



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

ESTUDIO TEÓRICO DE PRODUCCIÓN DE  $H_2$  A TRAVÉS DE  $H_2S$   
CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE Cu Y Cu-Pd

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Química Aplicada

Presenta:

M.C. José Aminadat Morato Márquez

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

Dr. Adib Abiu Silhua Pavon

EN CODIRECCIÓN DE:

Dr. Filiberto Ortiz Chi

Cunduacán Tabasco, diciembre de 2025

## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de **Cunduacán**, el día **12** del mes **05** del año **2026**, el que suscribe **C. José Aminadat Morato Márquez** alumno del Programa de **Doctorado en Ciencias en Química Aplicada** con número de matrícula **212A28003**, adscrito a la **División Académica de Ciencias Básicas** de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado **Doctor en Ciencias en Química Aplicada** y titulada *ESTUDIO TEÓRICO DE PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> A TRAVÉS DE H<sub>2</sub>S CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE Cu Y Cu-Pd* y dirigida por el Dr. Adib Abiu Silhua Pavon, en compañía de la dirección externa del Dr. Filiberto Ortiz Chi.

**DECLARO QUE:** La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.



C. José Aminadat Morato Márquez

Villahermosa, Tabasco a 12 de mayo de 2026.

## Formato de Autorización.



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



2026  
año de  
Margarita  
Maza

DIRECCIÓN

13 de mayo de 2026

**M.C. JOSÉ AMINADAT MORATO MÁRQUEZ**  
**EGRESADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS**  
**EN QUÍMICA APLICADA**  
**PRESENTE**

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que se le **AUTORIZA** la impresión del trabajo de Tesis titulada **"ESTUDIO TEÓRICO DE PRODUCCIÓN DE  $H_2$  A TRAVÉS DE  $H_2S$  CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE  $Cu$  Y  $Cu-Pd$ "** bajo la Dirección del Dr. Adib Abiu Silahua Pavón de la DACB y Dr. Filiberto Ortiz Chi del CINVESTAV unidad Mérida.

La Comisión revisora conformada por el Dr. Adib Abiu Silahua Pavón, Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dr. José Gilberto Torres Torres, Dr. José Miguel Mora Fonz, Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez, Dr. Srinivas Godavarthi y Dr. Romeo De Coss Gómez aprobó el documento en virtud de reunir los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada bajo la modalidad de titulación por Tesis.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL**  
**DIRECTORA**



C.C.P.- Archivo.

## Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 12 de diciembre de 2025. Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR y en la producción, creación y/o realización de la obra denominada *ESTUDIO TEORICO DE PRODUCCION DE  $H_2$  A TRAVES DE  $H_2S$  CATALIZADO POR NANOPARTICULAS DE Cu Y Cu-Pd*. Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

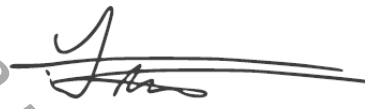
### COLABORADORES



Alumno  
M.C. José Aminadat  
Morato Márquez



Director  
Dr. Adib Abiu Silhua  
Pavon



Codirector  
Dr. Filiberto Ortiz  
Chi

### Testigos



M.C. Irene Fuentes  
Domínguez



M.C. Lorena Vázquez  
Hernández

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero quiero agradecer a mis asesores, al Dr. Adib Abiu Silhua Pavon y al Dr. Filiberto Ortiz Chi por el asesoramiento y acompañamiento durante la realización de este proyecto, por sus consejos y ser una inspiración para continuar trabajando con calidad y dedicación. De manera especial Dr. Gilberto Torres Torres quien fue una inspiración a seguir en vida y que aunque hoy no se encuentre con nosotros, sus enseñanzas y arduo trabajo quedaran plasmados eternamente en este trabajo y en los corazones de quienes fuimos sus alumnos.

Además, agradecer al Dr. Srinivas Godavarthi, Dr. Juan Carlos Arevalo Pérez y Dr. José Miguel Mora Fonz por su apoyo y asesoramiento durante estos 4 años de estudio.

A mis compañeras Lorena e Irene, por su apoyo constante, juntos hicimos posible este logro y por todo el tiempo que compartimos juntos.

Así mismo, agradecer a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de su generación del conocimiento científico, a los docentes que impartieron cátedra en las distintas asignaturas de este programa de estudios y a los participantes de la comisión revisora por su tiempo brindado en la mejora de este proyecto.

## **DEDICATORIA**

Este gran logro se lo dedico totalmente a mi familia, mis padres Beyanira y José Luis para seguir demostrando que han hecho una gran labor como padres creando una persona de bien, que continuara mejorando día con día gracias a sus enseñanzas y valores. A mi hermana Isabel junto a mis sobrinas Emma y Eva, que este sea un acto de demostración para que sigamos creciendo en nuestras vidas, a mi segunda familia Jiménez Córdova, que día a día con su amor y cariño nos superamos y crecemos. y claro, no puede faltar mi compañera de vida, mi soporte, que me acompañó en cada noche, cada desvelo, cuido de mi cuando más lo necesite, y es ese impulso que siempre fue requerido para completar este proyecto, Nury Jiménez, sin ti, esto no hubiera sido posible.

## ÍNDICE

|          |                                                           |           |
|----------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introducción .....</b>                                 | <b>12</b> |
| <b>2</b> | <b>Marco Teórico.....</b>                                 | <b>15</b> |
| 2.1      | Importancia del H <sub>2</sub> en la sociedad.....        | 15        |
| 2.2      | Producción de H <sub>2</sub> .....                        | 16        |
| 2.2.1    | Rutas Termoquímicas y Electroquímicas .....               | 17        |
| 2.2.2    | Catálisis Heterogénea .....                               | 18        |
| 2.2.3    | Producción Fotoquímica.....                               | 19        |
| 2.3      | Cobre y Paladio en la producción de Hidrogeno .....       | 20        |
| 2.4      | Producción de Hidrogeno a partir de H <sub>2</sub> S..... | 22        |
| 2.5      | Justificación.....                                        | 24        |
| 2.6      | Pregunta de Investigación.....                            | 26        |
| 2.6.1    | Pregunta de Investigación Principal: .....                | 26        |
| 2.6.2    | Preguntas de Investigación Específicas: .....             | 26        |
| 2.7      | Hipótesis o Supuesto.....                                 | 27        |
| 2.8      | Objetivo General.....                                     | 27        |
| 2.8.1    | Objetivos Específicos.....                                | 27        |
| <b>3</b> | <b>Métodos teóricos.....</b>                              | <b>28</b> |
| 3.1      | Ecuación de Schrödinger.....                              | 28        |
| 3.2      | Hartree-Fock .....                                        | 32        |
| 3.2.1    | Correlación Electrónica.....                              | 33        |
| 3.3      | Teoría Funcional de la Densidad.....                      | 34        |
| 3.3.1    | Aproximación de densidad local.....                       | 38        |
| 3.3.2    | Aproximación de Gradiente generalizado.....               | 39        |
| 3.3.3    | Funcionales Híbridos .....                                | 40        |
| 3.4      | Funciones Bases .....                                     | 43        |
| 3.5      | Descriptores Moleculares .....                            | 44        |
| 3.5.1    | Cálculos de Energía.....                                  | 44        |
| 3.5.1.1  | Energía de Enlace (Eb) .....                              | 44        |
| 3.5.1.2  | Energía de Segundo Orden.....                             | 45        |
| 3.5.1.3  | Energía de fragmentación .....                            | 46        |

|            |                                                                                  |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.5.2      | Propiedades Estructurales .....                                                  | 46        |
| 3.5.3      | Propiedades Electrónicas.....                                                    | 48        |
| 3.5.3.1    | Brecha HOMO-LUMO.....                                                            | 48        |
| 3.5.3.2    | Potencial de Ionización Vertical (VIP) y Afinidad Eléctrica Vertical (vEA) ..... | 49        |
| 3.5.4      | Descriptores de reactividad.....                                                 | 51        |
| 3.5.4.1    | Potencial Químico .....                                                          | 51        |
| 3.5.4.2    | Dureza molecular .....                                                           | 53        |
| 3.5.4.3    | Índice de Electrofiliidad .....                                                  | 53        |
| <b>3.6</b> | <b>Métodos de optimización .....</b>                                             | <b>54</b> |
| 3.6.1      | Optimización de la geometría molecular .....                                     | 54        |
| 3.6.1.1    | Optimización Local .....                                                         | 57        |
| 3.6.1.2    | Optimización Global .....                                                        | 58        |
| 3.6.1.3    | Patrón de Crecimiento.....                                                       | 59        |
| <b>3.7</b> | <b>Paquetes Computacionales .....</b>                                            | <b>61</b> |
| 3.7.1      | GLOMOS .....                                                                     | 61        |
| 3.7.2      | Gaussian.....                                                                    | 61        |
| <b>4</b>   | <b>Resultados y discusión .....</b>                                              | <b>63</b> |
| 4.1        | Resultados estructurales.....                                                    | 63        |
| 4.2        | Estabilidad Energética. ....                                                     | 70        |
| 4.3        | Propiedades Electrónicas.....                                                    | 72        |
| 4.4        | Descriptores Químicos.....                                                       | 78        |
| 4.5        | Propiedades Ópticas .....                                                        | 81        |
| 4.6        | Adsorción de H <sub>2</sub> S .....                                              | 85        |
| 4.7        | Rutas de Producción de H <sub>2</sub> .....                                      | 89        |
| <b>5</b>   | <b>Conclusiones.....</b>                                                         | <b>95</b> |
| <b>6</b>   | <b>Bibliografía .....</b>                                                        | <b>98</b> |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1 Superficie de energía Potencial.(Lower & Neils, n.d.) .....                                                                                                                                                                            | 56 |
| Figura 3.2 Tipos de Adición en el Algoritmo GrowPAL.....                                                                                                                                                                                          | 60 |
| Figura 4.1 Estructuras de mínimos globales putativos, momento magnético, simetría y vista periférica para los cúmulos $Cu_n$ $n=3-20$ . ....                                                                                                      | 64 |
| Figura 4.2 Estructuras de mínimos globales putativos, momento magnético, simetría y vista periférica para los cúmulos $PdCu_{n-1}$ . ....                                                                                                         | 65 |
| Figura 4.3 Comparación de nuestras estructuras de energía de mínimo global (zquierda) con las reportadas por Rodríguez-Kessler et al., (derecha) para los cúmulos de cobre dopados con paladio. ....                                              | 66 |
| Figura 4.4 Energía de enlace promedio ( $E_b$ ), energía de segundo orden ( $\Delta_2E$ ) y energía de fragmentación ( $E_f$ ) para cúmulos de $Cu_n$ y cúmulos de $PdCu_{n-1}$ .....                                                             | 70 |
| Figura 4.5 Energía HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ ), energía LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ ) y brecha HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) en eV para los cúmulos de Cu puro y PdCu bimetálicos con geometría similar. ....                                  | 75 |
| Figura 4.6 vIP y vEA para los cúmulos $Cu_n$ y $PdCu_{n-1}$ en función del número de átomos. ....                                                                                                                                                 | 77 |
| Figura 4.7 Potencial químico ( $\mu$ ), dureza molecular ( $\eta$ ) e índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) para los cúmulos $Cu_n$ y $PdCu_{n-1}$ .....                                                                                        | 80 |
| Figura 4.8 Evaluación de la precisión de diferentes métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) híbridos y con corrección de largo alcance en la predicción de los espectros UV-visible .....                                         | 82 |
| Figura 4.9 Espectros de absorción uv-visible de los cúmulos de $Cu_n$ y $PdCu_{n-1}$ .....                                                                                                                                                        | 84 |
| Figura 4.10 Posiciones iniciales para la adsorción de $H_2S$ sobre los cúmulos atómicos. ....                                                                                                                                                     | 85 |
| Figura 4.11 Adsorción de $H_2S$ sobre los cúmulos de $Cu_n$ y $PdCu_n$ .....                                                                                                                                                                      | 86 |
| Figura 4.12 Energía de adsorción de $H_2S$ sobre los cúmulos de $Cu_n$ y $PdCu_{n-1}$ .....                                                                                                                                                       | 87 |
| Figura 4.13 Propiedades electrónicas al absorber una molécula de $H_2S$ sobre los cúmulos de geometría similar. ....                                                                                                                              | 88 |
| Figura 4.14 Exploración de la superficie de energía potencial de un átomo de hidrogeno alrededor del cumulo de $Cu_3$ . ....                                                                                                                      | 90 |
| Figura 4.15 Mecanismo de reacción de la producción de hidrogeno a partir de $H_2S$ sobre un cumulo de $Cu_3$ . ....                                                                                                                               | 91 |
| Figura 4.16 Mecanismos de reacción de la producción de hidrogeno a partir de $H_2S$ sobre un cumulo 3 hasta 8 átomos. Figura 4.17 Mecanismos de reacción de la producción de hidrogeno a partir de $H_2S$ sobre un cúmulo 9 hasta 14 átomos. .... | 92 |
| Figura 4.18 Mecanismos de reacción de la producción de hidrogeno a partir de $H_2S$ sobre un cumulos 15 hasta 20 átomos. ....                                                                                                                     | 93 |

## Índice de Tablas

*Tabla 1 Distancia de enlace promedio ( $d_{av}$ ) y número de coordinación efectivo (ECN) entre átomos en los cúmulos  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ .....67*

*Tabla 4.2: Energía HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ ), energía LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ ) y brecha HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) para los mínimos globales de los cúmulos  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ . Todos los valores están en eV.....72*

## TITULO

### ESTUDIO TEÓRICO DE PRODUCCIÓN DE $H_2$ A TRAVÉS DE $H_2S$ CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE Cu Y Cu-Pd

## RESUMEN

La transición hacia fuentes de energía sostenibles y la mitigación de gases atmosféricos contaminantes representan dos de los desafíos científicos más críticos de la actualidad. En este escenario, la producción de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) mediante el aprovechamiento del ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) destaca por abordar simultáneamente ambas problemáticas. El desarrollo de materiales capaces de catalizar estas reacciones de manera eficiente es fundamental para reducir costos operativos y maximizar el rendimiento. Bajo este enfoque, los cúmulos bimetalicos emergen como candidatos prometedores, dado que su actividad catalítica y propiedades electrónicas son altamente sensibles a modificaciones estructurales a nivel atómico.

En este trabajo se presenta un análisis teórico de la estructura de cúmulos de cobre dopados con un átomo de paladio ( $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ , con  $n = 3$  a  $20$ ). La determinación de las estructuras de mínima energía se realizó mediante un algoritmo de patrones de crecimiento, evaluando sus propiedades electrónicas, espectroscópicas y estructurales a través de cálculos fundamentados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Asimismo, se identificaron los sitios de adsorción preferenciales para la

molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  en la superficie de cada cúmulo y se modelaron los mecanismos de reacción para la disociación y posterior producción de  $\text{H}_2$ .

Los resultados más relevantes indican que la adición progresiva de átomos de cobre estabiliza al átomo de paladio en posiciones apicales. Este dopaje reduce las barreras de aceptación electrónica y aumenta la nucleofilicidad del sistema en comparación con los cúmulos de cobre puro. Se demostró que la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  es un proceso espontáneo y exotérmico, donde el azufre exhibe una afinidad predominante por los sitios de cobre. Los mecanismos de reacción propuestos resultaron ser termodinámicamente favorables, destacando al cúmulo  $\text{Cu}_9$  como el catalizador más eficiente de la serie. Este sistema facilita una ruta de reacción multietapa que optimiza la minimización energética, consolidándose como una propuesta técnica viable para la generación de energías limpias.

**Palabras Clave:** Cúmulos Bimetálicos, catálisis, Degradación  $\text{H}_2\text{S}$  Producción  $\text{H}_2$ .

## ABSTRACT

The transition toward sustainable energy sources and the mitigation of atmospheric pollutants represent two of the most critical scientific challenges today. In this context, the production of molecular hydrogen ( $\text{H}_2$ ) through the utilization of hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) is particularly relevant, as it simultaneously addresses both issues. The development of novel materials capable of efficiently catalyzing these reaction mechanisms is fundamental to reducing operational costs and increasing production yields. Under this framework, bimetallic clusters emerge as promising candidates, as their

catalytic activity and electronic properties are extremely sensitive to atomic-scale structural modifications.

This work presents a comprehensive theoretical analysis of the structure of copper clusters doped with a single palladium atom  $\text{Cu}_n$  and  $\text{PdCu}_{n-1}$ , for  $n = 3$  to  $20$ ). The lowest-energy geometries were determined using a growth-pattern optimization algorithm, and electronic, spectroscopic, and structural properties were evaluated through calculations based on Density Functional Theory (DFT). Furthermore, the preferential adsorption sites for the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule on the surface of each cluster were identified, and the reaction mechanisms for dissociation and subsequent  $\text{H}_2$  production were modeled.

The most meaningful results indicate that the progressive addition of copper atoms stabilizes the palladium atom in apical positions. This doping reduces electron-acceptance barriers and enhances nucleophilicity compared to pure copper counterparts. It was demonstrated that  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption on these clusters is a spontaneous and exothermic process, with sulfur exhibiting a predominant affinity for copper sites. The proposed reaction mechanisms for dissociation and  $\text{H}_2$  generation were found to be thermodynamically favorable. Notably, the  $\text{Cu}_9$  cluster stands out as the most efficient catalyst in the studied series, facilitating a multi-step reaction pathway that optimizes energy minimization, thus establishing itself as a promising candidate for clean energy generation.

**Keywords:** Bimetallic Clusters, catalysis,  $\text{H}_2\text{S}$  Degradation,  $\text{H}_2$  Production.

# 1 Introducción

Durante la última década, la atención hacia el uso eficiente de recursos y energía ha alcanzado una significativa relevancia. Las exigencias a nivel nacional e internacional convergen en la necesidad de desarrollar una economía sostenible que asegure el abastecimiento energético, promueva el crecimiento económico y vele por la integridad del medio ambiente.

El hidrógeno ( $H_2$ ), como vector energético, ofrece significativos beneficios desde una perspectiva ambiental. Aunque no es una fuente de energía en sí misma, su capacidad para derivarse de diversas fuentes, tanto renovables como no renovables, destaca su versatilidad y adaptabilidad. La combustión de esta sustancia con el aire se distingue por la ausencia de emisiones contaminantes, clasificándolo como un combustible limpio. Asociado a esto, la creciente aplicación de la tecnología como las pilas de combustible permite la transformación directa de su energía química en energía eléctrica y vapor de agua (Cecilia et al., 2017).

Pese a la disponibilidad de materias primas y la existencia de metodologías de producción consolidadas, hay problemas significativos que limitan la eficiencia y escalabilidad de la producción de hidrógeno. Estas incluyen el bajo rendimiento de conversión para ciertas materias primas, la optimización requerida en la eficiencia de los procesos, la necesidad de desarrollar métodos de producción avanzados, y particularmente, los desafíos inherentes a la ampliación de rutas de producción específicas para alcanzar la escala industrial (Catumba et al., 2023).

Por otro parte, El sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) se propone como precursor para la generación de  $H_2$ , el cual es liberado por fenómenos naturales y actividades económicas humanas. Este es un gas tóxico que incluso en concentraciones muy bajas puede causar impactos adversos en la salud e incluso la muerte (Yu et al., 2019). Por ello, la contención y la gestión adecuada del  $H_2S$  son de suma importancia. El  $H_2S$  recuperado puede transformarse en  $H_2$  y en diversos productos de valor añadido, lo que supone un gran avance hacia la sostenibilidad y la economía circular. Para ello, es necesario el desarrollo de tecnologías de vanguardia para la conversión y utilización del  $H_2S$  (Chan et al., 2023).

Existen distintos procesos para esta reformación, como el proceso Claus, el cual es una tecnología consolidada a nivel industrial que se utiliza para convertir el  $H_2S$  en azufre y ácido sulfúrico (Eow, 2002). Sin embargo, el proceso consume mucha energía y emite  $CO_2$  y  $SO_2$ , lo cual exige tecnologías de conversión del  $H_2S$  más sostenibles y energéticamente eficientes. Otras tecnologías recientes para la conversión de  $H_2S$  mediante rutas térmicas, biológicas, de plasma (térmicas y no térmicas), y electroquímicas, presentan grandes fortalezas, como ser adaptables a diferentes escalas de producción, desde pequeñas instalaciones descentralizadas hasta grandes plantas industriales. Sin embargo, sus limitaciones como la baja eficiencia en conversión, selectividad y pureza, hace que se requiera una mayor investigación científica en el campo (Chan et al., 2023).

Hoy la búsqueda de nuevos materiales para desarrollar estas tecnologías es vital, se destacan materiales basados en Pd por su alta actividad catalítica, alta permeabilidad, selectividad al hidrógeno y resistencia a la

oxidación (Miller et al., 2014; Yun & Ted Oyama, 2011). Sin embargo, la exposición al azufre inhibe el efecto catalítico de la superficie del Pd y degrada gravemente su permeabilidad al hidrógeno (Gabbitto et al., 2009; Kulprathipanja et al., 2005; Miller et al., 2014; O'Brien et al., 2011). Crear aleaciones con otros metales como el Cu mejora la resistencia a este fenómeno (Lewis et al., 2014; Morreale, 2007). Las aleaciones de Cu-Pd han demostrado ser prometedoras por ser más resistentes a los mecanismos de degradación debido a que estos elementos pueden formar fácilmente especies de azufre, como  $\text{Pd}_4\text{S}$  o  $\text{Cu}_2\text{S}$ , mientras que el grado de sulfuración de las aleaciones de PdCu es mucho menor (Nielsen et al., 2015).

En el presente trabajo se propone analizar la capacidad de producir  $\text{H}_2$  molecular a partir de la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre nanopartículas de Cu, siendo dopadas por un átomo de paladio, analizando distintas propiedades geométricas, químicas y ópticas de las nanopartículas, así como las brechas energéticas y rutas de reacción necesarias, desde un marco teórico.

## **2 Marco Teórico.**

### **2.1 Importancia del H<sub>2</sub> en la sociedad.**

Dentro de un marco nacional, La SENER, con la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y la Comisión Reguladora de Energía (CRE), promueven el uso de energías limpias con una participación superior a 35% para el año 2024 y a 43% para 2030. Ante esto, México necesita un sector energético diversificado, en el que una canasta de fuentes de energías renovables distintas sean una componente esencial para alcanzar la seguridad energética, mejorar la competitividad presente y lograr los ambiciosos objetivos ambientales que se ha planteado. (SENER, 2015)

Respecto al consumo por sector de demanda en el 2023, a nivel mundial el sector industrial encabezó la lista con el 34.28%, mientras que a nivel nacional fue el sector transporte con el 50.14%, seguido a nivel mundial del sector transporte con el 31.26% y a nivel nacional el industrial con el 27.73%. El consumo del sector residencial a nivel mundial tuvo una proporción del 22.88%, 7.23 puntos porcentuales mayor que el registrado a nivel nacional que se colocó en 15.65%. Finalmente, el sector agropecuario a nivel mundial representó el 2.57% y a nivel nacional fue de 3.53%. (SENER, 2024)

A medida que se atiende la demanda energética global, se espera que el hidrógeno (H<sub>2</sub>) desempeñe un papel crucial en la infraestructura energética del futuro. El H<sub>2</sub> es un vector energético que tiene grandes ventajas ambientales. Su característica principal es que, aunque no es en sí una

fuerza energética, puede tener diferentes orígenes, tanto renovables como no renovables. Es un combustible limpio, cuando se quema con aire las emisiones que produce son no contaminantes. Además de la combustión directa, se ha empezado a desarrollar una tecnología basada en pilas de combustibles en las que se transforma la energía química en energía eléctrica y vapor de agua. (Morales Ramos et al., 2017)

El poder calorífico bruto de este combustible es de 142 MJ/kg, en comparación con el gas natural o el petróleo crudo, que registran 52 y 45 MJ/kg, respectivamente. También se ha demostrado su capacidad como combustible para vehículos, para almacenar electricidad con pilas de combustible y para otras propiedades útiles en las industrias química y metalúrgica. (Kayfeci et al., 2019)

## **2.2 Producción de H<sub>2</sub>**

Por encontrar diferentes métodos de producción de hidrógeno, para abasto con la demanda energética mundial, se han desarrollado diversas formas de producción de hidrogeno, que se pueden clasificar en dos tipos principales; por las rutas convencionales (bioquímicas, termoquímicas, electroquímicas y fotoquímicas), como las no convencionales (procesos no catalíticos y procesos híbridos), partiendo de fuentes fósiles y de biomasa.(Dincer & Acar, 2015)

### 2.2.1 Rutas Termoquímicas y Electroquímicas

Los procesos termoquímicos de producción de hidrógeno implican reacciones químicas asistidas térmicamente, que consecuentemente liberan  $H_2$  y gases ricos en  $H_2$ . Se pueden emplear biomasa, combustibles nucleares y fósiles, para producir hidrógeno a través de este proceso, y dependiendo del tipo de fuente, las rutas termoquímicas, pueden ser variadas (Lamb et al., 2020), por lo tanto, las condiciones de operabilidad (temperatura, presión) de cada ruta, estarán determinadas por la fuente de partida, para la producción de hidrógeno (Penner, 2006).

Además, los procesos termoquímicos, como la gasificación, los pirólisis y la descomposición, se caracterizan por su escalabilidad a unidades industriales, donde el gas de síntesis y el biocombustible obtenido como productos intermedios, pueden convertirse en valiosos combustibles y productos químicos (Arregi et al., 2018). Por otro lado, los procesos electroquímicos se basan en celdas galvánicas y en una fuerza electromotriz que permite la transferencia de electrones, hacia la generación de hidrógeno a partir de un sustrato. De esta forma, las condiciones de operación, como el potencial voltaico, dependerán del sustrato de partida (Shiva Kumar & Himabindu, 2019).

### 2.2.2 Catálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea es un campo crucial en la producción de hidrógeno ( $H_2$ ) debido a su capacidad para acelerar las reacciones químicas necesarias, mejorar la selectividad y permitir la separación sencilla del catalizador de los productos. En este tipo de catálisis, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos y productos, típicamente un sólido que interactúa con reactivos en fase gaseosa o líquida. Dentro de ellos, los materiales portadores de oxígeno (OMCs), son excelentes en los procesos termoquímicos, esto ya que son característicos por ser materiales con elevada capacidad redox y, por tanto, permitir el intercambio de oxígeno entre corrientes gaseosas, en procesos de bucle químico (Bohn et al., 2010; Saucedo et al., 2014). Uno de estos casos, es el uso de óxidos con propiedades termodinámicas favorables, como los perovskitas, las cuales se han sugerido como excelentes OMCs. Además, los óxidos mixtos de  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ , puesto a que han favorecido una producción constante de  $H_2$ , en las reacciones de desplazamiento de agua-gas en procesos de bucle químico (Murugan et al., 2011), y por lo tanto se han estudiado como candidatos para la producción de hidrógeno.

Por otra parte, la oxidación catalítica parcial de metano promete ser un proceso eficiente para producir hidrógeno y gas de síntesis, además del reformado con vapor de metano, perfilado como tecnología líder. Para tal propósito, se han investigado catalizadores de Co, Co-Ni, Co-Ru, Co-Ni-Ru, y Ni, sobre soportes monolíticos cerámicos de cordierita, mediante el método de impregnación sol-gel modificado. Se ha observado que el catalizador con mayor éxito es el de Co-Ni-Ru, dando valores de

selectividad de 93.10% de  $H_2$  y 93.81% de CO, y conversión de metano de 98.71% y eficiencia de producción de hidrógeno de 95.89% a 850 °C (Figen & Baykara, 2015). Complementariamente, existe la necesidad de estudiar la estabilidad de estos catalizadores a largo plazo para mejorar la eficiencia de generación de hidrógeno.

### **2.2.3 Producción Fotoquímica**

Los procesos fotoquímicos, para la generación de hidrógeno, se agrupan en cuatro, de acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo: conversión eléctrica, conversión térmica, conversión indirecta y conversión de fotones. La conversión eléctrica, se produce por electrólisis oscura del agua mediante electricidad, que, por lo general, es producida por celdas fotovoltaicas. En la conversión térmica, la radiación solar se concentra para producir calor a alta temperatura, y esta energía calórica se aprovecha para realizar procesos térmicos. Así mismo, en la conversión indirecta, también se genera energía calórica, pero esta es almacenada, y sucesivamente transformada en energía mecánica y eléctrica, que posteriormente puede aprovecharse en procesos electroquímicos. En la conversión de fotones, a diferencia de los tres procesos mencionados anteriormente, los fotones se capturan y sirven como fuerza impulsora sin pasos intermedios para producir hidrógeno (Bull SR., 1988).

## 2.3 Cobre y Paladio en la producción de Hidrogeno

La eficiencia en conversión solar de dispositivos fotocatalíticos depende de cuatro factores: absorción de luz, separación de cargas, migración de carga a la superficie y recombinación de los pares electrón-hueco. Muchas veces, los semiconductores utilizados en procesos fotocatalíticos presentan una baja eficiencia debido a limitaciones en uno o más de estos cuatro procesos.

Uno de los principales problemas de la mayoría de los semiconductores utilizados en fotocatálisis es la rápida tasa de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados antes de que migren a la superficie del fotocatalizador. Mediante la modificación superficial de los semiconductores con nanopartículas metálicas se logra dirigir el flujo de portadores de carga foto inducidos por la irradiación del semiconductor con luz, evitando la recombinación de los pares electrón-hueco.

Además, los metales con un efecto plasmónico como el oro, la plata, el cobre y, en menor medida, otros metales como el paladio, rodio y platino pueden mejorar la eficiencia en la conversión de la energía solar por la absorción de luz a longitudes de onda más altas. El metal con el cual se modifica el semiconductor no forma parte de su estructura, más bien se encuentra en una fase separada, pero en contacto interfacial con el semiconductor. (Durán-Álvarez et al., 2014) Un ejemplo de esto es la adición de cobre en un soporte de  $\text{TiO}_2$ , para aumentar la producción de hidrogeno (Bashiri et al., 2015). En dicho estudio se investigó la influencia de la velocidad de hidrólisis, sobre las propiedades fisicoquímicas y la producción de hidrógeno fotocatalítico, mediante la foto descomposición del agua en una solución acuosa de  $\text{NaOH}$ – glicerol. De esta forma, encontraron que el

fotocatalizador con la relación molar 32: 1 de alcóxido-agua, da como resultado la producción acumulada de hidrógeno más alta. Este hecho fue atribuido a una buena cristalinidad, una absorción visible de amplio rango, una menor energía de banda prohibida y la coexistencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  juntos. Además, el efecto sinérgico del glicerol y los grupos hidroxilo en el medio de reacción pudo mejorar la fotooxidación del glicerol, reduciendo la desactivación de los fotocatalizadores y la reacción inversa de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ , dando como resultado una mayor producción de hidrógeno.

Desde otro punto de vista, la adición de un metal noble en bajas cantidades puede disminuir de manera significativa la energía de activación para la producción hidrogeno. Un estudio donde se evaluó el efecto de la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre electrodos de Níquel demostró que la adición de este metal noble afecta de manera directa a la disminución de la energía de activación de la reacción, con respecto al electrodo de Ni puro en hasta un 81.44%. (Bañulus Escrid, 2017).

En otro estudio donde se depositaron nanopartículas de Pd en combinación con Pt sobre  $\text{CeO}_2$ , para producir hidrogeno a partir del reformado de vapor con  $\text{CH}_3\text{OH}$ , se observó un efecto positivo cuando se extra catalizador de Pd/ $\text{CeO}_2$ , ya que la mezcla de ambos metales mostró baja selectividad hacia el monóxido de carbono (CO), mejor producción de hidrógeno y de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), lo que indica que el catalizador bimetalico de Pt-Pd/ $\text{CeO}_2$  es prometedor para usarse en la reacción de reformado de metanol. (Altamirano C, 2025)

## 2.4 Producción de Hidrogeno a partir de H<sub>2</sub>S

El ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), es un subproducto de desecho que se genera en grandes cantidades en la industria petrolera y metalúrgica, en las plantas de gas y en las plantas generadoras de electricidad a través de la energía geotérmica. En la industria, el H<sub>2</sub>S es convertido en agua y azufre sólido mediante el proceso de Claus. Las principales desventajas de este proceso son los elevados costos de operación asociados al tratamiento químico de las corrientes y que no se puede recuperar el hidrógeno. (Zaman & Chakma, 1995)

La producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de H<sub>2</sub>S se puede realizar por conversión directa o indirecta para producir hidrógeno-azufre o hidrógeno tiosulfato. En la conversión indirecta, el ácido sulfhídrico se disuelve en una solución básica para producir iones S<sup>-2</sup> y HS<sup>-</sup> usados como agentes de sacrificio en la disociación del agua (Jang et al., 2007). La función de los agentes de sacrificio es evitar la corrosión de los sulfuros como CdS y ZnS empleados como fotocatalizadores en esa reacción. Estos sulfuros son los compuestos más utilizados, por su capacidad de absorber luz visible. Para mejorar la actividad catalítica del CdS se han ensayado diversos mecanismos, como la variación de los métodos de preparación, la adición de co-catalizadores (Pt y Rh), la combinación con otros semiconductores (TiO<sub>2</sub>, ZnO y CdO) y la incorporación de elementos para formación de soluciones sólidas (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> S). (Corredor-Rojas, 2011)

Por otra parte, Muy pocos autores han reportado la disociación directa de del H<sub>2</sub>S en fase gas-sólido. En este caso se han utilizado fotocatalizadores de CdS, ZnO y TiO<sub>2</sub> dopados con metales como Pt e Ir donde reportan una

producción de  $H_2$  entre 0.5 - 4  $\mu\text{mol/h}$  mientras que un catalizador ZnS con nanopartículas de Cu reportó una producción de 80  $\mu\text{mol/h}$ . (MA et al., 2008)

Desde una perspectiva teórica se han realizado diversos estudios basados en la teoría del funcional de la densidad para determinar rutas y mecanismos de reacción para la descomposición de  $H_2S$  y la producción de  $H_2$  molecular. En estos estudios destacan los cúmulos atómicos, los cuales se conforman por un número limitado de átomos interactuantes con la molécula que se desean activar o degradar.

En el trabajo realizado por Wang y colaboradores, (Wang et al., 2020) estudiaron el mecanismo de reacción del  $H_2S$  con cúmulos de  $MS_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ), comparando la energía libre de la reacción de ambos clústeres. Reportaron que el mecanismo de  $\text{MoS}_3$  es ligeramente superior al de la reacción con  $\text{WS}_3$ . Las fuerzas impulsoras globales ( $-\Delta G$ ) son positivas y las barreras de reacción globales ( $\Delta G_b$ ) son bastante pequeñas, lo que indica que dichas producciones de  $H_2$  son favorecidas por el producto. Tras varios procesos de transferencia de átomos de hidrógeno, se forman los complejos finales  $MS_3 \cdot H_2$ , que podrían desorber  $H_2$  a una temperatura relativamente baja.

Por otra parte, Sukhanova et al., 2023 funcionalizaron sulfuros metálicos de hierro dopando con átomos de molibdeno (tungsteno) mediante un algoritmo evolutivo del programa USPEX. Los resultados demostraron que se redujo los valores de barrera de las etapas limitantes del mecanismo de reacción para la producción de  $H_2$  a 1,06 eV y 0,91 eV para la primera y la segunda etapa de la escisión del hidrógeno de la molécula de  $H_2S$ , respectivamente. Estos resultados abren la posibilidad de utilizar sulfuros de metales de

transición en estructuras de baja dimensión para la producción catalítica heterogénea de hidrógeno a partir del gas  $\text{H}_2\text{S}$  asociado.

## 2.5 Justificación.

La crisis energética global y el cambio climático, derivados de la dependencia de combustibles fósiles, han impulsado la búsqueda de vectores energéticos sostenibles. El hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) se presenta como la alternativa más viable debido a su alta densidad energética y nula emisión de gases de efecto invernadero durante su combustión. Sin embargo, la sostenibilidad del hidrógeno depende directamente de su método de obtención. Actualmente, la mayor parte de la producción mundial proviene del reformado de metano, un proceso que libera grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ . En este contexto, surge la necesidad de explorar rutas alternativas que no solo generen energía limpia, sino que también mitiguen pasivos ambientales industriales. (Dincer & Acar, 2015)

El ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) representa un desafío crítico para la industria petroquímica y de procesamiento de gas natural. Este compuesto es altamente tóxico, corrosivo y se genera en volúmenes masivos durante los procesos de hidrodesulfuración. Tradicionalmente, el  $\text{H}_2\text{S}$  se gestiona mediante el proceso Claus, el cual recupera azufre elemental pero desperdicia el contenido de hidrógeno al convertirlo en agua. La disociación catalítica del  $\text{H}_2\text{S}$  ofrece una oportunidad de economía circular: transformar un residuo peligroso en dos productos de alto valor agregado: hidrógeno molecular y azufre industrial. No obstante, la ruptura del enlace H-S es

termodinámicamente exigente y requiere de sistemas catalíticos altamente eficientes y resistentes al envenenamiento por azufre. (Zaman & Chakma, 1995)

El uso de la nanotecnología ha revolucionado el diseño de catalizadores. Las nanopartículas metálicas permiten maximizar el área superficial y ajustar las propiedades electrónicas para mejorar la actividad catalítica. (Liu & Corma, 2018) En particular, el cobre (Cu) ha demostrado capacidades notables para la disociación de moléculas gaseosas debido a su configuración electrónica, además de ser un material de bajo costo en comparación con los metales nobles. Sin embargo, la estabilidad del cobre bajo atmósferas de azufre es limitada. (Alfonso, 2008)

La incorporación de paladio (Pd) para formar sistemas bimetálicos Cu-Pd surge como una estrategia de vanguardia. La sinergia entre ambos metales, mediante la formación de aleaciones o estructuras tipo *core-shell*, permite modular la energía de adsorción de las especies reactivas y facilitar la desorción del azufre, evitando la desactivación del catalizador. (Rodríguez-Kessler et al., 2019) Un estudio teórico mediante Química Computacional (como la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT) es fundamental para comprender los mecanismos de reacción a escala atómica, predecir la eficiencia de estas nanopartículas y guiar el diseño experimental, reduciendo costos y tiempos de desarrollo en la transición hacia una economía basada en el hidrógeno.

## 2.6 Pregunta de Investigación.

### 2.6.1 Pregunta de Investigación Principal:

- ¿Cómo influye la composición (Cu vs. Cu-Pd) y la morfología de las nanopartículas catalíticas en los mecanismos de adsorción y disociación del  $\text{H}_2\text{S}$  para la producción de  $\text{H}_2$ , según lo predicho por cálculos de DFT?

### 2.6.2 Preguntas de Investigación Específicas:

1. ¿Cuáles son las estructuras de mínima energía de cúmulos atómicos de cobre y como estas son alteradas al dopar con un átomo de paladio?
2. ¿cómo varían las propiedades energéticas, electrónicas, químicas y ópticas con el dopaje del átomo de paladio?
3. ¿Cuáles son las zonas de mayor afinidad para la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ ?
4. ¿Cuáles son las barreras de energía para la disociación secuencial del  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$ ;  $\text{HS} \rightarrow \text{S} + \text{H}$ ) en la superficie de las nanopartículas de Cu y Cu-Pd y cómo se comparan entre sí?

## 2.7 Hipótesis o Supuesto.

El dopaje de cúmulos de Cobre con un átomo de Pd modificará favorablemente la estructura electrónica y las propiedades superficiales de las nanopartículas, resultando en una reducción significativa de las barreras de energía para la disociación del  $\text{H}_2\text{S}$  y una mayor estabilidad, lo que mejorará la eficiencia catalítica para la producción de  $\text{H}_2$  en comparación con las nanopartículas metálicas puras de Cobre.

## 2.8 Objetivo General.

Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas, espectroscópicas y químicas de nanopartículas metálicas de Cu y Cu dopadas con un átomo de Pd, interactuando con una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 2.8.1 Objetivos Específicos.

- Determinar las estructuras de mínima energía de cúmulos de Cu de hasta 20 átomos y dopadas con un átomo de Pd.
- Predecir las propiedades estructurales, electrónicas químicas y espectroscópicas de los cúmulos previamente determinados.
- Analizar el proceso de adsorción de una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  en la superficie de los cúmulos metálicos.
- Determinar los mecanismos de reacción para la producción de  $\text{H}_2$  a partir de la interacción entre  $\text{H}_2\text{S}$  y los cúmulos metálicos.

### 3 Métodos teóricos

#### 3.1 Ecuación de Schrödinger

Como resultado de los postulados de la mecánica cuántica, se le asigna a un sistema una función de onda  $\Psi$  y todas las propiedades del sistema pueden derivarse de ella.  $\Psi$  es una función del tiempo ( $t$ ), con coordenadas definidas como  $\tau = \tau(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$  para todas las  $N$  partículas en el sistema y, en el caso no relativista, es una solución a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. (Henry, 1998)

$$H(\tau)\Psi(\tau, t) = i \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} \quad (3-1)$$

Para un operador de Hamilton independiente del tiempo (estacionario), la función de onda puede separarse en:

$$\Psi(\tau, t) = \Psi(\tau) \cdot \Theta(t) \quad (3-2)$$

Y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede ser derivada como:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3-3)$$

Donde  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  puede identificarse como la energía del sistema para  $\Psi$  normalizada. La función de onda no es una observable, sin embargo, de acuerdo con la interpretación de Copenhague (Heisenberg y Born), el

cuadrado de la función de onda puede considerarse como una densidad de probabilidad. El operador de Hamilton total de un sistema atómico o molecular es la suma de los operadores individuales de la energía potencial  $V$  y cinética  $T$  de los núcleos ( $n$ ) y los electrones ( $e$ ):

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad ( 3-4 )$$

Para las partículas que interactúan, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo es resoluble analíticamente para sistemas de una sola partícula. Por lo tanto, para la mayoría de los problemas químicamente relevantes, se deben aplicar aproximaciones. La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masas entre electrones y núcleos, un factor de  $10^3$  a  $10^5$ . Asumiendo una reacción instantánea de los electrones al movimiento de los núcleos, se justifica resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para una disposición dada de los núcleos:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad ( 3-5 )$$

Donde:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad ( 3-6 )$$

La energía total en la ecuación de Schrödinger electrónica depende solo paramétricamente de las coordenadas de los núcleos, de ahí que en esta imagen los núcleos se muevan sobre una superficie de energía potencial (SEP), que es la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica. La energía total de un sistema es la suma de la energía electrónica y la energía

de la interacción núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ). Esta última puede calcularse como una constante para una disposición geométrica dada de los núcleos. Normalmente, el operador de Hamilton electrónico se separa además en términos de una y dos partículas,  $h(i)$  y  $g(i, j)$ .

$$H_e = \sum_i^n h(i) + \sum_{i<j}^n g(i, j) + V_{nn} \quad (3-7)$$

Donde  $h(i)$  está dado por:

$$h(i) = \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{\lambda}^N \left( -\frac{Z_{i\lambda}}{r_{i\lambda}} \right) \quad (3-8)$$

Y representa la energía cinética de un electrón  $i$  y su energía potencial en el potencial causado por los núcleos. El término de dos partículas  $g(i, j)$  especifica la energía potencial instantánea entre dos electrones en movimiento:

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3-9)$$

Dado que la ecuación (1.5) no puede resolverse exactamente para sistemas que contienen más de una partícula, se generan funciones de onda aproximadas  $\Phi$  a partir de funciones que contienen funciones de onda de un solo electrón  $\phi_i$  (orbitales):

$$\Phi = \sum_{j=1} a_j f_j(\phi_1 \dots \phi_n) \quad (3-10)$$

Estas funciones de onda de prueba  $\phi_i$  se mejoran luego para que se parezcan lo más posible a la función de onda exacta, utilizando el principio variacional. (Szabo & Ostlund, 1996) Este principio establece que, siempre que  $H$  esté acotado inferiormente, la energía de la función de onda de prueba es mayor o igual a la energía de la función de onda exacta:

$$E' = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad ( 3-11 )$$

En la práctica,  $E'$  nunca es igual a  $E$  porque la expansión en la ecuación (1.10) es finita. La representación más simple de dicha función, que debe obedecer el principio de exclusión de Pauli que establece que dos fermiones no pueden ocupar el mismo estado cuántico de manera simultánea, siendo esta u el determinante de Slater (SD):

$$f(\phi_1 \dots \phi_N) = N!^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_n(N) \end{vmatrix} \quad ( 3-12 )$$

Las columnas en un determinante de Slater son funciones de onda de un solo electrón multiplicadas por el espín del electrón (espín-orbital), mientras que las coordenadas de los electrones se encuentran todas a lo largo de las filas. La DS tiene  $N$  electrones que ocupan  $N$  espín-orbitales  $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$  sin especificar qué electrón está en qué orbital.

## 3.2 Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock (HF) es el primer paso en los cálculos de mecánica cuántica y también se conoce como la aproximación del campo medio porque la correlación de los electrones es considerada de forma promedio. La función de onda  $\Psi$  se representa mediante una única configuración de orbitales  $\Phi$ , que se expresa como un determinante de Slater (ecuación (1.12)), donde los orbitales se expanden en un conjunto de funciones de base  $\xi_j$  (ecuación (1.13)). La energía  $E$  del sistema se evalúa como el valor esperado  $E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  y la optimización variacional de esta energía produce las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$f(i)\phi_k(i) = \epsilon_k\phi_k(i) \quad (3-13)$$

En esta ecuación de valores propios (eigen valores),  $f(i)$  denota el operador de Fock,  $\phi_k(i)$  sus funciones propias (eigen funciones) y  $\epsilon_k$  los valores propios. El operador de Fock se da para el electrón  $i$  por:

$$f(i) = h(i) + \sum_l^{n/2} (2j_l(i) - K_l(i)) \quad (3-14)$$

Donde  $j_l(i)$  denota el operador de coulomb

$$j_l(i)\phi_k(i) = \left\langle \phi_l(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_l(j) \right\rangle |\phi_k(i) > \quad (3-15)$$

Y  $K_l(i)$  el operador de intercambio:

$$K_l(i)\phi_k(i) = \left\langle \phi_l(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_k(j) \right\rangle |\phi_l(i) \rangle \quad (3-16)$$

La suma de los operadores de Coulomb e intercambio representa en la teoría de HF la interacción electrón-electrón. La minimización de la energía  $E$  con respecto a los orbitales  $\phi_k$  produce la función de onda de HF del sistema de una mejor manera que los coeficientes de los orbitales  $c_{jk}$ . Dado que los orbitales dependen del operador de Fock y el operador de Fock de los orbitales, las ecuaciones de HF deben resolverse de forma iterativa; es decir, las ecuaciones de HF se resuelven hasta que se logra la autoconsistencia. Las ecuaciones mencionadas describen el método HF de capa cerrada (HF restringido, RHF), donde los orbitales  $\phi_k$  están completamente ocupados o completamente desocupados; es decir, el mismo conjunto de orbitales se optimiza para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ .

### 3.2.1 Correlación Electrónica.

La energía de correlación electrónica se define, dentro del límite del conjunto de bases, como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock no relativista y la energía más baja posible.

$$E_{corr} = E_{exc} - E_{HF} \quad (3-17)$$

Dado que el método de Hartree-Fock produce la mejor función de onda de prueba de un solo determinante, dentro del conjunto de bases dado, parece sensato usar esta función de onda como punto de partida e implementarla con más determinantes.

$$\Psi = \alpha_0 \Phi_{HF} + \sum_i \alpha_i \Phi_i \quad (3-18)$$

### 3.3 Teoría Funcional de la Densidad.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un enfoque para el mismo problema que se ha descrito hasta ahora, pero desde una perspectiva diferente. A diferencia de la función de onda, la densidad total es un observable y para un sistema de  $N$  partículas solo depende de tres coordenadas. Por lo tanto, mientras que la complejidad de una función de onda aumenta rápidamente con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables.

La base de la DFT es la prueba de Hohenberg y Kohn de que la energía electrónica del estado fundamental está determinada completamente por la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho$ . (Hohenberg & Kohn, 1964) En otras palabras, la energía electrónica del estado fundamental de un sistema puede describirse como un funcional de la densidad electrónica  $E[\rho]$ . Esto es significativamente diferente del enfoque de la mecánica ondulatoria, donde la energía se describe como un funcional de la función de onda. Para dos potenciales externos  $v_1(r)$  y  $v_2(r)$  que dan como resultado la misma densidad  $\rho(r)$ , las energías del estado fundamental se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} E_1^0 &= \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle \\ E_2^0 &= \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (3-19)$$

Como una consecuencia del principio de variacional:

$$\begin{aligned} E_1^0 &= \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2^0 + \int \rho(r) [v_1(r) - v_2(r)] dr \end{aligned} \quad (3-20)$$

Esto último solo puede ser cierto si  $v_1(r) = v_2(r)$  y muestra que dos potenciales externos solo pueden ser el resultado de dos densidades electrónicas diferentes. Por lo tanto, el potencial externo está determinado de forma única por  $\rho(r)$  y la energía puede escribirse como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3-21)$$

Donde  $V_{ne}[\rho]$  describe la interacción entre los núcleos y los electrones,  $T[\rho]$  la energía cinética y  $V_{ee}[\rho]$  la interacción electrón-electrón. De forma análoga al teorema de variación para funciones de onda, la energía verdadera es siempre un límite inferior estricto a la energía de una densidad aproximada  $E[\tilde{\rho}]$ .

$$E_o < E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (3-22)$$

Para un sistema modelo de N electrones no interactuantes en N orbitales  $\phi_i$ , la energía cinética  $T_s$  y la energía total pueden escribirse como:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (3-23)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(r)\rho(r)dr \quad ( 3-24 )$$

Al incluir la interacción electrón-electrón  $V_{ee}$  expresada en términos de un Coulomb  $J[\rho]$  y una parte de intercambio  $E_{xc}[\rho]$  la energía se convierte en:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int v(r)\rho(r)dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int v(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad ( 3-25 ) \\ &= \int v(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

Donde la interacción de Coulomb está dada como:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad ( 3-26 )$$

Por lo tanto,  $E_{xc}$  contiene la diferencia entre la interacción electrón-electrón clásica y la de la mecánica cuántica e incluye la diferencia en la energía cinética entre el sistema sin interacción y el sistema real. La minimización de  $E[\rho]$  por variación de  $\rho$  conduce a una ecuación de un sistema de electrones sin interacción en un potencial externo efectivo  $v_{eff}(r)$ .

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(r)} + v_{ne}(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(r)} + v_{eff}(r) \quad ( 3-27 )$$

Este sistema de electrones sin interacción se puede resolver exactamente, si el funcional exacto de correlación de intercambio pudiera determinarse, mediante  $N$  ecuaciones de Schrödinger de una partícula:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad ( 3-28 )$$

Resolviendo las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham (Ec. (1.44)) se obtiene la densidad electrónica, que se obtiene a partir de las funciones de onda  $\phi_i$  (orbitales de Kohn-Sham)

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad ( 3-29 )$$

La minimización se produce ahora a partir de la variación de los orbitales de Kohn-Sham en el espacio de orbitales, donde la restricción de ortonormalidad debe tenerse en cuenta. Los orbitales de Kohn-Sham se expanden en un conjunto de funciones de base y las ecuaciones respectivas se resuelven iterativamente hasta que se alcanza la autoconsistencia. (Jensen, 2007) Además, como la correlación entre electrones de espines paralelos es diferente de la de los electrones de espines opuestos, en los sistemas de capa abierta se consideran ecuaciones de Kohn-Sham acopladas para obtener los orbitales de Kohn-Sham  $\alpha$  y  $\beta$ . El acoplamiento se incluye en los potenciales efectivos que generalmente se expresan como funciones de la polarización de espín  $\xi$ .

$$\xi = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad ( 3-30 )$$

Si se conociera  $E_{xc}[\rho]$ , la DFT proporcionaría la energía total exacta, incluyendo  $T[\rho]$ ,  $V_{ee}[\rho]$  y  $V_{ne}[\rho]$ . Sin embargo, dado que la forma exacta es desconocida, la diferencia entre los métodos de DFT es la elección de la forma funcional de la energía de intercambio-correlación el cual se puede establecer de acuerdo con distintas aproximaciones.

### 3.3.1 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.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}(\rho(r)) dr \quad ( 3-31 )$$

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. (Vosko et al., 1980) 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.

### 3.3.2 Aproximación de Gradiente generalizado

Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*). (Becke, 1988; Perdew, 1986) En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme, es decir, se contemplan así mismo las derivadas de la función densidad:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \nabla(\rho(r)) dr \quad ( 3-32 )$$

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),(Peverati & Truhlar, 2011) 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.(Perdew et al., 1996)

Es por esto por lo 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.(Cramer & Truhlar, 2009)

### 3.3.3 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 termino fue introducido por Axel Becke(Becke, 1993) 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.(Becke, 1988)

$$E_{xc}[\rho] = E_x + E_{x,LDA} \quad ( 3-33 )$$

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 descritas por algunos funcionales *ab initio*.

El funcional Becke 3 parámetros y Perdew-Wang 1991, (B3PW91) (Becke, 1993; Perdew & Wang, 1992) 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. Este funcional se describe de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_X^{LDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + \alpha_c(E_C^{PW91} - E_C^{LDA}) + E_C^{LDA} \quad (3-34)$$

Donde  $\alpha_0 = 0.20$ ,  $\alpha_x = 0.72$  y  $\alpha_c = 0.81$  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(Vosko et al., 1980) (VWN) por medio de la aproximación de densidad local, mientras que  $E_X^{GGA}$  y  $E_X^{GGA}$  son aproximaciones de gradiente generalizado donde son la parte de correlación del funcional está dada por el funcional de Perdew y Wang (PW91), (Lee et al., 1988) mientras que la parte de intercambio por el funcional Becke88 (Becke, 1988) 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):(Lee et al., 1988)

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + \alpha_c(E_C^{LYP} - E_C^{LDA}) + E_C^{LDA} \quad (3-35)$$

El funcional B3LYP, aunque ampliamente utilizado, tiende a subestimar las energías de transferencia de carga y no maneja bien las interacciones de largo alcance como las fuerzas de van der Waals.

El funcional CAM-B3LYP es una variante del funcional híbrido B3LYP, que ha sido modificado para mejorar su rendimiento en el cálculo de propiedades relacionadas con la transferencia de carga y las interacciones de largo alcance. El prefijo "CAM" significa "Coulomb-Attenuated Method" (Método de Atenuación de Coulomb) y refleja la corrección que se ha añadido para mejorar la descripción de estas interacciones. (Yanai et al., 2004) El funcional CAM-B3LYP utiliza un operador de interacción de Coulomb atenuado ( $1/r_{12}$ ) que se divide en componentes de corto y largo alcance:

$$\begin{aligned}
 E_{XC}^{CAM-B3LYP} = & (1 - \alpha_x - \alpha_c)E_X^{LDA} + \alpha_c E_C^{LDA} + \alpha_x E_X^{GGA} \\
 & + \alpha_0 E_X^{HF,LR}(\omega) + \alpha_x E_X^{GGA,SR}(\omega) + \alpha_c E_C^{GGA,SR}(\omega) \quad (3-36) \\
 & + (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + E_C^{GGA,SR}
 \end{aligned}$$

Donde los parámetros  $\alpha_x$ ,  $\alpha_c$  y  $\alpha_0$  son los mismos que en B3LYP, y  $\omega$  es el parámetro de rango de atenuación que define la transición entre el comportamiento de corto y largo alcance.

Hasta ahora solo se han descrito los funcionales empleados en este trabajo, sin embargo, aún existen una gran diversidad de funcionales híbridos los cuales tienen sus propias ventajas y desventajas, por lo que estos han utilizados dependiendo del sistema en consideración. Además, es muy optimista considerar que todas las funcionales se aproximan a una funcional universal, con el paso del tiempo funcionales más precisos se van

agregando a la lista, y eventualmente serán superiores a los funcionales convencionales.

### 3.4 Funciones Bases

Para calcular la función de onda de prueba  $\Phi$ , los orbitales  $\phi_a$  se expanden en una combinación lineal de funciones de base  $\xi_j$

$$\phi_k = \sum_{j=1}^M c_{jk} \xi_j \quad (3-37)$$

En general, los orbitales se pueden expandir en cualquier base arbitraria. Sin embargo, para los sistemas moleculares, se utiliza normalmente la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para generar la base. (Szabo & Ostlund, 1996) Aquí, los orbitales se expanden en una combinación lineal de orbitales atómicos centrados en cada átomo. De la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno se puede deducir que cada función de onda de un solo electrón es siempre de la forma:

$$\xi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3-38)$$

Donde  $N$  es una constante de normalización,  $R_{nl}(r)$  la función radial,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos que describen la dependencia angular del orbital y  $n, l, m$  los números cuánticos. El cálculo de los integrales de dos electrones, que surgen de la ecuación 3-38, se simplifica aproximando las funciones de base  $\{\xi_j\}$  en clases de funciones exponenciales que se asemejan a los orbitales hidrogenoides. Las funciones más convenientes son los *orbitales de tipo Gauss* (GTO) de la forma:

$$\xi_{ijka}^{GTO}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (3-39)$$

$N$  es una constante de normalización, la suma de  $i + j + k$  produce el número cuántico de momento angular  $l$  y  $\alpha$  es el exponente del orbital. Un segundo tipo, los *orbitales de tipo Slater* (STO), se definen por:

$$\xi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \varphi) = Nr^{-n} e^{-\alpha r} Y_{ml}(\theta, \varphi)$$

## 3.5 Descriptores Moleculares

### 3.5.1 Cálculos de Energía

#### 3.5.1.1 Energía de Enlace (Eb)

La energía de enlace se define como la energía mínima requerida para descomponer un sistema de partículas en partes separadas. Esta energía es igual al defecto de masa, 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 de partículas enlazadas, 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:

$$E_b = \frac{nE_s - E_{s_n}}{n} \quad (3-40)$$

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. La masa del sistema no se conserva en este proceso debido a que no es un sistema aislado para la adición o pérdida de energía o masa durante el proceso de unión.

### 3.5.1.2 Energía de segundo orden.

En el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad, la Diferencia de Energía de Segundo Orden se refiere a la segunda derivada de la energía total del sistema con respecto a una variable de interés. Esta derivada de segundo orden es una herramienta matemática que nos proporciona información crucial sobre la estabilidad y las propiedades de un sistema molecular o conjunto de partículas, definida de la siguiente manera:

$$\Delta_2 E = E(S_{n-1}) + E(S_{n+1}) - 2E(S_n) \quad (3-41)$$

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 energías del sistema con un átomo menos y un átomo más respectivamente. (Singh et al., 2018)

### 3.5.1.3 Energía de fragmentación

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

$$E_f = E(S_{n-1}) + E(S) - E(S_n) \quad (3-42)$$

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

Cuando las energías de fragmentación son negativas, los grupos de partículas de  $n$  átomos de interés son inestables y podrían disociarse espontáneamente liberando una energía  $|E_f|$ . (Singh et al., 2018)

## 3.5.2 Propiedades Estructurales

Para entender mejor los efectos de añadir un átomo a un cúmulo de  $n$  átomos, calculamos el promedio del Número de Coordinación Efectivo (ECN, por sus siglas en inglés), propuesto por Rudolf Hoppe (Hoppe, 1979) y adaptado exitosamente en cúmulos atómicos por Chaves (Chaves et al.,

2017) y Piotrowski [69]. El ECN para un átomo  $i$  se obtiene sumando todos los pesos de las diferentes longitudes de enlace de la siguiente manera:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right] \quad (3-43)$$

donde  $d_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ , y la distancia promedio  $d_{av}^i$  se define por:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]} \quad (3-44)$$

donde  $d_{av}^i$  debe ser obtenida de manera autoconsistentes. El ECN promedio se calcula mediante:

$$ECN = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ECN_i \quad (3-45)$$

De la misma manera, la longitud de enlace promedio,  $d_{av}$ , se calcula mediante:

$$d_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{av}^i \quad (3-46)$$

### 3.5.3 Propiedades Electrónicas

#### 3.5.3.1 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. (Aihara, 1999)

Una gran brecha HOMO-LUMO implica una 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. (Manolopoulos et al., 1991) 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. (Pope & Swenberg, 1999)

En los procesos de adsorción sobre clústeres atómicos, el gap HOMO-LUMO funciona como un indicador crítico de la estabilidad y la dureza global del sistema. Un gap reducido sugiere que el clúster es altamente polarizable y propenso a ceder o aceptar electrones, facilitando la formación de enlaces con moléculas adsorbidas. Por el contrario, un gap amplio indica una estructura más inerte. Al analizar esta diferencia energética, es posible predecir la eficiencia de la transferencia de carga, un factor determinante para activar enlaces químicos en moléculas pequeñas.

Complementariamente, los Mapas de Potencial Electrostático (MEP) proporcionan una representación visual de la distribución de la densidad electrónica sobre la superficie del clúster. Esta herramienta es fundamental para identificar los sitios activos, las cuales son regiones con alta densidad electrónica (nucleofílicas) y aquellas deficientes en electrones (electrofílicas) dictan la orientación y la fuerza de la aproximación molecular.

### **3.5.3.2 Potencial de Ionización Vertical (vIP) y Afinidad Eléctrica Vertical (vEA)**

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. (Geerlings et al., 2003) 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 interaccionar con otro.

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: (Minkin, 1999)



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 técnica como el bombardeo rápido de electrones, donde la ionización ocurre durante el periodo 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:

$$vIP = E_{cation} - E_{neutro} \quad ( 3-48 )$$

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 [106]:



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 término 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 término 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:

$$vEA = E_{neutro} - E_{anion} \quad ( 3-50 )$$

### 3.5.4 Descriptores de reactividad

#### 3.5.4.1 Potencial Químico

Según los teoremas de Hohenberg y Kohn(Chong, 1997), el funcional de la energía del estado fundamental de un sistema  $N$ -electrónico con densidad  $\rho(r)$  en un potencial externo  $v(r)$ , está dado por:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \quad ( 3-51 )$$

Donde  $F[\rho(r)]$  es el llamado 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 da la ecuación

anterior usando el método de multiplicadores de Lagrange, lo cual da la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3-52)$$

Donde la constante  $\mu$  se identifica como el potencial químico electrónico (Nalewajski, 1996; Parr et al., 1978) 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:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}_{v(r)} \quad (3-53)$$

Por tanto,  $\mu$  mide la tendencia de los electrones a escapar de un sistema en equilibrio. (Nalewajski, 1996) La transferencia de electrones entre dos átomos es dirigida por las diferencias del potencial químico. El formalismo DFT lleva rigurosamente al concepto de electronegatividad y al principio de la igualación de la electronegatividad aun, aunque todos los conceptos hayan sido formulados sobre una base empírica anterior.

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

$$\mu = -\frac{1}{2}(vIP + vEA) \quad (3-54)$$

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

$$\chi = \frac{1}{2}(vIP + vEA) \quad (3-55)$$

#### 3.5.4.2 Dureza molecular

Parr y Pearson (Parr et al., 1978; Person, 1997) han definido la dureza global ( $\eta$ ) como:

$$\eta = \frac{\partial^2 E}{\partial N^2_{v(r)}} \quad (3-56)$$

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. (Yang & Parr, 1985) Utilizando la aproximación de diferencias finitas tenemos que:

$$\eta = vIP - vEA \quad (3-57)$$

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.

#### 3.5.4.3 Índice de electrofilicidad

Supongamos un sistema electrófilo definido por  $\mu$  y  $\eta$  que está inmerso en un mar de electrones con potencial químico igual a cero. El cambio de energía del sistema hasta segundo orden con el potencial externo constante está dado por:

$$\Delta E \approx \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (3-58)$$

Si  $\frac{\Delta N}{\Delta E} = 0$ , el cambio máximo de electrones que puede recibir el sistema es:

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (3-59)$$

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

$$\omega = -\frac{\mu^2}{\eta} \quad (3-60)$$

El índice de electrofilicidad es entonces una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio exterior. Por tanto, el índice es un indicador muy útil de la reactividad que permite una clasificación del carácter electrófilo global de una molécula dentro de una escala relativa.

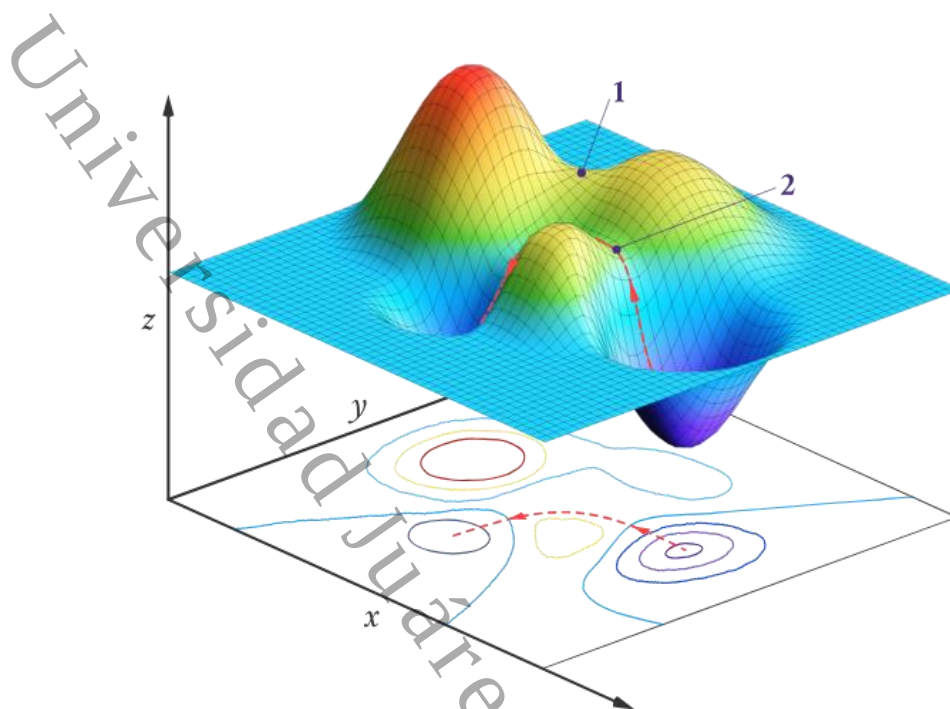
## 3.6 Métodos de optimización

### 3.6.1 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. (Cuevas & Cortés, 2003) 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 3.1. En ella se esquematiza una superficie de valles y pozos, y en la parte inferior se puede ver la representación 2D de esta en forma de mapa de contorno. Los pozos (zonas azules) representan zonas de mínima energía, mientras que los valles zonas de máxima energía (zonas rojas). Los puntos 1 y 2 representan mesetas como barreras energéticas donde un sistema molecular debe sobrepasar para llegar a otro, a estas se les conoce como estados de transición.



*Figura 3.1 Superficie de energía Potencial. (Lower & Neils, n.d.)*

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 como se había mencionado previamente. Para determinar qué tipo de punto estacionario es el que 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.

### **3.6.1.1 Optimización Local**

Distintos códigos para realizar cálculos de química computacional utilizan diferentes algoritmos de optimización, por ejemplo, al algoritmo de optimización que utiliza Gaussian se le conoce como algoritmo de Berny, (Simons et al., 1983) el cual usa las constantes de fuerza que actúan sobre los átomos, arreglados como una matriz cuadrada (matriz de segundas derivadas). A esta matriz se le conoce como matriz Hessiana. (Hinde, 2000) 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)(Farkas & Bernhard Schlegel, 2003), 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,(Hinde, 2000) 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 diferencia principal entre los métodos cuasi-Newton y los comunes de Newton-Raphson es que la matriz Hessiana no se calcula directamente, sino que se propone una matriz estimada que se va mejorando gradualmente a partir de valores como longitudes y ángulos de enlace.

### **3.6.1.2 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, y algoritmos genéticos entre otros.(Kirkpatrick et al., 1983) Sin embargo, ninguno de estos garantiza encontrar el mínimo global, pero en muchos casos proporcionan una exploración eficiente del PES. (Kestner & Combariza, 1999)

Los algoritmos genéticos, por ejemplo, son métodos de optimización global, inspirados 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.(Spezia et al., 2017)

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 (Pérez et al., 2008).

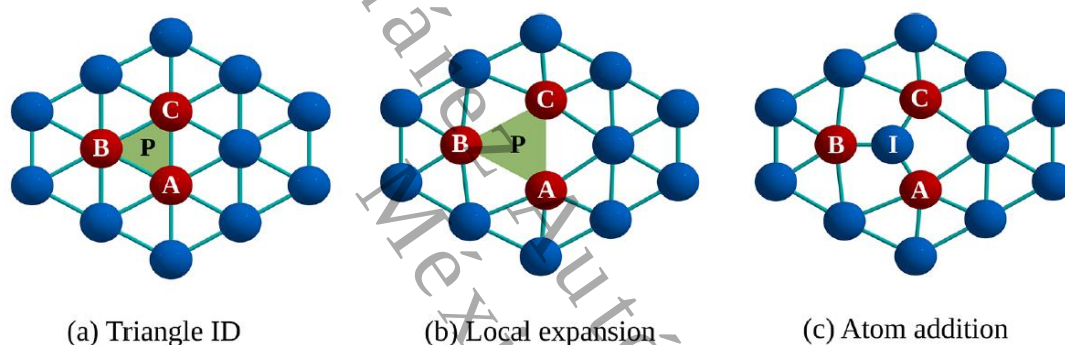
Sin embargo, en los últimos años, con el crecimiento constante de la potencia computacional a un costo asequible, las exploraciones estocásticas de grupos atómicos y moleculares de tamaño moderado utilizando hamiltonianos cuánticos se han convertido en una opción viable para obtener información detallada sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares y superar los problemas asociados con diferentes conjeturas iniciales.

### **3.6.1.3 Patrón de Crecimiento**

Conforme el número de átomos en una estructura se incrementa, identificar los isómeros de menor energía en grandes cúmulos es un gran desafío computacional. El Algoritmo de Patrones de Crecimiento (GrowPAL), ofrece un nuevo enfoque que genera semillas iniciales compuestas por  $n + 1$  átomos a partir de las soluciones de un sistema con  $n$  átomos a través de un mecanismo de adición de tipo intersticial (tipo I, Figura 3.2). (López-Castro et al., 2024) Idealmente, estas semillas deberían representar las mejores soluciones para esa combinación de átomos, es decir, los isómeros de menor energía para el sistema de  $n$  átomos. Dichas semillas de alta calidad son cruciales, ya que mejoran el rendimiento del algoritmo.

GrowPAL requiere solamente el archivo de soluciones semilla y el tipo de átomo a añadir. El método comienza con un análisis de simetría detallado

de cada semilla para facilitar la inserción de un átomo en sitios intersticiales no equivalentes. Después de seleccionar una semilla, GrowPAL utiliza la biblioteca Python Materials Genomics (PymatGen) para identificar todos los átomos no equivalentes dentro del clúster. Este paso es crítico para optimizar la generación de nuevas estructuras, ya que reduce la redundancia y asegura la diversidad de configuraciones. El método luego utiliza cada átomo no equivalente y sus vecinos para detectar todos los triángulos internos.



*Figura 3.2 Tipos de Adición en el Algoritmo GrowPAL*

GrowPAL probó su efectividad en cúmulos de Lennard-Jones (LJ) de hasta 80 átomos, verificando la capacidad del algoritmo para encontrar mínimos desafiantes como los casos LJ38 y el LJ69 con un menor número de optimizaciones que los métodos convencionales. GrowPAL a su vez fue empleado para explorar cúmulos de Sutton-Chen desde 5 a 80 átomos, descubriendo tres nuevas formas de menor energía y a cúmulos de boro que contenían de 8 a 15 átomos, identificando con éxito todos los mínimos reportados. En general, GrowPAL ofrece una solución práctica para identificar de manera eficiente los mínimos globales en sistemas jerárquicos, reduciendo significativamente los costos computacionales.

## 3.7 Paquetes Computacionales

### 3.7.1 GLOMOS

GLOMOS fue desarrollado para explorar las superficies de energía potencial de cúmulos y moléculas utilizando códigos de estructura electrónica para calcular la energía (función objetivo).

GLOMOS implementa distintos algoritmos para explorar las superficies de energía potencial, como métodos estocásticos y algoritmos genéticos. El método estocástico transforma el panorama energético de la superficie de energía potencial en nodos que representan los mínimos locales. Inicialmente, se genera un número de cúmulos moleculares aleatorios que se relajan, mediante minimización local, al nivel de teoría seleccionado. Para ello, GLOMOS tiene interfaces a programas computacionales como Gaussian 16, Vienna ab initio Simulation Package (VASP) y General Utility Lattice Program (GULP), entre otros. Además, GLOMOS aprovecha los administradores de recursos como PBS para realizar evaluaciones simultáneas en sistemas de cómputo de alto rendimiento.

### 3.7.2 Gaussian

La base de programas *Gaussian* para el estudio de estructuras electrónicas tiene casi 40 años de desarrollo; en sus inicios con la versión Gaussian 70 y más recientemente con Gaussian 16. 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. (Frisch et al., 2016)

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

- Cálculos de frecuencia armónica para los métodos Hartree-Fock y DFT dependientes del tiempo (TD).
- Análisis armónico para calcular los espectros IR, Raman, VCD y ROA.
- Reducción de espectros vibracionales.
- Dispersión empírica para una variedad de funcionales, utilizando distintos esquemas de Grimme (GD2, GD3, GD3BJ) y otros.
- Rendimiento paralelo mejorado en sistemas de cómputo multi-núcleo.
- Coordenadas internas generalizadas: define coordenadas internas redundantes arbitrarias y expresiones de coordenadas para usar como restricciones de optimización de geometría.

En el presente trabajo analizamos el proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  y las posibles rutas de reacción para la obtención de  $\text{H}_2$  sobre los mínimos globales putativos de cúmulos de Cu y PdCu de hasta 20 átomos determinados a través de GrowPAL, implementado a su vez en el software GLOMOS. A continuación, los cúmulos de prueba se relajan estructuralmente, se discriminan por similitud y se ordenan por energía, construyendo así un conjunto de cúmulos con  $n + 1$  átomos.

Para las estructuras candidatas, realizamos dos pasos de optimización de la geometría. Primero, utilizamos el funcional B3PW91 y el conjunto base

Def2-SVP, elegidos por su probada capacidad para caracterizar clústeres de cobre y basándonos en precedentes de la literatura. En la segunda etapa, tomamos las estructuras con 20 kcal/mol como límite de energía y luego las optimizamos por completo con el mismo funcional, pero con el conjunto base Def2-TZVP. Realizamos cálculos de frecuencias de oscilación armónica para verificar los verdaderos mínimos locales en la superficie de energía potencial. Todas las optimizaciones de geometría y los cálculos de estructura electrónica correspondientes se realizaron utilizando Gaussian 16.

Posteriormente se proponen distintas configuraciones iniciales de interacción de la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  con los cúmulos, mismas que se optimizarán al nivel de teoría B3PW91/Def2SVP. Posteriormente se selecciona la configuración de interacción con la menor energía, para después explorar la curva de energía potencial al mover los hidrógenos en la superficie encontrando distintos mínimos locales y estados de transición que serán obtenidos con los métodos QST3 y TS implementados de igual manera en el paquete Gaussian16.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Resultados estructurales

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran las estructuras de mínima energía global putativas para los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$  ( $n=3-20$ ) predichas con GrowPAL. Incluimos una vista periférica en la parte inferior de cada grupo, mostrando

que los mínimos globales corresponden a estructuras que pueden ser generadas sistemáticamente utilizando un enfoque de ensamblaje paso a paso.

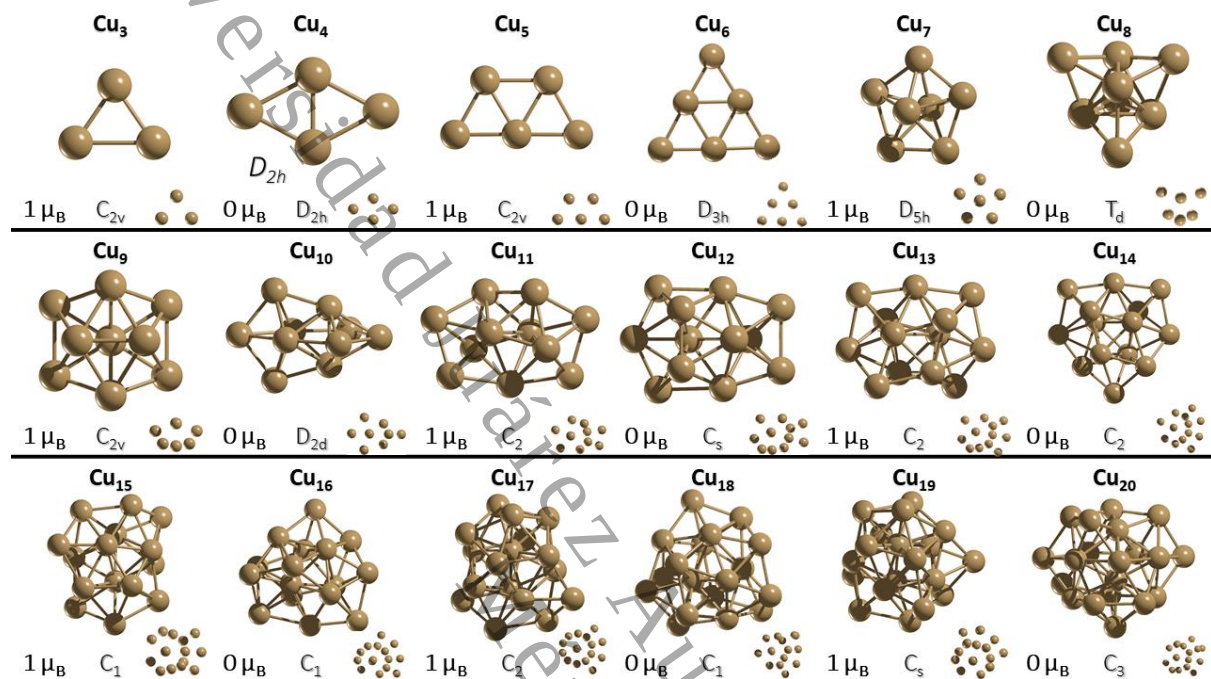
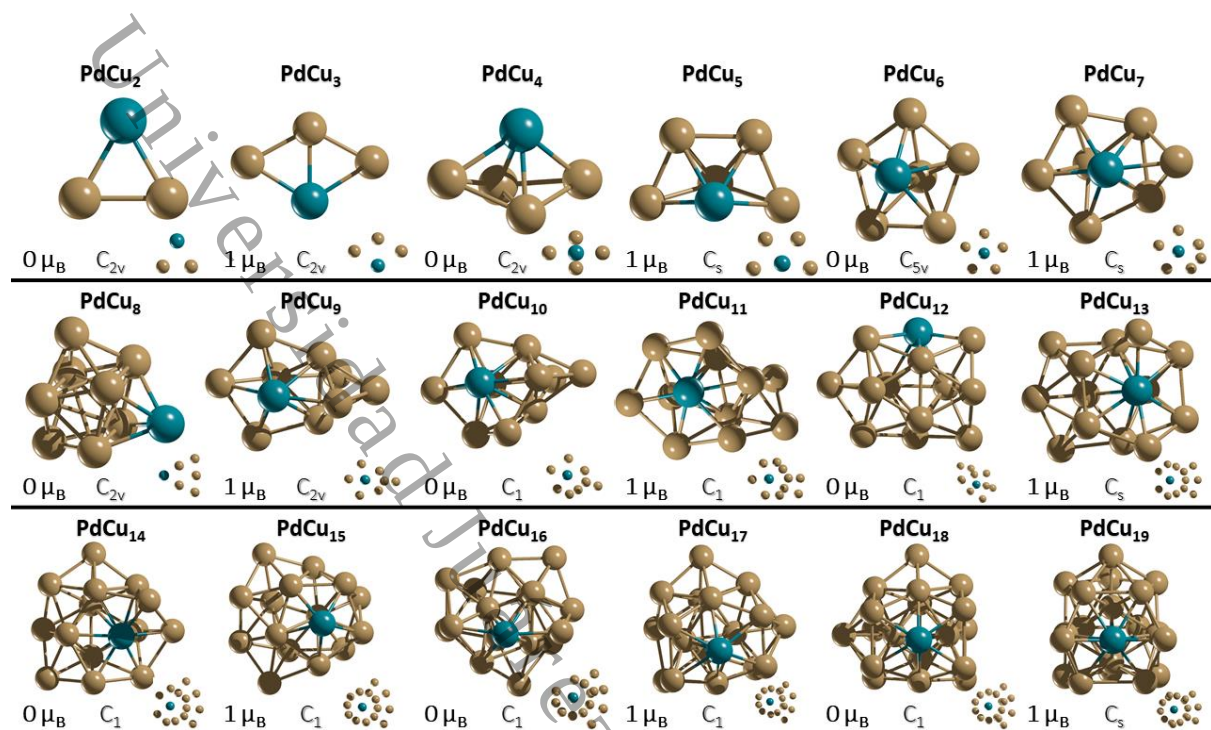


Figura 4.1 Estructuras de mínimos globales putativos, momento magnético, simetría y vista periférica para los cúmulos  $Cu_n$   $n=3-20$ .



*Figura 4.2 Estructuras de mínimos globales putativos, momento magnético, simetría y vista periférica para los cúmulos PdCu<sub>n-1</sub>.*

Los cúmulos de cobre de tres a seis átomos son planos y cambian a tridimensionales en el Cu<sub>7</sub> con una estructura de bipirámide pentagonal (PB). La estructura del mínimo global (GM) para el Cu<sub>8</sub> es una bipirámide pentagonal con un "casquete" (capped), y el Cu<sub>9</sub> es un octaedro con un "casquete" triple (o una bipirámide pentagonal con un "casquete" doble). Las estructuras GM con  $n > 9$  exhiben subestructuras que corresponden a mínimos globales más pequeños. Así, los Cu<sub>11</sub>, Cu<sub>12</sub> y Cu<sub>13</sub> comparten la estructura GM del Cu<sub>9</sub> como una subestructura.

Los cúmulos bimetálicos presentan estructuras tridimensionales a partir de PdCu<sub>3</sub>. Para los cúmulos PdCu<sub>7</sub> y PdCu<sub>9-11</sub>, identificamos nuevos mínimos globales putativos que son distintos de los reportados por Kessler et al. (Rodríguez-Kessler et al., 2019) Para verificar la estabilidad relativa de

nuestros mínimos en comparación con los reportados, realizamos relajaciones estructurales a los niveles B3PW91/Def2-TZVP y PBE0/Def2-TZVP, confirmando que los nuevos mínimos siguen siendo energéticamente favorables (Figura 4.3). Para el  $\text{PdCu}_7$ , nuestro mínimo corresponde a un homótopo de la estructura reportada por Kessler et al. Para los cúmulos de  $\text{PdCu}_9$  a  $\text{PdCu}_{11}$ , la principal diferencia estructural radica en la distribución del átomo de paladio, el cual exhibe un número de coordinación efectivo (ECN) más alto en nuestros mínimos recientemente identificados.

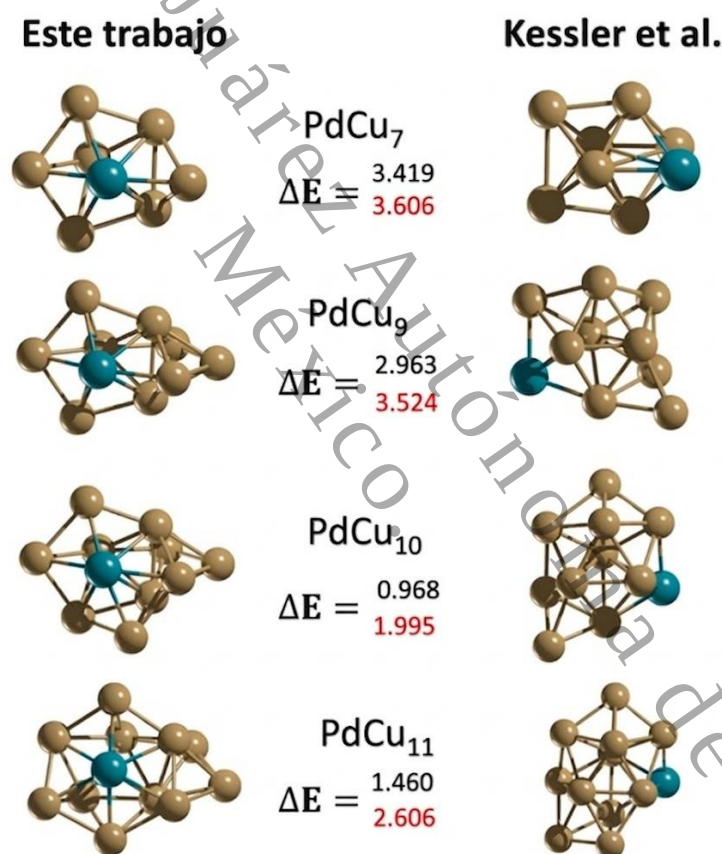


Figura 4.3 Comparación de nuestras estructuras de energía de mínimo global (zquierda) con las reportadas por Rodríguez-Kessler et al., (derecha) para los cúmulos de cobre dopados con paladio.

También se identificó la estructura de bipirámide pentagonal (PB) como una estructura recurrente en el  $\text{PdCu}_6$  y en los cúmulos bimetálicos con más de 10 átomos. Para el  $\text{PdCu}_8$  y el  $\text{PdCu}_9$ , el motivo PB identificado aparece en isómeros de mayor energía, mientras que, en los cúmulos de cobre puro, este emerge en casos con 10 o más átomos. De igual manera se observa un patrón de crecimiento para los cúmulos  $\text{PdCu}_{10}$ ,  $\text{PdCu}_{11}$  y  $\text{PdCu}_{13}$ , los cuales pueden ser considerados adiciones atómicas a las estructuras del  $\text{PdCu}_6$  y del  $\text{PdCu}_7$ . El  $\text{PdCu}_{12}$  se desvía de esta tendencia, surgiendo a partir de un isómero del  $\text{PdCu}_{11}$ . Por otro lado, los cúmulos más grandes con  $n > 17$  contienen un átomo encapsulado en un icosaedro deformado en la dirección donde se añaden los átomos adicionales.

Algunas estructuras de mínimo global correspondientes a cúmulos con el mismo número de átomos en ambos sistemas exhiben similitudes notables. La transición del  $\text{Cu}_3$  al  $\text{PdCu}_2$  resulta en una geometría triangular distorsionada, atribuida principalmente a un aumento en la distancia de enlace Cu-Pd de 2.39 a 2.43 Å. Esta distorsión se amplifica en cúmulos más grandes, como el  $\text{Cu}_7$  y el  $\text{PdCu}_6$ , donde la estructura de bipirámide pentagonal (PB) exhibe un alargamiento promedio del enlace Cu-Cu de 2.43 Å en los cúmulos de Cu puro a 2.51 Å en los cúmulos bimetálicos. Por el contrario, en el  $\text{PdCu}_9$  y el  $\text{Cu}_{10}$ , las distancias de enlace Cu-Cu se reducen en 0.4 Å.

La vista periférica en la Figura 4.1 resalta la posición del próximo átomo de Cu que se incorporará durante el crecimiento del cúmulo. En todas las estructuras 3D y para ambos sistemas de cúmulos, un núcleo atómico central está rodeado por dos capas atómicas distinguibles. La primera capa

consiste en átomos ubicados dentro de 2.4–2.5 Å, mientras que la segunda capa se compone de átomos posicionados a aproximadamente 4 Å.

*Tabla 2 Distancia de enlace promedio ( $d_{av}$ ) y número de coordinación efectivo (ECN) entre átomos en los cúmulos  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ .*

| n  | $Cu_n$           |      | $PdCu_{n-1}$     |                  |      |
|----|------------------|------|------------------|------------------|------|
|    | $d_{av} Cu - Cu$ | ECN  | $d_{av} Cu - Cu$ | $d_{av} Pd - Cu$ | ECN  |
| 3  | 2.39             | 1.84 | 2.38             | 2.43             | 1.99 |
| 4  | 2.41             | 2.45 | 2.40             | 2.48             | 2.99 |
| 5  | 2.41             | 2.79 | 2.48             | 2.51             | 3.90 |
| 6  | 2.41             | 2.99 | 2.48             | 2.53             | 4.93 |
| 7  | 2.43             | 4.55 | 2.51             | 2.53             | 5.98 |
| 8  | 2.46             | 4.49 | 2.50             | 2.53             | 6.96 |
| 9  | 2.49             | 5.06 | 2.42             | 2.53             | 3.99 |
| 10 | 2.49             | 5.16 | 2.45             | 2.54             | 3.99 |
| 11 | 2.49             | 5.39 | 2.51             | 2.57             | 7.82 |
| 12 | 2.50             | 5.55 | 2.52             | 2.56             | 8.69 |
| 13 | 2.50             | 5.73 | 2.50             | 2.57             | 4.97 |
| 14 | 2.50             | 5.85 | 2.54             | 2.55             | 9.62 |
| 15 | 2.51             | 6.00 | 2.53             | 2.55             | 9.51 |
| 16 | 2.51             | 6.17 | 2.51             | 2.61             | 5.97 |
| 17 | 2.52             | 6.49 | 2.51             | 2.61             | 5.97 |
| 18 | 2.52             | 6.55 | 2.49             | 2.63             | 7.96 |
| 19 | 2.53             | 6.71 | 2.53             | 2.61             | 7.97 |
| 20 | 2.52             | 6.70 | 2.54             | 2.58             | 9.62 |

La Tabla 1 muestra el ECN promedio aumenta a medida que se añaden átomos a los cúmulos. Los sistemas dopados típicamente exhiben valores

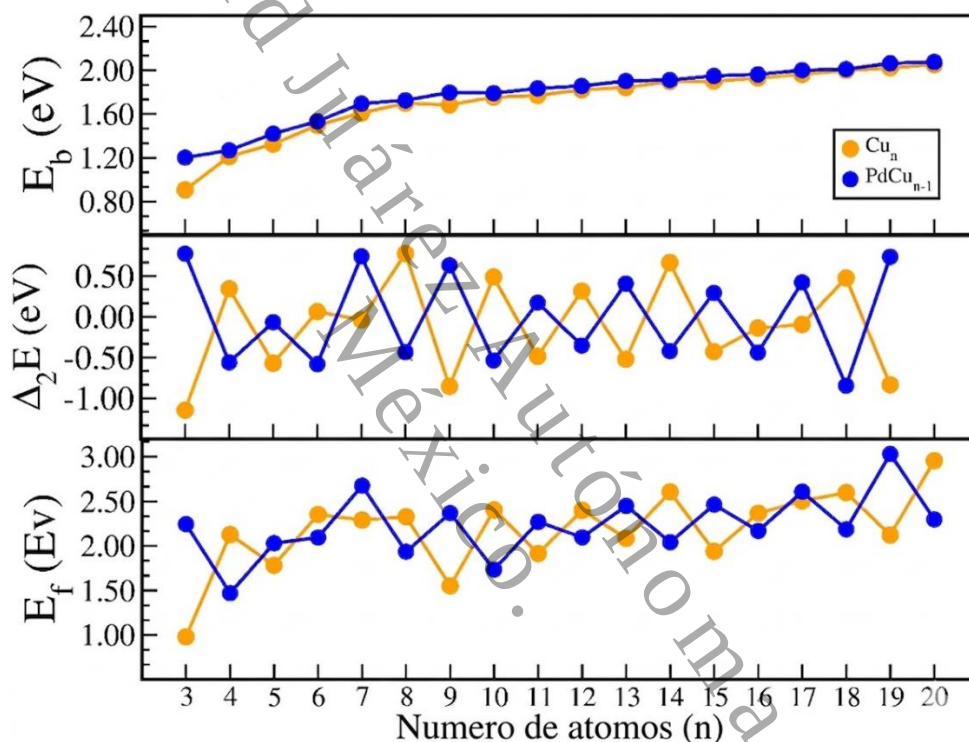
más altos en comparación con sus contrapartes puras. Sin embargo, ocurren excepciones en cúmulos donde el átomo de paladio está posicionado en un extremo del cúmulo, como en  $\text{PdCu}_9$  y  $\text{PdCu}_{10}$ , donde la impureza reside en el ápice de la estructura piramidal. En el  $\text{PdCu}_{12}$ , el átomo de paladio se encuentra en un sitio periférico. En el  $\text{PdCu}_{15}$  y el  $\text{PdCu}_{16}$ , que exhiben una estructura extendida derivada del  $\text{PdCu}_{12}$ , el átomo de paladio mantiene un posicionamiento similar en el cúmulo, donde los átomos añadidos se unen al átomo de paladio, resultando en una estructura donde el átomo de paladio no está completamente encapsulado.

Los cúmulos con tamaños de 11 a 16 átomos tienen ECN promedio entre 5.5 y 9.6, lo que representa valores para estructuras altamente simétricas como icosaedros, cuboctaedros y biplanares dobladas (Piotrowski et al., 2010), las cuales se forman a partir de 17 átomos.

La distancia de enlace promedio ( $d_{av}$ ) aumenta en función del tamaño del cúmulo, siendo el enlace  $\text{Pd-Cu}$  más largo que el  $\text{Cu-Cu}$ , con excepciones en los cúmulos de 9 y 10 átomos. Esta discrepancia puede atribuirse al bajo valor del ECN y al posicionamiento del átomo de paladio en un extremo del cúmulo. Para el  $\text{Cu}_{19}$ , la distancia de enlace promedio alcanza un valor de 2.53 Å, siendo el cúmulo más cercano al valor de 2.55 Å para el cobre FCC (red cúbica centrada en las caras). (Warlimont & Martienssen, 2018)

## 4.2 Estabilidad Energética.

La estabilidad estructural relativa de los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$  es determinada mediante la energía de enlace ( $E_b$ ), las diferencias de energía de segundo orden ( $\Delta_2 E$ ) y la energía de fragmentación ( $E_f$ ). Estas se muestran en la figura 4.4.



*Figura 4.4 Energía de enlace promedio ( $E_b$ ), energía de segundo orden ( $\Delta_2 E$ ) y energía de fragmentación ( $E_f$ ) para cúmulos de  $\text{Cu}_n$  y cúmulos de  $\text{PdCu}_{n-1}$*

Los cúmulos de cobre puros y los dopados con paladio generalmente muestran un aumento en la energía de enlace promedio ( $E_b$ ) con el incremento del tamaño del cúmulo, lo que indica interacciones interatómicas más fuertes para cúmulos más grandes. Esta tendencia es esperada, ya que

un aumento en el tamaño del cúmulo conlleva un mayor número de coordinación para cada átomo, resultando en enlaces más numerosos y fuertes.

Los cúmulos dopados con paladio demuestran una energía de enlace ligeramente superior que sus contrapartes de cobre puro, particularmente para tamaños más pequeños. La tasa de aumento de  $E_b$  disminuye con el incremento del tamaño del cúmulo, sugiriendo que la influencia de los átomos adicionales en la estabilidad general del cúmulo se vuelve menos significativa más allá de los 14 átomos.

Las diferencias de energía de segundo orden ( $\Delta_2E$ ) son un descriptor sensible asociado con la estabilidad relativa de un sistema. En la mayoría de los casos, los cúmulos de cobre con un número par de átomos son más estables que sus vecinos con un número impar de átomos. Un cambio particularmente drástico ocurre para el  $Cu_9$  debido a la alta estabilidad relativa de su predecesor ( $Cu_8$ ) y su sucesor ( $Cu_{10}$ ). Por el contrario, debido a la similitud estructural, la oscilación en ( $\Delta_2E$ ) disminuye drásticamente para los cúmulos de cobre de 15 a 17 átomos. Este comportamiento oscilatorio también es evidente en sistemas con una impureza de Pd; en este caso, los cúmulos con un número impar de átomos son más estables que los sistemas pares, lo que demuestra que dopar sistemas de Cu con Pd puede estabilizar las partículas.

Frecuentemente, los procesos de fragmentación pueden implicar barreras de disociación. Si la energía de fragmentación ( $E_f$ ) es negativa, un cúmulo atómico inestable podría disociarse espontáneamente en una cantidad igual

a  $|E_f|$ . En este trabajo, el  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{PdCu}_3$  y  $\text{Cu}_9$  tienen las barreras de energía más bajas, lo que predice una mayor probabilidad de disociación del cúmulo. De nuevo, los cúmulos de cobre con 15 a 18 átomos tienen barreras de disociación similares, lo que los hace igualmente estables. Todos los cúmulos tienen energías de fragmentación positivas y aumentan dependiendo de su tamaño, lo que indica que son estables y resistentes a la fragmentación.

### 4.3 Propiedades Electrónicas

La brecha HOMO–LUMO es un parámetro esencial para estudiar la estabilidad química. La Tabla 2 muestra los valores de energía para el Orbital Molecular Ocupado Más Alto (HOMO), el Orbital Molecular Desocupado Más Bajo (LUMO), y la brecha HOMO–LUMO para los mínimos globales putativos de los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$  desde  $n = 3$  hasta 20. La Figura 4 muestra los orbitales moleculares para casos representativos.

Entre todos los cúmulos investigados, la estructura GM del  $\text{Cu}_9$  exhibió la brecha de energía más baja (1.24 eV) para los cúmulos de cobre puros, mientras que el  $\text{PdCu}_{15}$  mostró la brecha de energía más baja (1.20 eV) para la serie bimetálica. Es notable que la brecha de energía disminuyó al dopar con paladio para los cúmulos con  $n = 3, 4, 9, 10$  y  $13$ . Esta tendencia fue particularmente pronunciada en cúmulos estructuralmente similares y se atribuye principalmente a cambios en las distancias de enlace Pd–Cu.

Tabla 4.2: *Energía HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ ), energía LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ ) y brecha HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) para los mínimos globales de los cúmulos  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ . Todos los valores están en eV.*

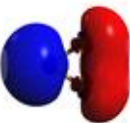
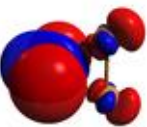
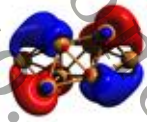
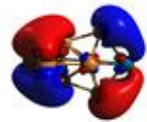
| n  | $Cu_n$       |              |                | $PdCu_{n-1}$ |              |                |
|----|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
|    | $\epsilon_H$ | $\epsilon_L$ | $\Delta_{H-L}$ | $\epsilon_H$ | $\epsilon_L$ | $\Delta_{H-L}$ |
| 3  | -4.07        | -2.77        | 1.31           | -5.05        | -2.27        | 2.79           |
| 4  | -4.83        | -2.78        | 2.05           | -5.58        | -3.11        | 2.46           |
| 5  | -4.66        | -2.19        | 2.47           | -4.46        | -2.80        | 1.67           |
| 6  | -5.53        | -2.29        | 3.24           | -4.99        | -3.05        | 1.94           |
| 7  | -4.45        | -2.14        | 2.31           | -4.99        | -3.07        | 1.92           |
| 8  | -5.40        | -2.09        | 3.31           | -4.52        | -2.47        | 2.06           |
| 9  | -4.00        | -2.76        | 1.24           | -4.98        | -2.43        | 2.55           |
| 10 | -4.53        | -2.56        | 1.97           | -4.54        | -2.50        | 2.04           |
| 11 | -4.52        | -2.69        | 1.83           | -4.37        | -2.77        | 1.60           |
| 12 | -4.76        | -3.01        | 1.76           | -4.33        | -2.77        | 1.56           |
| 13 | -4.34        | -2.76        | 1.59           | -4.76        | -2.97        | 1.78           |
| 14 | -4.88        | -2.86        | 2.02           | -4.30        | -2.91        | 1.39           |
| 15 | -4.29        | -3.01        | 1.27           | -4.72        | -3.10        | 1.62           |
| 16 | -4.45        | -3.13        | 1.32           | -4.31        | -3.11        | 1.20           |
| 17 | -4.45        | -3.16        | 1.29           | -4.69        | -3.02        | 1.67           |
| 18 | -4.48        | -3.18        | 1.30           | -4.51        | -3.00        | 1.51           |
| 19 | -4.21        | -2.86        | 1.35           | -3.14        | -4.48        | 1.34           |
| 20 | -4.85        | -2.48        | 2.37           | -4.39        | -2.51        | 1.88           |

El dopaje con paladio introduce nuevos niveles de energía en la estructura electrónica del cúmulo. Estos nuevos niveles interactúan con los orbitales

del cúmulo de cobre, lo que resulta en una reorganización de los niveles de energía. Consecuentemente, el HOMO del cúmulo de cobre puro con un número impar de átomos se convierte en el LUMO en el cúmulo bimetálico correspondiente.

Este fenómeno se atribuye principalmente a la significativa contribución de los orbitales  $4d$  del paladio, los cuales interactúan y desplazan la hibridación de los orbitales  $4s$  del cobre a niveles de energía más altos. Además, la introducción de electrones de paladio provoca el llenado de los orbitales de cobre, aumentando la brecha HOMO–LUMO en la mayoría de los casos. Las formas de los orbitales permanecen principalmente inalteradas en los cúmulos con un número par de átomos, mientras que la brecha HOMO–LUMO generalmente aumenta.

La distancia de enlace promedio exhibe una fuerte correlación con la brecha HOMO–LUMO. Una distancia de enlace mayor generalmente corresponde a una brecha HOMO–LUMO menor. Esto se debe a enlaces más débiles y a una superposición disminuida de los orbitales atómicos a mayores separaciones interatómicas. Consecuentemente, los niveles de energía de los orbitales moleculares convergen, resultando en una brecha HOMO–LUMO más estrecha; esta tendencia se observa en el rango de tamaño de cúmulos de cinco a ocho átomos. Por el contrario, una distancia de enlace más corta típicamente conduce a una brecha HOMO–LUMO más grande. Una superposición mejorada de los orbitales atómicos a distancias más cortas resulta en enlaces más fuertes y una mayor estabilización de los electrones, aumentando consecuentemente la separación de energía entre los niveles HOMO y LUMO.

| Cluster          | HOMO                                                                                | LUMO                                                                                | $\Delta_{H-L}$ (eV) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Cu}_3$    |    |    | 1.31                |
| $\text{PdCu}_2$  |    |    | 2.79                |
| $\text{Cu}_7$    |    |    | 2.31                |
| $\text{PdCu}_6$  |   |   | 1.92                |
| $\text{Cu}_{10}$ |  |  | 1.97                |
| $\text{PdCu}_9$  |  |  | 2.04                |

*Figura 4.5 Energía HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), energía LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) y brecha HOMO-LUMO ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) en eV para los cúmulos de Cu puro y PdCu bimetálicos con geometría similar.*

Algunos cúmulos como  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{PdCu}_{13}$ ,  $\text{PdCu}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{17}$  y  $\text{Cu}_{18}$  exhiben valores similares de la brecha que oscilan entre 1.29 y 1.39 eV, lo que indica una reactividad relativamente alta. Esta tendencia se alinea con la estabilidad

reducida del estado singlete asociado con el electrón  $4s^1$  desapareado, en contraste con las configuraciones de espín doblete más estables observadas en cúmulos con un número impar de átomos. En comparación, los cúmulos  $\text{Cu}_6$  y el  $\text{Cu}_8$  muestran las brechas de energía más grandes, superando los 3 eV, lo que sugiere una reactividad significativamente menor.

El potencial de ionización vertical (VIP) y la afinidad electrónica vertical (VEA) proporcionan información sobre la estabilidad electrónica cuando se elimina o se añade un electrón. La Figura 4.6 ilustra la evolución del VIP y el VEA en función del tamaño del cúmulo. Los valores experimentales de VIP reportados por Ingolfsson (Ingolfsson et al., 2000) están en cuadrados verdes y por Knickelbein (Knickelbein, 1992) en rombos violeta. Los valores experimentales de VEA por Ho (Ho et al., 1990) están en triángulos verdes hacia arriba y por Pettiette (Pettiette et al., 1988) en triángulos violeta hacia abajo. Los valores de VIP calculados exhiben un comportamiento oscilatorio par-impar, consistente con las observaciones experimentales. La amplitud de estas oscilaciones disminuye con el aumento del tamaño del cúmulo, indicando que la facilidad de remoción de electrones se vuelve menos sensible a las variaciones de tamaño en cúmulos más grandes.

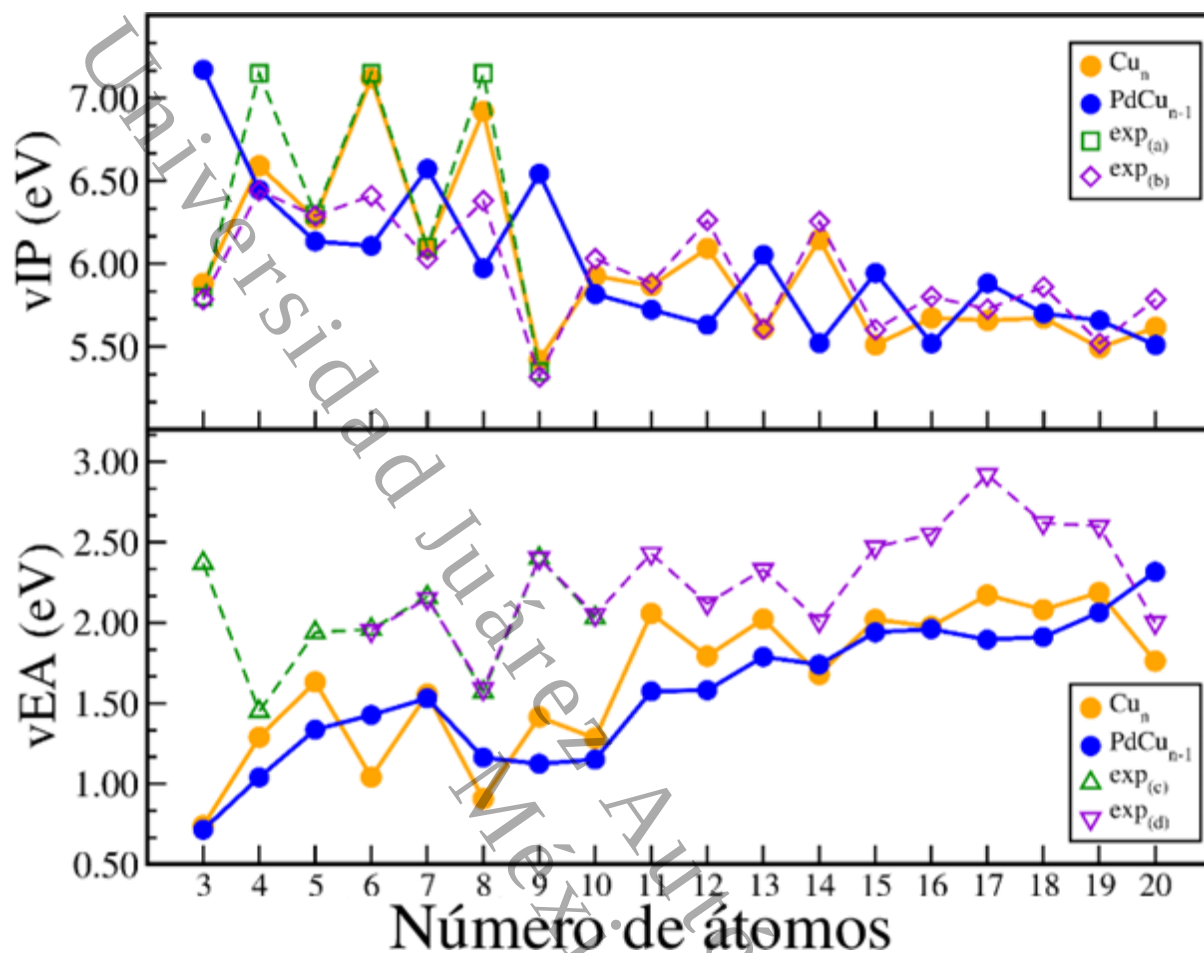


Figura 4.6 vIP y vEA para los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$  en función del número de átomos.

El cúmulo  $\text{Cu}_9$  tiene la energía más baja para perder un electrón y estar en estado catiónico, lo que lo convierte fácilmente en un nucleófilo. Por el contrario, los cúmulos bimetálicos  $\text{PdCu}_{13}$  y  $\text{PdCu}_{15}$  tienen barreras energéticas más bajas para perder electrones, posiblemente debido a la estructura  $\text{Cu}_9$  como subestructura. Los cúmulos  $\text{Cu}_n$  desde  $n = 15$  hasta 20 tienen una energía similar ( $\approx 5.5$  eV) para donar su último electrón. En cambio,  $\text{PdCu}_2$ ,  $\text{Cu}_6$  y  $\text{Cu}_8$  tienen la máxima energía necesaria para perder este electrón.

Los valores calculados de vEA exhiben una tendencia oscilatoria par-impar con el aumento del tamaño del cúmulo, lo que es consistente con las observaciones experimentales. La amplitud de estas oscilaciones disminuye con el aumento del tamaño del cúmulo, indicando una sensibilidad decreciente de la afinidad electrónica a las variaciones de tamaño del cúmulo.

Los cúmulos  $\text{PdCu}_{n-1}$  demuestran valores de vEA consistentemente más altos que los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  puros, lo que sugiere que la presencia del átomo de paladio mejora la afinidad electrónica del cúmulo, facilitando así la unión de electrones. De este modo, los cúmulos  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{PdCu}_2$ ,  $\text{Cu}_6$  y  $\text{Cu}_8$  tienen la energía mínima para aceptar un electrón y estar en el estado aniónico. Desde  $n = 12$  hasta 18, los valores de vEA varían entre 2.3 y 3.3 eV para todos los cúmulos. Los cúmulos bimetalicos de 12, 15 y 16 átomos tienen valores de energía similares (5.65 eV) para aceptar un electrón que sus contrapartes de Cu puro.

#### 4.4 Descriptores Químicos

El potencial químico ( $\mu$ ), la dureza química ( $\eta$ ) y la electrofilicidad ( $\omega$ ) son algunos descriptores que nos ayudan a comprender la reactividad química. La Figura 6 ilustra la evolución de los descriptores  $\mu$ ,  $\eta$  y  $\omega$  en función del tamaño del cúmulo. El potencial químico ( $\mu$ ) exhibe fluctuaciones a medida que el tamaño del cúmulo aumenta, tanto para los cúmulos de cobre puros como para los dopados con Pd. Esta observación sugiere que la estabilidad del cúmulo no depende únicamente del tamaño, sino que está significativamente influenciada por la estructura específica del cúmulo. En

ciertos regímenes de tamaño, algunos cúmulos con capas abiertas (cúmulos con número impar de átomos para Cu puro y cúmulos con número par de átomos para PdCu), los cúmulos bimetálicos tienen valores mínimos en su descriptor  $\mu$  ( $-4.1$  a  $-3.8$  eV) como se muestra en la figura 4.7, lo que indica una estabilidad mejorada en comparación con sus contrapartes de cobre puro. Esta mejora probablemente surge de interacciones sinérgicas entre los orbitales atómicos de los átomos de Cu y Pd, demostrando que la presencia del átomo de paladio resulta en sistemas más estables con capas cerradas después de la transferencia de electrones.

Los cúmulos  $\text{Cu}_9$  y  $\text{Cu}_3$  son altamente reactivos e inestables, favoreciendo y confirmando la liberación de electrones para formar estados catiónicos. El potencial químico muestra una tendencia de estabilización para cúmulos con  $n > 10$  entre  $-4.0$  y  $-3.7$  eV.

La dureza molecular ( $\eta$ ) disminuye con el aumento del tamaño del cúmulo para los cúmulos de cobre puro y dopados con Pd, alcanzando una meseta de aproximadamente 3.6 eV para los cúmulos de cobre de más de 15 átomos. Los cúmulos  $\text{PdCu}_{n-1}$  exhiben variaciones de dureza significativamente menores que los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  puros, lo que sugiere una estabilidad mejorada. Este comportamiento oscilatorio disminuido en el sistema bimetálico probablemente facilita la transferencia de carga dentro del cúmulo, indicando una estructura electrónica más robusta.

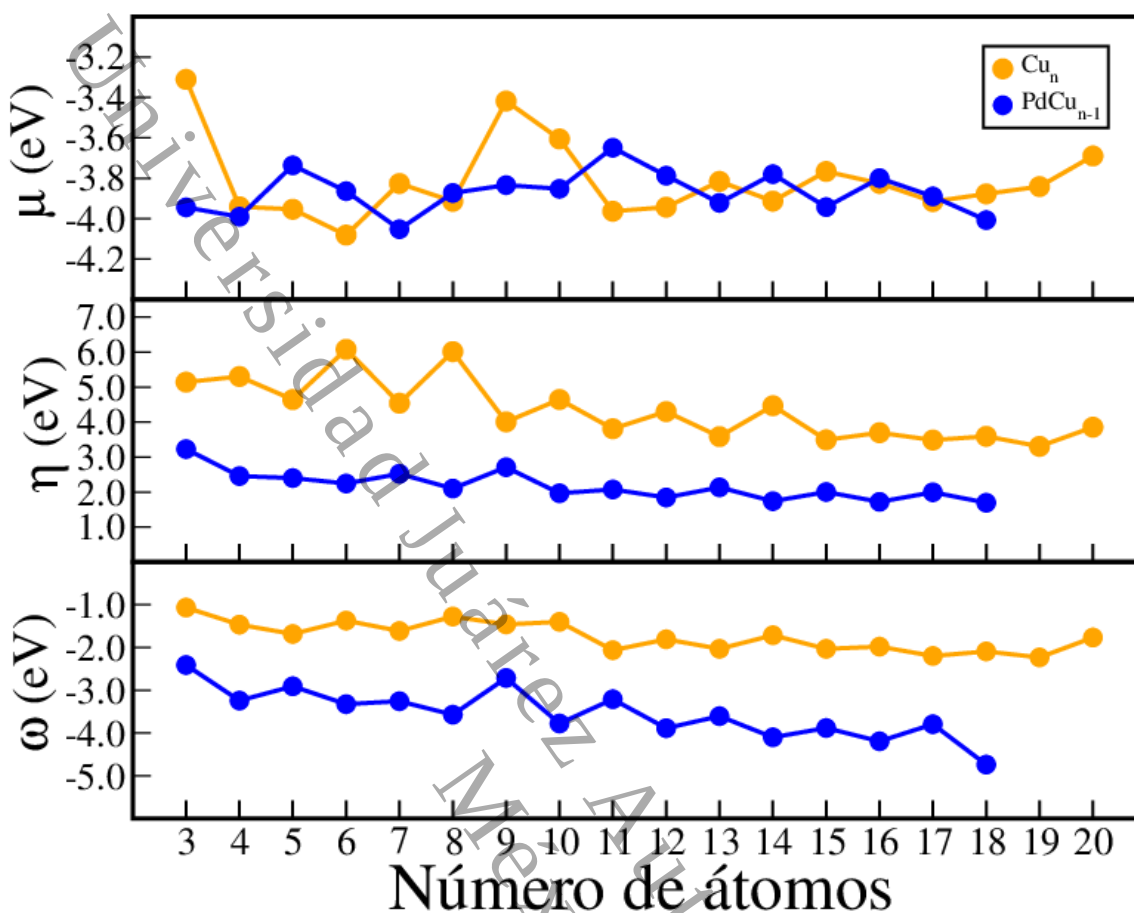


Figura 4.7 Potencial químico ( $\mu$ ), dureza molecular ( $\eta$ ) e índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) para los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$

La presencia del átomo de paladio probablemente modifica la distribución de carga dentro del cúmulo, influyendo en las fuerzas de los enlaces y contribuyendo a la mejora observada en la dureza. Los cúmulos  $\text{Cu}_6$  y  $\text{Cu}_8$  presentan estructuras GM con mayor resistencia a la transferencia de carga en correlación con su brecha HOMO–LUMO relativamente grande.

El índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) exhibe un comportamiento oscilatorio con una amplitud más pronunciada para los cúmulos bimetálicos que para los cúmulos de cobre puro. El índice disminuye con el aumento del tamaño del cúmulo, mostrando una menor energía de estabilización para cúmulos más

grandes. Esta tendencia indica una nucleofilicidad mejorada en los cúmulos  $\text{PdCu}_{n-1}$ , lo que implica una mayor tendencia a aceptar electrones. En particular, las estructuras de baja energía recientemente identificadas  $\text{PdCu}_7$  y  $\text{PdCu}_{9-11}$  exhiben entornos de coordinación que dan lugar a sitios activos emergentes que no estaban presentes en isómeros previamente reportados.

Estas características sugieren una mayor capacidad para adsorber y activar moléculas pequeñas, lo que las convierte en candidatas prometedoras para aplicaciones catalíticas en reacciones de hidrogenación, oxidación selectiva y acoplamiento C-C. La reorganización geométrica inducida por el dopaje con Pd parece mejorar tanto la accesibilidad como la idoneidad electrónica de los átomos de superficie involucrados en la catálisis.

## 4.5 Propiedades Ópticas

Debido a que la determinación de los estados excitados de los sistemas de mínima energía requiere un mejor análisis en la separación de los orbitales ocupados y virtuales, así como la reorganización de los electrones en un estado excitado es importante tomar en cuenta las interacciones de largo alcance entre dichos orbitales. Por ellos se realizó una calibración con funcionales híbridos y híbridos de largo alcance como PBE0, B3PW91, B3LYP, CAM-B3LYP y LC- $\omega$ PBE para determinar los espectros UV-vis mediante TD-DFT con la mejor correlación con los espectros experimentales disponibles para los cúmulos  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_6$  y  $\text{Cu}_9$  reportados por Lecoultre et al. En la figura 4.8 se puede apreciar que la mejor coincidencia con los picos

prominentes de los espectros UV-vis experimentales se obtuvo con el funcional CAM-B3LYP.

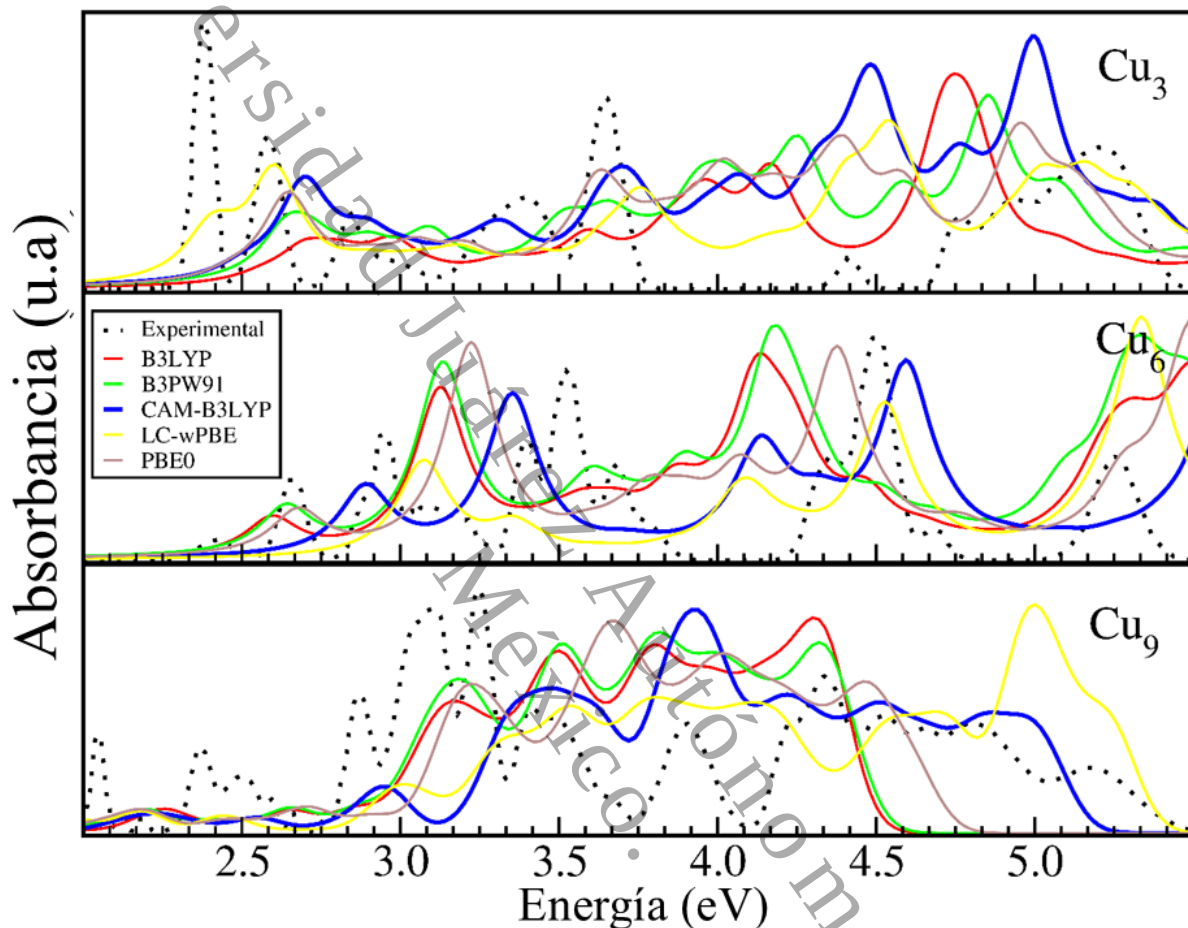


Figura 4.8 Evaluación de la precisión de diferentes métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) híbridos y con corrección de largo alcance en la predicción de los espectros UV-visible

La Figura 4.9 muestra los espectros UV-vis en dependencia de la longitud de onda, comparando los cúmulos de mínimos globales con igual número de átomos para ambos sistemas en cada caso. Un pico cercano a los 200 nm es notable en cúmulos con tamaños de tres a ocho átomos. De la misma manera, un segundo pico crece a 375 nm para cúmulos entre 10 y 14 átomos. Los cúmulos de mayor tamaño, particularmente Cu<sub>15</sub>, Cu<sub>17</sub>, Cu<sub>18</sub> y Cu<sub>20</sub>, muestran un solo pico a 375 nm, lo que indica que este pico caracteriza casos con alta simetría, similar a la longitud de onda de emisión de nanopartículas de cobre de menos de 4 nm de diámetro. (Vázquez-Vázquez et al., 2009)

Los espectros de absorción de los cúmulos dopados exhiben una notable dependencia del tamaño del cúmulo. Los cúmulos con un número impar de átomos de cobre ( $n$ ) exhiben un desplazamiento al azul (*blueshift*) en sus espectros de absorción, y la magnitud de este desplazamiento crece significativamente a medida que aumenta el tamaño del cúmulo. Por el contrario, se observa un desplazamiento al rojo (*redshift*) menos pronunciado para los átomos de cobre con número par. Cabe destacar que los cúmulos con geometrías idénticas exhiben características espectrales similares, lo que sugiere que los cambios en la estructura del cúmulo son el principal impulsor de los desplazamientos espectrales observados.

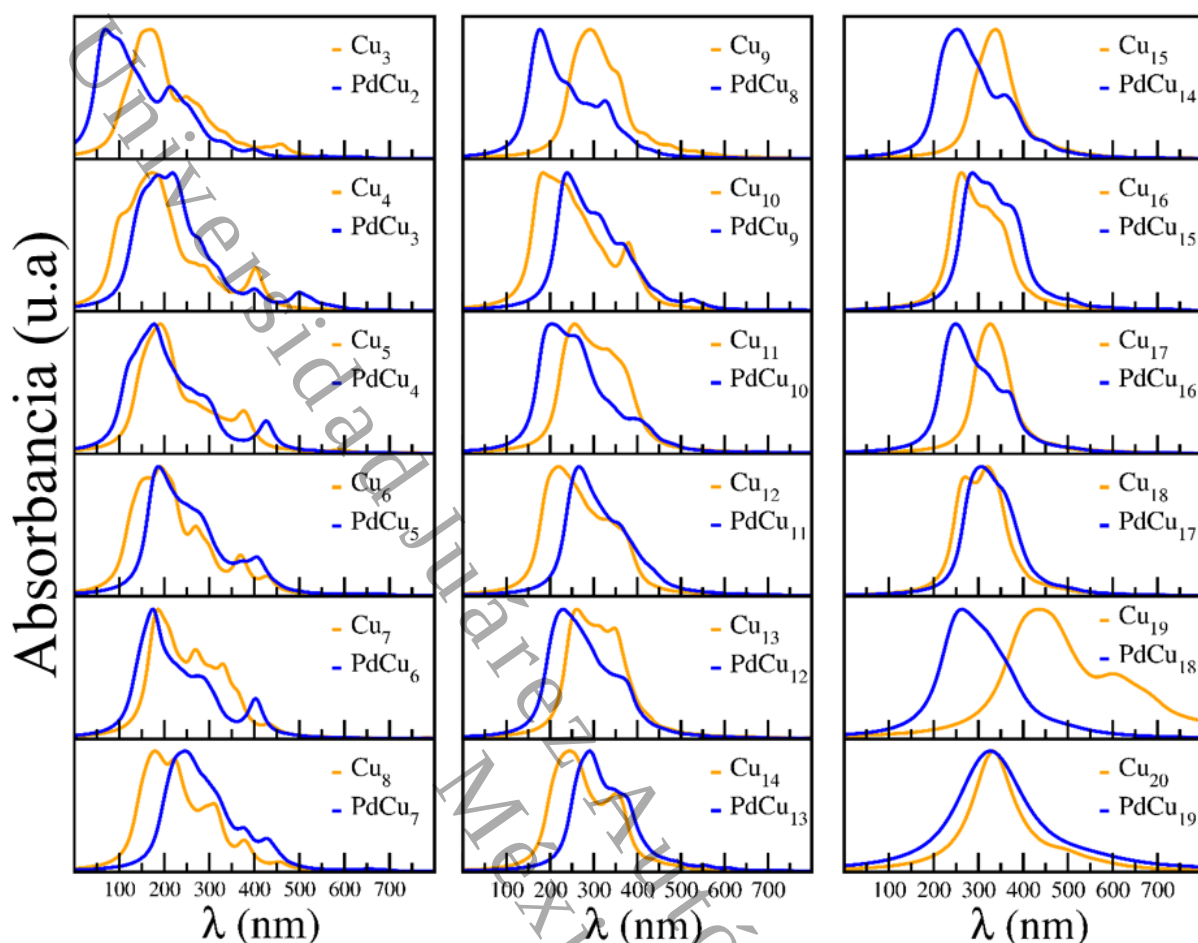


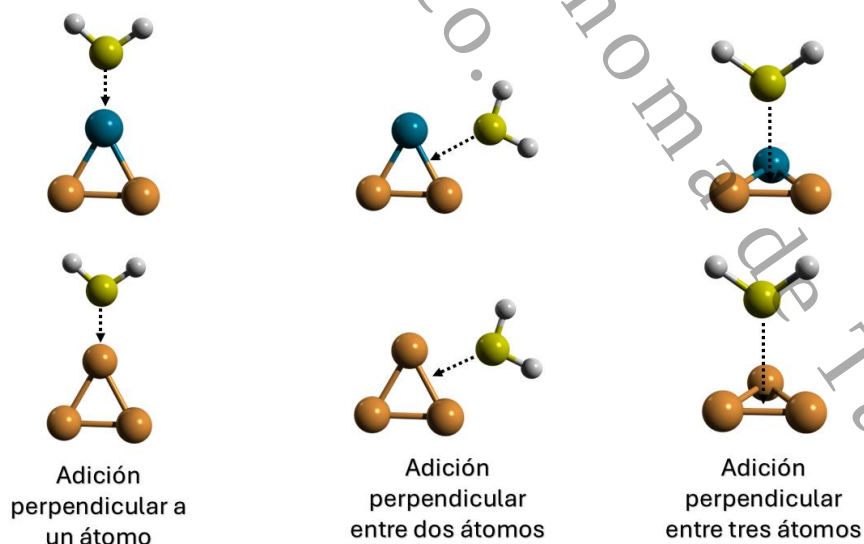
Figura 4.9 Espectros de absorción uv-visible de los cúmulos de  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$

El desplazamiento al azul en los espectros de absorción puede atribuirse a múltiples efectos electrónicos interrelacionados. Primero, el dopaje con Pd introduce una hibridación orbital significativa, particularmente entre los estados  $3d$  del Cu y  $4d$  del Pd, lo que perturba la estructura electrónica y modifica las energías de transición óptica. Segundo, a medida que el tamaño del cúmulo aumenta, las oscilaciones colectivas de electrones similares a la resonancia de plasmones de superficie (SPR) las cuales comienzan a surgir de manera más prominente. Este fenómeno se potencia cuando los estados de banda  $s$  y  $d$  se saturan, permitiendo que los electrones deslocalizados

participen en interacciones resonantes con la luz. El efecto combinado es un ensanchamiento de la brecha HOMO–LUMO, lo que requiere fotones de mayor energía (longitud de onda más corta) para inducir transiciones electrónicas, lo que conduce al *blueshift* observado. Esta tendencia es consistente con el aumento de la dureza molecular y efectos de confinamiento cuántico más fuertes en los sistemas dopados con Pd.

## 4.6 Adsorción de H<sub>2</sub>S

La adsorción de la molécula de H<sub>2</sub>S se llevó a cabo realizando cálculos de optimización al nivel de teoría B3PW91/Def2SVP considerando la corrección empírica de Grimme.<sup>82</sup> Se plantearon distintas posiciones iniciales las cuales se plantean en la figura 4.10, el átomo de azufre se ubicó a una distancia mínima de un átomo de Cu o Pd.



*Figura 4.10 Posiciones iniciales para la adsorción de H<sub>2</sub>S sobre los cúmulos atómicos.*

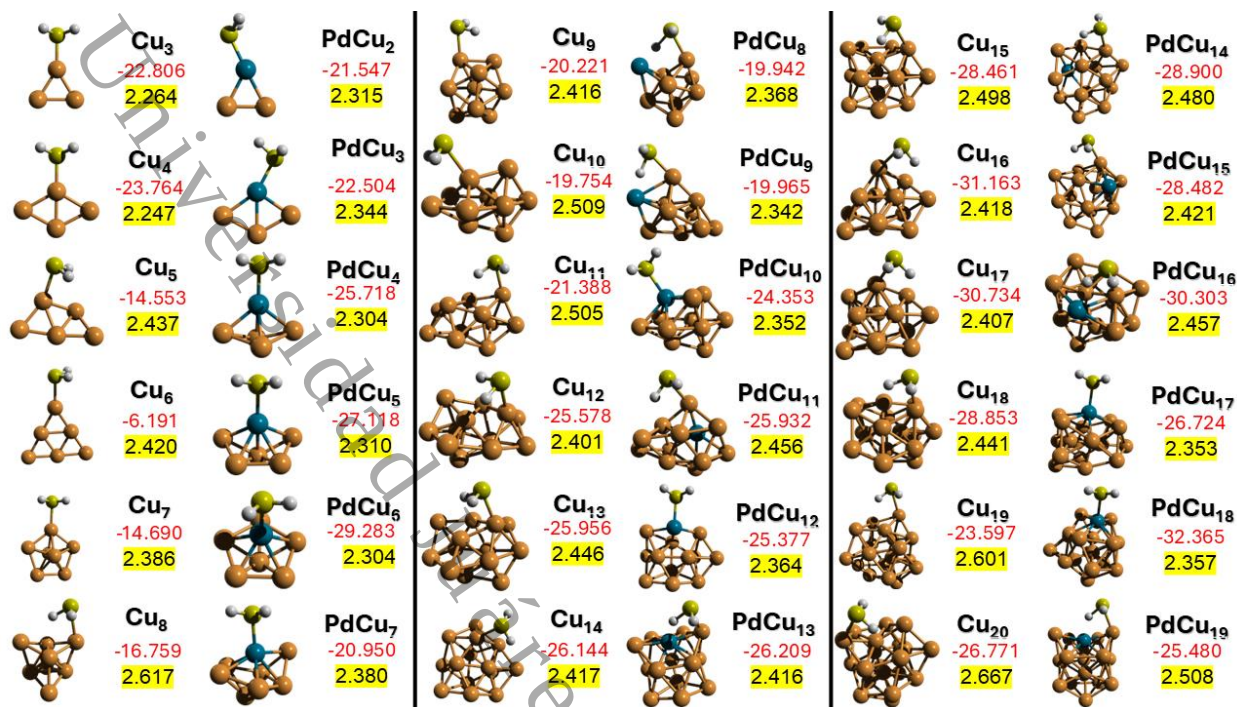


Figura 4.11 Adsorción de  $H_2S$  sobre los cúmulos de  $Cu_n$  y  $PdCu_n$ .

Los resultados estructurales, energía de adsorción relativa y distancia de la molécula de  $H_2S$  al cumulo se muestran en la figura 4.11. En todos los casos la adsorción ocurre sobre uno de los átomos del cumulo, pero no siempre de manera perpendicular a este. Para los sistemas de cobre puro con un numero menor a 7 átomos la molécula de  $H_2S$  se absorbe de manera paralela al cumulo, con los átomos de hidrogeno apuntando en dirección contraria al cumulo, a excepción del cumulo de 5 átomos, el cual además de ser el único cumulo que sufre una ligera deformación tras la adsorción, dejando de ser una estructura totalmente bidimensional. Para los cúmulos de mayor tamaño de cobre puro el  $H_2S$  se absorbe con una inclinación sobre un átomo que forme un rombo distorsionado en el cumulo donde uno de los átomos de hidrogeno apunta hacia el otro extremo del rombo, formando ángulos dihedrales de entre  $6.5^\circ$  y  $8.7^\circ$  en promedio. La distancia de enlace

no se ve alterada de manera considerable hasta que alcanza el mayor número de átomos de 19 y 20.

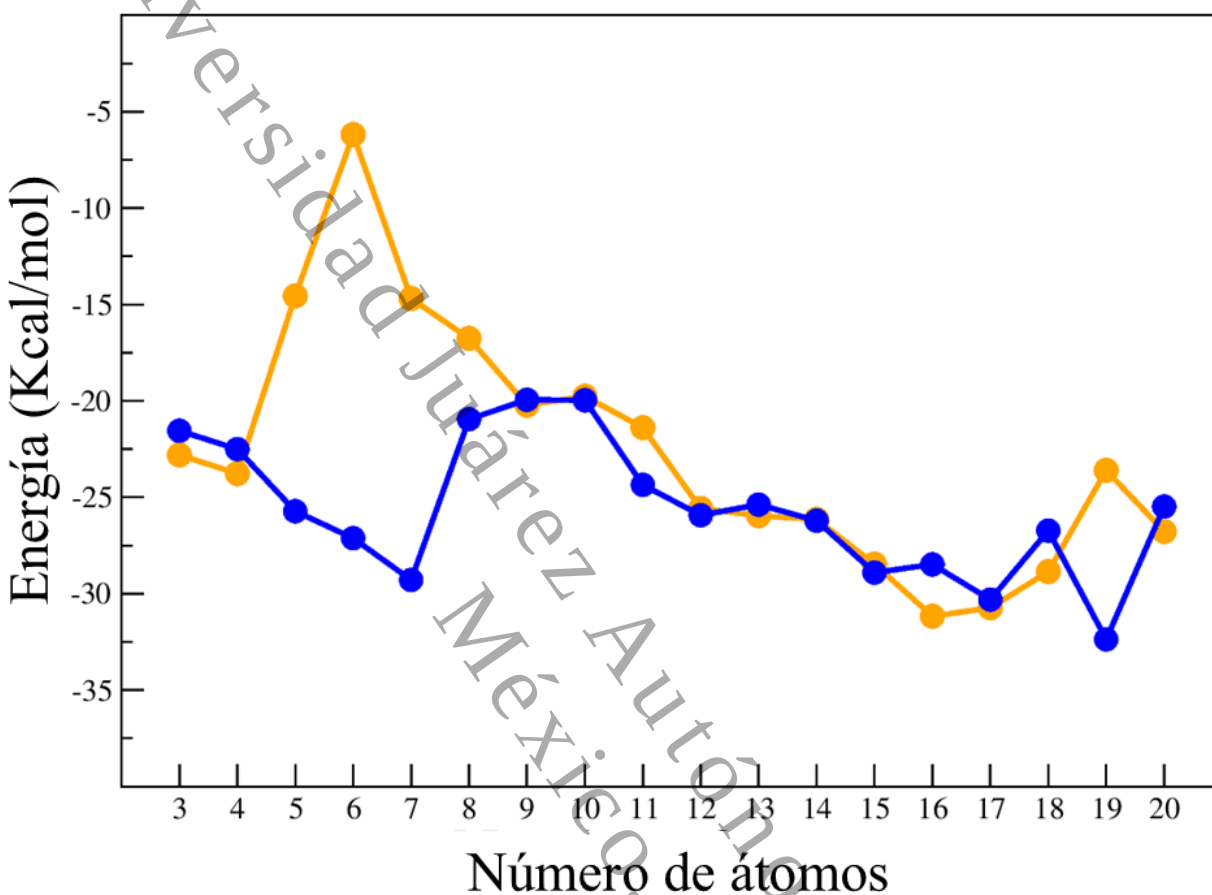
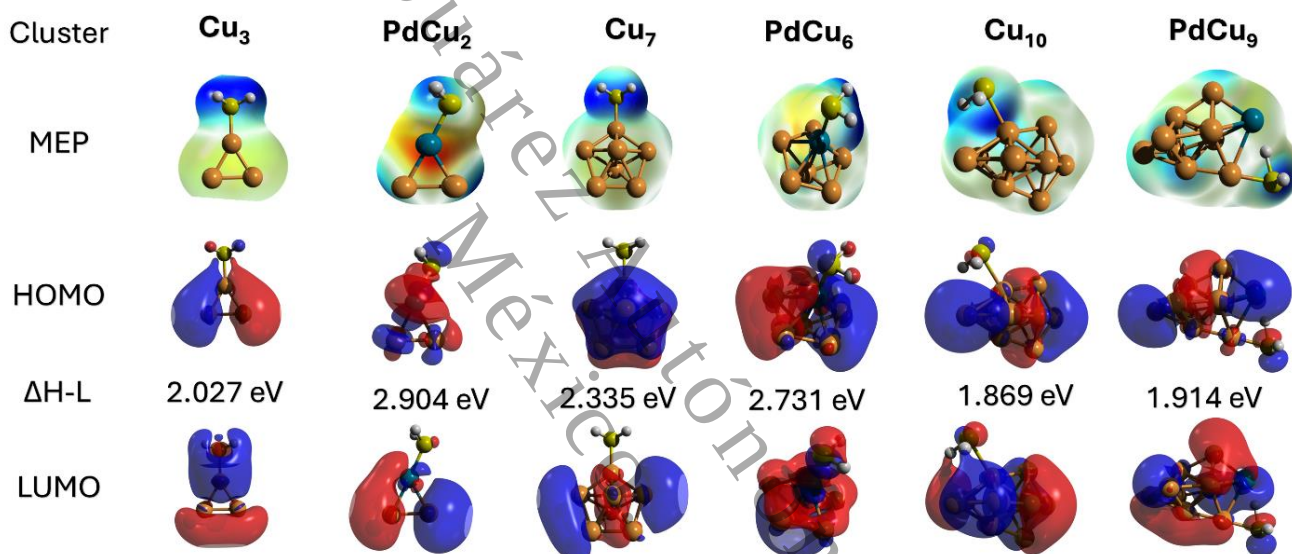


Figura 4.12 Energía de adsorción de  $H_2S$  sobre los cúmulos de  $Cu_n$  y  $PdCu_{n-1}$ .

Por otra parte, en los cúmulos dopados, la comparación energética se puede observar en la figura 4.12. La energía relativa fue calculada por la diferencia de energía entre los sistemas aislados y cuando este es absorbido ( $E_{cumulo} + E_{H_2S} - E_{cumulo+H_2S}$ ), siendo que, si el valor es negativo, la adsorción es favorable. En los cúmulos de 5 a 8 átomos se denota una mayor eficiencia en la adsorción de la molécula de  $H_2S$  en contraparte a los

cúmulos puros, esto principalmente a que las estructuras tridimensionales permiten una mejor hibridación de las orbitales moléculas con respecto a las estructuras bidimensionales del cobre. Para las estructuras de mayor tamaño los valores de energía de adsorción de los sistemas dopados y puros son muy similares, y de igual manera presentan una orientación de un átomo de hidrogeno hacia átomos de Cu o Pd con ángulos dihedrales entre  $2.5^\circ$  cuando la molécula fua absorbida en un átomo de Cu y apunta en dirección a un átomo de Pd y  $6.5^\circ$  de manera viceversa.



*Figura 4.13 Propiedades electrónicas al absorber una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre los cúmulos de geometría similar.*

La comparación de propiedades electrónicas entre los cúmulos de geometría similar se presenta en la figura 4.13, en ella se muestran el MEP en donde las regiones con un color azul intenso representan vacancia de electrones y las zonas que tienden al color rojo representan una alta densidad electrónica. Como se observa en la mayoría de los casos, los mapas electrostáticos son acordes al máximo orbital molecular ocupado

(HOMO), lo que da a interpretar que en las zonas de alta densidad electrónica se encuentran los electrones enlazantes.

La principal diferencia entre los sistemas dopados y puros es que existe una mayor densidad electrónica en la zona del cumulo para los sistemas dopantes, lo cual interfiere directamente en el Angulo de enlace del cumulo con el  $H_2S$ . Así mismo, esta mayor densidad electrónica se aloja en los alrededores del átomo de paladio, lo cual puede ser índice de la razón de que las brechas HOMO-LUMO y distancias de enlace sean repelidas por el átomo de azufre.

#### 4.7 Rutas de Producción de $H_2$

Posterior a la primera adsorción de la molécula de  $H_2S$  sobre cada cumulo, se procede a realizar la propuesta de mecanismo de reacción mediante el movimiento de los átomos del hidrogeno alrededor del cumulo, en primera instancia se realizaron cálculos de energía simple para lograr observar los puntos de inflexión que tendría la energía y así proponer posibles estados de transición (ver Figura 4.14). Los posibles estados de transición se optimizaron con el método QST3 implementado en el software Gaussian16, analizando a su vez que estos tengan solo una frecuencia vibracional imaginaria y confirmar así que sean puntos de silla en la curva de energía potencial. Todos los cálculos se llevaron a cabo al nivel de teoría B3PW91/Def2SVP y aplicando la corrección empírica propuesta por Grimme.

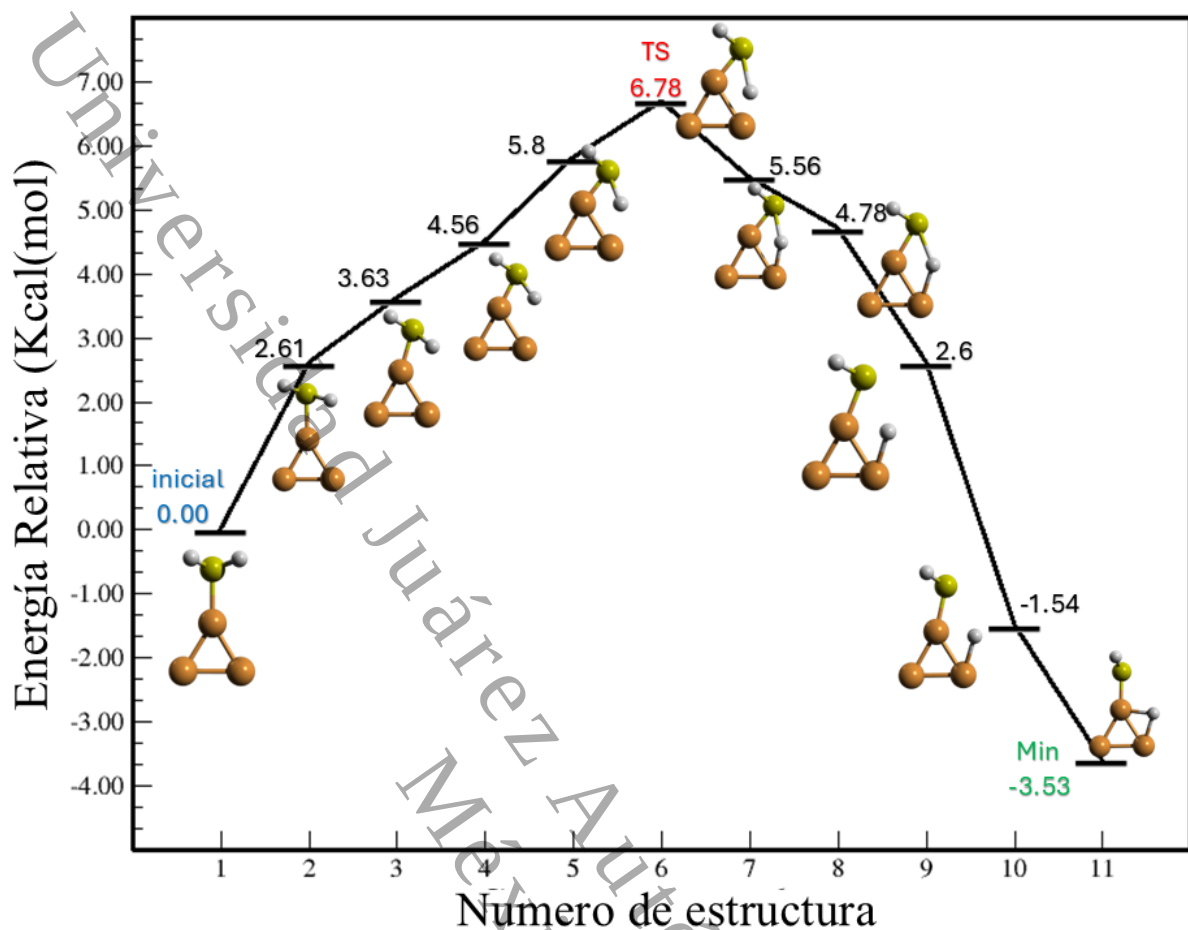
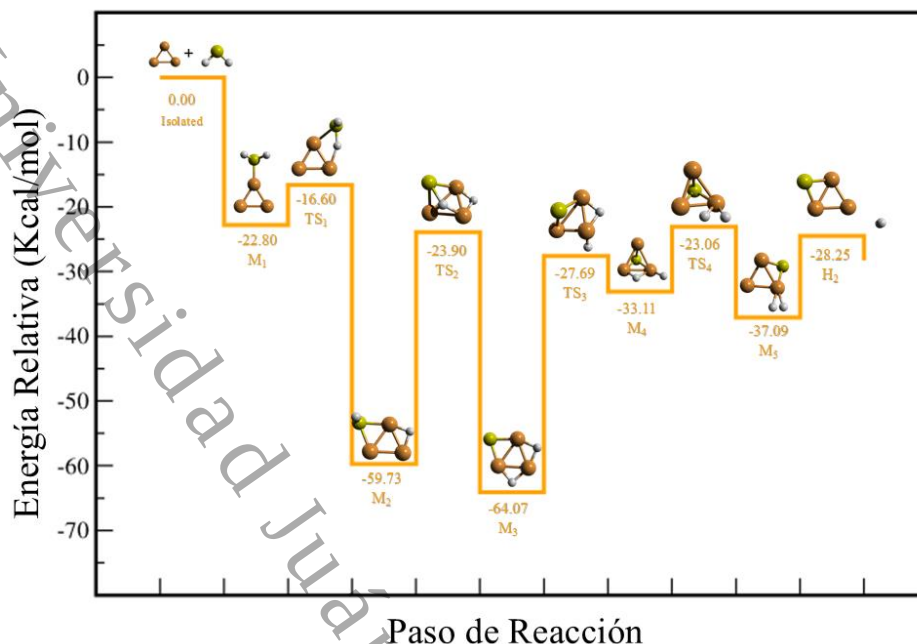


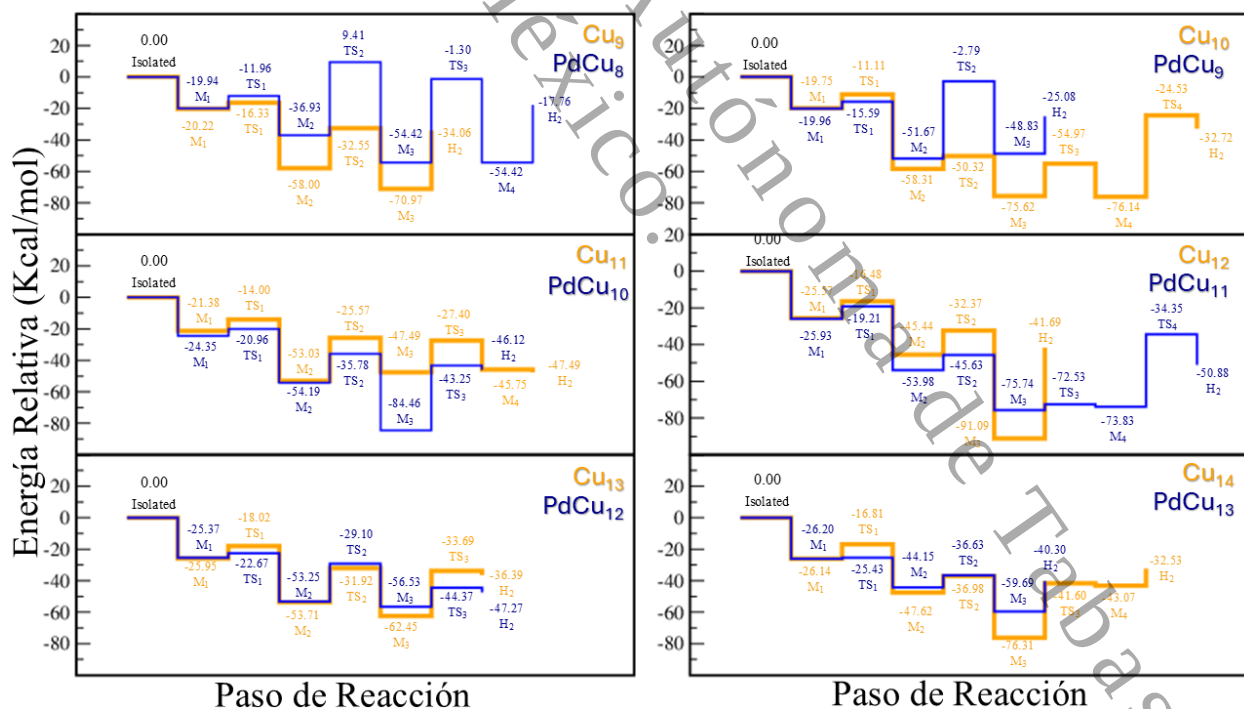
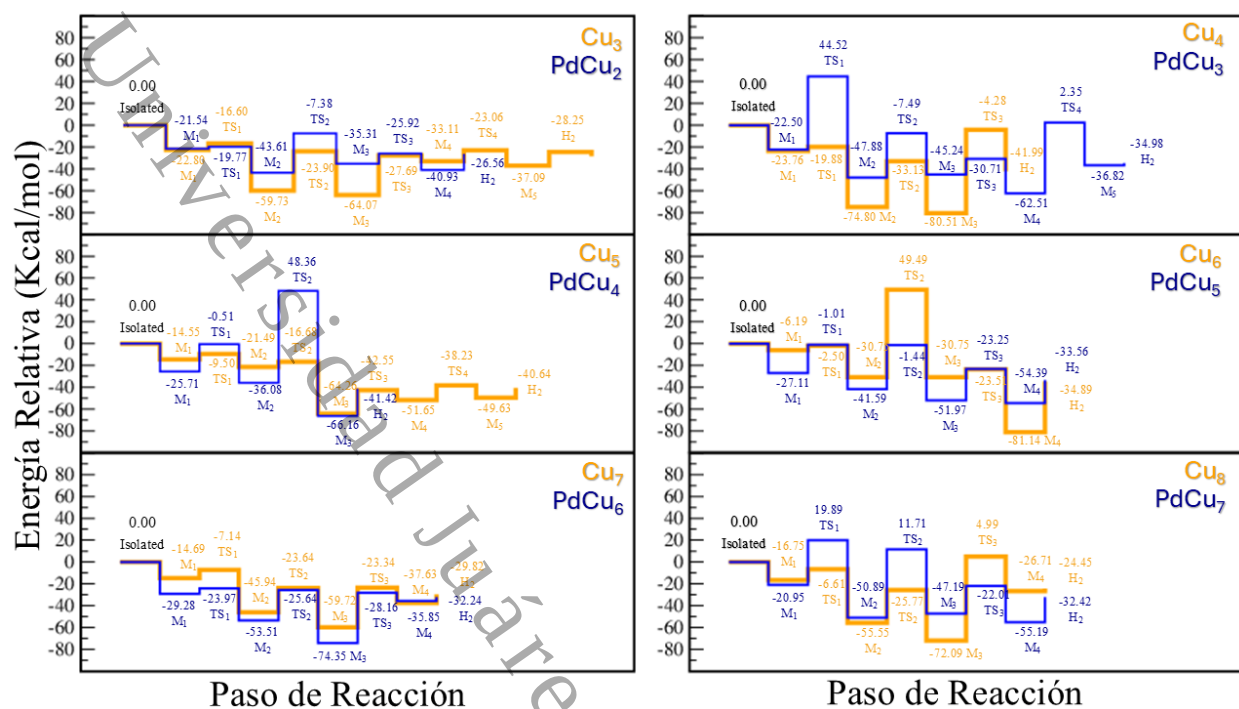
Figura 4.14 Exploración de la superficie de energía potencial de un átomo de hidrogeno alrededor del cumulo de  $\text{Cu}_3$ .

Una vez definido el nuevo mínimo, se explora nuevamente la superficie de energía potencial moviendo el segundo hidrogeno, el proceso se repite hasta que ambos átomos de hidrogeno convergen en un mismo átomo del cumulo, realizando así la propuesta del mecanismo de reacción como se muestra en la figura 4.15.



*Figura 4.15 Mecanismo de reacción de la producción de hidrogeno a partir de H<sub>2</sub>S sobre un cumulo de Cu<sub>3</sub>.*

Los mecanismos de reacción de todos los cúmulos se muestran en las figuras 4.16 a 4.18. En ellas se muestra la comparación de los mecanismos de reacción para los cúmulos de igual número de átomos de cobre puro y cobre dopado con paladio.



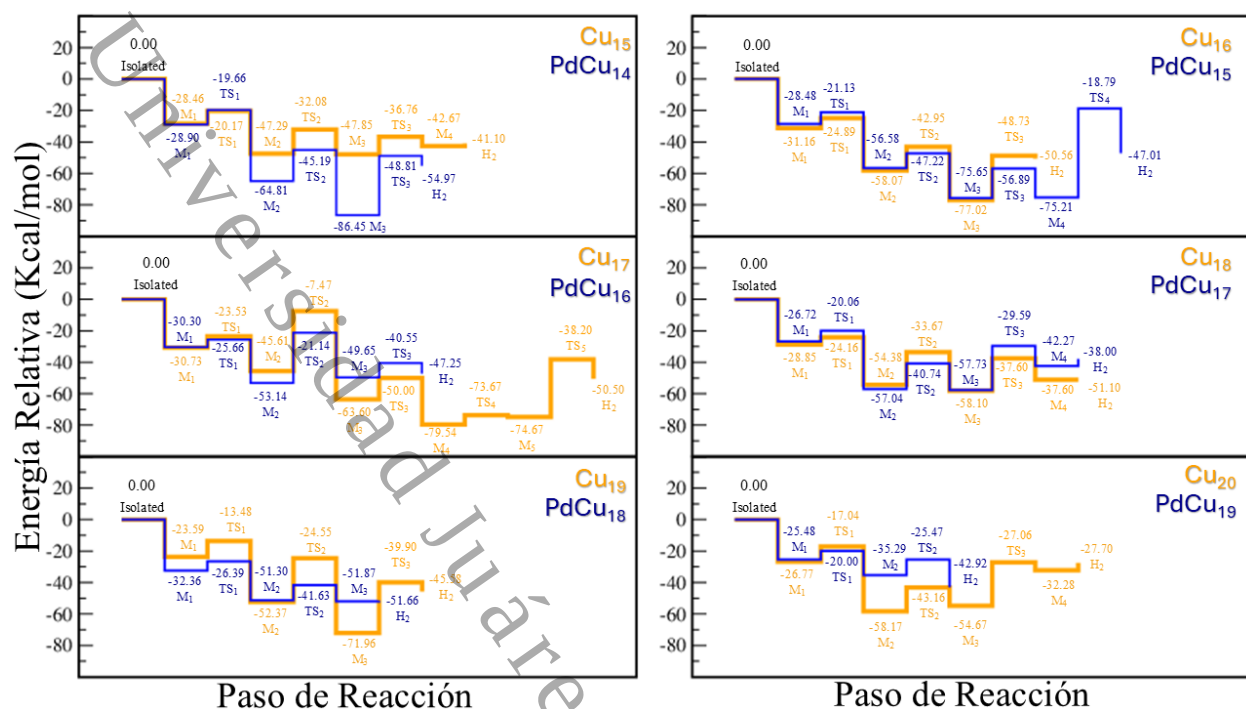


Figura 4.18 Mecanismos de reacción de la producción de hidrogeno a partir de  $H_2S$  sobre un cumulos 15 hasta 20 átomos.

Las estructuras de menor de entre 3 a 6 átomos de cobre muestran una mayor cantidad de pasos para alcanzar la producción de hidrogeno comparada con los cúmulos dopados de con paladio. Esto se debe a su estructura bidimensional de los cúmulos puros en contraste de los cúmulos dopados que presentan estructuras tridimensionales, las cuales otorgan un mayor grado de libertad para el movimiento electrónico que permite el movimiento de los átomos de hidrógeno en el cúmulo.

Dentro de los escenarios propuestos el cúmulo de Cu<sub>9</sub> destaca al tener uno de los mecanismos de reacción con el menor número de pasos, a su vez que minimiza su energía hasta -71 kcal/mol y a diferencias de otros cúmulos como el de PdCu<sub>19</sub> que de igual manera es uno de los sistemas con menor

numero de pasos, en este la energía solo es minimizada hasta -42 kcal/mol, siendo Cu9 el cumulo con el mecanismo de reacción más efectivo.

Para los sistemas de mayor numero de átomos (>14 átomos) se encuentran barreras de energía similares para los cúmulos dopados como sus contrapartes puras, principalmente en los primeros pasos del mecanismo, esto debido a que las energías de los cúmulos para romper los enlaces S-H, se mantienen en los mismos rangos, y varia la energía solo al momento de desplazarse los átomos de H alrededor de los cúmulos.

## 5 Conclusiones

En el presente trabajo investigamos las propiedades estructurales, electrónicas, químicas y ópticas de los cúmulos  $\text{Cu}_n$  y  $\text{PdCu}_{n-1}$  utilizando una estrategia de optimización global basada en patrones de crecimiento, así como cálculos DFT al nivel B3PW91/Def2-TZVP. Se identificaron nuevos mínimos globales para  $\text{PdCu}_7$  y  $\text{PdCu}_{9-11}$ , caracterizados por una mayor coordinación del Pd que la reportada previamente. Los mínimos globales de los cúmulos de Cu concuerdan bien con estudios anteriores, y algunos cúmulos de  $\text{PdCu}_n$  (por ejemplo,  $\text{PdCu}_2$ ,  $\text{PdCu}_4$ ,  $\text{PdCu}_6$  y  $\text{PdCu}_9$ ) comparten simetrías con sus contrapartes de Cu puro. Un motivo PB recurrente aparece en ambos sistemas. En los cúmulos bimetálicos, la posición del átomo de Pd dentro de este motivo altera significativamente las propiedades del cúmulo al reducir su ECN.

Para los cúmulos de cobre puro, la longitud de enlace promedio se aproxima al valor del material a granel en el  $\text{Cu}_{19}$ . Las energías de enlace aumentan monótonamente con el tamaño del cúmulo, indicando que el crecimiento es energéticamente favorable. Los descriptores de estabilidad sugieren que los cúmulos con número par de átomos son generalmente más estables que los de número impar.

Las propiedades electrónicas de los cúmulos de cobre muestran oscilaciones dependientes del tamaño impulsadas por la configuración electrónica del átomo añadido. El dopaje con paladio modula estas

oscilaciones y mejora la nucleofilicidad al reducir las barreras de aceptación de electrones.

Cabe destacar que el  $\text{Cu}_9$  y el  $\text{PdCu}_{15}$  emergen como las especies más reactivas, con pequeñas brechas HOMO–LUMO y bajos potenciales químicos. En contraste, el  $\text{Cu}_6$  y el  $\text{Cu}_8$  son los menos reactivos, con alta dureza molecular que resiste la transferencia de carga. Para cúmulos con más de 14 átomos, el efecto del dopaje con Pd disminuye, ya que los descriptores de transferencia de carga ( $\nu\text{IP}$ ,  $\nu\text{EA}$ ,  $\mu$ ) convergen.

La evaluación (*benchmarking*) de los espectros UV–vis muestra que CAM-B3LYP ofrece la mejor concordancia con los datos experimentales. La evolución espectral revela un desplazamiento al rojo (*redshift*) hacia ~375 nm, consistente con el comportamiento de las nanopartículas de cobre. El dopaje con Pd induce un desplazamiento al azul (*blueshift*) en las bandas de absorción, atribuido al aumento de las brechas de energía y a las longitudes de enlace más cortas. Este desplazamiento espectral se correlaciona con una mayor dureza molecular, lo que sugiere una mayor resistencia a la transferencia de carga en los cúmulos dopados con Pd.

La adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre los cúmulos ocurre de manera espontánea y energéticamente favorable. El análisis electrónico ha determinado la afinidad del átomo de azufre principalmente a los átomos de cobre a pesar de absorberse en los cúmulos dopados con paladio.

Los mecanismos de reacción propuestos para la producción de  $H_2$  molecular también son energéticamente favorable, encontrando que la energía de producción siempre es menor que la de los sistemas cúmulo y  $H_2S$  aislados. La estructura  $Cu_9$  confirma la predicción de ser la más reactiva de toda la gama de cúmulos, debido a lograr el mecanismo de reacción con un mayor número de pasos y que minimiza más la energía de los sistemas, siendo esta la mejor propuesta para la producción de  $H_2$ .

## 6 Bibliografía

- Aihara, J. (1999). Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(37), 7487–7495. <https://doi.org/10.1021/jp990092i>
- Altamirano C, J. (2025). *Hydrogen production in methanol reforming with Pt- Pd catalysts supported on CeO2 nano rods*.
- Arregi, A., Amutio, M., López, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696–719. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>
- Bañulus Escrid, I. (2017). *CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE NÍQUEL DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PALADIO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO*. Universitat Politècnica de Valencia.
- Bashiri, R., Mohamed, N. M., Kait, C. F., & Sufian, S. (2015). Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of hydrolysis rate and reaction medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(18), 6021–6037. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.019>
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- Bohn, C. D., Cleeton, J. P., Müller, C. R., Chuang, S. Y., Scott, S. A., & Dennis, J. S. (2010). Stabilizing Iron Oxide Used in Cycles of Reduction and Oxidation for Hydrogen Production. *Energy & Fuels*, 24(7), 4025–4033. <https://doi.org/10.1021/ef100199f>
- Bull SR. (1988). Hydrogen Production by Photoprocesses. *International Renewable Energy Conference*, 1–14.

- Catumba, B. D., Sales, M. B., Borges, P. T., Ribeiro Filho, M. N., Lopes, A. A. S., Sousa Rios, M. A. de, Desai, A. S., Bilal, M., & Santos, J. C. S. dos. (2023). Sustainability and challenges in hydrogen production: An advanced bibliometric analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(22), 7975–7992. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.215>
- Cecilia, A., Ramos, M., Pérez Figueroa, M., Raúl, J., Gallardo, P., De, S., Almaraz, L., Figueroa, P., León Almaraz, D., & Energías, S. (2017). *INVESTIGACIÓN Y CIENCIA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE AGUASCALIENTES Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México Renewable energies and hydrogen: a promising couple in the energy transition of Mexico*. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6130902>
- Chan, Y. H., Loy, A. C. M., Cheah, K. W., Chai, S. Y. W., Ngu, L. H., How, B. S., Li, C., Lock, S. S. M., Wong, M. K., Yiin, C. L., Chin, B. L. F., Chan, Z. P., & Lam, S. S. (2023). Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) conversion to hydrogen (H<sub>2</sub>) and value-added chemicals: Progress, challenges and outlook. *Chemical Engineering Journal*, 458, 141398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141398>
- Chaves, A. S., Piotrowski, M. J., & Da Silva, J. L. F. (2017). Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM<sub>n</sub> systems for n = 2–15): a density functional theory investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(23), 15484–15502. <https://doi.org/10.1039/C7CP02240A>
- Chong, D. P. (1997). *Recent Advances in Density Functional Methods* (Vol. 1). WORLD SCIENTIFIC. <https://doi.org/10.1142/3488>
- Corredor-Rojas, L. M. (2011). *Revisión de los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de H<sub>2</sub>S*. 15(1), 171–195.
- Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(46), 10757. <https://doi.org/10.1039/b907148b>
- Cuevas, Gabriel., & Cortés, Fernando. (2003). *Introducción a la química computacional*. Fce.

- Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
- Durán-Álvarez, J. C., Oros-Ruiz, S., & Zanella, R. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. In *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 155–228). The Royal Society of Chemistry.  
<https://doi.org/10.1039/9781782621645-00155>
- Eow, J. S. (2002). Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology. *Environmental Progress*, 21(3), 143–162.  
<https://doi.org/10.1002/ep.670210312>
- Farkas, Ö., & Bernhard Schlegel, H. (2003). Geometry optimization methods for modeling large molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 666–667, 31–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.08.010>
- Figen, H. E., & Baykara, S. Z. (2015). Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7439–7451.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.109>
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V, Bloino, J., & Janesko, B. G. (2016). *Gaussian16* (Revisión C.01). Gaussian, Inc.
- Gabitto, J., Tsouris, C., & Gabitto, J. F. (2009). Sulfur Poisoning of Metal Membranes for Hydrogen Separation. In *International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.)* (Vol. 1).  
<https://www.researchgate.net/publication/255219785>
- Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 103(5), 1793–1874.  
<https://doi.org/10.1021/cr990029p>

- Henry, C. R. (1998). Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Reports*, 31(7–8), 231–325. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
- Hinde, R. J. (2000). Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine). *Journal of Chemical Education*, 77(12), 1564. <https://doi.org/10.1021/ed077p1564>
- Ho, J., Ervin, K. M., & Lineberger, W. C. (1990). Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions:  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Ag}^-$ , and  $\text{Au}^-$ . *The Journal of Chemical Physics*, 93(10), 6987–7002. <https://doi.org/10.1063/1.459475>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Hoppe, R. (1979). Effective coordination numbers (ECoN) and mean Active fictive ionic radii (MEFIR) <sup>[1,2]</sup> \*. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 150(1–4), 23–52. <https://doi.org/10.1524/zkri.1979.150.1-4.23>
- Ingólfsson, O., Busolt, U., & Sugawara, K. (2000). Energy-resolved collision-induced dissociation of  $\text{Cu}^+$  ( $n=2-9$ ): Stability and fragmentation pathways. *The Journal of Chemical Physics*, 112(10), 4613–4620. <https://doi.org/10.1063/1.481017>
- Jang, J. S., Choi, S. H., Shin, N., Yu, C., & Lee, J. S. (2007). AgGaS<sub>2</sub>-type photocatalysts for hydrogen production under visible light: Effects of post-synthetic H<sub>2</sub>S treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(3), 1110–1118. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.008>
- Jensen, Frank. (2007). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons.
- Kayfeci, M., Keçebaş, A., & Bayat, M. (2019). Hydrogen production. In *Solar Hydrogen Production* (pp. 45–83). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>
- Kestner, N. R., & Combariza, J. E. (1999). *Basis Set Superposition Errors: Theory and Practice* (pp. 99–132). <https://doi.org/10.1002/9780470125908.ch2>

- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220(4598), 671–680.  
<https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>
- Knickelbein, M. B. (1992). Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chemical Physics Letters*, 192(1), 129–134. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85440-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85440-L)
- KULPRATHIPANJA, A., ALPTEKIN, G., FALCONER, J., & WAY, J. (2005). Pd and Pd–Cu membranes: inhibition of H permeation by HS. *Journal of Membrane Science*, 254(1–2), 49–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.031>
- Lamb, J. J., Hillestad, M., Rytter, E., Bock, R., Nordgård, A. S. R., Lien, K. M., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2020). Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion. In *Hydrogen, Biomass and Bioenergy* (pp. 21–53). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102629-8.00003-7>
- Lecoultre, S., Rydlo, A., Félix, C., Buttet, J., Gilb, S., & Harbich, W. (2011). Optical absorption of small copper clusters in neon: Cu  $n$ , ( $n = 1–9$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 134(7).  
<https://doi.org/10.1063/1.3552077>
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Lewis, A. E., Zhao, H., Syed, H., Wolden, C. A., & Way, J. D. (2014). PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide. *Journal of Membrane Science*, 465, 167–176.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.022>
- Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 118(10), 4981–5079.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>

- López-Castro, C., Ortiz-Chi, F., & Merino, G. (2024). An Efficient Growth Pattern Algorithm (GrowPAL) for Cluster Structure Prediction. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 20(11), 4939–4948. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00365>
- Lower, S., & Neils, T. (n.d.). *Aplicaciones de Superficies Energéticas Potenciales*. Chem1 Virtual Textbook.
- MA, G., YAN, H., ZONG, X., MA, B., JIANG, H., WEN, F., & LI, C. (2008). Photocatalytic Splitting of H<sub>2</sub>S to Produce Hydrogen by Gas-Solid Phase Reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 29(4), 313–315. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60029-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60029-7)
- Manolopoulos, D. E., May, J. C., & Down, S. E. (1991). Theoretical studies of the fullerenes: C<sub>34</sub> to C<sub>70</sub>. *Chemical Physics Letters*, 181(2–3), 105–111. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90340-F](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90340-F)
- Miller, J. B., Morreale, B. D., & Smith, M. W. (2014). Pd-Alloy membranes for hydrogen separation. In *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology* (pp. 135–161). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59566-9.00005-3>
- Minkin, V. I. (1999). Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 71(10), 1919–1981. <https://doi.org/10.1351/pac199971101919>
- Morales Ramos, A. C., Pérez Figueroa, M., Pérez Gallardo, J. R., & Almaraz, S. D. L. (2017). Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México. *Investigación y Ciencia de La Universidad Autónoma de Aguascalientes*, (70), 92–101. <https://doi.org/10.33064/iycuaa2017701856>
- Morreale, B. D. (2007). *The Influence of H<sub>2</sub>S on Palladium and Palladium-Copper Alloy Membranes*. <https://d-scholarship.pitt.edu/9234/>
- Murugan, A., Thursfield, A., & Metcalfe, I. S. (2011). A chemical looping process for hydrogen production using iron-containing perovskites. *Energy & Environmental Science*, 4(11), 4639. <https://doi.org/10.1039/c1ee02142g>
- Nalewajski, R. F. . (1996). *Density functional theory*. Springer.

- Nielsen, B. C., Doğan, Ö. N., & Howard, B. H. (2015). Effect of temperature on the corrosion of Cu-Pd hydrogen separation membrane alloys in simulated syngas containing H<sub>2</sub>S. *Corrosion Science*, 96, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.017>
- O'Brien, C. R., Gellman, A. J., Morreale, B. D., & Miller, J. B. (2011). The hydrogen permeability of Pd<sub>4</sub>S. *Journal of Membrane Science*, 371(1–2), 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.044>
- Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., & Palke, W. E. (1978). Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68(8), 3801–3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>
- Penner, S. S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, 31(1), 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.060>
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- Pérez, J. F., Florez, E., Hadad, C. Z., Fuentealba, P., & Restrepo, A. (2008). 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. <https://doi.org/10.1021/jp802176w>
- Person, R. G. (1997). *Chemical Hardness - Applications from Molecules to Solids*. John Wiley and Sons, Inc.
- Pettiette, C. L., Yang, S. H., Craycraft, M. J., Conceicao, J., Laaksonen, R. T., Cheshnovsky, O., & Smalley, R. E. (1988). Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 88(9), 5377–5382. <https://doi.org/10.1063/1.454575>

- Peeverati, R., & Truhlar, D. G. (2011). 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. *The Journal of Chemical Physics*, 135(19). <https://doi.org/10.1063/1.3663871>
- Piotrowski, M. J., Piquini, P., & Da Silva, J. L. F. (2010). Density functional theory investigation of 13-atom metal clusters. *Physical Review B*, 81(15), 155446. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155446>
- Pope, Martin., & Swenberg, C. E. . (1999). *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press.
- Rodríguez-Kessler, P. L., Alonso-Dávila, P., Navarro-Santos, P., Morato-Márquez, J. A., Ortiz-Chi, F., & Rodríguez-Domínguez, A. R. (2019). Hydrogen Chemisorption on Pd-Doped Copper Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(25), 15834–15840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03637>
- Saucedo, M. A., Lim, J. Yang., Dennis, J. S., & Scott, S. A. (2014). CO<sub>2</sub>-gasification of a lignite coal in the presence of an iron-based oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Fuel*, 127, 186–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.045>
- SENER. (2015). *Balance Nacional de Energía 2014*. [www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx)
- SENER. (2024). *Balance Nacional de Energía 2023*. [www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx)
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- Simons, J., Joergensen, P., Taylor, H., & Ozment, J. (1983). Walking on potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(15), 2745–2753. <https://doi.org/10.1021/j100238a013>
- Singh, R. K., Iwasa, T., & Taketsugu, T. (2018). Insights into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic Ni<sub>m</sub>Cu<sub>n-m</sub> ( $m = 1, 2$ ;  $n = 3-13$ ) clusters: Comparison with pure copper clusters. *Journal of Computational Chemistry*, 39(23), 1878–1889. <https://doi.org/10.1002/jcc.25361>

- Spezia, R., Martínez-Núñez, E., Vazquez, S., & Hase, W. L. (2017). Theoretical and computational studies of non-equilibrium and non-statistical dynamics in the gas phase, in the condensed phase and at interfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2092), 20170035. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0035>
- Sukhanova, E. V., Baidyshev, V. S., Manakhov, A. M., Al-Qasim, A. S., & Popov, Z. I. (2023). Hydrogen production from H<sub>2</sub>S on metal-doped FeS Mackinawite monolayer via DFT calculations. *Applied Surface Science*, 609, 155322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155322>
- Szabo, Attila., & Ostlund, N. S. . (1996). *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications.
- Vázquez-Vázquez, C., Bañobre-López, M., Mitra, A., López-Quintela, M. A., & Rivas, J. (2009). Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions. *Langmuir*, 25(14), 8208–8216. <https://doi.org/10.1021/la900100w>
- Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- Wang, B., Zhang, S.-Y., Ye, L.-H., Zhang, X.-F., Zhang, Y.-F., & Chen, W.-J. (2020). Exploring the Reaction Mechanism of H<sub>2</sub>S Decomposition with MS<sub>3</sub> (M = Mo, W) Clusters. *ACS Omega*, 5(22), 13324–13332. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01430>
- Warlimont, H., & Martienssen, W. (Eds.). (2018). *Springer Handbook of Materials Data*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7>
- Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1–3), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>

- Yang, W., & Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723–6726.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>
- Yu, Q., Si, G., Zong, T., Mulder, J., & Duan, L. (2019). High hydrogen sulfide emissions from subtropical forest soils based on field measurements in south China. *Science of The Total Environment*, 651, 1302–1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.301>
- Zaman, J., & Chakma, A. (1995). Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. *Fuel Processing Technology*, 41(2), 159–198.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00085-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00085-8)

| <b>Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Título de la Tesis:</b>                                     | Estudio teórico de producción de H <sub>2</sub> a través de H <sub>2</sub> S catalizado por nanopartículas de Cu y Cu-Pd                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:</b>                    | M.C. José Aminadat Morato Marquez<br>Dr. Adib Abiu Silhua Pavon<br>Dr. Filiberto Ortiz Chi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>ORCID:</b>                                                  | José Aminadat Morato Marquez<br><a href="https://orcid.org/0000-0002-9479-7967">https://orcid.org/0000-0002-9479-7967</a><br><br>Adib Abiu Silhua Pavon<br><a href="https://orcid.org/0000-0001-5344-1430">https://orcid.org/0000-0001-5344-1430</a><br><br>Filiberto Ortiz Chi<br><a href="https://orcid.org/0000-0002-2859-7633">https://orcid.org/0000-0002-2859-7633</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Resumen de la Tesis:</b>                                    | <p>La transición hacia fuentes de energía sostenibles y la mitigación de gases atmosféricos contaminantes representan dos de los desafíos científicos más críticos de la actualidad. En este escenario, la producción de hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) mediante el aprovechamiento del ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) destaca por abordar simultáneamente ambas problemáticas. El desarrollo de materiales capaces de catalizar estas reacciones de manera eficiente es fundamental para reducir costos operativos y maximizar el rendimiento. Bajo este enfoque, los cúmulos bimetalicos emergen como candidatos prometedores, dado que su actividad catalítica y propiedades electrónicas son altamente sensibles a modificaciones estructurales a nivel atómico.</p> <p>En este trabajo se presenta un análisis teórico de la estructura de cúmulos de cobre dopados con un átomo de paladio (Cu<sub>n</sub> y PdCu<sub>n-1</sub>, con n = 3 a 20). La determinación de las estructuras de mínima energía se realizó mediante un algoritmo de patrones de crecimiento, evaluando sus propiedades electrónicas, espectroscópicas y estructurales a través de cálculos fundamentados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Asimismo, se identificaron los sitios de adsorción preferenciales para la molécula de H<sub>2</sub>S en la superficie de cada cúmulo y se modelaron los mecanismos de reacción para la disociación y posterior producción de H<sub>2</sub>. Los resultados más relevantes indican que la adición progresiva de átomos de cobre estabiliza al átomo de paladio en posiciones apicales. Este dopaje</p> |

|                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                     | <p>reduce las barreras de aceptación electrónica y aumenta la nucleofilicidad del sistema en comparación con los cúmulos de cobre puro. Se demostró que la adsorción de H<sub>2</sub>S es un proceso espontáneo y exotérmico, donde el azufre exhibe una afinidad predominante por los sitios de cobre. Los mecanismos de reacción propuestos resultaron ser termodinámicamente favorables, destacando al cúmulo Cu<sub>9</sub> como el catalizador más eficiente de la serie. Este sistema facilita una ruta de reacción multietapa que optimiza la minimización energética, consolidándose como una propuesta técnica viable para la generación de energías limpias.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Palabras claves de la Tesis:</b> | Cúmulos Bimetálicos, Catálisis, Degradación H <sub>2</sub> S, Producción H <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Referencias citadas:</b>         | <p>Aihara, J. (1999). Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. <i>The Journal of Physical Chemistry A</i>, 103(37), 7487–7495. <a href="https://doi.org/10.1021/jp990092i">https://doi.org/10.1021/jp990092i</a></p> <p>Altamirano C, J. (2025). <i>Hydrogen production in methanol reforming with Pt- Pd catalysts supported on CeO2 nano rods</i>.</p> <p>Arregi, A., Amutio, M., López, G., Bilbao, J., &amp; Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. <i>Energy Conversion and Management</i>, 165, 696–719. <a href="https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089">https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089</a></p> <p>Bañulus Escrid, I. (2017). <i>CÁRACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE NÍQUEL DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PALADIO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO</i>. Universitat Politècnica de Valencia.</p> <p>Bashiri, R., Mohamed, N. M., Kait, C. F., &amp; Sufian, S. (2015). Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of hydrolysis rate and reaction medium. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, 40(18), 6021–6037. <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.019">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.019</a></p> <p>Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. <i>Physical Review A</i>, 38(6), 3098–3100. <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098">https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098</a></p> <p>Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. <i>The Journal of Chemical Physics</i>, 98(2), 1372–1377. <a href="https://doi.org/10.1063/1.464304">https://doi.org/10.1063/1.464304</a></p> <p>Bohn, C. D., Cleeton, J. P., Müller, C. R., Chuang, S. Y., Scott, S. A., &amp; Dennis, J. S. (2010). Stabilizing Iron Oxide Used in Cycles of</p> |

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Reduction and Oxidation for Hydrogen Production. <i>Energy &amp; Fuels</i>, 24(7), 4025–4033. <a href="https://doi.org/10.1021/ef100199f">https://doi.org/10.1021/ef100199f</a></p> <p>Bull SR. (1988). Hydrogen Production by Photoprocesses. <i>International Renewable Energy Conference</i>, 1–14.</p> <p>Catumba, B. D., Sales, M. B., Borges, P. T., Ribeiro Filho, M. N., Lopes, A. A. S., Sousa Rios, M. A. de, Desai, A. S., Bilal, M., &amp; Santos, J. C. S. dos. (2023). Sustainability and challenges in hydrogen production: An advanced bibliometric analysis. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, 48(22), 7975–7992. <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.215">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.215</a></p> <p>Cecilia, A., Ramos, M., Pérez Figueroa, M., Raúl, J., Gallardo, P., De, S., Almaraz, L., Figueroa, P., León Almaraz, D., &amp; Energías, S. (2017). <i>INVESTIGACIÓN Y CIENCIA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE AGUASCALIENTES Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México Renewable energies and hydrogen: a promising couple in the energy transition of Mexico</i>. <a href="https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6130902">https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6130902</a></p> <p>Chan, Y. H., Loy, A. C. M., Cheah, K. W., Chai, S. Y. W., Ngu, L. H., How, B. S., Li, C., Lock, S. S. M., Wong, M. K., Yiin, C. L., Chin, B. L. F., Chan, Z. P., &amp; Lam, S. S. (2023). Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) conversion to hydrogen (H<sub>2</sub>) and value-added chemicals: Progress, challenges and outlook. <i>Chemical Engineering Journal</i>, 458, 141398. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141398">https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141398</a></p> <p>Chaves, A. S., Piotrowski, M. J., &amp; Da Silva, J. L. F. (2017). Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM<sub>n</sub> systems for n = 2–15): a density functional theory investigation. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 19(23), 15484–15502. <a href="https://doi.org/10.1039/C7CP02240A">https://doi.org/10.1039/C7CP02240A</a></p> <p>Chong, D. P. (1997). <i>Recent Advances in Density Functional Methods</i> (Vol. 1). WORLD SCIENTIFIC. <a href="https://doi.org/10.1142/3488">https://doi.org/10.1142/3488</a></p> <p>Corredor-Rojas, L. M. (2011). <i>Revisión de los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de H<sub>2</sub>S</i>. 15(1), 171–195.</p> <p>Cramer, C. J., &amp; Truhlar, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 11(46), 10757. <a href="https://doi.org/10.1039/b907148b">https://doi.org/10.1039/b907148b</a></p> <p>Cuevas, Gabriel., &amp; Cortés, Fernando. (2003). <i>Introducción a la química computacional</i>. Fce.</p> <p>Dincer, I., &amp; Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, 40(34), 11094–11111. <a href="https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035">https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035</a></p> <p>Durán-Álvarez, J. C., Oros-Ruiz, S., &amp; Zanella, R. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. In <i>Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis</i> (pp. 155–228). The Royal Society of Chemistry. <a href="https://doi.org/10.1039/9781782621645-00155">https://doi.org/10.1039/9781782621645-00155</a></p> |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Jensen, Frank. (2007). <i>Introduction to computational chemistry</i>. John Wiley &amp; Sons.</p> <p>Kayfeci, M., Keçebaş, A., &amp; Bayat, M. (2019). Hydrogen production. In <i>Solar Hydrogen Production</i> (pp. 45–83). Elsevier. <a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5</a></p> <p>Kestner, N. R., &amp; Combariza, J. E. (1999). <i>Basis Set Superposition Errors: Theory and Practice</i> (pp. 99–132). <a href="https://doi.org/10.1002/9780470125908.ch2">https://doi.org/10.1002/9780470125908.ch2</a></p> <p>Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., &amp; Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. <i>Science</i>, 220(4598), 671–680. <a href="https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671">https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671</a></p> <p>Knickelbein, M. B. (1992). Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. <i>Chemical Physics Letters</i>, 192(1), 129–134. <a href="https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85440-L">https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85440-L</a></p> <p>KULPRATHIPANJA, A., ALPTEKIN, G., FALCONER, J., &amp; WAY, J. (2005). Pd and Pd–Cu membranes: inhibition of H permeation by HS. <i>Journal of Membrane Science</i>, 254(1–2), 49–62. <a href="https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.031">https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.031</a></p> <p>Lamb, J. J., Hillestad, M., Rytter, E., Bock, R., Nordgård, A. S. R., Lien, K. M., Burheim, O. S., &amp; Pollet, B. G. (2020). Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion. In <i>Hydrogen, Biomass and Bioenergy</i> (pp. 21–53). Elsevier. <a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102629-8.00003-7">https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102629-8.00003-7</a></p> <p>Lecoultre, S., Rydlo, A., Félix, C., Buttet, J., Gilb, S., &amp; Harbich, W. (2011). Optical absorption of small copper clusters in neon: Cu <math>n</math>, (<math>n = 1–9</math>). <i>The Journal of Chemical Physics</i>, 134(7). <a href="https://doi.org/10.1063/1.3552077">https://doi.org/10.1063/1.3552077</a></p> <p>Lee, C., Yang, W., &amp; Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. <i>Physical Review B</i>, 37(2), 785–789. <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785</a></p> <p>Lewis, A. E., Zhao, H., Syed, H., Wolden, C. A., &amp; Way, J. D. (2014). PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide. <i>Journal of Membrane Science</i>, 465, 167–176. <a href="https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.022">https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.022</a></p> <p>Liu, L., &amp; Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. <i>Chemical Reviews</i>, 118(10), 4981–5079. <a href="https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776">https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776</a></p> <p>López-Castro, C., Ortiz-Chi, F., &amp; Merino, G. (2024). An Efficient Growth Pattern Algorithm (GrowPAL) for Cluster Structure Prediction. <i>Journal of Chemical Theory and Computation</i>, 20(11), 4939–4948. <a href="https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00365">https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00365</a></p> <p>Lower, S., &amp; Neils, T. (n.d.). <i>Aplicaciones de Superficies Energéticas Potenciales</i>. Chem1 Virtual Textbook.</p> |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>MA, G., YAN, H., ZONG, X., MA, B., JIANG, H., WEN, F., &amp; LI, C. (2008). Photocatalytic Splitting of H<sub>2</sub>S to Produce Hydrogen by Gas-Solid Phase Reaction. <i>Chinese Journal of Catalysis</i>, 29(4), 313–315. <a href="https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60029-7">https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60029-7</a></p> <p>Manolopoulos, D. E., May, J. C., &amp; Down, S. E. (1991). Theoretical studies of the fullerenes: C<sub>34</sub> to C<sub>70</sub>. <i>Chemical Physics Letters</i>, 181(2–3), 105–111. <a href="https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90340-F">https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90340-F</a></p> <p>Miller, J. B., Morreale, B. D., &amp; Smith, M. W. (2014). Pd-Alloy membranes for hydrogen separation. In <i>Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology</i> (pp. 135–161). Elsevier. <a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59566-9.00005-3">https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59566-9.00005-3</a></p> <p>Minkin, V. I. (1999). Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. <i>Pure and Applied Chemistry</i>, 71(10), 1919–1981. <a href="https://doi.org/10.1351/pac199971101919">https://doi.org/10.1351/pac199971101919</a></p> <p>Morales Ramos, A. C., Pérez Figueroa, M., Pérez Gallardo, J. R., &amp; Almaraz, S. D. L. (2017). Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México. <i>Investigación y Ciencia de La Universidad Autónoma de Aguascalientes</i>, (70), 92–101. <a href="https://doi.org/10.33064/iycuaa2017701856">https://doi.org/10.33064/iycuaa2017701856</a></p> <p>Morreale, B. D. (2007). <i>The Influence of H<sub>2</sub>S on Palladium and Palladium-Copper Alloy Membranes</i>. <a href="https://d-scholarship.pitt.edu/9234/">https://d-scholarship.pitt.edu/9234/</a></p> <p>Murugan, A., Thursfield, A., &amp; Metcalfe, I. S. (2011). A chemical looping process for hydrogen production using iron-containing perovskites. <i>Energy &amp; Environmental Science</i>, 4(11), 4639. <a href="https://doi.org/10.1039/c1ee02142g">https://doi.org/10.1039/c1ee02142g</a></p> <p>Nalewajski, R. F. . (1996). <i>Density functional theory</i>. Springer.</p> <p>Nielsen, B. C., Doğan, Ö. N., &amp; Howard, B. H. (2015). Effect of temperature on the corrosion of Cu-Pd hydrogen separation membrane alloys in simulated syngas containing H<sub>2</sub>S. <i>Corrosion Science</i>, 96, 74–86. <a href="https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.017">https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.017</a></p> <p>O'Brien, C. P., Gellman, A. J., Morreale, B. D., &amp; Miller, J. B. (2011). The hydrogen permeability of Pd<sub>4</sub>S. <i>Journal of Membrane Science</i>, 371(1–2), 263–267. <a href="https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.044">https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.044</a></p> <p>Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., &amp; Palke, W. E. (1978). Electronegativity: The density functional viewpoint. <i>The Journal of Chemical Physics</i>, 68(8), 3801–3807. <a href="https://doi.org/10.1063/1.436185">https://doi.org/10.1063/1.436185</a></p> <p>Penner, S. S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. <i>Energy</i>, 31(1), 33–43. <a href="https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.060">https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.060</a></p> <p>Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. <i>Physical Review B</i>, 33(12), 8822–8824. <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822</a></p> <p>Perdew, J. P., Burke, K., &amp; Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. <i>Physical Review Letters</i>, 77(18), 3865–3868. <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865">https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865</a></p> |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>

Pérez, J. F., Florez, E., Hadad, C. Z., Fuentealba, P., & Restrepo, A. (2008). 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. <https://doi.org/10.1021/jp802176w>

Person, R. G. (1997). *Chemical Hardness - Applications from Molecules to Solids*. John Wiley and Sons, Inc.

Pettiette, C. L., Yang, S. H., Craycraft, M. J., Conceicao, J., Laaksonen, R. T., Cheshnovsky, O., & Smalley, R. E. (1988). Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 88(9), 5377–5382. <https://doi.org/10.1063/1.454575>

Peverati, R., & Truhlar, D. G. (2011). 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. *The Journal of Chemical Physics*, 135(19). <https://doi.org/10.1063/1.3663871>

Piotrowski, M. J., Piquini, P., & Da Silva, J. L. F. (2010). Density functional theory investigation of 13-atom metal clusters. *Physical Review B*, 81(15), 155446. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155446>

Pope, Martin., & Swenberg, C. E. . (1999). *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press.

Rodríguez-Kessler, P. L., Alonso-Dávila, P., Navarro-Santos, P., Morato-Márquez, J. A., Ortiz-Chi, F., & Rodríguez-Domínguez, A. R. (2019). Hydrogen Chemisorption on Pd-Doped Copper Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(25), 15834–15840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03637>

Saucedo, M. A., Lim, J. Yang., Dennis, J. S., & Scott, S. A. (2014). CO<sub>2</sub>-gasification of a lignite coal in the presence of an iron-based oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Fuel*, 127, 186–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.045>

SENER. (2015). *Balance Nacional de Energía 2014*. [www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx)

SENER. (2024). *Balance Nacional de Energía 2023*. [www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx)

Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>

Simons, J., Joergensen, P., Taylor, H., & Ozment, J. (1983). Walking on potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(15), 2745–2753. <https://doi.org/10.1021/j100238a013>

Singh, R. K., Iwasa, T., & Taketsugu, T. (2018). Insights into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic Ni<sub>m</sub>Cu<sub>n-m</sub> ( $m = 1, 2$ ;  $n = 3-13$ ) clusters:

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Comparison with pure copper clusters. <i>Journal of Computational Chemistry</i>, 39(23), 1878–1889. <a href="https://doi.org/10.1002/jcc.25361">https://doi.org/10.1002/jcc.25361</a></p> <p>Spezia, R., Martínez-Núñez, E., Vazquez, S., &amp; Hase, W. L. (2017). Theoretical and computational studies of non-equilibrium and non-statistical dynamics in the gas phase, in the condensed phase and at interfaces. <i>Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences</i>, 375(2092), 20170035. <a href="https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0035">https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0035</a></p> <p>Sukhanova, E. V., Baidyshev, V. S., Manakhov, A. M., Al-Qasim, A. S., &amp; Popov, Z. I. (2023). Hydrogen production from H<sub>2</sub>S on metal-doped FeS Mackinawite monolayer via DFT calculations. <i>Applied Surface Science</i>, 609, 155322. <a href="https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155322">https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155322</a></p> <p>Szabo, Attila., &amp; Ostlund, N. S. . (1996). <i>Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory</i>. Dover Publications.</p> <p>Vázquez-Vázquez, C., Bañobre-López, M., Mitra, A., López-Quintela, M. A., &amp; Rivas, J. (2009). Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions. <i>Langmuir</i>, 25(14), 8208–8216. <a href="https://doi.org/10.1021/la900100w">https://doi.org/10.1021/la900100w</a></p> <p>Vosko, S. H., Wilk, L., &amp; Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. <i>Canadian Journal of Physics</i>, 58(8), 1200–1211. <a href="https://doi.org/10.1139/p80-159">https://doi.org/10.1139/p80-159</a></p> <p>Wang, B., Zhang, S.-Y., Ye, L.-H., Zhang, X.-F., Zhang, Y.-F., &amp; Chen, W.-J. (2020). Exploring the Reaction Mechanism of H<sub>2</sub>S Decomposition with MS<sub>3</sub> (M = Mo, W) Clusters. <i>ACS Omega</i>, 5(22), 13324–13332. <a href="https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01430">https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01430</a></p> <p>Warlimont, H., &amp; Martienssen, W. (Eds.). (2018). <i>Springer Handbook of Materials Data</i>. Springer International Publishing. <a href="https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7">https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7</a></p> <p>Yanai, T., Tew, D. P., &amp; Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). <i>Chemical Physics Letters</i>, 393(1–3), 51–57. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011">https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011</a></p> <p>Yang, W., &amp; Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. <i>Proceedings of the National Academy of Sciences</i>, 82(20), 6723–6726. <a href="https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723">https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723</a></p> <p>Yu, Q., Si, G., Zong, T., Mulder, J., &amp; Duan, L. (2019). High hydrogen sulfide emissions from subtropical forest soils based on field measurements in south China. <i>Science of The Total Environment</i>, 651, 1302–1309. <a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.301">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.301</a></p> <p>Zaman, J., &amp; Chakma, A. (1995). Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. <i>Fuel Processing Technology</i>, 41(2), 159–198. <a href="https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00085-8">https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00085-8</a></p> |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.