium geometries for the present systems. At the BP86/TZP level, the cohesive energies of the Cu_2 and RuCu dimers found are: $-58.82 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $-95.22 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively, being apparently the Ru-Cu bond energetically favorable.

3. Results and discussion

To achieve the structure and electronic properties of the Cu_{10}Ru

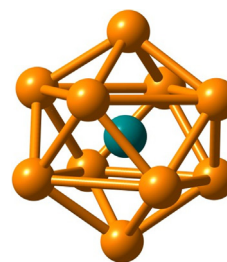


Fig. 1. Most symmetrical polyhedral cluster with 10 vertices, as a bicapped square antiprism (BSA). Color code: Cu, Orange; Ru, Green.

cluster, first we explore the parent bare Cu_{11} cluster, which exhibits an open-shell electronic configuration with one unpaired electron. For Cu_{11} the electronic structure can be described as an incomplete filling of a $1s1p1d$ electronic configuration, resulting in a low symmetric structure [39]. This is given due to the 11-valence electrons of the neutral cluster does not ensure the stability of the highly symmetrical cage-like structure, as expected from the superatom model. The next favorable magic electron count is given by 18-valence electrons (ve) distributed in a $1s^21p^61d^{10}$ shell order [40,41]. With the aim to retain cage-like structures the only possible modification of the electron count can be introduced by doping the cage with foreign metal elements rising the available number of valence electrons to a favorable count [9]. We found that the replacement of one copper atom by Ru can effectively increase the number of cage electrons fulfilling an 18-ve count. Hence, ruthenium contributes with 8 electrons to the overall cluster electron count, the resulting cluster is expected to have a cage-like structure with a closed-shell ($10 \times \text{Cu} + \text{Ru} = 10 + 8 = 18\text{-ve}$). The electronic structure suggest the formation of a very symmetrical polyhedral cluster with ten vertices and Ru as an endohedral atom as a tentative 18-ve cage displayed in Fig. 1, which have resemblance to topological modes for other cluster cage [42], allowing to have ten equivalent Cu-Ru bonds.

On the search of doped clusters the position of the metal dopant varies according to the different atomic species, e.g., for Cu_nPd clusters the Pd dopant remains in the surface site [37]. Additionally to our initial estimation of a symmetrical endohedral cage ensuring a central dopant atom embeded in a Cu_{10} cage with maximum Cu-Ru connectivity, we have performed a GLOMOS structure search strategy in order to localize the global minimum structure of the Cu_{10}Ru cluster taking into account a large amount of different isomers. The obtained results by this method are further relaxed with the ADF code at the BP86/TZP level of theory.

The results from the global minima search reveal the existence of different low-lying isomers involving cage-like arrangements (Fig. 2) whereas the hypothetical BSA structure is disfavored in relation to the putative global minimum. Furthermore, all clusters are evaluated by a range of GGA functionals to determine their relative energies as shown in Table S2. The initial BSA structure (6 isomer) with Ru in the center position on Cu_{10}Ru , is found to lie at $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above the minimum at the BP86/TZP level. Isomers 1 to 6, show endohedral structures, denoting that the Ru atom tends to be encapsulated inside the Cu_{10} cage in a range below $\sim 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in relation to the minima, where exohedral species (isomers 7–9) are largely disfavored. The lowest energy isomer (1) has an endohedral structure $\text{C}_{2v}\text{-Cu}_{10}\text{Ru}$ which has a cohesion energy of about $-690.37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. The average Cu-Cu distance amounts 2.62 \AA , which is larger than the distance found in the Cu-bulk (2.556 \AA) [43], moreover, Cu-Ru distances are about of 2.47 \AA slightly shorter, in agreement with previous reports of mixed Cu-Ru clusters [44]. Thus, the inclusion of Ru inside the cage is found to be more favorable than in the outside, since isomer 9 is located $57.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above the lowest structure. Other functionals show similar results (see Table S2). However since five different isomers are close in energy, we expect that these isomers are related to a

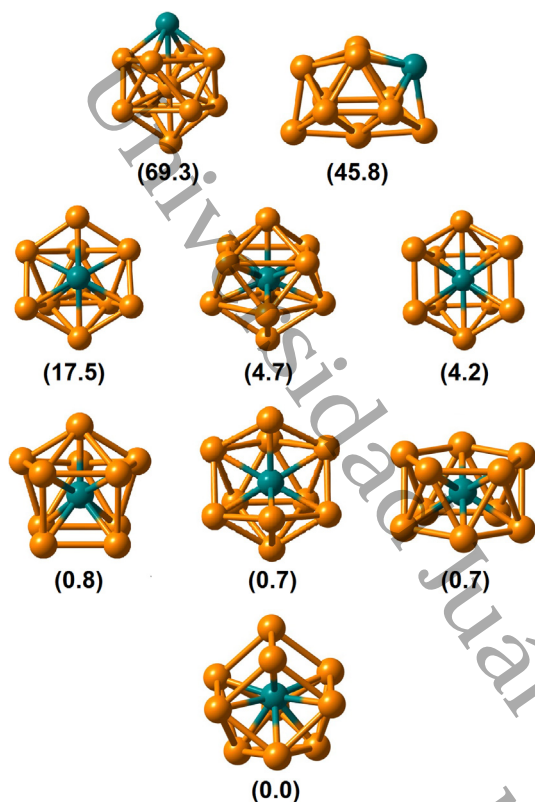


Fig. 2. Representative low-lying isomers of Cu_{10}Ru clusters calculated by using the BP86/TZP level. Relative energies are given in parenthesis, values in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. The global minimum denoted as a $\text{C}_{2v}\text{-Ru@Cu}_{10}$ endohedral cluster is set as reference point.

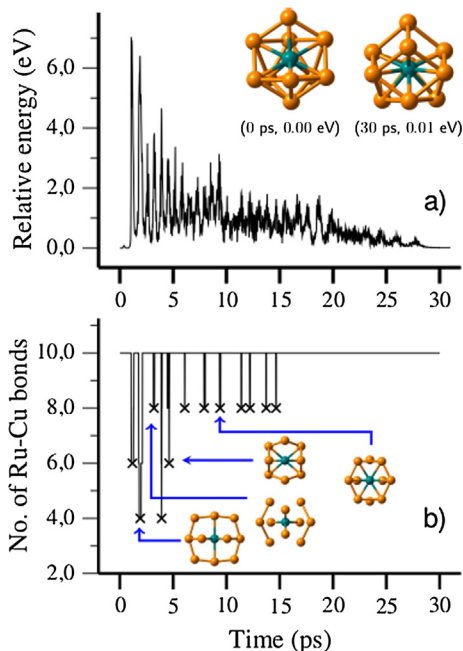


Fig. 3. (a) Relative energy versus the time step on the AIMD-SA calculation for the Cu_{10}Ru cluster. (b) The number of Cu-Ru bonds during simulation.

fluxional character of Cu_{10}Ru clusters, and thus can occur in the experiments (from 1 to 6). In order to confirm result on the lowest energy structure on Cu_{10}Ru , we have performed a simulated annealing (SA) as shown in Fig. 3a which allows us to further collect and comment on some of the structures obtained at higher temperature denoting the

calculated the number of Ru-Cu bonds on each step. In the higher temperature range of 0–15 ps we can find structures with lesser number of Ru-Cu bonds, however, in the lower temperature range between 15 and 30 ps, the structures have the highest coordination (10 Cu-Ru bonds), suggesting a clear trend for Ru encapsulation to maximize the number of Cu-Ru bonds, to increase the cluster stability. The structures found in the present work will be also confirmed with other efficient structure search methods [45–47] including different compositions of the alloy.

For 1, the calculated HOMO-LUMO gap amounts 1.15 eV denoting a sizable frontier orbital gap compared to the classical 18-ve cluster reported by Pyykkö [WAu_{12}] [48] (1.73 eV) at the same level of theory. In order to estimate chemical stability, the electron affinity (EA) was estimated. For comparison, we recall the experimentally characterized [WAu_{12}] structure, in which the measured EA amounts to about 2.02 eV [48]. For [Cu_{10}Ru], the calculated AEA value of 1.26 eV (BP86/ZORA-SR) is indicative for enhanced stability slightly smaller in comparison to [WAu_{12}], which is further improved in the endohedral isomer (6), amounting to 2.53 eV. The adiabatic ionization potential provides further evidence for possible experimental characterization via photoelectron spectroscopy measurements, amounting to 6.30 and 6.45 eV, for 1 and 6, which is comparable to the expected for [WAu_{12}] (6.97 eV).

Interestingly, the electron affinity calculated for the 17-ve Cu_9Ru counterpart (Fig. 4), shows a value of 2.02 eV, as an indicative of the large stabilization gained by the fulfillment of the 18-ve $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ electronic shell structure. This result strongly supports Cu_{10}Ru as a superatom cluster, and Cu_9Ru appears as a new addition to halogen-like clusters. The electronic levels on the $\text{C}_{2v}\text{-Cu}_{10}\text{Ru}$ (1) structure exhibits 18-ve distributed on several superatomic shells accounting for 1S, 1P and 1D shells as given in Fig. 5. Hence, the binary copper-ruthenium cluster discussed here designed on the basis of the 18-ve principle, appears as an appropriate model for bimetallic alloys for Cu-Ru phases towards further catalyst's potential evaluation of nanostructures.

The favored endohedral Cu_{10}Ru superatom is a new addition to libraries of predicted heterometallic clusters with enhanced stability, which resembles to the well known [WAu_{12}] structure [48–50], showing a related stability and a 18-ve electronic structure described by the $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ shell order, despite to involve the lighter copper counterpart.

4. Conclusions

In summary, we have accounted the structural stability and diversity on the Cu_{10}Ru cluster isomers with a $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ electronic configuration according to the superatom approach. By exhaustive stochastic structure searches on Cu_{10}Ru clusters, we found different low-lying energy isomers which exhibit a cage motif with the Ru dopant encapsulated inside a Cu_{10} cage. By using molecular dynamics simulations we further unraveled a clear trend of encapsulation of the Ru atom at low temperatures, quantified by the Cu-Ru bonds during the annealing. The global minimum structure of Cu_{10}Ru has been confirmed by using a range of functional including the BP86, PW91, and B3PW91, which provided the endohedral structure formation. Lastly, the cage doping may be a useful approach for further rationalization

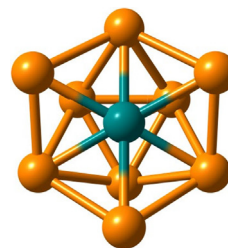


Fig. 4. Global minimum structure obtained for Cu_9Ru cluster.

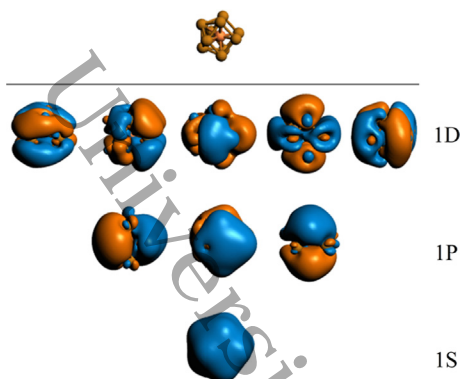


Fig. 5. Electronic levels of C_{2v} - $Cu_{10}Ru$ denoting the $1S^2 1P^6 1D^{10}$ closed-shell electronic configuration.

and design of novel spherical superatoms expanding the libraries of stable endohedral clusters. These high stability clusters are prospects for building blocks of cluster-assembled nanomaterials.

CRedit authorship contribution statement

P.L. Rodríguez-Kessler: Conceptualization, Visualization, Writing - original draft. **A.R. Rodríguez-Domínguez:** Supervision, Writing - review & editing. **Aminadat Morato-Márquez:** Investigation, Data curation. **Filiberto Ortíz Chi:** Investigation, Supervision. **Desmond MacLeod Carey:** Funding acquisition, Investigation, Supervision. **Alvaro Muñoz-Castro:** Conceptualization, Funding acquisition, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank the financial support from FONDECYT 1180683 and FONDECYT postdoctorado 3190329 (P. L. R.-K.). F. O.-C. thanks CONACYT (grant Al-S-26876) for financial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137721>.

References

- [1] Y. Lu, W. Chen, Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3594, <https://doi.org/10.1039/c2cs15325d>.
- [2] N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1446–1452, <https://doi.org/10.1021/cm9708269>.
- [3] W. Wei, Y. Lu, W. Chen, S. Chen, One-Pot Synthesis, Photoluminescence, and Electrocatalytic Properties of Subnanometer-Sized Copper Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2060–2063, <https://doi.org/10.1021/ja109303z>.
- [4] B.H. Cogollo-Olivo, N. Seriani, J.A. Montoya, Unbiased structural search of small copper clusters within DFT, *Chem. Phys.* 461 (2015) 20–24, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.023>.
- [5] G.H. Guvelioglu, P. Ma, X. He, R.C. Forrey, H. Cheng, Evolution of Small Copper Clusters and Dissociative Chemisorption of Hydrogen, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 026103, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.026103>.
- [6] E. Jimenez-Izal, B.C. Gates, A.N. Alexandrova, Designing clusters for heterogeneous catalysis, *Phys. Today*. 72 (2019) 38–43, <https://doi.org/10.1063/PT.3.4248>.
- [7] O. Hübner, H.-J. Himmel, Metal Cluster Models for Heterogeneous Catalysis: A Matrix-Isolation Perspective, *Chem. – A Eur. J.* 24 (2018) 8941–8961, <https://doi.org/10.1002/chem.201706097>.

- [8] Q. Wu, M. Luo, J. Han, W. Peng, Y. Zhao, D. Chen, M. Peng, J. Liu, F.M.F. de Groot, Y. Tan, Identifying Electrocatalytic Sites of the Nanoporous Copper-Ruthenium Alloy for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolyte, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 192–199, <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b02374>.
- [9] D. MacLeod Carey, A. Muñoz-Castro, $Au_{11}Re$: A hollow or endohedral binary cluster? *Chem. Phys. Lett.* 701 (2018) 30–33, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.038>.
- [10] E. Janssens, S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, R.E. Silverans, P. Lievens, Stability patterns of transition metal doped silver clusters: Dopant- and size-dependent electron delocalization, *Eur. Phys. J. D.* 34 (2005) 23–27, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00106-9>.
- [11] E. Janssens, S. Neukermans, H.M.T. Nguyen, M.T. Nguyen, P. Lievens, Quenching of the Magnetic Moment of a Transition Metal Dopant in Silver Clusters, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 113401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.113401>.
- [12] L. Ma, J. Zhao, J. Wang, Q. Lu, L. Zhu, G. Wang, Structure and electronic properties of cobalt atoms encapsulated in Si_n ($n = 1–13$) clusters, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 279–284, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.062>.
- [13] S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, Magic Numbers in Metallo-Inorganic Clusters: Chromium Encapsulated in Silicon Cages, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 016803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.016803>.
- [14] S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, S.K. Nayak, Stability and magnetic properties of iron atoms encapsulated in Si clusters, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 433–438, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00511-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00511-6).
- [15] P. Claes, V.T. Ngan, M. Haertelt, J.T. Lyon, A. Felicke, M.T. Nguyen, P. Lievens, E. Janssens, The structures of neutral transition metal doped silicon clusters, Si_nX ($n = 6–9$; $X = V, Mn$), *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 194301, <https://doi.org/10.1063/1.4803871>.
- [16] V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal-Encapsulated Fullerene-like and Cubic Caged Clusters of Silicon, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 045503, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.045503>.
- [17] P.L. Rodríguez-Kessler, A.R. Rodríguez-Domínguez, Structural, electronic, and magnetic properties of Ag_nCo ($n = 1–9$) clusters: A first-principles study, *Comput. Theor. Chem.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.009>.
- [18] R. Dong, X. Chen, H. Zhao, X. Wang, H. Shu, Z. Ding, L. Wei, Structural, electronic and magnetic properties of Ag_nFe clusters ($n \leq 15$): local magnetic moment interacting with delocalized electrons, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 44 (2011) 035102, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/3/035102>.
- [19] P.L. Rodríguez-Kessler, S. Pan, E. Florez, J.L. Cabellos, G. Merino, Structural Evolution of the Rhodium-Doped Silver Clusters Ag_nRh ($n \leq 15$) and Their Reactivity toward NO, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05048>.
- [20] S.N. Khanna, P. Jena, Assembling crystals from clusters, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1664–1667, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1664>.
- [21] P. Jena, Q. Sun, Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials, *Chem. Rev.* 118 (2018) 5755–5870, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00524>.
- [22] Q. Sun, M. Wang, Z. Li, A. Du, D.J. Searles, Carbon Dioxide Capture and Gas Separation on B 80 Fullerene, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 2170–2177, <https://doi.org/10.1021/jp407940z>.
- [23] Q. Sun, C. Sun, A. Du, Z. Li, Charged-Controlled Separation of Nitrogen from Natural Gas Using Boron Nitride Fullerene, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 30006–30012, <https://doi.org/10.1021/jp510387h>.
- [24] Q. Sun, Z. Li, D.J. Searles, Y. Chen, G. (Max) Lu, A. Du, Charge-Controlled Switchable CO_2 Capture on Boron Nitride Nanomaterials, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8246–8253, <https://doi.org/10.1021/ja400243r>.
- [25] Amsterdam Density Functional (ADF) Code, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>, (n.d.). <https://doi.org/adf>.
- [26] E. van Lenthe, E.-J.J. Baerends, J.G. Snijders, Relativistic total energy using regular approximations, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9783, <https://doi.org/10.1063/1.467943>.
- [27] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*. 38 (1988) 3098–3100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [28] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*. 33 (1986) 8822–8824, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [29] P.V. Nhat, N.T. Si, M.T. Nguyen, Elucidation of the molecular and electronic structures of some magic silver clusters Ag_n ($n = 8, 18, 20$), *J. Mol. Model.* 24 (2018) 209, <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3730-8>.
- [30] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoutre, F. Conus, V. Rodrigues, C. Félix, Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n = 4–22$), *J. Chem. Phys.* 129 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.3013557>.
- [31] L. Versluis, T. Ziegler, The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322–328, <https://doi.org/10.1063/1.454603>.
- [32] R. Grande-Aztatzi, P.R. Martínez-Alanis, J.L. Cabellos, E. Osorio, A. Martínez, G. Merino, Structural evolution of small gold clusters doped by one and two boron atoms, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 2288–2296, <https://doi.org/10.1002/jcc.23748>.
- [33] L. Cheng, K. Xiao-Yu, L. Zhi-Wen, M. Ai-Jie, M. Yan-Ming, Determination of Structures, Stabilities, and Electronic Properties for Bimetallic Cesium-Doped Gold Clusters: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. A*. 115 (2011) 9273–9281, <https://doi.org/10.1021/jp2042153>.
- [34] B. Chen, W. Sun, X. Kuang, G.L. Gutsev, C. Lu, Modification of Geometric and Electronic Structures of Iron Clusters by Nitrogen: Fe_n^- vs Fe_nN , *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 3867–3872, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10916>.

- [35] P. Li, X. Du, J.J. Wang, C. Lu, H. Chen, Probing the Structural Evolution and Stabilities of Medium-Sized $\text{MoB}_n^{0/-}$ Clusters, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 20000–20005, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05759>.
- [36] M. Matsumoto, T. Nishimura, Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* 8 (1998) 3–30, <https://doi.org/10.1145/272991.272995>.
- [37] P.L. Rodríguez-Kessler, P. Alonso-Dávila, P. Navarro-Santos, J.A. Morato-Márquez, F. Ortíz-Chi, A.R. Rodríguez-Domínguez, Hydrogen Chemisorption on Pd-Doped Copper Clusters, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15834–15840, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03637>.
- [38] P.L. Rodríguez-Kessler, P. Navarro-Santos, A.R. Rodríguez-Domínguez, Structural characterization of Co-doped Pd_n ($n = 1-12$) clusters: First-principles calculations, *Chem. Phys. Lett.* 715 (2018) 141–146, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.012>.
- [39] A.S. Chaves, G.G. Rondina, M.J. Piotrowski, P. Tereshchuk, J.L.F. Da Silva, The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n ($n = 2-14$ atoms) clusters: A DFT investigation, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 10813–10821, <https://doi.org/10.1021/jp508220h>.
- [40] M. Yadav, H. Fang, S. Giri, P. Jena, Ligand stabilization of manganocene dianions – in defiance of the 18-electron rule, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 24300–24307, <https://doi.org/10.1039/C9CP02331G>.
- [41] J. Zhou, S. Giri, P. Jena, 18-Electron rule inspired Zintl-like ions composed of all transition metals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20241–20247, <https://doi.org/10.1039/C4CP03141E>.
- [42] A. Lupan, A.A.A. Attia, R.B. King, Unusual dimetallaborane cluster polyhedra and their skeletal bonding, *Coord. Chem. Rev.* 345 (2017) 1–15, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.001>.
- [43] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., Wiley Sons, New York, NY, 1971.
- [44] M.A. Beswick, J. Lewis, P.R. Raithby, M.C.R. de Arellano, $[\text{Ru}_{20}\text{H}_4\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{48}]^{4-}$: A New High Nuclearity Copper-Ruthenium Cluster, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2227–2228, <https://doi.org/10.1002/anie.199722271>.
- [45] B. Le Chen, W.G. Sun, X.Y. Kuang, C. Lu, X.X. Xia, H.X. Shi, G. Maroulis, Structural Stability and Evolution of Medium-Sized Tantalum-Doped Boron Clusters: A Half-Sandwich-Structured TaB_{12} – Cluster, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 343–350, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02585>.
- [46] Y. Tian, D. Wei, Y. Jin, J. Barroso, C. Lu, G. Merino, Exhaustive exploration of MgB_n ($n = 10-20$) clusters and their anions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 6935–6941, <https://doi.org/10.1039/C9CP00201D>.
- [47] S. Jin, B. Chen, X. Kuang, C. Lu, W. Sun, X. Xia, G.L. Gutsev, Structural and Electronic Properties of Medium-Sized Aluminum-Doped Boron Clusters AlB_n and Their Anions, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 6276–6283, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00291>.
- [48] P. Pyykkö, N. Runeberg, Icosahedral WAl_{12} : A Predicted Closed-Shell Species, Stabilized by Aurophilic Attraction and Relativity and in Accord with the 18-Electron Rule, *Angew. Chemie Int. Ed.* 41 (2002) 2174–2176, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020617\)41:12<2174::AID-ANIE2174>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2174::AID-ANIE2174>3.0.CO;2-8).
- [49] J. Autschbach, B.A. Hess, M.P. Johansson, J. Neugebauer, M. Patzschke, P. Pyykkö, M. Reiher, D. Sundholm, Properties of WAl_{12} , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 11–22, <https://doi.org/10.1039/B310395A>.
- [50] X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, Experimental observation and confirmation of icosahedral W@Au_{12} and Mo@Au_{12} molecules, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 4786–4789, <https://doi.org/10.1002/anie.200290048>.

Bibliografía

- [1] F Albert Cotton. Metal atom clusters in oxide systems. *Inorg. Chem.*, 3(9):1217–1220, 1964.
- [2] Walt A De Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):611, 1993.
- [3] Raman K. Singh, Takeshi Iwasa, and Tetsuya Taketsugu. Insights into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic $\text{Ni}_m\text{Cu}_{n-m}$ ($m=1,2$; $n=3-13$) clusters: Comparison with pure copper clusters. *J. Comput. Chem.*, 39(23):1878–1889, 2018.
- [4] Guang-Hui Wang, Jakob Hilgert, Felix Herrmann Richter, Feng Wang, Hans-Josef Bongard, Bernd Spliethoff, Claudia Weidenthaler, and Ferdi Schüth. Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural. *Nat. Mater.*, 13(3):293–300, Feb 2014.
- [5] Pablo Jaque and Alejandro Toro-Labbé. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J. Chem. Phys.*, 117(3208), Aug 2002.

- [6] Mingqi Zhao, Li Sun, and Richard M. Crooks. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(19):4877–4878, 1998.
- [7] Allan Abraham B. Padama, Joey D. Ocon, Hiroshi Nakanishi, and Hideaki Kasai. Interaction of CO, O, and CO₂ with Cu cluster supported on Cu(111): a density functional theory study. *J. Phys. Condens. Materia*, 31(41):415201, Oct 2019.
- [8] Kristin Persson. Materials data on Cu (sg:229) by materials project, 5 2016. Computed materials data using density functional theory calculations. These calculations determine the electronic structure of bulk materials by solving approximations to the Schrodinger equation.
- [9] Satish Kumar Iyemperumal and N. Aaron Deskins. Activation of CO₂ by supported Cu clusters. *PCCP*, 19(42):28788–28807, Nov 2017.
- [10] Dong Liu, Yolanda Fernández, Oluwafunmilola Ola, Sarah Mackintosh, Mercedes Maroto-Valer, Christopher M.A. Parlett, Adam F. Lee, and Jeffrey C.S. Wu. On the impact of Cu dispersion on CO₂ photoreduction over Cu/TiO₂. *Catal. Commun.*, 25:78–82, Aug 2012.
- [11] Nathaniel Aaron Deskins, Chao Liu, Satish Kumar Iyemperumal, and Gonghu Li. Photocatalytic CO₂ reduction by highly dispersed Cu sites on TiO₂. *J. Photonics Energy*, 7(1):012004, Aug 2016.
- [12] Joon B. Park, Jesus Graciani, Jaime Evans, Dario Stacchiola, Sanjaya D. Senanayake, Laura Barrio, Ping Liu, Javier Fdez. Sanz, Jan Hrbek, and José A. Rodríguez. Gold, copper, and platinum nanoparticles dispersed on

- CeO_x/TiO₂(110) surfaces: High water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(1):356–363, Jan 2010.
- [13] Xinrui Cao, Qiang Fu, and Yi Luo. Catalytic activity of Pd-doped Cu nanoparticles for hydrogenation as a single-atom-alloy catalyst. *P.C.C.P.*, 16(18):8367–8375, 2014.
- [14] Anderson S. Chaves, Gustavo G. Rondina, Maurício J. Piotrowski, Polina Tereshchuk, and Juarez L. F. Da Silva. The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n (n = 2–14 atoms) clusters: A dft investigation. *J. Phys. Chem. A*, 118(45):10813–10821, 2014.
- [15] Patricia López-Caballero, Andreas W. Hauser, and María Pilar de Lara-Castells. Exploring the catalytic properties of unsupported and TiO₂-supported Cu₅ clusters: CO₂ decomposition to co and CO₂ photoactivation. *J. Phys. Chem. C.*, 123(37):23064–23074, 2019. PMID: 31598186.
- [16] Vitaly V Kresin. Collective resonances in silver clusters: Role of d electrons and the polarization-free surface layer. *Phys. Rev. B.*, 51(3):1844, 1995.
- [17] Llorenç Serra and Angel Rubio. Core polarization in the optical response of metal clusters: generalized time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 78(8):1428, 1997.
- [18] J Lermé. Introduction of quantum finite-size effects in the mie’s theory for a multilayered metal sphere in the dipolar approximation: application to free

- and matrix-embedded noble metal clusters. *Eur. Phys. J. D.*, 10(2):265–277, 2000.
- [19] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104(1):293–346, 2004.
- [20] Berkahem Anak, Mustapha Bencharif, and Franck Rabilloud. Time-dependent density functional study of uv-visible absorption spectra of small noble metal clusters ($\text{Cu}_n, \text{Ag}_n, \text{Au}_n, n = 2-9, 20$). *RSC Adv.*, 4(25):13001–13011, 2014.
- [21] S Lecoultrre, A Rydlo, C Felix, J Buttet, S Gilb, and W Harbich. Optical absorption of small copper clusters in neon: $\text{Cu}_n, (n= 1-9)$. *J. Chem. Phys.*, 134(7):074303, 2011.
- [22] Peng Wu, Yiyin Huang, Longtian Kang, Maoxiang Wu, and Yaobing Wang. Multisource synergistic electrocatalytic oxidation effect of strongly coupled Pd_M ($m= \text{Sn}, \text{Pb}$)/N-doped graphene nanocomposite on small organic molecules. *Sci. Rep.*, 5:14173, 2015.
- [23] Christoph Langhammer, Igor Zori'c, Bengt Kasemo, and Bruce M Clemens. Hydrogen storage in Pd nanodisks characterized with a novel nanoplasmonic sensing scheme. *Nano Lett.*, 7(10):3122–3127, 2007.
- [24] Geng-Tao Fu, Chang Liu, Qi Zhang, Yu Chen, and Ya-Wen Tang. Polyhedral palladium–silver alloy nanocrystals as highly active and stable electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction. *Sci. Rep.*, 5:13703, 2015.

- [25] Yanlong Yu, Tao He, Lingju Guo, Yajun Yang, Limei Guo, Yue Tang, and Yaan Cao. Corrigendum: Efficient visible-light photocatalytic degradation system assisted by conventional Pd catalysis. *Sci. Rep.*, 8:46984, 2018.
- [26] Dachi Yang, Jennifer Carpena-Núñez, Luis F Fonseca, Azlin Biaggi-Labiosa, and Gary W Hunter. Shape-controlled synthesis of palladium and copper superlattice nanowires for high-stability hydrogen sensors. *Sci. Rep.*, 4(1):1–6, 2014.
- [27] Anant R Kapdi and Ian JS Fairlamb. Anti-cancer palladium complexes: a focus on PdX_2L_2 , palladacycles and related complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 43(13):4751–4777, 2014.
- [28] AJ Cox, JG Louderback, SE Apsel, and LA Bloomfield. Magnetism in 4d-transition metal clusters. *Phys. Rev. B.*, 49(17):12295, 1994.
- [29] T Taniyama, E Ohta, and Tetsuya Sato. Ferromagnetism of Pd fine particles. *Phys. B Condens. Matter.*, 237:286–288, 1997.
- [30] B Sampedro, P Crespo, A Hernando, R Litrán, JC Sánchez López, C López Cartes, A Fernandez, J Ramírez, J González Calbet, and M Vallet. Ferromagnetism in fcc twinned 2.4 nm size Pd nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 91(23):237203, 2003.
- [31] Sungsik Lee, Byeongdu Lee, Faisal Mehmood, Sönke Seifert, Joseph A Libera, Jeffrey W Elam, Jeffrey Greeley, Peter Zapol, Larry A Curtiss, Michael J Pellin, et al. Oxidative decomposition of methanol on subnanometer palladium

- clusters: The effect of catalyst size and support composition. *J. Phys. Chem. C*, 114(23):10342–10348, 2010.
- [32] Ken Judai, Stéphane Abbet, Anke S Wörz, Ulrich Heiz, and Claude R Henry. Low-temperature cluster catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(9):2732–2737, 2004.
- [33] Stefan Vajda, Michael J Pellin, Jeffrey P Greeley, Christopher L Marshall, Larry A Curtiss, Gregory A Ballentine, Jeffrey W Elam, Stephanie Catillon-Mucherie, Paul C Redfern, Faisal Mehmood, et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nat. Mater.*, 8(3):213–216, 2009.
- [34] Kohei Tamao, Koji Sumitani, and Makoto Kumada. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of grignard reagents with organic halides. catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(12):4374–4376, 1972.
- [35] Eiichi Negishi, Anthony O King, and Nobuhisa Okukado. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. a highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel-or palladium-catalyzed reaction of aryl-and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J. Org. Chem.*, 42(10):1821–1823, 1977.
- [36] Norio Miyaura and Akira Suzuki. Stereoselective synthesis of arylated (e)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc.*, (19):866–867, 1979.

- [37] David Milstein and JK Stille. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(11):3636–3638, 1978.
- [38] Tamejiro Hiyama. How i came across the silicon-based cross-coupling reaction. *J. Organomet. Chem.*, 653(1-2):58–61, 2002.
- [39] Yasuo Hatanaka and Tamejiro Hiyama. Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris (diethylamino) sulfonium difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.*, 53(4):918–920, 1988.
- [40] Zhen Song, Tanhong Cai, Jonathan C Hanson, Jose A Rodriguez, and Jan Hrbek. Structure and reactivity of Ru nanoparticles supported on modified graphite surfaces: A study of the model catalysts for ammonia synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(27):8576–8584, 2004.
- [41] Ayman M Karim, Vinay Prasad, Giannis Mpourmpakis, William W Lonergan, Anatoly I Frenkel, Jinguang G Chen, and Dionisios G Vlachos. Correlating particle size and shape of supported Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts with NH₃ decomposition activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(34):12230–12239, 2009.
- [42] Xiaomin Yang, Xiuna Wang, and Jieshan Qiu. Aerobic oxidation of alcohols over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. *Appl. Catal. Gen. A.*, 382(1):131–137, 2010.
- [43] Zhenyu Sun, Zhimin Liu, Buxing Han, Shiding Miao, Zhenjiang Miao, and Guimin An. Decoration carbon nanotubes with Pd and Ru nanocrystals via

- an inorganic reaction route in supercritical carbon dioxide–methanol solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 304(2):323–328, 2006.
- [44] G Alex Mills and Fred W Steffgen. Catalytic methanation. *Catal. Rev.*, 8(1):159–210, 1974.
- [45] Ercument Zagli and John L. Falconer. Carbon dioxide adsorption and methanation on ruthenium. *J. Catal.*, 69(1):1 – 8, 1981.
- [46] Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, and Jinlong Gong. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 40(7):3703–3727, 2011.
- [47] Yuan Zhu, Shiran Zhang, Yingchun Ye, Xueqiang Zhang, Lei Wang, Wei Zhu, Feng Cheng, and Franklin Tao. Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium–cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catal.*, 2(11):2403–2408, 2012.
- [48] Takayuki Abe, Masaaki Tanizawa, Kuniaki Watanabe, and Akira Taguchi. CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. *Energy Environ. Sci.*, 2(3):315–321, 2009.
- [49] Sudhanshu Sharma, Zhenpeng Hu, Peng Zhang, Eric W McFarland, and Horia Metiu. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *J. Catal.*, 278(2):297–309, 2011.
- [50] Fabien Ocampo, Benoit Louis, and Anne-Cécile Roger. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method. *Appl. Catal. Gen. A.*, 369(1-2):90–96, 2009.

- [51] Fabien Ocampo, Benoit Louis, Lioubov Kiwi-Minsker, and Anne-Cécile Roger. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for carbon dioxide methanation. *Appl. Catal. Gen. A.*, 392(1-2):36–44, 2011.
- [52] Akane Miyazaki, Ioan Balint, Ken-ichi Aika, and Yoshio Nakano. Preparation of high activity catalyst for ammonia synthesis by supporting well-defined Ru nanoparticles on $\gamma-Al_2O_3$. *Chem. Lett.*, 30(12):1332–1333, 2001.
- [53] Heather L. Tierney, Ashleigh E. Baber, John R. Kitchin, and E. Charles H. Sykes. Hydrogen Dissociation and Spillover on Individual Isolated Palladium Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 103(24):246102, Dec 2009.
- [54] Darin O. Bellisario, Jeong Woo Han, Heather L. Tierney, Ashleigh E. Baber, David S. Sholl, and E. Charles H. Sykes. Importance of Kinetics in Surface Alloying: A Comparison of the Diffusion Pathways of Pd and Ag Atoms on Cu(111). *J. Phys. Chem. C*, 113(29):12863–12869, Jul 2009.
- [55] Heather L. Tierney, Ashleigh E. Baber, and E. Charles H. Sykes. Atomic-Scale Imaging and Electronic Structure Determination of Catalytic Sites on Pd/Cu Near Surface Alloys. *J. Phys. Chem. C*, 113(17):7246–7250, Apr 2009.
- [56] Lars C. Grabow. When Outliers Make All The Difference. *ChemCatChem*, 4(12):1887–1888, Dec 2012.
- [57] Georgios Kyriakou, Matthew B. Boucher, April D. Jewell, Emily A. Lewis, Timothy J. Lawton, Ashleigh E. Baber, Heather L. Tierney, Maria Flytzani-Stephanopoulos, and E. Charles H. Sykes. Isolated Metal Atom Geome-

- tries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations. *Science*, 335(6073):1209–1212, Mar 2012.
- [58] Cui Jin, Ying Dai, Wei Wei, Xiangchao Ma, Mengmeng Li, and Baibiao Huang. Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO₂. *Appl. Surf. Sci.*, 426:639–646, Dec 2017.
- [59] Marc TM Koper. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. *Surf. Sci.*, 548(1-3):1–3, 2004.
- [60] Carmen Sousa, Virineya Bertin, and Francesc Illas. Theoretical study of the interaction of molecular hydrogen with PdCu (111) bimetallic surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 105(9):1817–1822, 2001.
- [61] Juan Martin Sosa-Hernández, Elisa Marina and Montejano-Carrizales and Pedro Gilberto Alvarado-Leyva. Global minimum structures, stability and electronic properties of small Fe_xCu_y ($x + y \leq 5$) bimetallic clusters: a DFT study. *Eur. Phys. J. D*, 71(11):284, Nov 2017.
- [62] Luis E. Gálvez-González, J. Octavio Juárez-Sánchez, Rafael Pacheco-Contreras, Ignacio L. Garzón, Lauro Oliver Paz-Borbón, and Alvaro Posada-Amarillas. CO₂ adsorption on gas-phase Cu_{4-x}Pt_x ($x = 0-4$) clusters: a dft study. *PCCP*, 20(25):17071–17080, Jun 2018.
- [63] Pei-Ying Huo, Xiu-Rong Zhang, Zhi-Cheng Yu, and Kun Gao. DFT study of NO and H₂O co-adsorption on Cu_mCo_n ($m + n = 2 \sim 7$) clusters. *J. Mol. Struct.*, 1148:486–495, Nov 2017.

- [64] Efsthathios E. Karagiannis, Christos E. Kefalidis, Ioanna Petr akopoulou, and Constantinos A. Tsipis. Density functional study of structural, electronic, and optical properties of small bimetallic ruthenium-copper clusters. *J. Comput. Chem.*, 32(7):1241–1261, May 2011.
- [65] Gaofeng Li, Jiaju Wang, Xiumin Chen, Zhiqian g Zhou, Hongwei Yang, Bin Yang, Baoqiang Xu, and Dachun Liu. Bimetallic Pb_nCu_n ($n=2-14$) clusters were investigated by density functional theory. *Comput. Theor. Chem.*, 1106:21–27, Apr 2017.
- [66] José A. Rodriguez. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surface Science Reports*, 24(7-8):223–287, 1996.
- [67] F Illas, N López, JM Ricart, A Clotet, JC Conesa, and M Fernández-García. Interaction of CO and NO with PdCu (111) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 102(41):8017–8023, 1998.
- [68] M Fernandez-Garcia, JC Conesa, A Clotet, JM Ricart, N López, and F Illas. Study of the heterometallic bond nature in PdCu (111) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 102(1):141–147, 1998.
- [69] LAMM Barbosa, D Loffreda, and P Sautet. Chemisorption of trichloroethene on the PdCu alloy (110) surface: A periodical density functional study. *Langmuir*, 18(7):2625–2635, 2002.
- [70] Irena Efremenko and Moshe Sheintuch. Dft study of small bimetallic palladium-copper clusters. *Chem. phys. lett.*, 401(1-3):232–240, 2005.

- [71] Albert R Landgrebe, Rajat K Sen, and DJ Wheeler. Proceedings of the workshop on direct methanol-air fuel cells. Electrochemical Society, 1992.
- [72] L.-L. Wang and D. D. Johnson. Removing critical errors for dft applications to transition-metal nanoclusters: Correct ground-state structures of Ru clusters. *J. Phys. Chem. B*, 109(49):23113–23117, 2005. PMID: 16375268.
- [73] Esther Asedegbega Nieto, Belén Bachiller-Baeza, A. Ruiz, and I. Rodríguez-Ramos. Modification of catalytic properties over carbon supported Ru–Cu and Ni–Cu bimetallics. *Applied Catalysis A General*, 300:120–80, 01 2006.
- [74] Jiajia Liu, Li Li Zhang, Jiatao Zhang, and X. S. Liu, Tao and Zhao. Bimetallic ruthenium–copper nanoparticles embedded in mesoporous carbon as an effective hydrogenation catalyst. *Nanoscale*, 5(22):11044–11050, Oct 2013.
- [75] J. H. Sinfelt. Supported bimetallic clusters catalysts. *J. Catal.*, 29(2):308–315, May 1973.
- [76] Chunghyeon Ban, Seungdo Yang, Hyungjoo Kim, and Do Heui Kim. Effect of Cu addition to carbon-supported Ru catalysts on hydrogenation of alginic acid into sugar alcohols. *Appl. Catal., A*, 578:98–104, May 2019.
- [77] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [78] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1994.

- [79] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.*, 577(1):1–20, 2001.
- [80] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [81] AD Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, pages 3098–3100, 1988.
- [82] John P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822–8824, Jun 1986.
- [83] Roberto Peverati and Donald G. Truhlar. Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry. *J. Chem. Phys.*, 135(19):191102, 2011.
- [84] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, Oct 1996.
- [85] Christopher J. Cramer and Donald G. Truhlar. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10757–10816, 2009.
- [86] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local densityfunctional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372–1377, Jan 1993.

- [87] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249, Jun 1992.
- [88] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [89] James C. Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, Oct 1959.
- [90] C. Hamann DR y Schlüter M, y Chiang. Pseudopotentials conservadores de normas. *Phys. Rev. Lett.*, pages 1494–1497, 1979.
- [91] G P Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. Condens. Matter*, 13(9):L189–L194, mar 1980.
- [92] Alex Zunger and Marvin L. Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Phys. Rev. B*, 18:5449–5472, Nov 1978.
- [93] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigen-value formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [94] Kari Laasonen, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 47:10142–10153, Apr 1993.
- [95] P. E. Blöchl. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.

- [96] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [97] P. v. R. Schleyer W. J. Hehre, L. Radom and John Wiley J. A. Pople. Ab initio molecular orbital theory. *J. Comp. Chem.*, 7(3):379–379, 1986.
- [98] Ernest R Davidson and David Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, 86(4):681–696, 1986.
- [99] Angela K Wilson, Tanja van Mourik, and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. vi. sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *Comput. Theor. Chem.*, 388:339–349, 1996.
- [100] Jan Almlöf and Peter R Taylor. General contraction of gaussian basis sets. i. atomic natural orbitals for first-and second-row atoms. *J. Chem. Phys*, 86(7):4070–4077, 1987.
- [101] Jun-ichi Aihara. Reduced homo-lumo gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Educ.*, 103(37):7487–7495, 1999.
- [102] David E. Manolopoulos, Jonathan C. May, and Sarah E. Down. Theoretical studies of the fullerenes: C₃₄ to C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, 181(2):105 – 111, 1991.
- [103] Charles E Pope, Martin y Swenberg. *Procesos electrónicos en cristales y polímeros orgánicos*. Oxford University Press on Demand, 1999.
- [104] Paul Geerlings, F De Proft, and W Langenaeker. Conceptual density functional theory. *Chem. Rev.*, 103(5):1793–1874, 2003.

- [105] Vladimir I. Minkin. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. *Pure Appl. Chem.*, (10):1919–1981, 1999.
- [106] Chong Delano Pun. *Recent advances in density functional methods*, volume 1. World Scientific, 1995.
- [107] Artur Nalewajski Roman F., Korchowicz Jacek y Michalak. Criterios de reactividad en el análisis de sensibilidad de carga. In *Density Functional Theory IV*, pages 25–141. Springer, 1996.
- [108] Robert G Parr, Robert A Donnelly, Mel Levy, and William E Palke. Electronegativity: the density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, 68(8):3801–3807, 1978.
- [109] R.G. Pearson. *Chemical Hardness, Applications from Molecules to solids*, volume 1. World Scientific, 1997.
- [110] Weitao Yang and Robert G Parr. Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U*, 82(20):6723–6726, 1985.
- [111] Gabriel Cuevas and Fernando Cortés. *Introducción a la química computacional*. Fondo de Cultura Económica,, 2003.
- [112] Jack Simons, Poul Joergensen, Hugh Taylor, and Judy Ozment. Walking on potential energy surfaces. *J. Chem. Educ.*, 87(15):2745–2753, 1983.
- [113] Robert J Hinde. Quantum chemistry, (by ira n. levine). *J. Chem. Educ.*, 77(12):1564, 2000.

- [114] G. D. Farkas and H. Bernhard Schlegel. Geometry optimization methods for modeling large molecules. *Comput. Theor. Chem.*, 666:31–39, 2003.
- [115] Scott Kirkpatrick, C. Daniel Gelatt, and Mario P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *science*, 220(4598):671–680, 1983.
- [116] F. Jensen. Basis set superposition errors in introduction to computational chemistry, 1999.
- [117] Riccardo Spezia, Emilio Martínez-Núñez, Saulo Vazquez, and William L. Hase. Theoretical and computational studies of non-equilibrium and non-statistical dynamics in the gas phase, in the condensed phase and at interfaces, 2017.
- [118] Jhon F. Pérez, Elizabeth Florez, Cacier Z. Hadad, Patricio Fuentealba, and Albeiro Restrepo. Stochastic search of the quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(25):5749–5755, 2008.
- [119] Tania Fuertes Martín. *BFC: Una Eficiente Metodología en la Solución de Modelos de Optimización*. PhD thesis, Universidad del País Vasco, Julio 2012.
- [120] Adrián Bonilla-Petriciolet, María Guadalupe Lira-Padilla, and Carlos A. Soto-Becerra. Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 21(4):201–206, 2005.
- [121] René Henrion, Pu Li, Andris Möller, Marc C. Steinbach, Moritz Wendt, and Günter Wozny. Stochastic optimization for operating chemical processes under

- uncertainty. In *Online optimization of large scale systems*, pages 457–478. Springer, 2001.
- [122] Eugenio Oñate Ibáñez de Navarra, Salvador Botello, and José Luis Marroquín. Un algoritmo general de búsqueda estocástica aplicado a la optimización de estructuras de acero. In *Métodos numéricos en ingeniería:[comunicaciones presentadas al III Congreso de Métodos Numéricos en Ingeniería, celebrado en Zaragoza durante los días 3-6 de junio de 1996]*, pages 697–706. Sociedad Española de Métodos Numéricos en Ingeniería, 1996.
- [123] Salvador Botello and José Luis Marroquín. Un modelo de optimización estocástica aplicado a la optimización de estructuras de barras. *Revista internacional de métodos numéricos*, 1999.
- [124] Pablo Andrés Posada Moná, Miguel Duque Tisnés, and Wilber Silva López. Búsqueda estocástica de nanoagregados del tipo mgmhx para almacenamiento de hidrógeno. *LIBRO DE RESÚMENES*, page 323, 2017.
- [125] Adenso Diaz, Fred Glover, HM Ghaziri, JL González, M Laguna, and P Moscato. *Optimización Heurística y Redes Neuronales*. Editorial Paraninfo, Spain, 1996.
- [126] Ibrahim H Osman and James Patrick Kelly. Meta-heuristics theory and applications. *J. Oper. Res. Soc.*, 48(6):657–657, 1997.
- [127] Rafael Martí. Procedimientos metaheurísticos en optimización combinatoria. *Matemáticas, Universidad de Valencia*, 1(1):3–62, 2003.

- [128] Fred Glover. Tabu search—part i. *ORSA Journal on computing*, 1(3):190–206, 1989.
- [129] João P Marques-Silva and Karem A Sakallah. Grasp: A search algorithm for propositional satisfiability. *IEEE Trans. Comput.*, 48(5):506–521, 1999.
- [130] Takeshi Yamada and Ryohei Nakano. A genetic algorithm applicable to large-scale job-shop problems. In *PPSN*, volume 2, pages 281–290, 1992.
- [131] Amilkar Puris and Rafael Bello. Optimización basada en mallas dinámicas. su aplicación en la solución de problemas de optimización continuos. In *VI Congreso Español Sobre Metaheurísticas, Algoritmos Evolutivos y Bioinspirados (MAEB'09)*, pages 441–448, 2009.
- [132] Russell Eberhart and James Kennedy. A new optimizer using particle swarm theory. In *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, pages 39–43. Ieee, 1995.
- [133] AA Adly and SK Abd-El-Hafiz. Field computation in non-linear magnetic media using particle swarm optimization. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272:690–692, 2004.
- [134] Marco Dorigo and Luca Maria Gambardella. Ant colony system: a cooperative learning approach to the traveling salesman problem. *IEEE Trans. Evol. Compu*, 1(1):53–66, 1997.
- [135] Marco Dorigo and Gianni Di Caro. Ant colony optimization: a new metaheuristic. In *Proceedings of the 1999 congress on evolutionary computation-CEC99 (Cat. No. 99TH8406)*, volume 2, pages 1470–1477. IEEE, 1999. •

- [136] Steen Rasmussen, Michael J Raven, Gordon N Keating, and Mark A Bedau. Collective intelligence of the artificial life community on its own successes, failures, and future. *Artif. Life*, 9(2):207–235, 2003.
- [137] Rafael Grande-Aztatzi, Paulina R Martínez-Alanis, José Luis Cabellos, Edison Osorio, Ana Martínez, and Gabriel Merino. Structural evolution of small gold clusters doped by one and two boron atoms. *J. Comput. Chem.*, 35(32):2288–2296, 2014.
- [138] Martin Saunders. Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface. *J. Comput. Chem.*, 25(5):621–626, 2004.
- [139] 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. V. 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. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski and R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman,

- and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [140] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993.
- [141] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [142] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396–1396, Feb 1997.
- [143] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *P.C.C.P.*, 7(18):3297–3305, Sep 2005.
- [144] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 32(7):1456–1465, May 2011.
- [145] Joe Ho, Kent M Ervin, and WC Lineberger. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- , and Au_n^- . *J. Chem. Phys.*, 93(10):6987–7002, 1990.
- [146] Andrew M. James, George W. Lemire, and Patrick R.R. Langridge-Smith. Threshold photoionisation spectroscopy of the CuAg molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 227(4):503 – 510, 1994.

- [147] Mark B Knickelbein. Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 192(1):129–134, 1992.
- [148] DE Powers, SG Hansen, ME Geusic, DL Michalopoulos, and RE Smalley. Supersonic copper clusters. *J. Chem. Phys.*, 78(6):2866–2881, 1983.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.