

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física  
Posgrado en Nanotecnología

Tesis

## **Análisis de la superficie de energía potencial y búsqueda de estados de transición en cúmulos de átomos de nanoaleaciones bimetálicas Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub>**

Que para obtener el grado de:  
Maestro en Nanotecnología

Presenta:

**Emanuel Arturo Rentería del Real**

Teniendo como director a:

**Dr. Rafael Pacheco Contreras**

Hermosillo, Sonora

agosto 2022

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



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

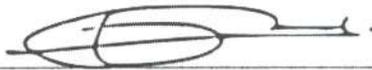
## VOTOS APROBATORIOS

**DR. MARIO ENRIQUE ÁVAREZ RAMOS**

Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría: "**Análisis de la superficie de energía potencial y búsqueda de estados de transición en cúmulos de átomos de nanoaleaciones bimetálicas Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub>**", presentada por:  
**EMANUEL ARTURO RENTERÍA DEL REAL**

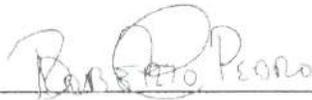
La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Maestría en Nanotecnología:



Dr. Rafael Pacheco Contreras



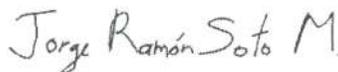
Dr. Rolando Flores Ochoa



Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano



Dr. Arnulfo Castellanos Moreno



Dr. Jorge Ramon Soto Mercado

*A mi **madre** por su incondicional amor y apoyo en todos los proyectos que me he aventurado.*

*Para mis **cuatro hermanos** que siempre creyeron en mí y estuvieron en alguna etapa de mi vida apoyándome a seguir adelante.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)*, por la beca que me otorgaron durante mis estudios de este posgrado.

A la *División de Ciencias Exactas y Naturales*, específicamente al *Departamento de Física* y a todo el profesorado que tuve el honor y a la gran satisfacción de recibir clases con ellos, gracias por compartir su conocimiento y su valiosa contribución durante mi formación.

Mi rotundo agradecimiento a mi director de tesis, *Dr. Rafael Pacheco Contreras* por su valioso apoyo, tiempo y dedicación en esta investigación, también por haber confiado en mí en emprender este proyecto juntos.

A mis compañeros de posgrado, y ahora amigos, *Daniel, Emmanuel, Enedina, Ilce, Joselyn, Misael y Reyna*, por el apoyo y asesoramiento que nos brindamos juntos durante nuestro transcurso en el posgrado.

Por último, y no menos importante, a mi familia, mi madre, *Lupita*, así como mis hermanos, *Betty, Monchy y Nacho*, por su constante apoyo y aliento en cada una de las diferentes etapas de mi vida. Y un agradecimiento especial a mi sobrino, *Braulio*, por coincidir en aquello que nos gusta, la ciencia, y por todas charlas amenas que hemos tenido, tenemos y seguiremos teniendo, sobre estos temas que tanto nos apasiona.

## CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	4
CONTENIDO.....	5
RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	9
Lista de figuras.....	11
Lista de tablas.....	14
1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo general.....	18
2.1.1 Objetivos específicos.....	18
3. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	19
3.1 Nanotecnología.....	19
3.2 Nanoaleaciones metálicas Pd-Pt.....	20
3.3 Cúmulo de átomos.....	22
3.3.1 Homótopos.....	23
3.4 Métodos computacionales.....	24
3.4.1 Física computacional.....	24
3.4.2 Química computacional.....	25
3.5 Potencial de interacción de muchos cuerpos de Gupta.....	27
3.6 Método optimización Basin-Hopping.....	29
3.7 Método de búsqueda de caminos de reacción.....	32
3.7.1 Método de región de confianza, silla y cuesta arriba.....	33

4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.....	35
4.1 Sistema del clúster Pd <sub>12</sub> Pt <sub>1</sub> .....	35
4.2 Implementación del algoritmo Basin-Hopping University of Sonora .....	36
4.3 Implementación del algoritmo de búsqueda de caminos de reacción.....	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	42
5.1 Análisis estructural .....	42
5.2 Análisis de búsqueda de estados de transición y caminos de reacción.....	44
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	57
7. APÉNDICES.....	58
A.1. Método silla .....	58
A.2. Método de región de confianza cuesta arriba.....	65
8. REFERENCIAS .....	71

## RESUMEN

Los metales del grupo de platino (MGP), son raros, caros y tienen una combinación única de propiedades increíblemente útiles. Por ejemplo, alta estabilidad térmica, resistencia a corrosión y oxidación y capacidad de catalizar una amplia gama de reacciones químicas, los hacen indispensables en procesos como refinado de petróleo, ácido nítrico, producción de productos químicos a granel y fabricación de vidrio. El platino y el paladio son de interés porque se utilizan ampliamente como catalizadores en una serie de reacciones importantes, muchas de las cuales implican hidrogenación. Se utilizan, por ejemplo, en convertidores catalíticos de automóviles.

Uno de los fenómenos poco estudiados en cúmulos de MGP es la conversión estructural entre las geometrías del estado base y sus subsecuentes estados excitados debido al alto nivel de complejidad que implica la exploración de la superficie de energía potencial (SEP), así como de las barreras energéticas entre los diferentes isómeros. Desde el punto de vista computacional, se han llevado a cabo pocos estudios con el fin de elucidar los procesos involucrados en el estudio de la aproximación al camino de reacción (ACR) por medio de la búsqueda de sus estados de transición (ET) de nanoaleaciones de PtPd.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio computacional de cúmulos de átomos de nanoaleaciones bimetalicas  $Pd_{12}Pt_1$ , utilizando el potencial de muchos cuerpos de Gupta para explorar la SEP y obtener los cúmulos asociados a los mínimos locales y mínimo global putativo utilizando el algoritmo BHUoS el cual incorpora modificaciones al código para explorar la SEP asociada al cumulo bimetalico  $Pd_{12}Pt_1$ . Así mismo, se utilizó software de química computacional para la visualización de las estructuras más estables y abundantes de las cuales fueron seleccionadas cinco estructuras por considerarse entre las más representativas en el estudio de este cúmulo.

Por último, se codificó un nuevo algoritmo para encontrar los ET, utilizando el método del punto silla, este método de interpolación de doble final, asocia el ET entre los dos puntos y el método de región de confianza cuesta arriba para la validación de la optimización, con ambos algoritmos se obtiene una aproximación al camino de reacción de los cinco isómeros

seleccionados considerando tres diferentes geometrías icosaedrales y dos geometrías biplanares, mismos que fueron interconectados a través de sus respectivos caminos de reacción.

## ABSTRACT

Platinum Group Metals (PGM) are rare, expensive, and have a unique combination of incredibly useful properties. For example, high thermal stability, resistance to corrosion and oxidation, and the ability to catalyze a wide range of chemical reactions make them indispensable in processes such as petroleum refining, nitric acid, bulk chemical production, and glass manufacturing. Platinum and palladium are of interest because they are widely used as catalysts in several important reactions, many of which involve hydrogenation. They are used, for example, in automobile catalytic converters.

One of the poorly studied phenomena in PGM clusters is the structural conversion between the ground state geometries and their subsequent excited states due to the high level of complexity involved in exploring the potential energy surface (PES), as well as the energetics barriers between the different isomers. From a computational point of view, few studies have been carried out to elucidate the processes involved in the study of reaction path approximation (RPA) by searching for their transition states (TS) of nanoalloys of PtPd.

In this work, a computational study of Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub> bimetallic nanoalloy atom clusters was carried out, using the Gupta many-body potential to explore the PES and obtain the clusters associated with the putative local minimum and global minimum using the Basin-Hopping algorithm University of Sonora (BHUS) which incorporates modifications to the code to explore the PES associated with the bimetallic cluster Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub>. Likewise, computational chemistry software was used to visualize the most stable and abundant structures, of which five structures were selected because they were considered among the most representative in the study of this cluster.

Finally, a new algorithm was codified to find the TS, using the saddle point method, this double-ended interpolation method, associates the TS between the two points, and the uphill trust region method for optimization validation, with both algorithms, an approximation to the reaction path of the five selected isomers is obtained, considering three different

icosahedral geometries and two biplanar geometries, which were interconnected through their respective reaction paths.

## Lista de figuras

Fig. 3.1 Ilustración de dimensiones comparativas de varios objetos a nivel nanométrico....	19
Fig. 3.2 Representación de posibles combinaciones de átomos en nanoaleaciones.....	23
Fig. 3.3. Diagramas esquemáticos que ilustra los efectos de la transformación de energía con mínimos locales y el mínimo global, para un ejemplo: a) bidimensional, b) tridimensional.....	29
Fig. 3.4. Gráfico simplificado de una SEP que ilustra las características principales del algoritmo Basin-Hopping.....	31
Fig. 4.1. Representación esquemática del funcionamiento del algoritmo Basing-Hopping University of Sonora.....	36
Fig. 4.2. Gráfica de energía de ACR entre dos estructuras, reactante y producto, y el ET que conecta ambas.....	38
Fig. 4.3. Diagrama de flujo del algoritmo de la búsqueda de caminos de reacción y estados de transición entre dos estructuras.....	40
Fig. 5.1. Estructuras del tipo icosaedro (Ih).....	43
Fig. 5.2. Estructuras del tipo biplanar (BP).....	43
Fig. 5.3. Configuraciones iniciales de los cúmulos REACTANTE-PRODUCTO.....	45
Fig. 5.4. Acomodo y etiquetado para sus máximas coincidencias entre las dos estructuras, Ih1 e Ih2.....	46
Fig. 5.5. Acomodo y etiquetado para sus “máximas coincidencias” entre las dos estructuras, Ih1 e Ih2.....	46
Fig. 5.6. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih1 como reactante y el Ih2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	47
Fig. 5.7. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih1 como reactante y el Ih3 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	48

Fig. 5.8. Estructuras Ih1 y BP1. (a) Desde esta perspectiva ambas estructuras difieren geoméricamente. (b) Haciendo una rotación sobre uno de los ejes en la estructura BP1, la geometría presenta similitudes geométricas al Ih1 .....	48
Fig. 5.9. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih1 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	49
Fig. 5.10. Estructuras Ih1 y BP2. (a) Desde esta perspectiva ambas estructuras difieren geoméricamente. (b) Haciendo rotaciones sobre los ejes en la estructura BP2, la geometría presenta similitudes geométricas al Ih1 .....	50
Fig. 5.11. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih1 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	50
Fig. 5.12. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih2 como reactante y el Ih3 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	51
Fig. 5.13. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih2 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	52
Fig. 5.14. Cambio estructural del cúmulo del estado de transición (anterior Ih2) al BP1, visto desde otra perspectiva.....	52
Fig. 5.15. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih2 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	53
Fig. 5.16. De izquierda a derecha, estructura Ih3, estructura Ih3 con cambio de perspectiva vista por arriba, estructura BP1 y estructura BP1 con cambio de perspectiva vista por arriba con una rotación 90 grados.....	53
Fig. 5.17. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih3 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....	54

Fig. 5.18. De izquierda a derecha, estructura Ih3, estructura Ih3 con cambio de perspectiva vista por arriba con una rotación aproximadamente de 45 grados, estructura BP2 y estructura BP2 con cambio de perspectiva con algunas rotaciones para maximizar sus coincidencias con el Ih3.....54

Fig. 5.19. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih3 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....55

Fig. 5.20. De izquierda a derecha: estructura BP1, estructura BP1 con cambio de perspectiva vista desde arriba, estructura BP2 y estructura BP2 con diferente perspectiva.....55

Fig. 5.21. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre BP1 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.....56

Fig. A.1.1. Representación esquemática de la restricción de distancia en la interpolación del punto silla.....59

Fig. A.1.2. Gráfico esquemático de la función  $|\mathbf{z}(\lambda)|$ . Aquí también se muestran las singularidades en  $-b_1$  y  $-b_2$  que generalmente ocurren.....61

Fig. A.1.3. Diagrama esquemático de la función  $\phi'(\lambda)$ . La linealización desde  $-b_1$  es esencial para la búsqueda eficiente de raíces, es decir, la determinación de  $\lambda^{(*)}$ .....63

Fig. A.1.4. Gráfico esquemático de la función  $|\mathbf{z}(\lambda)|$  en el caso difícil, es decir, sin la singularidad en  $-b_1$ .....64

Fig. A.2.1. Diagrama esquemático de la función  $|\mathbf{p}(\lambda)|$  para el segundo caso discutido en el segundo método con  $b_{TS} > -b_{min}$  (a) y con  $b_{TS} < -b_{min}$  (b).....68

Fig. A.2.2. Diagrama esquemático de la función  $|\mathbf{p}(\lambda)|$  para el tercer caso discutido en el segundo método donde la matriz Hessiana es positiva definida.....69

Fig. A.2.3. Diagrama esquemático de la función  $|\mathbf{p}(\lambda)|$  para el cuarto caso, ejemplo, sin la singularidad en  $b_{TS}$ . La situación para  $b_{TS} > -b_{min}$  es representada en (a), considerando que la situación para  $b_{TS} < -b_{min}$  es representada en (b).....69

### **Lista de tablas**

Tabla 4.1. Parámetros utilizados en el potencial de interacción de muchos cuerpos Gupta.....	38
Tabla. 5.1. Análisis estructural de las estructuras Ih y BP.....	44

## 1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, los nanomateriales están atrayendo cada vez más atención debido a sus propiedades físicas y químicas únicas que son distintas de los materiales en bulto. Entre varios materiales nanoestructurados, las nanopartículas bimetálicas están recibiendo atención en muchas áreas, como catalizadores, sensores, dispositivos electrónicos y biomédicos (Moriarty 2001). Los cúmulos son agregados de entre unos pocos y muchos millones de átomos o moléculas. El interés por los cúmulos surge, en parte, porque constituyen un nuevo tipo de material que puede tener propiedades distintas a las de las moléculas discretas o la materia en bulto: por ejemplo, metales (como el paladio) que no son magnéticos en estado sólido, pueden dar lugar a momentos magnéticos distintos de cero en cúmulos discretos. Otra razón del interés por los cúmulos es la evolución de las propiedades dependiendo del tamaño que estos tengan. La gama de propiedades de los sistemas metálicos se puede ampliar enormemente tomando mezclas de elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. En muchos casos, hay una mejora en las propiedades específicas de la aleación, debido a los efectos sinérgicos, y la rica diversidad de composiciones. Las estructuras y propiedades de las aleaciones metálicas han dado lugar a aplicaciones generalizadas en electrónica, ingeniería y catálisis. El deseo de fabricar materiales con propiedades y estructuras bien definidas y controlables, a escala nanométrica, junto con la flexibilidad que ofrecen los materiales intermetálicos, ha generado interés en los grupos de aleaciones bimetálicas, o "nanoaleaciones" (Massen, Mortimer-Jones, Johnston 2002).

Como complemento a la metodología experimental, con metodologías teóricas y computacionales, se pueden utilizar diferentes enfoques para modelar las interacciones átomo-átomo en grupos de metales y nanoaleaciones, y para localizar el mínimo global (MG) en la superficie de SEP. Esta es una tarea muy difícil porque las propiedades de cada sistema dependerán de sus elementos constitutivos y tamaño. La complejidad también dependerá de cuán preciso sea el modelo que estamos utilizando, por ejemplo, utilizando métodos semiempíricos como el potencial de interacción de muchos cuerpos Gupta o métodos *ab initio* como la teoría funcional de la densidad (TFD), este último, a diferencia de los semiempíricos, son computacionalmente más costosos. Los potenciales de muchos cuerpos,

como Gupta, tienden a superar el alto costo computacional de los cálculos de los *ab initio* mientras mantienen la naturaleza de muchos cuerpos de los enlaces metálicos. Cuando se combina con herramientas de optimización global, por ejemplo, algoritmos genéticos o algoritmos de Basin Hopping Monte Carlo, esto nos permite explorar grandes áreas de la SEP en una cantidad de tiempo factible, mientras que, al mismo tiempo, simula con precisión las interacciones interatómicas (Paz L 2011).

En principio, la SEP se puede obtener mediante muchos cálculos de energía de un solo punto que se distribuyen en el espacio de configuración del sistema. En la práctica, tales enfoques de cuadrícula se limitan a moléculas pequeñas que contienen no más de unos pocos átomos. Un enfoque alternativo representa la ubicación de puntos estacionarios relevantes en el SEP. Desde un punto de vista químico, solo los mínimos de la SEP y sus puntos silla de primer orden son de interés porque corresponden a isómeros estables y ET, respectivamente. Además, las ecuaciones clásicas de movimiento a lo largo de la ruta de conexión entre estas estructuras se pueden utilizar para describir la dinámica de reacción (Del Campo y Köster, 2008).

En base a una perspectiva computacional, durante el desarrollo de este trabajo se explorará la SEP del clúster bimetálico Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub> utilizando una combinación del algoritmo tipo Basin-Hopping aunado a un algoritmo de búsqueda de regiones de transición para la exploración de la SEP, así como de la estructura de barreras empleando el potencial de muchos cuerpos de Gupta para modelar las interacciones interatómicas (Pacheco et al., 2013). El objetivo principal es explorar la SEP asociada al clúster Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub> y las interconexiones entre los diferentes isómeros que la conforman.

La presente tesis está dividida en cuatro partes: en la primera parte, ANTECEDENTES TEÓRICOS, se da una reseña en base a la literatura investigada sobre los antecedentes teóricos que contemplan este trabajo de tesis, los cuales incluye antecedentes, conceptos y aplicaciones actuales de la nanotecnología y las nanoaleaciones, además de los diferentes métodos computacionales y técnicas experimentales. En la segunda parte, se da una descripción detallada de la metodología computacional que consiste en dos métodos principales: la modificación e implementación del algoritmo de optimización BHUoS y la creación de un nuevo algoritmo para la búsqueda de caminos de reacción. Posteriormente, en

la parte de RESULTADOS Y DISCUSIONES, se muestran los resultados obtenidos y se hace una breve discusión de estos. Por último, en la cuarta parte, se dan las conclusiones y perspectivas, en base a los resultados obtenido, sobre el trabajo de este proyecto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Explorar la SEP asociada al cúmulo  $Pd_{12}Pt_1$  y las interconexiones entre los diferentes isómeros que la conforman.

#### 2.1.1 Objetivos específicos

Implementar modificaciones al algoritmo BHUoS para que realice un muestreo exhaustivo del conjunto de isómeros y homótopos asociados a la SEP del sistema  $Pd_{12}Pt_1$ .

Con el apoyo de un software de química computacional, visualizar los posibles isómeros obtenidos durante la implementación de los algoritmos.

Crear e implementar un algoritmo de búsqueda de regiones de transición para determinar la altura de barreras y caminos de reacción de los diferentes mínimos asociados a la SEP del cúmulo  $Pd_{12}Pt_1$ .

### 3. ANTECEDENTES TEÓRICOS

#### 3.1 Nanotecnología

El concepto inicial de nanociencia o nanotecnología (estructuras que tienen tamaños del orden de  $10^{-9}$  metros) fue introducido por primera vez en la década de 1960 por el famoso científico estadounidense Richard Feynman, cuando hizo la propuesta: "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (Hay bastante espacio en el fondo), durante una de sus conferencias en Caltech; desafiando así a los científicos a desarrollar nuevas tecnologías que podrían permitir la construcción y manipulación, a nivel atómico, de dispositivos que comprenden hasta unos pocos cientos de átomos (Feynman 1960).

En todo el mundo se habla mucho sobre la nanotecnología con innumerables aplicaciones de las últimas dos décadas. El campo ha ganado un gran reconocimiento y algunos de los productos ya han llegado al mercado en forma de cosméticos, envases, ropa, desinfectantes, catalizador de combustible y células solares (Peng et al., 2017; Eleftheriadou, Pyrgiotakis, Demokritou, 2017; Katz, Dewan, Bronaugh, 2015; Yetisen et al., 2016; Hussein, 2015; Kunduru et al., 2017). El campo de la nanotecnología es de naturaleza notablemente interdisciplinaria y conecta las ciencias de la ingeniería, físicas, químicas, materiales y biológicas. La nanotecnología evolucionó con el concepto de que cada material, independientemente de su composición, exhibe nuevas propiedades de miniaturización a nanoescala. Por lo tanto, la nanotecnología según la definición del Instituto Nacional de Nanotecnología se refiere a la ciencia, la ingeniería y la tecnología realizadas a escala atómica o molecular, que tiene una dimensión de 1 a 100 nm (Nayva, Daima, 2016). Desde el advenimiento de la nanotecnología se han sintetizado una gran variedad de nanomateriales con diferentes tamaños, formas, composición y propiedades superficiales (Nayva, Kaphlea, Daima, 2019).

Los nanomateriales ofrecen la oportunidad de desarrollar nuevos materiales de bajo costo como soluciones ecológicas y fuentes de energía renovable, con el fin de satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad. Afortunadamente, un amplio espectro de la comunidad científica se ha interesado en desarrollar estos nanomateriales para resolver los

desafíos energéticos antes mencionados. Los nanomateriales ofrecen características mecánicas, catalíticas, electrónicas y ópticas únicas, que son diferentes de las del material a granel análogo (Hunyadi et al., 2011). Esto se debe a que los nanomateriales tienen propiedades dependientes de la escala, debido a los efectos del tamaño cuántico, lo que significa que el tamaño del nanomaterial es más pequeño que el camino libre medio de sus electrones. Por lo tanto, los nanomateriales son muy prometedores para su uso en la recolección de energía solar, producción y almacenamiento de hidrógeno, celdas de combustible, catálisis, sensores químicos, ópticos, sistemas de administración de fármacos (como liposomas) y reacciones de nanotermitas (Lee, Strano, 2008; Kubota, Serizawa, 1987; Lips, 1977).

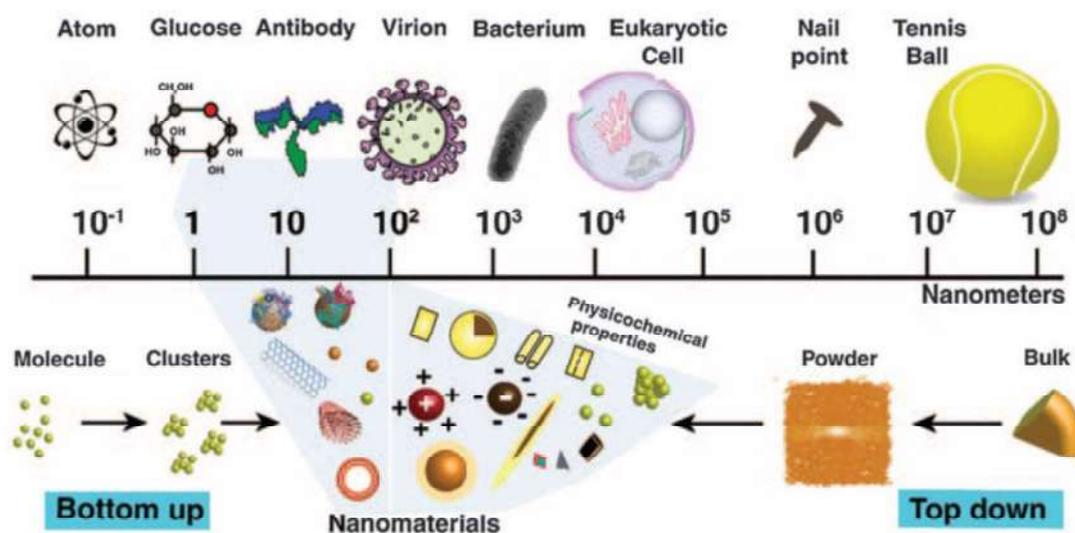


Fig. 3.1 Ilustración de dimensiones comparativas de varios objetos a nivel nanométrico; la representación de los dos enfoques más utilizados para la síntesis de nanomateriales (métodos Bottom up y Top down), y la descripción de varios tipos de nanomateriales y sus propiedades fisicoquímicas.

### 3.2 Nanoaleaciones metálicas Pd-Pt

En los últimos 40 años, se ha observado un enorme interés en los clústeres bimetálicos y multimetálicos (también conocidas como "nanoaleaciones"), debido al hecho de que las nanoaleaciones suelen presentar características únicas a causa de su escala nanométrica. Nanoestructuras novedosas e interesantes además de presentar propiedades químicas y físicas

fascinantes se pueden obtener aplicando un control preciso del tamaño de las nanopartículas, la composición y el grado de "ordenamiento químico" (grado de mezcla) entre los componentes metálicos (Baletto, Ferrando, 2005). En realidad, el campo de las nanoaleaciones apareció por primera vez en el siglo XIX, mucho antes del comienzo de la nanotecnología: el tema más antiguo de la nanociencia son las propiedades ópticas dependientes del tamaño de los coloides o nanopartículas de Au y Ag, que fue estudiado científicamente por primera vez por Michael Faraday en 1857 (Wilcoxon, 2009). Una de las principales razones de interés en las partículas de nanoaleaciones es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden ajustarse variando la composición y el orden atómico, así como el tamaño de los grupos. Sus estructuras superficiales, composiciones y propiedades de segregación son de interés, ya que son importantes para determinar la reactividad química y especialmente la actividad catalítica. Los cúmulos de nanoaleaciones también son de interés, ya que pueden presentar estructuras y propiedades distintas de las de los agregados de elementos puros. También hay ejemplos de pares de elementos (como el hierro y la plata) que son inmiscibles en la fase general pero que se mezclan fácilmente en grupos finitos (Wilson, Johnston, 2002).

Los metales del grupo de platino (MGP), son raros, caros y tienen una combinación única de propiedades increíblemente útiles. Por ejemplo, la alta estabilidad térmica, la resistencia a la corrosión y oxidación y la capacidad de catalizar una amplia gama de reacciones químicas los hacen indispensables en procesos como el refinado de petróleo, el ácido nítrico, la producción de productos químicos a granel y la fabricación de vidrio. También se encuentran en una amplia gama de productos, como las unidades de disco duro de los ordenadores y los centros de almacenamiento de datos, las bolsas de aire de los coches o el motor a reacción que nos permite trasladarnos a diferentes destinos (Brown, 2021).

El platino y el paladio son de interés porque se utilizan ampliamente como catalizadores (a menudo como partículas metálicas finamente divididas, en forma elemental o de aleación) en una serie de reacciones importantes, muchas de las cuales implican hidrogenación. Se utilizan, por ejemplo, en convertidores catalíticos de automóviles, para la reducción de gases de escape. Coq y Figueras han presentado una revisión de los efectos de los co-metales en la catálisis por aleaciones a base de Pd (Coq, Figueras, 2001).

Comparado con clústeres monometálicos, las nanoaleaciones bimetalicas tales como Pd-Pt muestran un amplio rango de posibilidades estructurales. Es conocido que las condiciones de preparación de las nanopartículas bimetalicas pueden influenciar directamente su tamaño, forma y propiedades de segregación (He et al., 2010; Freund, 2002; Nørskov et al., 2009; Renouprez et al., 2001; Rousset et al., 2001; Bazin et al., 2005; Burda et al., 2005). Usando una combinación de técnicas experimentales Renouprez, Rousset et al. demostraron que sus nanopartículas de Pd-Pt con diámetros entre 1-5 nanómetros fueron octaedros truncados con un núcleo rico en platino rodeado por una capa rica en paladio (Renouprez et al., 2001; Rousset et al., 2001).

Los MGP se encuentran entre los elementos más valiosos descubiertos. Para resumir todas sus propiedades útiles en un atributo clave, es que permiten que el mundo sea un lugar más sostenible. A nivel mundial, se está comenzando a experimentar un cambio monumental en el uso y la producción de energía, alejándonos de la dependencia de los combustibles fósiles hacia un modelo más limpio, más ecológico y sostenible (Walker, 2020).

### **3.3 Cúmulo de átomos**

La palabra clúster evoca la idea de grupo, cúmulo, racimo, es decir, la idea de un conjunto de individuos equivalentes que a través de fuertes interacciones entre ellos pueden comportarse como una nueva entidad claramente diferenciada del entorno. En química, los clústeres son fundamentalmente un cúmulo de átomos - en el caso de grupos de metal, de átomos de metal - unidos directamente entre sí dando lugar a un núcleo metálico poliatómico que se puede encontrar aislado o asociado a un número determinado de ligandos (González, 1993). Según Lee y Strano, los cúmulos son agregados de entre unos pocos y muchos millones de átomos o moléculas. Pueden consistir en átomos idénticos, o moléculas, o dos o más especies diferentes y se pueden estudiar en varios medios, como haces moleculares, la fase de vapor, en suspensiones coloidales y aislados en matrices inertes o en superficies. El interés en los cúmulos surge, en parte, porque constituyen un nuevo tipo de material que puede tener propiedades distintas de las moléculas discretas o la materia a granel, por ejemplo, los metales (como el paladio) que no son magnéticos en estado sólido pueden

producir momentos magnéticos distintos de cero en grupos discretos. Otra razón del interés en los cúmulos es la evolución de las propiedades del agregado que depende del tamaño (Lee, Strano 2008).

### 3.3.1 Homótopos

Al pasar de los cúmulos de metales puros a las nanoaleaciones bimetálicas, aumenta la complejidad, debido a la presencia de dos tipos diferentes de átomos, lo que conduce a la posibilidad de isómeros basados en la permutación de átomos diferentes, así como los isómeros geométricos habituales (con diferentes estructuras esqueléticas). Jellinek ha introducido el término homótopos para describir los isómeros del cúmulo de la aleación  $A_aB_b$ , con un número fijo de átomos ( $N = a + b$ ) y composición (relación  $a/b$ ), que tienen la misma disposición geométrica de átomos, pero difieren en la forma en que los átomos de tipo A- y B- están ordenados (Jellinek, Krissinel, 1999; Krissinel, Jellinek, 1997). A medida que el número de homótopos aumenta combinatoriamente con el tamaño de los cúmulos, la optimización global (en términos de isómeros geométricos y homótopos) es una tarea extremadamente difícil. Para un grupo  $A_{10}B_{10}$  de 20 átomos, por ejemplo, hay 184,756 homótopos, aunque muchos pueden ser equivalentes en simetría. El número total máximo de homótopos de cualquier composición para un isómero estructural dado es  $2^N$ , que para un grupo de 20 átomos es de 1,048,576 (Pearson, 1973; Wilson, Johnston, 2002). Dado un clúster o cúmulo de átomos, el número de homótopos está dado por la siguiente expresión:

$$N_{Homótopos} = \frac{N!}{N_m!N_n!} = \frac{N!}{N_m!(N-N_m)!} \quad (3.3.1)$$

$N_{Homótopos}$  es maximizado cuando  $N_m = N_n$ , en otras palabras, una combinación de 50:50 de los elementos A y los elementos B en la nanoaleación.

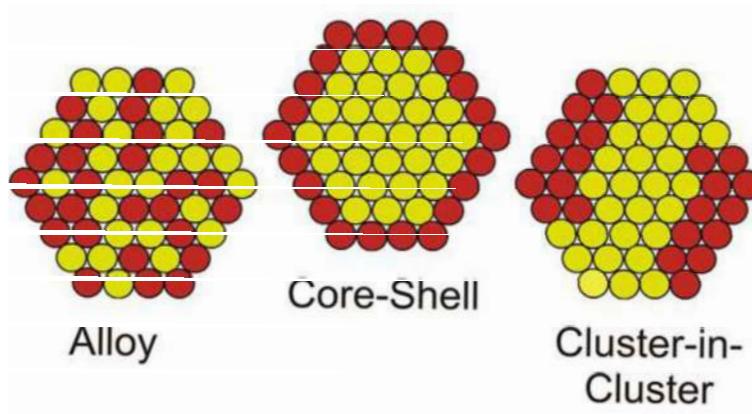


Fig. 3.2. Representación de posibles combinaciones de átomos en nanoaleaciones.

El poder determinar la forma de las estructuras que resultarán de la reorganización atómica en nanoaleaciones, y que por ende originarán los cambios mencionados a escala macroscópica, es el objetivo de muchas investigaciones dirigidas en la actualidad (Montejano-Carrizales, Iñiguez, Alonso, 1994).

### 3.4 Métodos computacionales

#### 3.4.1 Física computacional

En algunas ocasiones resulta imposible contar con una muestra para estudiar de manera experimental un sistema, los motivos pueden variar, en algunas ocasiones los materiales o el proceso de elaboración del sistema de estudio resultan en costos muy elevados o bien las condiciones del entorno no permiten una correcta medición, hay casos en los que se proponen sistemas totalmente nuevos y no existe un antecedente experimental que nos permite reproducirlos. Cuando esto sucede las computadoras ofrecen una opción válida para el estudio científico de dichos sistemas como herramientas predictivas. Errol define de una manera muy práctica a la física computacional como el conjunto de técnicas para investigar problemas propios de la física utilizando una computadora. En física computacional se maneja la filosofía de que se está simulando el comportamiento de entidades físicas reales, con lo cual, a medida que los modelos mejoran estos se acercan más a un reflejo de los sistemas físicos reales (Lewars 2011).

En la actualidad los problemas en los que se suele enfocar la física computacional son tan variados como sistemas podamos proponer, uno de los temas más investigados es el de la geometría molecular, el cual está asociado a las dimensiones de las moléculas, consiste, entre otras cosas, en encontrar parámetros como longitudes de enlace y ángulos, así como determinar la energía asociada a cada configuración geométrica para buscar una de mínima energía y también estudiar los estados de transición entre ellas, tal como lo describe Schlegel donde define a una superficie de energía potencial como una relación de la energía con respecto al cambio de la estructura de un sistema en un estado dado (Schlegel 2011).

### **3.4.2 Química computacional**

A finales de los años setenta apareció un nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional. A partir de entonces la frase que rezaba “la química es una ciencia experimental” perdió cierta validez. Hoy en día, la predicción teórica de propiedades químicas rivaliza, incluso con ventaja, con determinaciones experimentales (Cuevas, Cortés, 2003). Según Clark, la química computacional permite determinar las estructuras y las propiedades moleculares mediante el uso de mecánica molecular, métodos semiempíricos y teorías de orbitales moleculares a primeros principios (Clark, 1985). Por otro lado, Foresman y Frisch señalan que la química computacional tiene como finalidad simular de manera numérica estructuras químicas y reacciones, basadas parcial o totalmente en las leyes fundamentales de la física (Foresman, Frisch, 1995). También es conveniente diferenciar los términos química teórica y química computacional. El primero está asociado con la búsqueda de mejores teorías para describir cantidades determinadas experimentalmente (Lipkowitz, Boyd, 1989) e incluye los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística en modelos tendientes a explicar la realidad física del fenómeno de la reactividad. Estos desarrollos se pueden transformar en algoritmos susceptibles a programarse, así que la química teórica es proveedora de los métodos aplicables en la química computacional, enriquecidos con los desarrollos generados por el modelado molecular, el desarrollo de interfase gráficas, etc. (Jensen 1999).

Desde luego, no debe considerarse la química computacional como un rival de las técnicas experimentales tradicionales, ya que ambas son complementarias: cada una permite obtener resultados que son imposibles de obtener por la otra y viceversa (Wilson, 1996). Algunas veces un experimento puede ser considerado muy peligroso o, incluso, inviable de ser desarrollado en el laboratorio; también o puede resultar muy caro desde el punto de vista económico o demandar mucho tiempo. Muchos compuestos pueden ser demasiado reactivos para ser aislados y, por lo tanto, incapaces de ser estudiados por los métodos de laboratorios comunes, como el infrarrojo o la resonancia nuclear magnética. Sin embargo, este tipo de moléculas puede abordarse con los mismos métodos computacionales con los que se observan las moléculas estables (Cuevas, Cortés, 2003).

Por otro lado, uno de los objetivos principales de la mecánica cuántica molecular es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y determinar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas, con el énfasis moderno en moléculas de complejidad cada vez mayor. Hay dos enfoques principales para la solución de la ecuación de Schrödinger: Cálculos *ab initio* (el término *ab initio* proviene de las palabras latinas para "desde el principio") y métodos semiempíricos. En un cálculo *ab initio* se elige un modelo para la función de onda electrónica y se resuelve la ecuación Ec. 3.4.1 utilizando como entrada solo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. La precisión de este enfoque está determinada principalmente por el modelo elegido para la función de onda y las instalaciones disponibles para el cálculo.

$$H\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.4.1)$$

para un conjunto fijo de ubicaciones  $\mathbf{R}$  de los núcleos. La función de onda electrónica  $\psi$  depende de las coordenadas electrónicas  $\mathbf{r}$  paramétricamente de  $\mathbf{R}$ ;  $E(\mathbf{R})$  es la energía electrónica. El hamiltoniano tiene la forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - j_0 \sum_i^{N_e} \sum_l^{N_n} \frac{Z_l}{r_{li}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4.2)$$

donde  $j_0 = e^2/4\pi\epsilon_0$ . En los cálculos de estructura molecular, es convencional no incluir el término de repulsión núcleo-núcleo en  $H$ , sino agregarlo como un término clásico al final del cálculo.

Para moléculas grandes, los cálculos *ab initio* precisos son computacionalmente costosos y se han desarrollado métodos semiempíricos para tratar una variedad más amplia de especies químicas. Los métodos semiempíricos hacen uso de una forma más simplificada los parámetros utilizados en las ecuaciones hamiltonianas, estos parámetros son ajustados mediante datos experimentales previamente obtenidos. Claramente existen limitaciones computacionales para tratar con precisión sistemas moleculares con un gran número de electrones. Incluso con el aumento de la velocidad y la memoria de la computadora y el desarrollo eficiente de algoritmos, los métodos *ab initio* no se aplican de manera rutinaria a moléculas con varias docenas de átomos. Por otro lado, los métodos semiempíricos son lo suficientemente rápidos como para ser aplicados de manera rutinaria a sistemas más grandes y, por lo tanto, hacen que los cálculos de estructuras electrónicas estén disponibles para una gama más amplia de moléculas (Atkins, Friedman, 2011).

### **3.5 Potencial de interacción de muchos cuerpos de Gupta**

Originalmente el potencial de muchos cuerpos Gupta fue diseñado para tratar un problema de inconsistencia entre los datos experimentales y la simulación computacional que no podía ser descrita de manera satisfactoria por el potencial de Lennard-Jones. El problema consiste en que datos experimentales de superficie metálicas mostraban una contracción en la separación entre los primeros planos de la superficie en una red cristalina cúbica centrada en las caras. Presentándose la mayor contracción para el primer plano superior y decreciendo rápidamente para los planos internos. Entre los planos de superficie (100), (110) y (111) del cristal, la mayor contracción ocurría para la superficie (110); las contracciones en las superficies (100) y especialmente en (111) eran pequeñas. Además, la menor separación entre planos era para la superficie (110) en lugar (100) y (111). Sin embargo, todos los datos calculados basados en potenciales aditivos por pares mostraban un incremento en la separación entre planos para las tres superficies siendo de 14.9%, 8.6% y 4.5% de la distancia de separación entre placas para las superficies (110), (100) y (111) respectivamente para el Cu.

En la actualidad existe un gran interés en el estudio de propiedades de defectos atómicos en superficies, propiedades de defectos puntuales, dinámicas de redes y optimización de geometría de cúmulos, debido a que los potenciales interatómicos proveen una herramienta conveniente para simulaciones computacionales. La principal ventaja de los potenciales de muchos cuerpos, como Gupta, respecto de las descripciones de potenciales aditivos por pares, es la facultad de poder reproducir algunas características básicas de los sistemas metálicos. Por ejemplo, tenemos que el uso de potenciales de aditivos por pares resulta en la estimación incorrecta de la energía de formación de vacancias, cuyo valor calculado resulta muy cercano a la energía de cohesión, mientras que los resultados experimentales indican que es alrededor de un tercio de la energía de cohesión. El potencial de muchos cuerpos evade esas dificultades e incluye, a un nivel fenomenológico, el carácter esencial de la banda de enlace metálico. Un esquema relativamente simple para relacionar la estructura atómica y electrónica, sin resolver el tratamiento de los cálculos *ab initio*, es el método de teoría de enlaces fuertes en el que la interacción entre iones es descrita por un término de banda efectiva más un término de potencial par repulsivo de corto alcance. La teoría de enlaces fuertes de la aproximación de segundo momento está basada en un pequeño conjunto de parámetros ajustables y es apropiada para las aproximaciones por extensión a momentos de orden superior de la densidad electrónica de estados (DEE).

La descripción de la DEE en términos de sus momentos es una herramienta que relaciona la estructura electrónica con la topología de la red. Cada momento  $\mu_k$  puede ser interpretado como la contribución de la DEE que resulta de todas las posibles trayectorias electrónicas cerradas. Un resultado básico de la teoría de enlaces para metales de transición se obtiene bajo la restricción de neutralidad de carga local y despreciando los efectos del acoplamiento espín-orbital, así como contribuciones relativistas, se puede escribir una expresión analítica para los primeros momentos si la suma es restringida a los vecinos para geometrías cúbica centrada en las caras o hexagonal compacta y a segundos vecinos en estructuras cúbica centrada en el cuerpo. La banda de energía es proporcional a la raíz cuadrada de  $\mu_2^i$  y puede ser escrita como

$$V^m(r_{ij}) = \left( \sum_{ij} \zeta_{\alpha\beta} e^{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5.1)$$

donde  $r_{ij}$  representa la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ ,  $r_0$  es la distancia de primeros vecinos en la red  $\alpha\beta$ ,  $\zeta_{\alpha\beta}$  es la energía de cohesión y  $q_{\alpha\beta}$  describe la dependencia de la distancia interatómica relativa.  $\zeta_{\alpha\beta}$  y  $q_{\alpha\beta}$  se asume que depende solo de las especies atómicas interactuantes  $\alpha$  y  $\beta$ . Para poder asegurar la estabilidad cristalina, es necesario incluir un término de interacción repulsiva. Se asume que este representa una interacción aditiva por pares y es descrita por una suma de términos repulsivos de tipo ion-ion de Born-Mayer

$$V^r = \sum_{ij} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \quad (3.5.2)$$

El parámetro  $p_{\alpha\beta}$  depende solamente de las especies interactuantes y puede ser relacionado con la compresibilidad del metal en bulto. De este modo se puede escribir la energía de cohesión del sistema como

$$V = \sum_{i=1}^N (V^r - V^m) \quad (3.5.3)$$

Los parámetros  $A$ ,  $\zeta$ ,  $p$ ,  $q$  y  $r_0$ , se ajustan a valores experimentales de la energía de cohesión, parámetros de red y constantes elásticas independientes para los sistemas puros y aleaciones en una estructura cristalina dada a  $T = 0$  K (Pacheco, 2010).

### 3.6 Método optimización Basin-Hopping

La optimización global es un tema de gran interés en la actualidad. Los métodos de optimización global mejorados podrían ser de gran importancia económica, ya que las soluciones mejoradas a los problemas del tipo de los vendedores ambulantes, el enrutamiento de circuitos en un chip, la estructura activa de una biomolécula, etc., equivalen a costos reducidos o rendimiento mejorado. En fisicoquímica, el interés en métodos eficientes de optimización global surge del problema común de encontrar la configuración de energía más baja de un sistema (macro) molecular. Por ejemplo, parece probable que la estructura nativa de una proteína esté relacionada estructuralmente con el mínimo global de su SEP. Si este mínimo global se pudiera encontrar de manera confiable a partir de la secuencia de aminoácidos primaria, este conocimiento proporcionaría una nueva perspectiva sobre la naturaleza del plegamiento de proteínas y ahorraría a los bioquímicos muchas horas en el

laboratorio. Desafortunadamente, este objetivo está lejos de realizarse. En cambio, el desarrollo de métodos de optimización global se ha concentrado generalmente en sistemas mucho más simples (Wales, Doye, 1997).

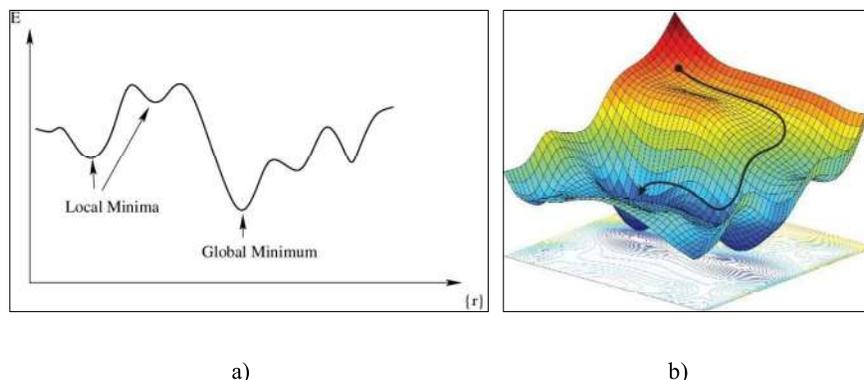


Fig. 3.3. Diagramas esquemáticos que ilustra los efectos de la transformación de energía con mínimos locales y el mínimo global, para un ejemplo: a) bidimensional, b) tridimensional.

Se han desarrollado varios algoritmos de optimización global para obtener el mínimo global de cúmulos y nanopartículas (NP), como algoritmos genéticos basados en técnicas evolutivas, métodos de salto de cuenca o Basin-Hopping como el Basin-Hopping Monte Carlo (BHMC), que combina el método de Monte Carlo y algoritmos de optimización local, recocido de espacio conformacional, búsqueda de red dinámica, métodos basados en población, búsqueda global probabilística, métodos de búsqueda en dos fases, etc. El algoritmo BHMC fue introducido por primera vez por Li y Scheraga bajo el nombre de Monte Carlo con minimización como un enfoque para el problema de múltiples mínimos en el plegamiento de proteínas. Wales y Doye generalizaron este método y lo aplicaron a varios sistemas, incluidos los grupos con el potencial Lennard-Jones con tamaños de 2 a 110 átomos y los grupos Sutton-Chen de 3 a 80 átomos. En el método BHMC, la SEP se transforma mediante el mapeo de cada uno de sus puntos en el mínimo local más cercano a un punto particular empleando un procedimiento de minimización local. A diferencia de la mayoría de los métodos de transformación de SEP, en el caso de BHMC, las posiciones relativas y las profundidades de los mínimos locales y, por lo tanto, del mínimo global, no se ven alteradas por la transformación y, por lo tanto, no es necesario emplear un procedimiento para mapear la transformación de la SEP de nuevo en el original, lo que suele ser una tarea difícil. Una de las consecuencias de esta transformación en BHMC es que permite la posibilidad de emplear grandes desplazamientos atómicos al explorar la SEP, en comparación con el Monte Carlo

estándar, por ejemplo, y por lo tanto aumenta la velocidad a la que se explora la superficie (Rondina y Silva, 2013).

Basin-Hopping es un algoritmo estocástico que intenta encontrar el mínimo global de una función escalar suave de una o más variables. El algoritmo en su forma actual fue descrito por David Wales y Jonathan Doye. El algoritmo es iterativo con cada ciclo compuesto por las siguientes características: perturbación aleatoria de las coordenadas, minimización local y aceptar o rechazar las nuevas coordenadas en función del valor de la función minimizada. Este método de minimización global ha demostrado ser extremadamente eficiente para una amplia variedad de problemas en física y química. Es particularmente útil cuando la función tiene muchos mínimos separados por grandes barreras. David Wales y Jonathan Doye en su página web, recopilaron una base de datos de sistemas moleculares que se han optimizado principalmente mediante saltos de cuenca. Esta base de datos incluye problemas de minimización que superan los 300 grados de libertad (SciPy Community, 2022).

En particular, en la metodología Basin-Hopping, el análisis del modelo de paisajes energéticos usa una ecuación maestra asociando a los mínimos locales con una serie de escalones interpenetrados descritos por la expresión:

$$\tilde{E}(\mathbf{r}) = \min\{E_{cluster}(\mathbf{r})\} \quad (3.6.1)$$

donde  $\mathbf{r}$  representa el vector tridimensional de coordenadas nucleares y  $\min$  significa que se realiza una minimización de energía a partir de  $\mathbf{r}$ .

La energía transformada,  $\tilde{E}(\mathbf{r})$ , en cualquier punto,  $\mathbf{r}$ , se convierte en la energía de la estructura obtenida por minimización. Cada mínimo local está, por lo tanto, rodeado por una cuenca de captación de energía constante que consta de todas las geometrías vecinas de las que se obtiene ese mínimo particular. El paisaje energético general se convierte en un conjunto de mesetas, una para cada cuenca de captación, pero las energías de los mínimos locales no se ven afectadas por la transformación. Además de eliminar todas las regiones de estado de transición de la superficie, la transformación de la cuenca de captación también acelera la dinámica, porque el sistema puede pasar entre cuencas a lo largo de sus límites. Los átomos pueden incluso atravesarse entre sí sin encontrar barreras energéticas prohibitivas (Wales, 1999).



Fig. 3.4. Gráfico simplificado de una SEP que ilustra las características principales del algoritmo Basin-Hopping.

### 3.7 Método de búsqueda de caminos de reacción

Dentro del camino en la SEP, el sistema puede pasar por otros mínimos, que corresponden a los intermedios, el movimiento de un mínimo a otro se puede aproximar por el camino de menor resistencia, o el camino de mínima energía (CME). Mientras se mueve a lo largo del CME, el sistema alcanzará un punto de mayor energía llamado estado de transición (ET). El ET está en la cima del paso de montaña más bajo que conecta dos valles. El ET tendrá una (y sólo una) dirección de curvatura hacia abajo, que apunta en la dirección del mínimo del reactivo por un lado y del mínimo del producto por el otro. En todas las demás direcciones, el ET tendrá una curvatura ascendente local. Un punto estacionario (un punto donde las primeras derivadas son cero) con esta topología se conoce como punto silla de primer orden. Un punto de silla de primer orden tiene  $N$  direcciones de curvatura hacia abajo. En términos del Hessiano, esto significa que el ET tendrá un (y solo uno) eigenvalor negativo de la matriz Hessiana y todos los demás eigenvalores de la matriz Hessiana serán positivos. Dado que el Hessiano es la matriz constante de fuerzas del sistema y las frecuencias vibratorias son proporcionales a la raíz cuadrada de los eigenvalores del Hessiano ponderado en masa, el ET tendrá una (y sólo una) frecuencia imaginaria. El eigenvalor correspondiente a la frecuencia imaginaria se conoce como vector de transición porque corresponde al desplazamiento molecular a lo largo del camino de reacción a través del ET (Hratchian y Schlegel, 2005).

En los recientes años han aparecido diversos métodos para la optimización de ET, a continuación, se hace una descripción de los dos métodos utilizados durante este proyecto.

### 3.7.1 Método de región de confianza, silla y cuesta arriba

Los métodos de región de confianza definen una región alrededor de la iteración actual dentro de la cual confían en que el modelo sea una representación adecuada de la función objetivo y luego eligen el paso para que sea el minimizador aproximado del modelo en esta región. En efecto, eligen la dirección y la longitud del paso simultáneamente. Si un paso no es aceptable, reducen el tamaño de la región y encuentran un nuevo minimizador. En general, la dirección del paso cambia cada vez que se altera el tamaño de la región de confianza. El tamaño de la región de confianza es fundamental para la eficacia de cada paso. Si la región es demasiado pequeña, el algoritmo pierde la oportunidad de dar un paso sustancial que la acercará mucho más al minimizador de la función objetivo. Si es demasiado grande, el minimizador del modelo puede estar lejos del minimizador de la función objetivo en la región, por lo que es posible que se tenga que reducir el tamaño de la región y volver a intentarlo. En los algoritmos prácticos, se elige el tamaño de la región de acuerdo con el rendimiento del algoritmo durante las iteraciones anteriores. Si el modelo es consistentemente confiable, produce buenos pasos y predice con precisión el comportamiento de la función objetivo a lo largo de estos pasos, el tamaño de la región de confianza puede aumentarse para permitir que se tomen pasos más largos y ambiciosos. Un paso fallido es una indicación de que el modelo es una representación inadecuada de la función objetivo sobre la región de confianza actual. Después de ese paso, se reduce el tamaño de la región y se intenta de nuevo.

Suponiendo que la función modelo  $q$  que se usa en cada iteración  $x^{(l)}$  el cual es cuadrática. Además,  $q$  se basa en el desarrollo en serie de Taylor de segunda expansión alrededor de  $x^{(l)}$ , que es

$$q(\mathbf{p}) = E_{cluster} + \tilde{\mathbf{g}}\mathbf{p} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{B}\mathbf{p} \quad (3.7.1)$$

donde  $E_{cluster}$  representa la energía del cúmulo,  $\mathbf{g}$  el gradiente,  $\mathbf{p}$  es el paso optimo sobre la superficie de la hiperesfera y  $\mathbf{B}$  la matriz Hessiana o una aproximación a ella, cada uno de

ellos evaluados en el punto  $x^{(l)}$ . Para obtener cada paso, buscamos una solución del subproblema

$$\min_{\mathbf{p}} q(\mathbf{p}) = E_{cluster} + \tilde{\mathbf{g}}\mathbf{p} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{B}\mathbf{p} \quad s. a \quad |\mathbf{p}| \leq h \quad (3.7.2)$$

donde  $h > 0$  es el radio de región de confianza. La solución  $\mathbf{p}$  es el minimizador de  $q$  en el radio de la hiperesfera. Por lo tanto, el enfoque de la región de confianza requiere que resolvamos una secuencia de subproblemas en los que la función objetivo y la restricción (que se pueden escribir como  $\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{p} \leq h^2$ ) son ambas cuadráticas (Nocedal y Wright, 2006).

El punto silla o método de interpolación de doble final asocia el ET entre los dos puntos, para este propósito un vector distancia entre las estructuras de los reactantes y productos es introducido como métrica de interpolación. La estructura de menor energía es así desplazada hacia estructuras de mayor energía reduciendo la distancia inicial. Donde la estructura molecular resultante es optimizada bajo la constrictión de la reducción en la distancia. Este procedimiento es repetido hasta que la distancia entre las dos moléculas es menor a un valor umbral dado.

El método de región de confianza cuesta arriba es una optimización de la región de confianza modificada para obtener un algoritmo de caminata cuesta arriba. La restricción del paso para ascender la SEP en la dirección del modo normal asociado al vector ET y para descender en los demás modos normales. Propaga la estructura usando solo información sobre la función y sus derivadas en el punto actual y no requiere conocimiento de las estructuras de reactivos y productos (Del Campo y Köster, 2008).

Para una descripción más completa de ambos métodos véase el apéndice I.

## 4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

En este capítulo se desarrolla la descripción básica de las condiciones y los métodos empleados durante la implementación de los algoritmos para la optimización y selección de las estructuras más estables y geoméricamente interesantes, para posteriormente aplicar el algoritmo de búsqueda de ET y ACR, seguido de las simulaciones computacionales utilizando software de química computacional para su visualización.

### 4.1 Sistema del clúster Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub>

El objetivo de esta investigación es explorar la SEP asociada al cúmulo Pd<sub>m</sub>Pt<sub>n</sub> a través del método semiempírico del potencial de interacción de muchos cuerpos Gupta y las interconexiones entre cinco de los diferentes isómeros que la conforman. El principal interés de este estudio surge de las características de los metales de transición, por ejemplo, los metales de transición tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas, esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos. La mayor parte de los metales de transición tienen una estructura de empaquetamiento compacto, donde cada átomo tiene un número de coordinación de 12. Además, estos elementos tienen un radio atómico relativamente pequeño. Como resultado de la combinación de estas dos propiedades, dichos elementos forman enlaces metálicos fuertes y, en consecuencia, sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que los de los metales de los grupos 1A, 2A y 2B (Chang y Godlsby, 2013).

La presente investigación fue delimitada a nanoaleaciones de trece átomos (Pd<sub>m</sub>Pt<sub>n</sub>, m=12 y n=1), debido a que éste es el primer número mágico presente de acuerdo con el modelo de capas teniendo una clara tendencia hacia la simetría respecto a su estructura geométrica (Dessens, 2009).

## 4.2 Implementación del algoritmo Basin-Hopping University of Sonora

De entre los múltiples algoritmos tipo Basin-Hopping se cuenta con el algoritmo BHUoS el cual incorpora modificaciones al código para muestrear las SEP asociada al sistema de cúmulo de átomos, por ejemplo, una nanoaleación bimetálica  $A_aB_b$ , para obtener los mínimos locales y globales.

A continuación, se describe la manera breve el funcionamiento del algoritmo BHUoS. Inicialmente, los átomos son colocados de manera aleatoria en una celda cubica de longitud  $B_L$  colocada en el origen de sistema coordenado, considerando una distancia interatómica mínimo  $D_{min}$  entre elementos del cúmulo.  $B_L$  y  $D_{min}$  son dados por

$$B_L = 2N_s r_s^{comp} \quad (4.2.1)$$

$$D_{min} = 2A_{overlap} r_0^{comp} \quad (4.2.2)$$

donde  $N_s$  es el número de capas requeridas para construir la estructura icosaedral inmediatamente superior,  $A_{overlap}$  es el traslape máximo permitido para un par de átomos,  $r_s^{comp}$  y  $r_0^{comp}$  son el promedio pesado como función de la composición para radios atómicos y parámetros de red respectivamente de los diferentes elementos químicos formando el cúmulo atómico. En el caso específico de cúmulos compuestos por  $N_e$  diferentes elementos, el promedio pesado es dado por la expresión

$$Mx = [\sum_{i=1}^{N_e} N^i x^i] / N \quad (4.2.3)$$

donde  $N^i$  es el número de elementos de especie  $i$ ,  $x^i$  es la variable que queremos conocer su promedio pesado y  $N = \sum_{i=1}^{N_e} N^i$  es el número total de elementos que componen el cúmulo. En cada caso, es permitido el cambio de coordenadas de todos los átomos por perturbaciones aleatorias en el rango de  $[-1, 1]$  veces el tamaño de paso  $L_{step}$ , con un ajuste dinámico de frecuencia  $F_{Ur}$  para así evitar el atascamiento. El método de optimización de memoria limitada cuasi-Newton L-BFGS-B (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) de Zhu et al. (Zhu et al., 1997) se utiliza para encontrar eficientemente el más cercano y profundo mínimo local. Posterior a la optimización estructural, intercambios atómicos son aplicados para explorar

posibles homótopos alcanzando el isómero estructural de menor energía. Después de cada intercambio atómico una nueva relajación local es realizada para obtener la configuración de menor energía más relajada (Dessens et al., 2015). Finalmente, es aplicado el criterio de Metrópolis para aceptar o rechazar la configuración actual y así mantener en promedio un cincuenta por ciento de aceptación garantizando un adecuado muestreo del espacio de configuración accesible al sistema (Metropolis y Ulam, 1949). El funcionamiento del algoritmo de BHUoS se muestra en el siguiente diagrama de flujo:

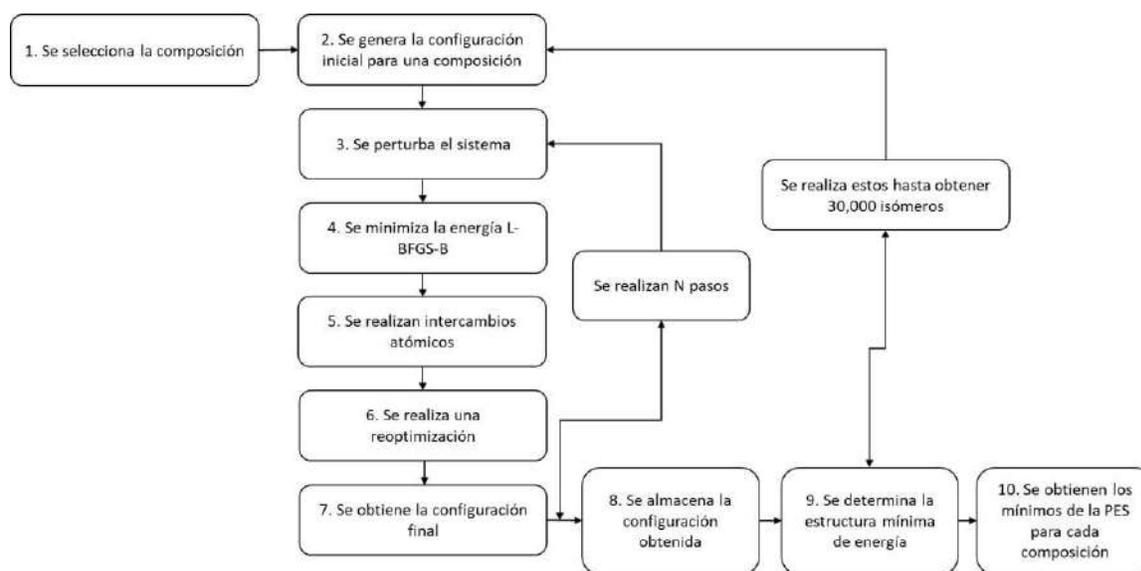


Fig. 4.1. Representación esquemática del funcionamiento del algoritmo Basing-Hopping University of Sonora

El potencial de muchos cuerpos de Gupta (Rossato, Guillope y Legrand, 1988) es una función de energía potencial fenomenológica que ha demostrado describir estructuras de metales nobles y de transición de manera razonablemente exactas (Garzón et al., 1998). El potencial de Gupta es un ejemplo de potenciales de muchos cuerpos que son basados en la aproximación de segundo momento de la teoría de enlace fuerte de la densidad de estados. Este ha mostrado poder ser usado en combinación con algoritmos de optimización de mínimos globales en la búsqueda de estructuras de cúmulos de mínima energía (Pacheco et al., 2018).

$$E_b^i = \left[ \sum_{j \neq i} \xi^2(i, j) \exp \left\{ -2q(i, j) \left( \frac{r(i, j)}{r_0(i, j)} - 1 \right) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.4)$$

De acuerdo con Cleri y Rosato (Cleri, Rosato, 1993), los términos que describen los efectos de enlace de n-cuerpos sobre el i-ésimo átomo es asociado a su término de contribución atractiva que tiene la forma:

$$E_r^i = \sum_{j \neq i} A(i, j) \exp \left\{ -p(i, j) \left( \frac{r(i, j)}{r_0(i, j)} - 1 \right) \right\} \quad (4.2.5)$$

Así, la energía de enlace se obtiene:

$$E_{cluster} = \sum_{i=1} (E_r^i - E_b^i) \quad (4.2.6)$$

En las interacciones atractivas y repulsivas, los índices  $i$  y  $j$  relacionan las especies atómicas y  $r_{ij}$  es la distancia interatómica. Los parámetros  $A(i, i)$ ,  $r_0(i, i)$ ,  $p(i, i)$ ,  $q(i, i)$  y  $\xi(i, i)$  para interacciones homoatómicas son ajustados a valores experimentales de energía de cohesión, parámetros de red y la constante elástica independiente correspondientes a los metales en bulto a 0 K (Fabrizio y Cleri, 1993). Los parámetros  $A(i, i)$ ,  $r_0(i, i)$ ,  $p(i, i)$ ,  $q(i, i)$  y  $\xi(i, i)$  para interacciones heteroatómicas son obtenidas por ajustes a la solubilidad de energía de las especies atómicas  $\alpha$  y  $\beta$ .

Los parámetros utilizados para la interacción de ambos átomos se muestran a continuación en la siguiente tabla:

	<b>A (eV)</b>	<b><math>\xi</math> (eV)</b>	<b>p</b>	<b>q</b>	<b><math>r_0</math> (Å)</b>
<b><i>Pd-Pd</i></b>	0.1746	1.7180	10.867	3.7420	2.7485
<b><i>Pd-Pt</i></b>	0.2300	2.2000	10.740	3.8700	2.7600
<b><i>Pt-Pt</i></b>	0.2975	2.6950	10.612	4.0040	2.7747
<b><i>Pt-Pd</i></b>	0.2300	2.2000	10.740	3.8700	2.7600

Tabla 4.1. Parámetros utilizados en el potencial de interacción de muchos cuerpos Gupta (Cleri, Rosato, 1993; Massen, Mortimer-Jones, Johnston 2002)

Una vez modificado el algoritmo de optimización para la obtención de los mínimos, el algoritmo fue implementado y se generaron un total de 30 mil estructuras de las cuales, se redujeron a un total de 872 caracterizadas por sus índices de vecinos comunes (IVC), abundancia relativa (AR) y abundancia porcentual (AP). El IVC representa el número de enlaces de cada átomo entre sus vecinos y la cadena más larga formada entre esos enlaces,

la AR es la ponderación de cada uno de los IVC y la AP es el total de estructuras encontradas de su tipo durante la exploración de las SEP entre el total de la muestra, en este caso 30 mil, de manera porcentual.

### 4.3 Implementación del algoritmo de búsqueda de caminos de reacción

El algoritmo ACR conecta dos puntos, reactante y producto, al encontrar el ET que conectan ambas estructuras, utilizando en primer lugar el método de interpolación doble o método silla y en segundo lugar el método de región de confianza cuesta arriba para refinar y validar la optimización.

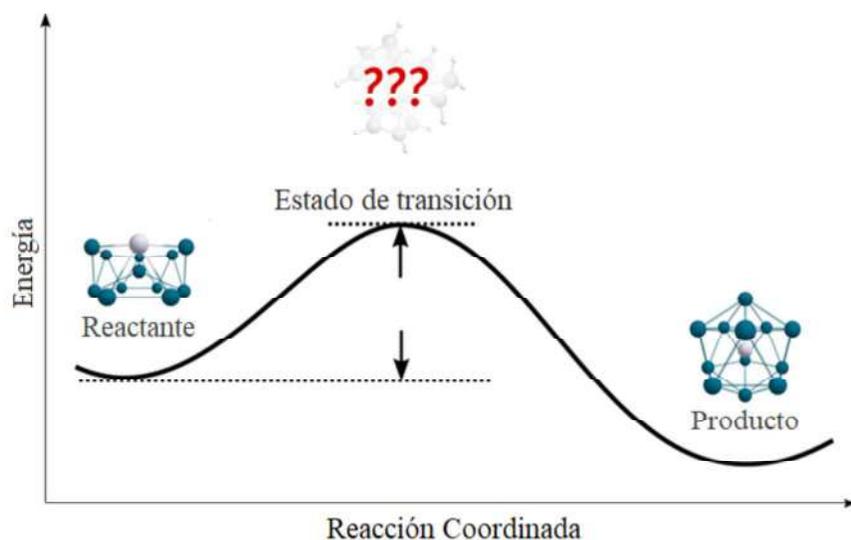


Fig. 4.2. Gráfica de energía del camino de reacción entre dos estructuras, reactante y producto, y el ET que conecta ambas.

Para la implementación del algoritmo primeramente se seleccionan dos estructuras optimizadas, las cuales fueron generadas con el algoritmo BHUoS, la primer estructura o estructura A como reactante y la estructura B como producto. El siguiente paso es alinear ambas estructuras para su máxima coincidencia en el espacio cartesiano, colocando ambas en el origen en base a su centro de masa y con cierta rotación para las coincidencias entre los átomos, para lograr esto se utilizó el software de química computacional Avogadro en su versión 1.2.0. Posteriormente la distancia de las coordenadas de reacción se reduce en un 5%, moviendo la estructura de menor energía hacia el punto final de mayor energía. Seguido de

esto, es aplicado el método silla para la búsqueda de la vecindad ET que conecta a ambas estructuras, para el cálculo inicial de la matriz Hessiana se utilizó la librería NumPy de lenguaje de programación Python como cálculo numérico y en las siguientes iteraciones la actualización de la matriz Hessiana se utilizó el optimizador cuasi-Newton el cual incluye el método BFGS (Broyden, 1970; Fletcher, 1970; Goldfarb, 1970; Shanno, 1970) en conjunto con la modificación de Bofill (Bofill, 1994). Las ecuaciones para la optimización para la actualización del Hessiano están dadas de la siguiente manera

$$\mathbf{H}^{\text{new}} = \phi \mathbf{H}^{\text{BFGS}} + (1 - \phi) \Delta \mathbf{H}^{\text{MS}} \quad (4.3.1)$$

donde la actualización BFGS está dada por

$$\Delta \mathbf{H}^{\text{BFGS}} = \mathbf{H}^{\text{old}} + \frac{\Delta \mathbf{g} \Delta \mathbf{g}^T}{\Delta \mathbf{x}^T \Delta \mathbf{g}} - \frac{\mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{\text{old}}}{\Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x}} \quad (4.3.2)$$

la actualización BFGS está dada por

$$\Delta \mathbf{H}^{\text{MS}} = \frac{(\Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x})(\Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x})^T}{\Delta \mathbf{x}^T (\Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x})} \quad (4.3.3)$$

y el coeficiente  $\phi$  es calculado de acuerdo con

$$\phi = \frac{|\Delta \mathbf{x}^T (\Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x})|}{|\Delta \mathbf{x}| |\Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{\text{old}} \Delta \mathbf{x}|} \quad (4.3.4)$$

Este procedimiento se repite hasta que la distancia de coordenadas de reacción entre las dos estructuras estuvo por debajo de un umbral de 0.1 a.u. o el coseno del ángulo entre los vectores de gradiente de los dos puntos extremos alcanza un valor entre 0.7 y 1.0, lo que indica que se ha superado el ET, el coseno normalmente se encuentra en el rango entre  $-0.7$  y  $-1.0$ . Si la interpolación de método silla converge sobre el cambio en el coseno del ángulo, la penúltima estructura es tomada como punto de partida para el procedimiento de refinamiento, el método de región de confianza cuesta arriba.

Después de la convergencia de la interpolación en el método silla, la estructura ET aproximada se refina con el método de optimización de la región de confianza cuesta arriba. Esta optimización de ET local se realizó en coordenadas internas deslocalizadas sin restricciones de simetría. Al igual que el método anterior, la matriz Hessiana de inicio se calculó numéricamente con librerías del lenguaje de programación Python y las

actualizaciones en las siguientes iteraciones se utilizó el método BFGS y la modificación de Bofill. La representación esquemática del algoritmo se presenta a continuación en el siguiente diagrama de flujo:

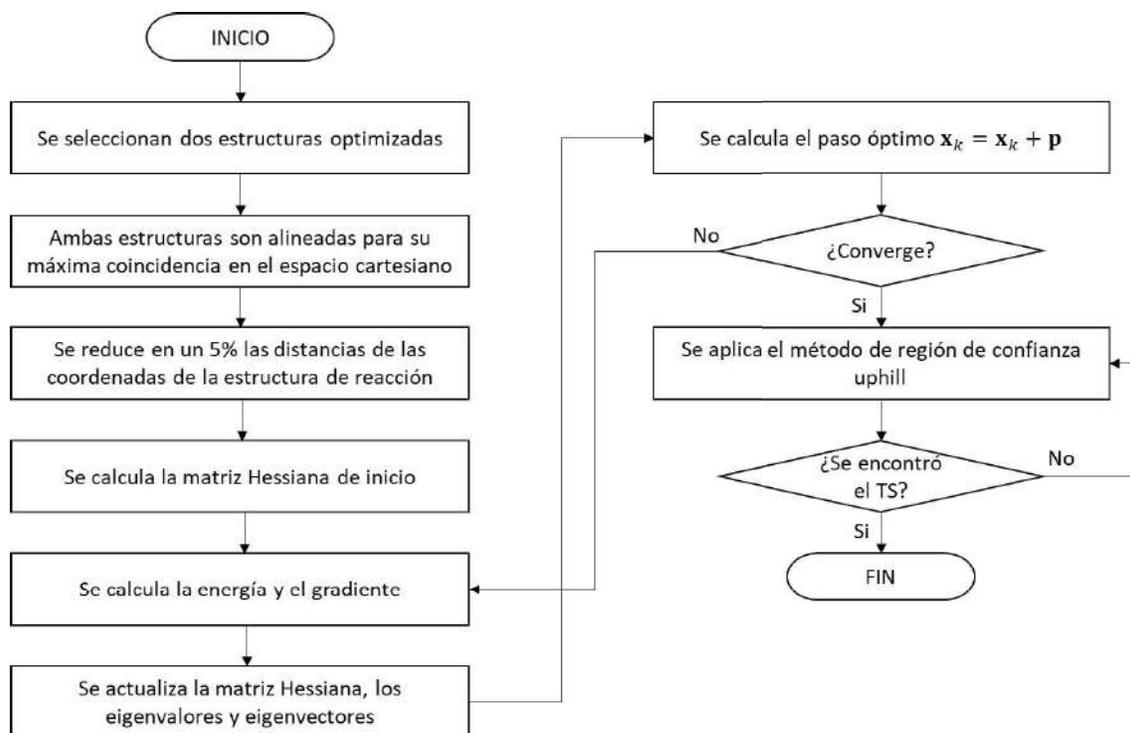


Fig. 4.3. Diagrama de flujo del algoritmo de la búsqueda de caminos de reacción y estados de transición entre dos estructuras.

Por último, una vez obtenido el ET, se calcula una ACR haciendo una modificación en el algoritmo del método silla, el cual consta de la incorporación de una variable en el cálculo del paso óptimo llamada longitud de paso  $\alpha$  de la siguiente manera

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{p} \quad (4.3.5)$$

esta modificación al paso óptimo nos lleva a una mejor exploración de la SEP trazando los niveles de energía del cúmulo y de su evolución morfológica previo al ET. El cálculo se realiza de la estructura A hacia la estructura B y viceversa. Una vez hecho esto, la energía se puede tabular y graficar en conjunto con las iteraciones. Los valores de  $\alpha$  están dados en el rango de  $[0, 1]$ , siendo  $\alpha = 0.1$  el más utilizados durante cada una de las pruebas ya que se obtuvieron mejores resultados con este valor.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del análisis de la SEP y la búsqueda de los ET y en términos de estos resultados generar una ACR entre los cúmulos seleccionados, de algunas de las diferentes familias estructurales obtenidas para el sistema  $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$ . En la primera parte, se muestran los resultados y se discuten las estructuras obtenidas mediante la implementación del algoritmo BHUoS utilizando el potencial de interacción de muchos cuerpos de Gupta. Nos enfocamos principalmente en la búsqueda y caracterización de dos tipos de estructura según geometría: icosaedros (Ih) y biplanares (BP). Posteriormente, en la segunda parte de este capítulo, de los resultados obtenidos se discuten tres ACR y ET diferentes, seleccionando cinco estructuras diferentes ya optimizadas por el algoritmo BHUoS.

### 5.1 Análisis estructural

Como se menciona en el capítulo anterior, el algoritmo BHUoS generó un total de 30 mil estructuras de las cuales se redujeron a un total de 872 estructuras, esto debido a que muchas estructuras se repetían según su IVC y AR. Del total de 872, se seleccionaron cinco diferentes cúmulos para su análisis estructural y posteriormente para el ET y ACR. De acuerdo con su geometría, se seleccionaron tres estructuras del tipo Ih y dos estructuras del tipo BP.

#### **Estructura icosaedro (Ih)**

En la Fig. 5.1 se muestran las tres estructuras del tipo Ih. La estructura con el mínimo global putativo de energía fue la estructura Ih1, con un valor de  $-46.0017873$  eV, este valor ya había sido reportado anteriormente como el mínimo global putativo en anteriores publicaciones utilizando diferentes optimizadores, por ejemplo, con algoritmos genéticos (Pacheco et al., 2013), en cuanto su abundancia porcentual fue de las más alta con un valor de 13.4242%. En la segunda parte de la imagen se puede apreciar la estructura Ih2 con un valor energético de  $-44.40596064$  eV, la variación de energía de Ih2 y el Ih1 radica en la posición del átomo de platino fuera del cúmulo. En el caso de la estructura Ih3 el valor energético es de  $-43.6234146$

eV y su AP de 1.6867%, su geometría difiere al Ih1 y el Ih2 principalmente por la influencia del átomo de Pt, el cual se encuentra en la parte de enfrente del cúmulo y el átomo de Pd en espejo por detrás, mismo que no se alcanza a apreciar desde la perspectiva de la imagen.

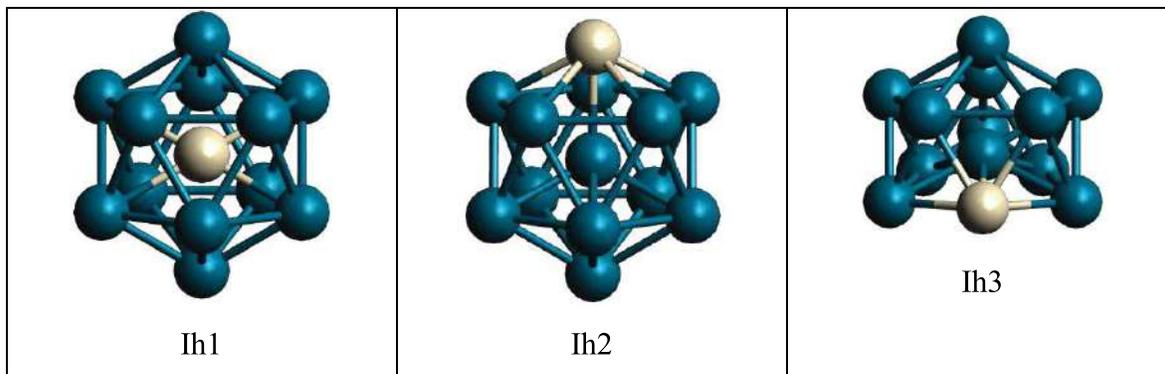


Fig. 5.1. Estructuras del tipo icosaedro (Ih)

### Estructura biplanar (BP)

En la Fig.5.2 podemos apreciar dos estructuras del tipo BP, éstas estructuras son difíciles de encontrar, esto se ve reflejado en la AP para cada estructura, para la BP1 su AP es de 0.0066% lo cual representa un total de dos estructuras en su tipo encontradas de las 30 mil muestreadas; para el caso de la estructura BP2 su AP es de 0.0033%, encontrándose solamente una estructura de su tipo del total de estructuras generadas. Los valores para la energía son de -43.3943340 eV y -43.7595782 eV para BP1 y BP2 respectivamente.

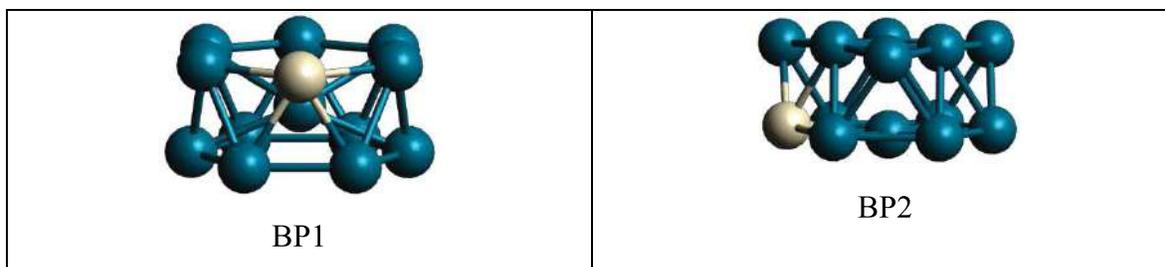


Fig. 5.2. Estructuras del tipo biplanar (BP)

En la siguiente tabla podemos apreciar un resumen del análisis estructural de cada una de las estructuras seleccionadas:

<i>Estructura</i>	<i>Energía (eV)</i>	<i>IVC</i>	<i>AR</i>	<i>Abundancia (%)</i>
<i>Ih1</i>	-46.0017873	322	0.7142	13.4242
<i>Ih2</i>	-44.4059606	555	0.2857	
<i>Ih3</i>	-43.2125341	211	0.2424	0.07
		311	0.1212	
		322	0.3636	
		421	0.0909	
		432	0.018	
<i>BP1</i>	-43.394334	211	0.3888	0.0066
		311	0.1111	
		322	0.3333	
		432	0.1666	
<i>BP2</i>	-43.7595782	211	0.1428	0.0033
		311	0.7142	
		432	0.1428	

Tabla. 5.1. Análisis estructural de las estructuras Ih y BP.

## 5.2 Análisis de búsqueda de estados de transición y caminos de reacción.

Se utilizaron un conjunto de pruebas de 10 reacciones para la búsqueda de estados de transición que conecta a ambos cúmulos, reactante y producto. Los cúmulos utilizados para las pruebas fueron los ya mencionados anteriormente los cuales incluye 3 icosaedros y 2 biplanares formando un conjunto de 10 pares en total. En la siguiente tabla de imágenes se puede apreciar las configuraciones iniciales para la búsqueda de ET y una ACR de los diferentes cúmulos:

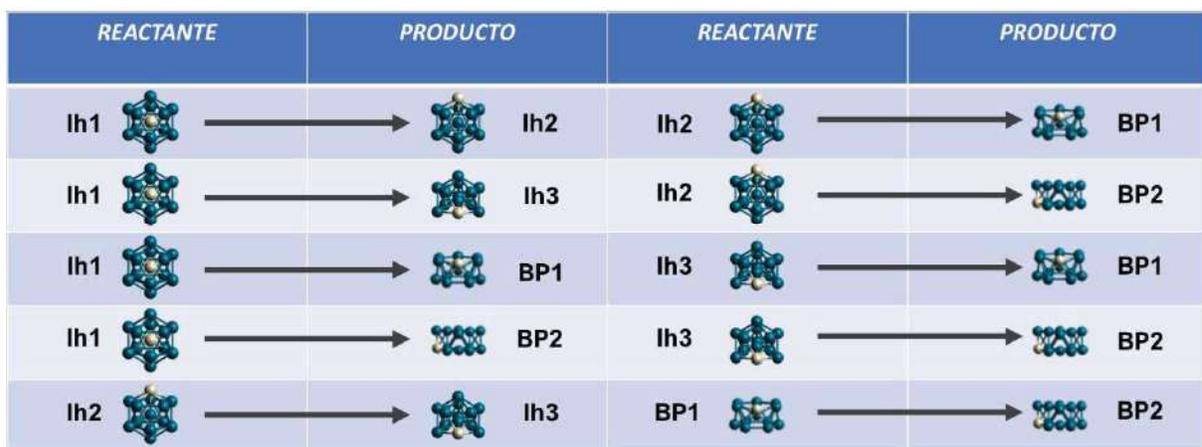


Fig. 5.3. Configuraciones iniciales de los cúmulos REACTANTE-PRODUCTO.

### Ih1-Ih2

El primer par de estructuras son el Ih1 y el Ih2, como se menciona anteriormente, ambas estructuras fueron obtenidas como mínimos estructurales durante el muestreo de la SEP con el algoritmo de BHUoS. Ih1 representa el mínimo global putativo mientras que Ih2 un mínimo local, ambos cúmulos son geoméricamente idénticos de acuerdo con sus IVC y AR siendo Ih2 un homótopos de Ih1 diferenciándose únicamente por la posición ocupada por el átomo del platino, en el centro del cúmulo para Ih1 o fuera del cúmulo para el Ih2, además de la energía de ambas estructuras. Cabe aclarar que es de suma importancia, previo al aplicar el algoritmo de ACR y ET, el etiquetado de cada uno de los átomos para su máxima coincidencia, esto debido a que un incorrecto etiquetado puede provocar desplazamientos innecesarios en los átomos que se manifiesten como incremento en la energía durante el camino de reacción. En la Fig. 5.4 y Fig. 5.5 podemos apreciar la manera correcta e incorrecta del etiquetado respectivamente, de átomos para los dos cúmulos de átomos, Ih1 e Ih2. Cabe señalar que la manera adecuada de ubicar los átomos a la vez que incrementa la coincidencia de los átomos también minimiza la distancia que deben recorrer los mismos en el camino de reacción para convertirse de un reactante a un producto.

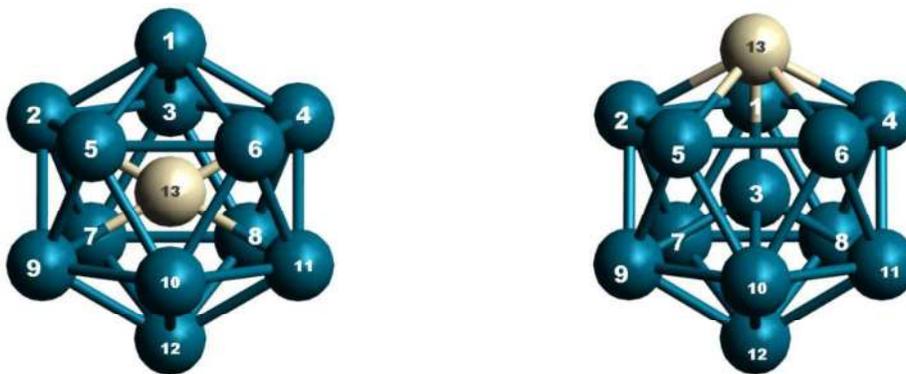


Fig. 5.4. Acomodo y etiquetado para sus máximas coincidencias entre las dos estructuras, Ih1 e Ih2. El intercambio atómico para que ocurra la reacción solamente sería entre los átomos no.1 y no. 3 del Pd y el átomo no. 13 del Pt.

Es importante mencionar también que ambos cúmulos deben estar posicionados en el centro del eje de coordenadas (0,0,0) tomando en cuenta su centro de masa, para el caso del del Ih1 su centro de masa lo ubicamos cerca del átomo central de la estructura Ih en el átomo de Pt, átomo no.13, y para el Ih2 se ubica cercano al átomo de Pd del centro, átomo no. 3.

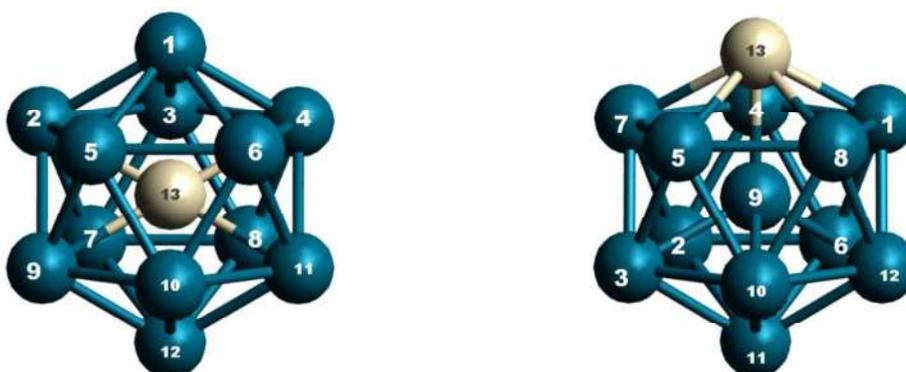


Fig. 5.5. Acomodo y etiquetado para sus “máximas coincidencias” entre las dos estructuras, Ih1 e Ih2. Geométricamente ambas estructuras coinciden, sin embargo, el etiquetado de los átomos está disparejo, lo que provocaría varios movimientos rotacionales y de traslación entre todos los átomos y por defecto una mayor diferencia de energía en la reacción.

En lo sucesivo a las gráficas a continuación presentadas, se muestran como coordenadas de acción y reacción al número de pasos y la energía del cumulo respectivamente. Mostrando en los extremos a los reactantes del lado izquierdo y a los productos del lado derecho. En las regiones intermedias podremos apreciar los diferentes cambios que suceden mientras los ET son alcanzados para posteriormente poder calcular una aproximación al camino de reacción.

La Fig. 5.6 nos muestra la gráfica que representa una ACR entre la reacción de Ih1 al Ih2.

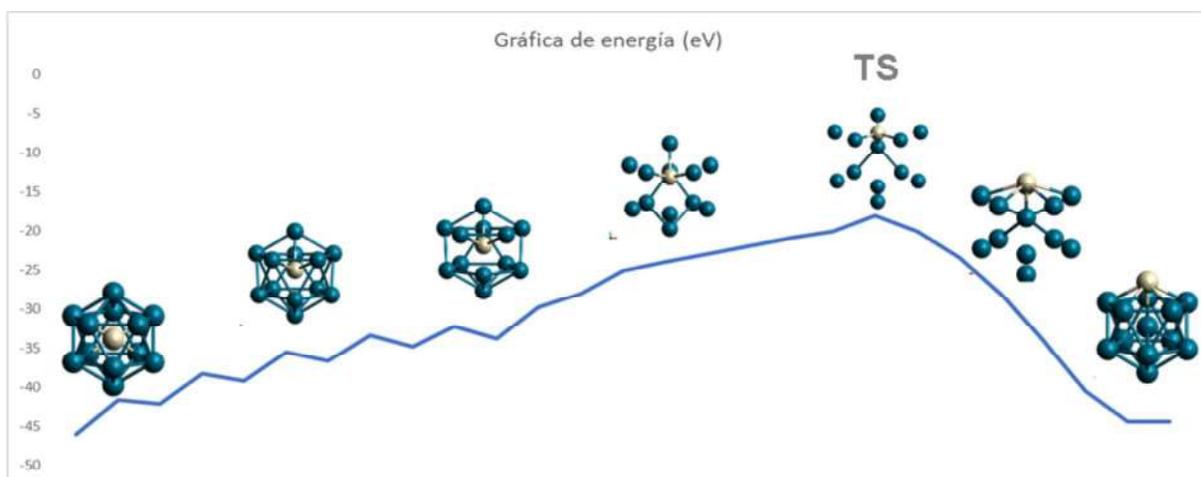


Fig. 5.6. Gráfica de energía de una ACR entre Ih1 como reactante y el Ih2 como producto y el ET que une a ambos cúmulos.

De izquierda a derecha tenemos el Ih1 con una energía de  $-46.0017873$  eV, como el cúmulo reactante y en la izquierda el Ih2 como producto con una energía de  $-44.40596064$  eV. Se puede apreciar que la transformación del cúmulo Ih1 es una expansión de los átomos, solo tres átomos tienen movimientos de cambio de posición, primeramente el átomo de Pt del centro, desplaza hacia atrás a la átomo de Pd que está en la parte superior del cúmulo y este a su vez desplaza al átomo de Pd que está detrás, este último átomo es el que ocupará el centro del cúmulo; en la parte superior de la gráfica podemos visualizar la geometría del cúmulo en su ET con una energía del cúmulo de  $-18.13$  eV, en este estado la energía de barrera para que Ih1 se convierta en el Ih2 alcanza alrededor de los  $27.87$  eV, el Ih2 se puede apreciar en la parte extrema derecha de la gráfica con el átomo de Pt ubicado en la parte de arriba del cúmulo.

### Ih1-Ih3

Los movimientos atómicos que se tienen que dar para que el Ih1 se convierta en un Ih3 son algo diferentes a los del Ih1-Ih2, en el caso del átomo de Pt que está en el centro del cúmulo tiene que hacer una traslación al frente del cúmulo, saliendo del centro, lo cual provoca una expansión de cúmulo, adicionalmente el átomo de Pd de la parte inferior del cúmulo hace una traslación de su posición original, hacia la parte de atrás del cúmulo para formar la nueva estructura Ih3.

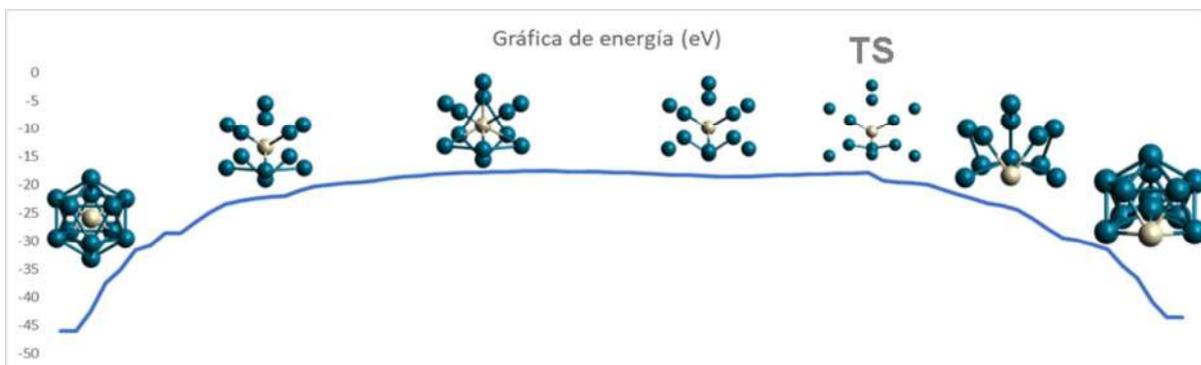


Fig. 5.7. Gráfica de energía de una ACR entre Ih1 como reactante y el Ih3 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

En la Fig. 5.7 se puede apreciar una ACR, el camino comienza de izquierda a derecha con el Ih1 como reactante y con una energía de  $-46.0017873$  eV, seguido por la expansión de la estructura llegando al ET con una energía aproximada de  $-17.63$  eV, posteriormente la estructura se contrae y se forma el Ih3 con una energía de  $-43.6234146$  eV.

### Ih1-BP1

La geometría entre el Ih1 y la BP1 difieren apreciablemente, sin embargo, si posicionamos y rotamos correctamente una de ellas, por ejemplo, el cúmulo BP1, podemos tener una perspectiva óptima entre ambas geométricas. En la Fig. 5.8 (a) podemos visualizar ambas estructuras con geometría relativamente diferente, sin embargo, en la Fig. 5.8 (b) si rotamos la estructura BP1, la similitud entre ambas se acerca. A partir de este movimiento de rotación de la segunda estructura y ubicando correctamente su centro de masa en el eje de coordenadas, podemos simular la reacción de como una estructura se convierte en otra.

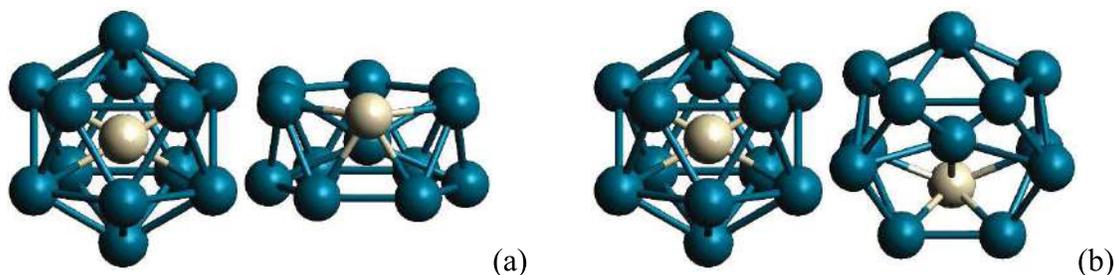


Fig. 5.8. Estructuras Ih1 y BP1. (a) Desde esta perspectiva ambas estructuras difieren geoméricamente. (b) Haciendo una rotación sobre uno de los ejes en la estructura BP1, la geometría presenta similitudes geométricas al Ih1.

En la Fig. 5.9 se puede apreciar la ACR de ambas estructuras, básicamente el átomo de Pt hace una translación de su posición del centro hacia atrás, además que el átomo de Pd de enfrente que está en la parte de abajo del cúmulo se mueve del centro a la izquierda resultando en una pequeña expansión del cúmulo.

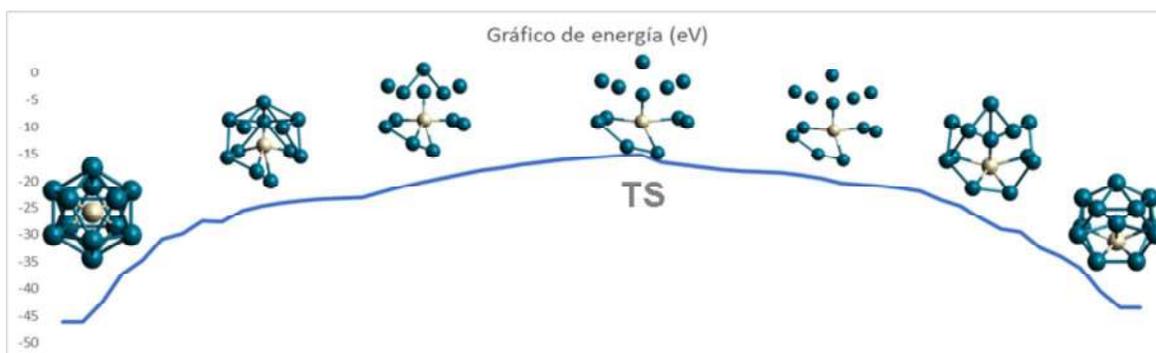
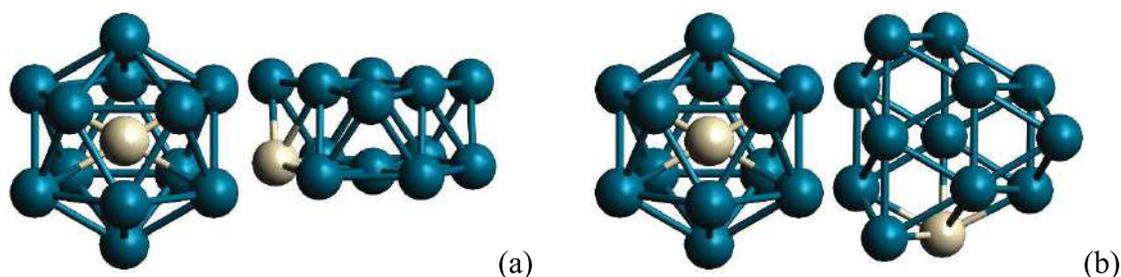


Fig. 5.9. Gráfica de energía de una ACR entre Ih1 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

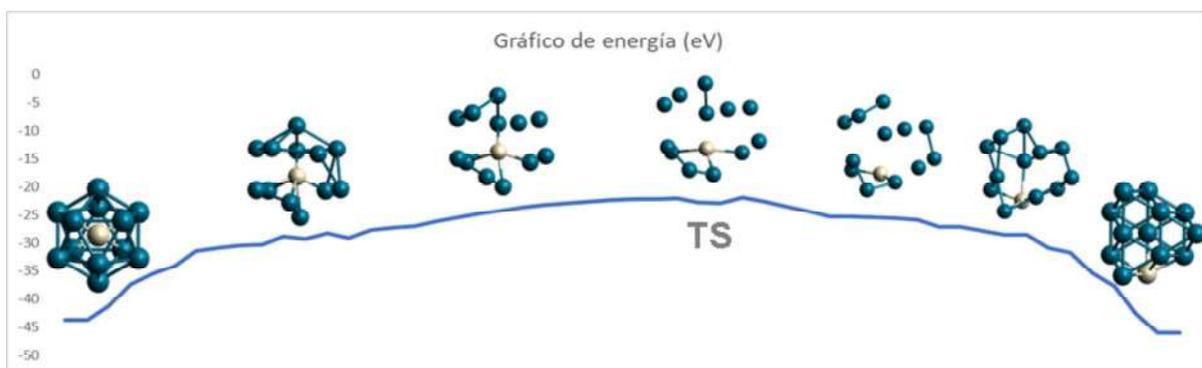
El estado de transición se encuentra alrededor de los -16.63 eV de la gráfica de energía. Por último, el cúmulo se vuelve a contraer para formar el nuevo producto, en este caso la estructura BP1 con una energía de -43.3943340 eV.

## Ih1-BP2

Nuevamente nos damos a la tarea de buscar la máxima coincidencia de ambos cúmulos, ya que aparentemente difieren en su geometría. Estructuralmente hablando BP2 es una estructura hexagonal compacta (HCP) donde uno de sus planos tiene una forma hexagonal, formado por seis átomos y un átomo en el centro, mientras que el segundo plano tiene forma triangular, formado por cuatro triángulos individuales compartiendo un total de seis átomos. El icosaedro desde una perspectiva geométrica (la más común) se le puede apreciar una formación hexagonal en parte de su estructura, aunque los seis átomos que la forman no se encuentran en el mismo plano, se puede sacar ventaja de estas similitudes entre ambos cúmulos, en la Fig. 5.10 se puede apreciar como rotando la estructura BP2 se puede llegar al máximo de coincidencia entre ambos isómeros.



La gráfica de energía y el cambio de la estructura durante la ACR la podemos apreciar en la Fig. 5.11, nuevamente de izquierda a derecha nos encontramos con el isómero de más baja energía el Ih1 como el reactante, y la ACR donde podemos apreciar que el cúmulo se expande para que cada uno de los átomos vayan tomando su nueva posición, los átomos que forman la perspectiva hexagonal de Ih1 van pasando a la parte de atrás del cúmulo y se van alineando en un solo plano incluyendo el átomo de Pt el cuál se traslada de la posición del centro a la parte de abajo, el ET es alcanzado en el pico de energía con un valor aproximado de -22.06 eV para posteriormente el cúmulo se comprima nuevamente para alcanzar la estructura BP2 con una energía de -43.7595782.



### Ih2-Ih3

Para las configuraciones iniciales de estas dos estructuras, principalmente las posiciones de los átomos en sus máximas coincidencias, es la misma al par del Ih1-Ih2 y Ih1-Ih3, ambos isómeros se colocan y se rotan desde su perspectiva geométrica más común para dar seguimiento a la aplicación del algoritmo de ACR y ET

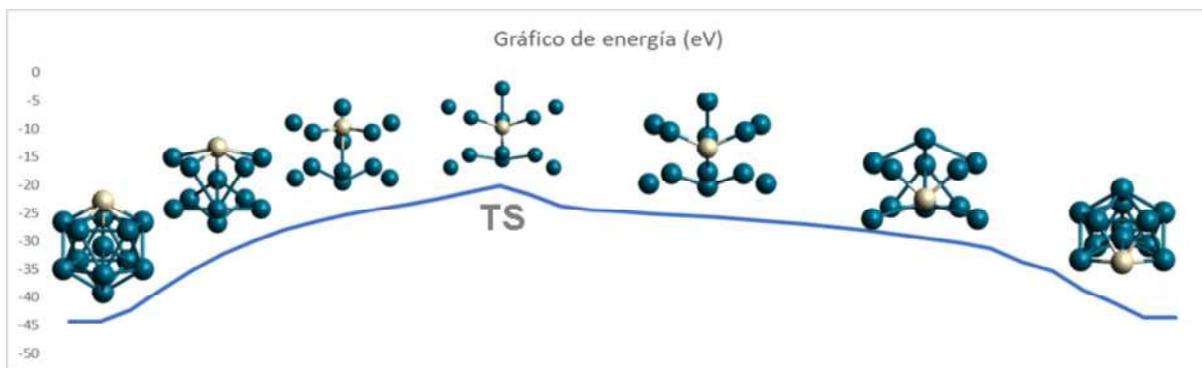


Fig. 5.12. Gráfica de energía de una ACR entre Ih2 como reactante y el Ih3 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

En la Fig. 5.12 se puede visualizar una ACR del cúmulo Ih2, con el átomo de Pt en la parte de arriba y el cúmulo Ih3 con el átomo de Pt en la parte de abajo y con el átomo de abajo ubicado en la parte de atrás. La primera parte de la reacción al ET se da con el movimiento de los átomos del centro de arriba hacia abajo, estos cinco átomos que incluyen el Pt se posicionan por medio de movimientos rotacionales y de traslación sin cambiar su ubicación a otro plano, lo demás átomos se expanden debido al movimiento de los anteriores llegando al ET con una energía aproximada de -20.22 eV, posteriormente el cúmulo se contrae y los átomos se ubican en su nueva posición alcanzando Ih3.

### Ih2-BP1

Al igual que las configuraciones iniciales del Ih1-BP1, no se movió la primera estructura Ih2, solamente la estructura BP1. Para maximizar la coincidencia en ambos cúmulos, la estructura BP1 se rotó con la misma perspectiva que la configuración Ih1-BP1, con la única diferencia que el átomo de Pt quedó posicionado en la parte de arriba del cúmulo. En la Fig. 5.13 podemos visualizar la gráfica de energía, los cambios estructurales y el ET que separa ambos isómeros.

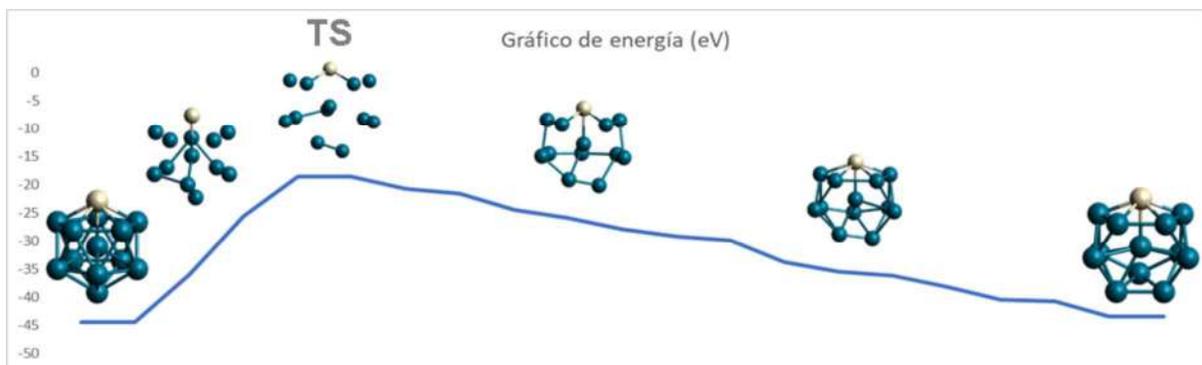


Fig. 5.13. Gráfica de energía de una ACR entre Ih2 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

Como se puede apreciar en la gráfica de energía, el camino del Ih2 al ET es muy corto, esto probablemente al cambio estructural que sufre dicha estructura, ya que solo pasa de una pequeña expansión del cúmulo y un cambio de posición de los átomos de abajo, a parte, el átomo de Pt se mantiene casi en la misma posición, la energía de cúmulo en su ET es de aproximadamente de -18.52 eV, posteriormente el cúmulo se contrae para formar el producto, para este conjunto de cúmulos el BP1. Visto desde otra perspectiva en la Fig. 5.14 se puede visualizar el cambio estructural desde el ET a la estructura del BP1.

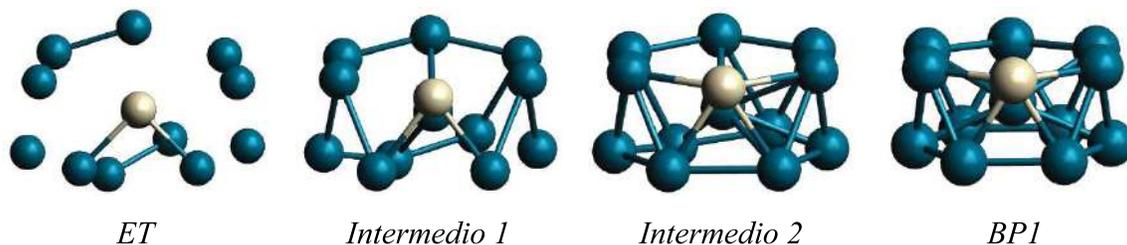


Fig. 5.14. Cambio estructural del cúmulo del estado de transición (anterior Ih2) al BP1, visto desde otra perspectiva.

## Ih2-BP2

Similar a la configuración Ih1-BP2, es la configuración para establecer las máximas coincidencias en el par de estructuras Ih2-BP2, con excepción de la posición del átomo de Pt ubicado en esta configuración en la parte superior del cúmulo BP2. La gráfica de energía se puede apreciar en la Fig. 5.15, como reactante tenemos la estructura Ih2, parte izquierda de la imagen, se genera una expansión en los átomos de los extremos del icosaedro, una traslación en los átomos del medio y en el caso del átomo de Pt se expande un poco por encima de su ubicación original. Una vez alcanzado el ET con un valor energético

aproximado de  $-8.32$  eV, siendo uno de los valores energéticos más alto reportados durante esta investigación, esto se debe principalmente a los diferentes movimientos atómicos y a la posible cercanía de entre los mismos átomos durante las traslaciones de una posición a otra. Se puede notar en la imagen que el camino de reacción es mucho mayor durante la primera fase para llegar al ET debido a las diferentes deformaciones que tiene que sufrir el cúmulo para lograr alcanzar el ET. Posteriormente el cúmulo se vuelve a comprimir para formar los dos planos característicos de la estructura biplanar y así finalizar alcanzando BP2.

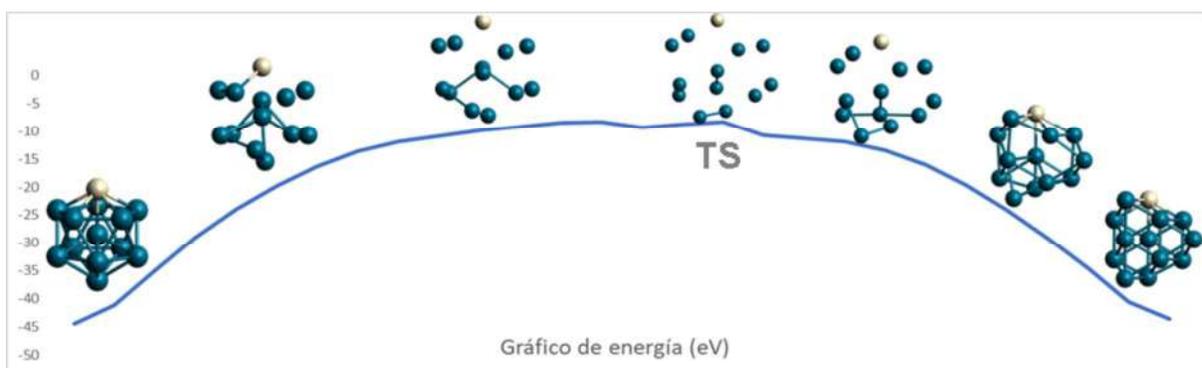


Fig. 5.15. Gráfica de energía de una ACR entre Ih2 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

### Ih3-BP1

Para obtener la máxima coincidencia en ambas estructuras, tanto el reactante y el producto se le modificó su rotación y su posición de acuerdo con su centro de masa. En la Fig. 5.16 podemos apreciar dicha configuración para maximizar las coincidencias atómicas y así evitar posibles traslapes y picos altos de energía durante la aplicación del algoritmo.

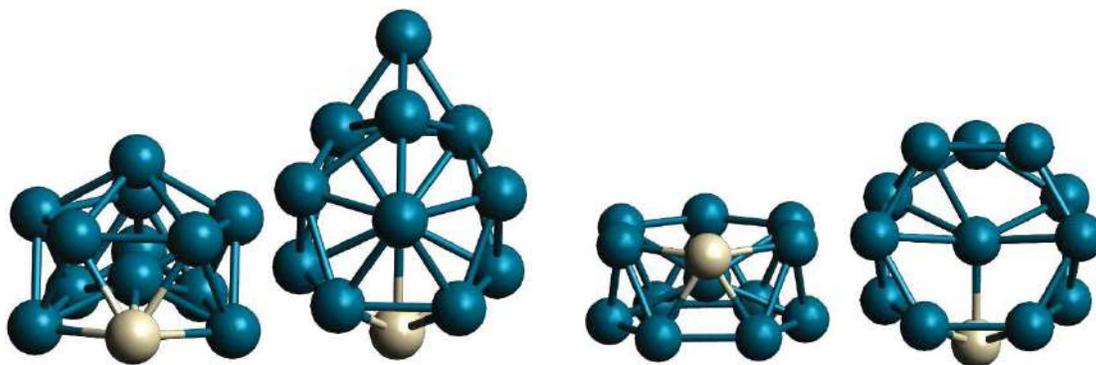


Fig. 5.16. De izquierda a derecha, estructura Ih3, estructura Ih3 con cambio de perspectiva vista por arriba, estructura BP1 y estructura BP1 con cambio de perspectiva vista por arriba con una rotación 90 grados.

La ACR energía y ET lo podemos visualizar en la Fig. 5.17, básicamente los átomos que forman un círculo desde esa perspectiva geométrica del Ih3 se expande a los extremos y para el caso de los átomos del medio, a excepción del Pt, experimentan movimientos de traslación para ubicarse en una nueva posición y así alcanzar el ET el cual llega a una energía aproximada de -21.54 eV, posteriormente continua la rotación de los átomos del medio de la parte superior del cúmulo, el átomo del centro de Pd mantiene su posición y los átomos de los extremos se contraen para formar el nuevo cúmulo de BP1.

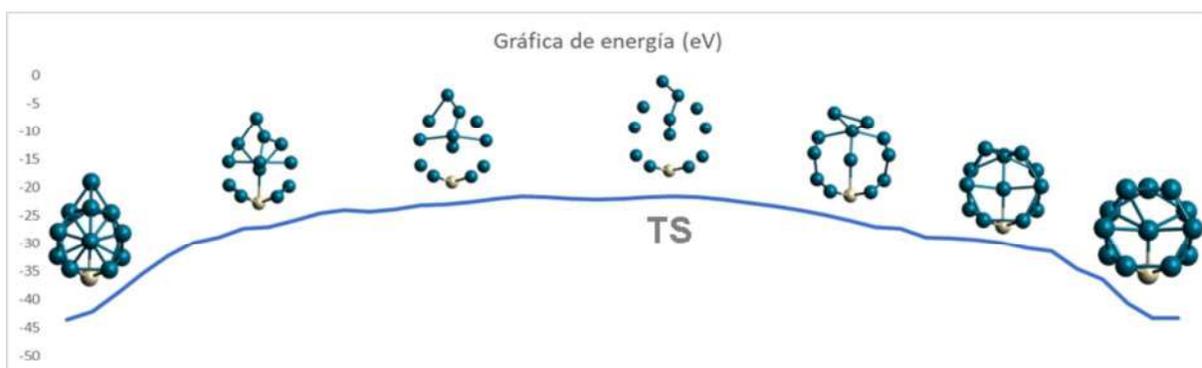


Fig. 5.17. Gráfica de energía aproximada de una ACR entre Ih3 como reactante y el BP1 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

### Ih3-BP2

De manera similar a la configuración Ih3-BP1, en la configuración Ih3-BP2 se hicieron cambios rotacionales para asegurar las máximas coincidencia entre ambos cúmulos como se puede visualizar en la siguiente figura:

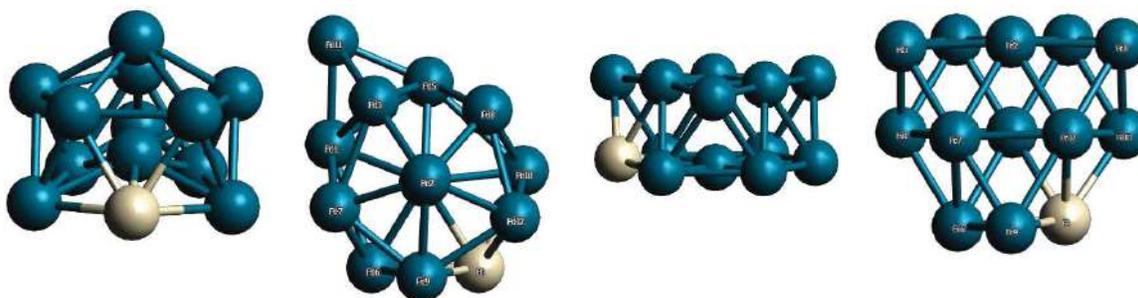


Fig. 5.18. De izquierda a derecha, estructura Ih3, estructura Ih3 con cambio de perspectiva vista por arriba con una rotación aproximadamente de 45 grados, estructura BP2 y estructura BP2 con cambio de perspectiva con algunas rotaciones para maximizar sus coincidencias con el Ih3.

En la Fig. 5.19, en el extremo izquierdo se puede apreciar la configuración inicial para el Ih3 y en el extremo derecho la configuración inicial para el BP2. Para alcanzar el ET lo mayores movimientos atómicos se dan en la parte superior izquierda del cúmulo, donde se encuentra el átomo de Pd fuera del cúmulo, el ET se alcanza con un máximo de energía de -25.43 eV aproximadamente. Posterior al ET el cúmulo se vuelve a contraer para formar los dos planos característicos de la estructura biplanar tipo HCP BP2.

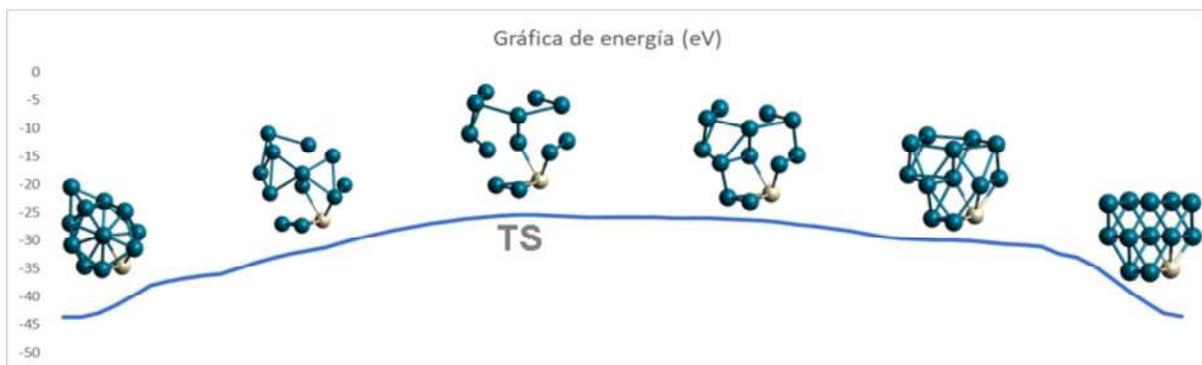


Fig. 5.19. Gráfica de energía de una ACR entre Ih3 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

### BP1-BP2

En este caso tenemos el par reactante producto, BP1-BP2. Para su configuración inicial y alcanzar la máxima coincidencia en cada uno de los átomos, se tomó en cuenta los dos planos que forman a ambas estructuras y para evitar los posibles traslapes los átomos del primer plano del BP1 se conservaron durante toda la reacción hasta llegar al BP2, incluyendo el átomo del centro que se encuentra en plano triangular en BP2, de la misma manera se conservaron los átomos del segundo plano del BP1 durante toda la reacción para llegar a la estructura BP2, la configuración inicial se puede apreciar en la siguiente figura:

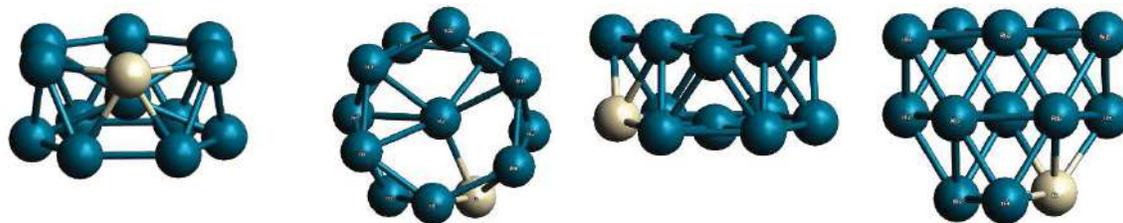


Fig. 5.20. De izquierda a derecha: estructura BP1, estructura BP1 con cambio de perspectiva vista desde arriba, estructura BP2 y estructura BP2 con diferente perspectiva.

En la Fig. 5.21 se puede apreciar la aproximación del camino de reacción entre ambas estructuras, inicializando de izquierda a derecha con el cúmulo BP1, el cúmulo empieza por una expansión de los átomos circundantes, esto provocado por el átomo central, ya que este se traslada al plano de atrás para ir formando el nuevo cúmulo biplanar. Antes de que el átomo central se ubique en el siguiente plano, el cúmulo alcanza el ET con un pico de energía aproximado de -15.28 eV. Posterior al ET, el cúmulo se contrae rompiendo la formación tipo circular de los átomos, para formar el cúmulo BP2.

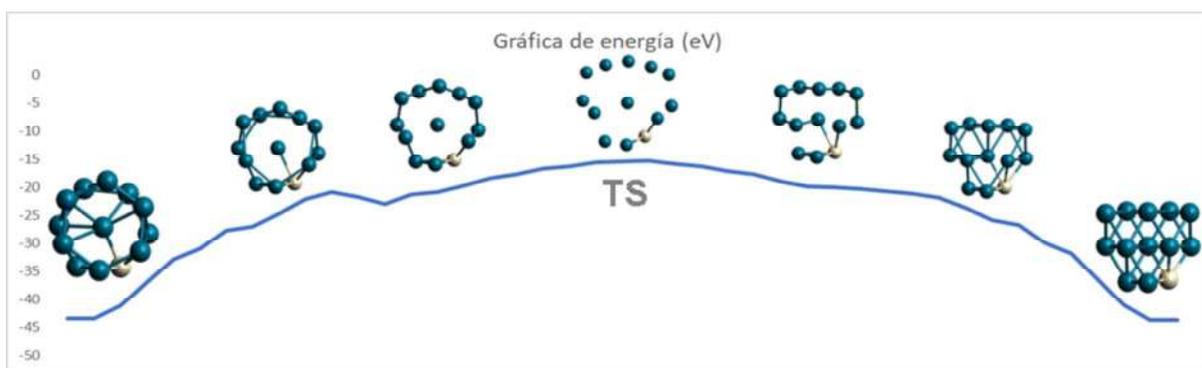


Fig. 5.21. Gráfica de energía de una ACR entre BP1 como reactante y el BP2 como producto y el ET que une ambos cúmulos.

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Durante el desarrollo de esta investigación fue implementada una nueva sección al algoritmo BHUoS para el muestreo de la SEP en cúmulos de nanoaleaciones multimetálicas de Pd<sub>12</sub>Pt<sub>1</sub> utilizando el potencial de interacción de muchos cuerpos de Gupta para modelar las interacciones atómicas, el cual funciona muy bien para cúmulos con átomos de metales de transición. Como resultado de este muestreo se obtuvieron un total de 30 mil estructuras, mismas que al ser aplicado un algoritmo de reconocimiento estructural obtuvimos 872 geometrías distintas de entre las cuales se escogieron la familia de icosaedros y biplanar por estar ya ampliamente reportada su aparición en sistemas a estas dimensiones. De la primera, se estudiaron tres de los diferentes isómeros encontrados donde el icosaedro con el átomo de Pt en el centro fue encontrado como el mínimo global putativo, mientras que para la familia biplanar se tomaron los dos isómeros que aparecieron durante la simulación, siendo más ampliamente conocida la estructura BP2 tipo HCP.

Así mismo, fueron implementados los algoritmos de ET y ACR incorporando el método de interpolación doble (reactante y producto) junto al método de región de confianza cuesta arriba para el refinamiento de la optimización. Al algoritmo resultante le fueron incorporadas modificaciones para trazar el camino de reacción completo incluyendo el ET. Los resultados alcanzados son buenos considerando los artículos previamente estudiados en esta área. Es necesario señalar que los efectos de traslación, rotación y ordenamiento de los átomos son clave para la obtención de resultados satisfactorios lo cual, nos orienta a pensar, como perspectiva, en la creación de un algoritmo donde la distancia entre átomos sea la función objetivo a minimizar para lograr la máxima coincidencia entre las estructuras del reactante y el producto.

Otra de las perspectivas, es la evaluación de isómeros con muy baja abundancia y características morfológicas no muy diferentes entre reactante y producto, así como también el estudio de transiciones estructurales en cúmulos metálicos cuasi-degenerados para la estimación de la altura de barrera de reacción y el camino hacia el ET.

Cabe señalar que esta investigación es presentada por primera vez para cúmulos de átomos de Pd y Pt interaccionando con potenciales semiempíricos.

## 7. APÉNDICES

### A.1. Método silla

El punto silla o método de interpolación de doble final que asocia el ET entre los dos puntos. Para este propósito un vector distancia entre las estructuras de los reactantes y productos es introducido como métrica de interpolación. La estructura de menor energía es así desplazada hacia estructuras de mayor energía reduciendo la distancia inicial. Donde la estructura molecular resultante es optimizada bajo la restricción de la reducción en la distancia. Este procedimiento es repetido hasta que la distancia entre las dos moléculas es menor a un valor umbral dado.

La restricción en la distancia entre las estructuras de los reactantes y productos en el método del punto silla implica una minimización de las estructuras de menor energía sobre la hiperesfera centrada alrededor de la estructura de mayor energía. La distancia entre esas dos estructuras es mantenida constante a un valor dado  $R$  durante la optimización. La línea discontinua en la Fig. A.1 representa la superficie de la hiperesfera alrededor de la estructura de mayor energía  $c$ ;  $x^{(l)}$  es el punto inicial de la optimización donde la energía y su gradiente son evaluadas. Este es también el origen para la optimización del paso. Aplicando la restricción en la distancia entre las dos estructuras, el nuevo punto optimizado  $x^{(l+1)}$  sobre la superficie de la hiperesfera. El nuevo vector distancias  $\mathbf{z}$  entre las estructuras  $c$  y  $x^{(l+1)}$  es dado por

$$\mathbf{z} = \mathbf{p} - \mathbf{c} \quad (\text{A.1.1})$$

así el problema de optimización local para encontrar el punto  $x^{(l+1)}$  puede ser escrito como

$$\min_{\mathbf{p}} q(\mathbf{p}) \text{ sujeto a } |\mathbf{p} - \mathbf{c}|^2 = R^2 \quad (\text{A.1.2})$$

donde  $R$  es el radio de la hiperesfera, es decir, la distancia actual entre los puntos inicial y final de la interpolación del punto silla,  $\mathbf{c}$  es el vector del origen,  $x^{(l)}$ , hacia puntos finales de energías altas y  $\mathbf{p}$  es el paso óptimo sobre la superficie de la hiperesfera. La función modelo

$q$  es definida por una expansión en serie de Taylor de segundo orden alrededor del origen,  $x^{(l)}$ :

$$q(\mathbf{p}) = E_{cluster} + \tilde{\mathbf{g}}\mathbf{p} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{B}\mathbf{p} \quad (\text{A.1.3})$$

donde  $E_{cluster}$  es el valor de la energía,  $\mathbf{g}$  el vector gradiente y  $\mathbf{B}$  la matriz Hessiana o una aproximación a ella, cada uno de ellos evaluados en el punto  $x^{(l)}$ .

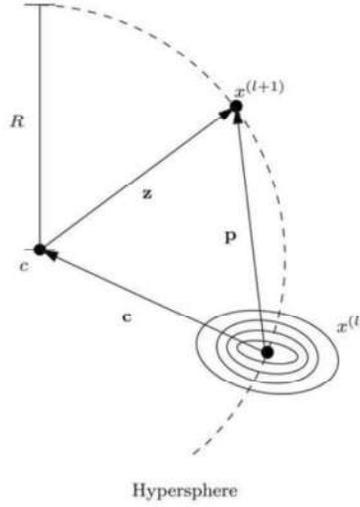


Fig. A.1.1. Representación esquemática de la restricción de distancia en la interpolación del punto silla. La línea discontinua representa la superficie de la hipersfera alrededor de la estructura de energía superior  $c$ ,  $x^{(l)}$  es el punto de partida (desplazado la estructura de energía inferior) y el origen de la optimización local, y  $x^{(l+1)}$  es la nueva estructura optimizada.

Para poder ver la convergencia de la constricción de la optimización sobre la superficie de la hipersfera, la componente paralela del vector  $\mathbf{g}_{\parallel}$  vector de distancia  $\mathbf{z}$  debe ser proyectado como:

$$\mathbf{g}_{\perp} = \mathbf{g} - \mathbf{g}_{\parallel} \Rightarrow \mathbf{g}_{\perp} = \mathbf{g} - \frac{\tilde{\mathbf{z}}\mathbf{g}\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|^2} \quad (\text{A.1.4})$$

Tendiendo a cero la norma perpendicular del gradiente implica un punto estacionario sobre la superficie de la hipersfera y por tanto la convergencia de la optimización local.

Para la solución de este problema de minimización es formulada la siguiente función de Lagrange:

$$L(\mathbf{p}, \lambda) = q(\mathbf{p}) + \frac{1}{2}\lambda[(\tilde{\mathbf{p}} - \tilde{\mathbf{c}})(\mathbf{p} - \mathbf{c}) - R^2] \quad (\text{A.1.5})$$

De la condición de estacionalidad de esta función de Lagrange se encuentra la dirección de paso como

$$\mathbf{p} = -(\mathbf{B} - \lambda\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{g} - \lambda\mathbf{c}) \quad (\text{A.1.6})$$

La aparición de una matriz inversa aumentada en la expresión anterior nos recuerda la formula del paso la “región de confianza” sin embargo la dirección de paso sobre la hiperesfera posee un gradiente aumentado. Para poder proceder se transforma la expresión anterior en una representación diagonal de la matriz Hessiana.

Ya que  $\mathbf{B}$  es real simétrica, existe una matriz de transformación ortogonal  $\mathbf{U}$  y una correspondiente matriz diagonal  $\mathbf{B}_D$  tal que  $\tilde{\mathbf{U}}\mathbf{B}\mathbf{U} = \mathbf{B}_D$ . Reescribiendo la expresión anterior en una representación diagonal de la matriz Hessiana tenemos

$$\tilde{\mathbf{U}}\mathbf{B}\mathbf{U}\tilde{\mathbf{U}}\mathbf{p} + \lambda\tilde{\mathbf{U}}\mathbf{p} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{g} + \lambda\tilde{\mathbf{U}}\mathbf{c} \quad (\text{A.1.7})$$

Y se introduce la proyección del paso  $\mathbf{s}$ , gradiente  $\mathbf{f}$ , centro de hiperesfera  $\mathbf{d}$ , y vector distancia  $\mathbf{y}$  como

$$\mathbf{s} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{p}, \mathbf{f} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{g}, \mathbf{d} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{c}, \mathbf{y} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{z} \quad (\text{A.1.8, A.1.9, A.1.10, A.1.11})$$

De este modo se puede escribir

$$\mathbf{B}_D\mathbf{s} + \lambda\mathbf{s} = -\mathbf{f} + \lambda\mathbf{d} \quad (\text{A.1.12})$$

Debido a la naturaleza diagonal de  $\mathbf{B}_D$ , la ecuación anterior es desacoplada y puede ser escrita en sus componentes como

$$b_i s_i + \lambda s_i = -f_i + \lambda d_i \quad (\text{A.1.13})$$

Donde  $s_i$ ,  $f_i$  y  $d_i$  son componentes de los vectores definidos anteriormente y  $b_i$  es el correspondiente eigenvalor de la matriz Hessiana. Las componentes del paso proyectado son así dadas por

$$s_i = -\frac{f_i - \lambda d_i}{b_i + \lambda} \quad (\text{A.1.14})$$

Y el vector de paso original puede ser calculado como

$$\mathbf{p} = -\sum_i \left( \frac{f_i - \lambda d_i}{b_i + \lambda} \right) \mathbf{u}_i \quad (\text{A.1.15})$$

Donde  $\mathbf{u}_i$  denota el eigenvector de la matriz de transformación ortogonal  $\mathbf{U}$  que corresponde al eigenvalor  $b_i$ . Para poder calcular el vector de paso actual  $\mathbf{p}$ , el multiplicador de Lagrange  $\lambda$  debe ser determinado

Para ello, se emplea la restricción del vector distancia. Para simplificar la discusión, también transformamos la ecuación de restricción en la representación diagonal de la matriz Hessiana:

$$\mathbf{y} = \mathbf{s} - \mathbf{d} \quad (\text{A.1.16})$$

Para los componentes individuales del vector sigue

$$y_i = s_i - d_i = -\frac{f_i + b_i d_i}{b_i + \lambda} \quad (\text{A.1.17})$$

El vector distancia original  $\mathbf{z}$  se puede calcular a partir de estos componentes como

$$\mathbf{z}(\lambda) = -\sum_i \left( \frac{f_i + b_i d_i}{b_i + \lambda} \right) \mathbf{u}_i \quad (\text{A.1.18})$$

Debido a la diagonalización de la matriz Hessiana representa una transformación ortogonal, las normas de  $\mathbf{y}$  y  $\mathbf{z}$  son iguales y se sigue

$$|\mathbf{y}(\lambda)|^2 = |\mathbf{z}(\lambda)|^2 = -\sum_i \left( \frac{f_i + b_i d_i}{b_i + \lambda} \right)^2 = R^2 \quad (\text{A.1.19})$$

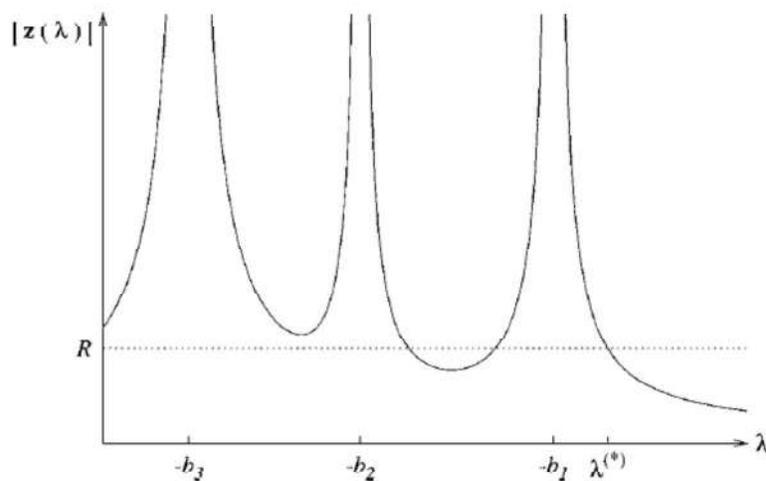


Fig. A.1.2. Gráfico esquemático de la función  $|\mathbf{z}(\lambda)|$ . Aquí también se muestran las singularidades en  $-b_1$  y  $-b_2$  que generalmente ocurren.

La Fig. A.1.2 presenta las principales características de la función  $|\mathbf{z}(\lambda)|$  definida por la Ec. A.1.20. La línea discontinua representa la distancia actual  $R$  entre los puntos finales de la interpolación,  $b_i$  son los eigenvalores de la matriz Hessiana y  $\lambda^{(*)}$  es la solución óptima para la Ec. A.1.20. Similar a una minimización normal de la región de confianza, necesitamos un  $\lambda^{(*)}$  valor tal que  $b_i + \lambda^{(*)} > 0$  se cumpla para todos los valores propios de la matriz Hessiana para forzar la búsqueda de un mínimo. Para el cálculo de  $\lambda^{(*)}$ , pueden presentarse los siguientes dos casos.

### A. Caso I

Este es el caso estándar, como se muestra en la Fig. A.1.2, donde se cumple  $f_1 + b_1 d_1 \neq 0$ . Entonces sigue

$$\lim_{\lambda \rightarrow -b_1} |\mathbf{z}(\lambda)| = \infty \quad (\text{A.1.20})$$

y si  $b_1 + \lambda > 0$  se cumple, con  $b_1$  denotando el eigenvalor más bajo, tal vez incluso negativo, de la matriz Hessiana, tenemos  $b_i + \lambda > 0$  para todo  $i$ . Como resultado,  $|\mathbf{z}(\lambda)|$  tiende a cero asintóticamente:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} |\mathbf{z}(\lambda)| = 0 \quad (\text{A.1.21})$$

Por lo tanto, la Ec. A.1.20 describe una función monótonamente decreciente  $\lambda$  en el intervalo  $(-b_1, \infty)$ . Como muestra la Fig. A.1.2, siempre existe una solución a la restricción  $|\mathbf{z}(\lambda)| = R$  independiente de la estructura de la matriz  $\mathbf{B}$ . Por lo tanto, se puede encontrar un paso  $\mathbf{p}$  adecuado para la minimización restringida en todas las circunstancias. A diferencia del método de la región de confianza, siempre se busca la solución  $\lambda^{(*)}$  en el intervalo abierto  $(-b_1, \infty)$ , independientemente de si  $\mathbf{B}$  es definido positivo o no, debido a la restricción de igualdad en la ecuación. A.1.2.

En principio, el método de búsqueda de raíces de Newton podría usarse para buscar que resuelva la restricción

$$|\mathbf{z}(\lambda^{(*)})| - R = 0 \quad (\text{A.1.22})$$

Sin embargo, tal enfoque es numéricamente inestable si  $\lambda^{(*)}$  está cerca (desde la derecha) de  $b_1$ . En esta situación,  $|\mathbf{z}(\lambda)|$  es altamente no lineal y el método de Newton para encontrar raíces puede fallar. Un problema similar surge en los métodos de región de confianza. Aquí se obtienen excelentes resultados al reformular el problema. También seguimos esta estrategia para la optimización con restricciones en el método de silla y definimos la siguiente función:

$$\phi(\lambda) = \frac{1}{R} - \frac{1}{|\mathbf{z}(\lambda)|} \quad (\text{A.1.23})$$

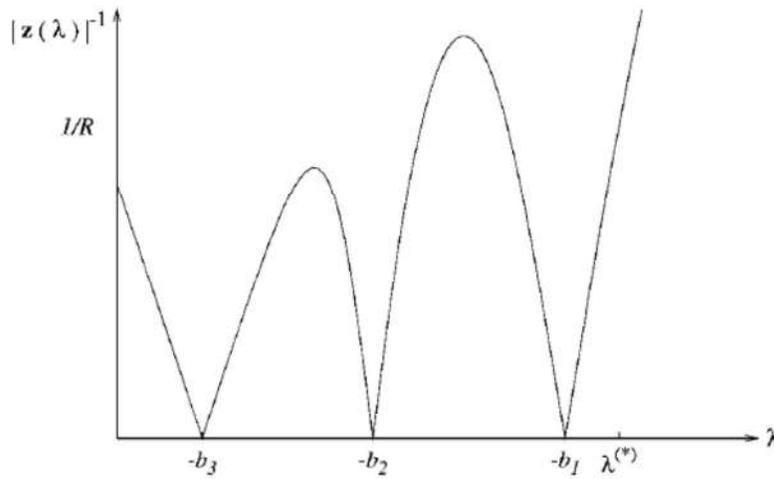


Fig. A.1.3. Diagrama esquemático de la función  $\phi'(\lambda)$ . La linealización desde  $-b_1$  es esencial para la búsqueda eficiente de raíces, es decir, la determinación de  $\lambda^{(*)}$ .

Como muestra la Fig. A.1.3, esta función es casi lineal en el rango de solución y, por lo tanto, la búsqueda de raíces con el método de Newton funciona bien. La aplicación de este método a la función  $\phi$  genera una secuencia de iteraciones  $\lambda^{(m)}$  de la forma

$$\lambda^{(m+1)} = \lambda^{(m)} - \frac{\phi(\lambda^{(m)})}{\phi'(\lambda^{(m)})} \quad (\text{A.1.24})$$

Con

$$\phi'(\lambda) = -\frac{|\mathbf{v}(\lambda)|^2}{|\mathbf{z}(\lambda)|^3} \quad (\text{A.1.25})$$

y

$$|\mathbf{v}(\lambda)|^2 = \sum_i \frac{(f_i + d_i b_i)^2}{(b_i + \lambda)^3}, \quad (\text{A.1.26})$$

sigue

$$\lambda^{(m+1)} = \lambda^{(m)} - \left( \frac{|\mathbf{v}(\lambda^m)|}{|\mathbf{z}(\lambda^m)|} \right)^2 \left( \frac{|\mathbf{z}(\lambda^m)| - R}{R} \right) \quad (\text{A.1.27})$$

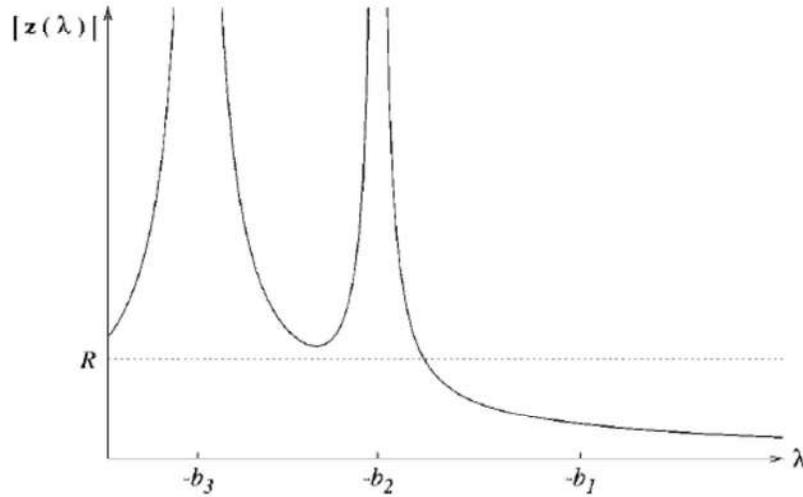


Fig. A.1.4. Gráfico esquemático de la función  $|\mathbf{z}(\lambda)|$  en el caso difícil, es decir, sin la singularidad en  $-b_1$ .

## B. Caso II

En este caso, también llamado "caso difícil", ocurre  $f_1 + b_1 d_1 = 0$ . Como consecuencia, la singularidad en  $-b_1$  desaparece Fig. A.1.4. Ahora podemos encontrarnos con dos situaciones. En el caso de que exista una solución válida  $\lambda^{(*)}$  en el intervalo abierto  $(-b_1, \infty)$ , Ec. A.1.19 es aplicada. De lo contrario, como se muestra en la Fig. A.1.4, la solución  $\lambda^{(*)}$  se ubica en el dominio  $-b_2 \leq \lambda^{(*)} \leq -b_1$ . Si ahora tomamos la solución donde  $|\mathbf{z}(\lambda^{(*)})| = R$  se cumple, entonces se cumple la restricción de distancia, pero la correspondiente matriz Hessiana aumentada  $\mathbf{B} + \lambda \mathbf{I}$  no es semidefinida positiva. Para evitar este problema, seguimos la estrategia propuesta por Nocedal y Wright (Nocedal y Wright, 1999), estableciendo  $\lambda^{(*)} = -b_1$  y redefiniendo  $\mathbf{z}(\lambda)$  como

$$|\mathbf{z}(\lambda = -b_1)| = -\sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i + d_i b_i}{b_i - b_1} \right) \mathbf{u}_i + \tau \mathbf{u}_1 \quad (\text{A.1.28})$$

Aquí  $\mathbf{u}_1$  es el eigenvector Hessiano que corresponde al valor propio  $b_1$  y  $\tau$  es una variable escalar que queda por corregir. El término de suma en la Ec. A.1.28 siempre será menor que  $R$ , como se puede apreciar en la Fig. A.1.4. Luego usamos la restricción de distancia para determinar  $\tau$ :

$$|\mathbf{z}(\lambda = -b_1)|^2 = -\sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i + d_i b_i}{b_i - b_1} \right)^2 + \tau^2 = R^2 \quad (\text{A.1.29})$$

Por lo tanto, se sigue

$$\tau = \sqrt{R^2 - \sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i + d_i b_i}{b_i - b_1} \right)^2} \quad (\text{A.1.30})$$

De esta forma, siempre es posible elegir  $\tau$  tal que se cumpla la restricción de distancia,  $|\mathbf{z}(\lambda)| = R$ , y que la matriz Hessiana aumentada sea adecuada para asegurar la minimización dentro de esta restricción (Del Campo y Köster, 2008).

## A.2. Método de región de confianza cuesta arriba

El método de la región de confianza cuesta arriba es una optimización de la región de confianza modificada para obtener un algoritmo de caminata cuesta arriba. La restricción del paso para ascender la SEP en la dirección del modo normal asociado al vector ET y para descender en los demás modos normales. Propaga la estructura usando solo información sobre la función y sus derivadas en el punto actual y no requiere conocimiento de las estructuras de reactivos y productos.

La región de confianza primeramente determina el paso máximo,  $h > 0$ , y luego busca una dirección que logre la mayor mejora posible sujeta a esta restricción de longitud de paso resolviendo

$$\min_{\mathbf{p}} q(\mathbf{p}) \text{ sujeta a } |\mathbf{p}|^2 = h^2 \quad (\text{A.2.1})$$

La longitud máxima del paso, también denominada radio de la región de confianza define la región de confianza como una hiperesfera. Aplicando la condición estacionaria a la función de Lagrange de la Ec. A.2.1 para  $\tilde{\mathbf{p}} = h^2$ ,

$$L(\mathbf{p}, \lambda) = E + \tilde{\mathbf{g}}\mathbf{p} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{B}\mathbf{p} + \frac{1}{2}\lambda(\tilde{\mathbf{p}}\mathbf{p} - h^2) \quad (\text{A.2.2})$$

produce la dirección del paso

$$\mathbf{p} = -(\mathbf{B} + \lambda\mathbf{I})^{-1}\mathbf{g} \quad (\text{A.2.3})$$

La notación es la misma que el método silla. Al transformar la dirección del paso en la representación diagonal de la matriz Hessiana, la fórmula explícita para el cálculo del multiplicador de Lagrange indefinido en el método de la región de confianza está dada por

$$|\mathbf{p}(\lambda)|^2 = -\sum_i \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda} \right)^2 h \quad (\text{A.2.4})$$

El correspondiente paso es definido entonces como

$$\mathbf{p} = -\sum_i \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda} \right) \mathbf{u}_i \quad (\text{A.2.5})$$

La derivación de las fórmulas anteriores es similar a la de las fórmulas correspondientes al apéndice uno; por lo tanto, nos referimos aquí sólo a los resultados. Debido al signo de desigualdad en la restricción de la Ec. A.2.1, ahora obtenemos tres casos para la determinación de  $\lambda$ . El primer caso el cual no aparece en el método silla se caracteriza por la matriz Hessiana  $\mathbf{B}$  como definida positiva y  $|\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g}| \leq h$ . En este caso el paso de Newton satisface la Ec. A.2.4,  $\lambda^{(*)} = 0$  es utilizada.

El siguiente caso es similar al caso I del método silla, esto es,  $f_1 \neq 0$ . Nuevamente  $\lambda^{(*)}$  se obtiene por el procedimiento de búsqueda de raíces descritas en las Ec. A.1.19 a Ec. A.1.27. La única diferencia es que  $d_i$  se establece a cero en todas las fórmulas. Sin embargo, a diferencia de la discusión en el método silla, el intervalo para la búsqueda de raíces debe adaptarse al espectro de los eigenvalores de la matriz Hessiana. Si  $\mathbf{B}$  es definida positiva y  $|\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g}| > h$ ,  $\lambda$  debe ser positiva y, por lo tanto, buscamos en el intervalo  $(0, \infty)$ . Por otro lado, si  $\mathbf{B}$  no es definida positiva, la búsqueda debe ser restringida en el intervalo  $(-b_1, \infty)$ .

El último caso se asemeja al caso II del método silla, esto es,  $f_1 = 0$ . Siguiendo el mismo argumento que en el método anterior, establecemos  $\lambda^{(*)} = -b_1$  si no existe una solución adecuada en el intervalo abierto  $(-b_1, \infty)$  y se define un paso modificado por

$$|\mathbf{p}(\lambda)| = -\sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i}{b_i - b_1} \right) \mathbf{u}_i + \tau \mathbf{u}_1. \quad (\text{A.2.6})$$

El valor escalar  $\tau$  está dado por

$$\tau = \sqrt{h^2 - \sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i}{b_i - b_1} \right)^2}. \quad (\text{A.2.7})$$

Cuando se modifica el método de la región de confianza para obtener un algoritmo de caminata cuesta arriba, la solución del problema Ec. A.2.1 para el enfoque de la región de confianza cuesta arriba tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{p} = -(\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M})^{-1} \mathbf{g}. \quad (\text{A.2.8})$$

La matriz  $\mathbf{M}$  es una matriz simétrica, definida como

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1. \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.9})$$

La posición de la entrada negativa en esta matriz define el modo Hessiano que se sigue cuesta arriba. Al transformar la dirección del paso en la representación diagonal de la matriz Hessiana, la fórmula explícita para el cálculo del multiplicador de Lagrange  $\lambda$  indefinido en el método de la región de confianza cuesta arriba está dada por

$$|\mathbf{p}(\lambda)|^2 = \sum_{i \neq TS} \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda} \right)^2 + \left( \frac{f_{TS}}{b_{TS} + \lambda} \right)^2 \leq h^2, \quad (\text{A.2.10})$$

el paso correspondiente se define como

$$\mathbf{p} = \sum_{i \neq TS} \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda} \right) \mathbf{u}_i + \left( \frac{f_{TS}}{b_{TS} - \lambda} \right) \mathbf{u}_{TS}. \quad (\text{A.2.11})$$

En este método ahora obtenemos cuatro casos para el cálculo de  $\lambda$ . Diferente a una minimización de región de confianza normal, necesitamos un valor de  $\lambda^{(*)}$  tal que  $b_{min} + \lambda^{(*)} > 0$  y  $b_{TS} + \lambda^{(*)} < 0$  ambas condiciones se mantengan. Estas condiciones imponen la búsqueda de un máximo en la dirección  $\mathbf{u}_{TS}$  y de un mínimo a lo largo de todas las direcciones principales restantes. Aquí  $b_{min}$  está definido por

$$b_{min} = \min\{b_i \neq b_{TS}\} \quad \forall i. \quad (A.2.12)$$

### A. Caso I

El primer caso es caracterizado por  $\mathbf{B}$  el cual posee solamente un eigenvalor negativo y  $|\mathbf{B}^{-1}g| \leq h$ . En este caso el paso de Newton satisface la Ec. A.2.10,  $\lambda^{(*)} = 0$  es utilizada.

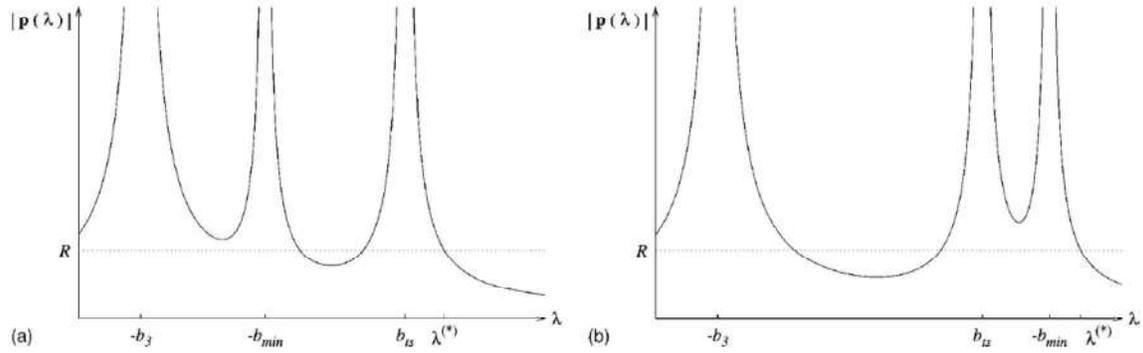


Fig. A.2.1. Diagrama esquemático de la función  $|p(\lambda)|$  para el segundo caso discutido en el segundo método con  $b_{TS} > -b_{min}$  (a) y con  $b_{TS} < -b_{min}$  (b).

### B. Caso II

El segundo caso es similar al caso I del método silla, esto es,  $f_{TS} \neq 0$ . Nuevamente  $\lambda^{(*)}$  es obtenida por el proceso de la búsqueda de raíces descrita de la Ec. A.1.19 a Ec. A.1.27. La única diferencia es que  $d_i$  es igual a cero en todas las fórmulas. El intervalo para la búsqueda de raíces debe ser adoptado a la estructura de la matriz Hessiana. Si  $\mathbf{B}$  posee más de un eigenvalor negativo o este posee solamente un eigenvalor negativo, pero  $|\mathbf{B}^{-1}g| > h$ , el intervalo de búsqueda debe ser restringido. En caso de que  $b_{TS} > -b_{min}$ , el intervalo de búsqueda sería  $(b_{TS}, \infty)$  Fig. A.2.1 (a). Por otro lado, si  $b_{TS} < -b_{min}$ , como se muestra en la figura Fig. A.2.2 (b), la búsqueda es restringida en el intervalo  $(-b_{min}, \infty)$ .

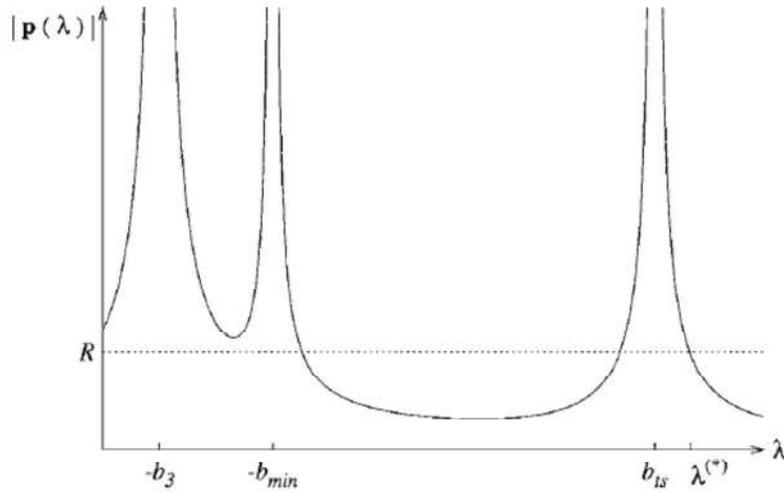


Fig. A.2.2. Diagrama esquemático de la función  $|\mathbf{p}(\lambda)|$  para el tercer caso discutido en el segundo método donde la matriz Hessiana es positiva definida.

### C. Caso III

El tercer caso ocurre cuando  $\mathbf{B}$  es definida positiva (Fig. A.2.3). En este la búsqueda de la solución para  $\lambda^{(*)}$  está en el intervalo  $(b_{TS}, \infty)$ .

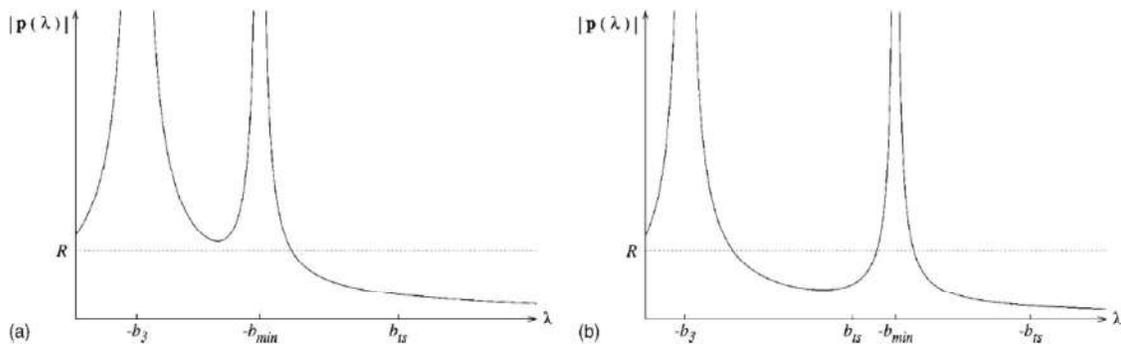


Fig. A.2.3. Diagrama esquemático de la función  $|\mathbf{p}(\lambda)|$  para el cuarto caso, ejemplo, sin la singularidad en  $b_{TS}$ . La situación para  $b_{TS} > -b_{min}$  es representada en (a), considerando que la situación para  $b_{TS} < -b_{min}$  es representada en (b).

### D. Caso IV

El último caso para la determinación de  $\lambda$  en el método de región de confianza cuesta arriba se parece al caso II del método silla, esto es,  $f_{TS} = 0$ . Si una solución válida existe en el correspondiente intervalo, ya sea  $(b_{TS}, \infty)$  o  $(-b_{min}, \infty)$ , lo elegimos de la Ec. A.2.11. De

otra manera, si la solución correspondiente existe en el intervalo (ver Fig. A.2.4), procedemos a la búsqueda. Si  $b_{TS} > -b_{min}$ , establecemos  $\lambda^{(*)} = b_{TS}$  cómo se puede apreciar en la Fig. A.2.4 (a). En caso contrario,  $b_{TS} < -b_{min}$ , establecemos  $\lambda^{(*)} = -b_{TS}$  como se muestra en la Fig. A.2.4 (b). Siguiendo la misma argumentación que la sección 3.7.1., definimos un paso modificado por

$$\mathbf{p}(\lambda) = \sum_{i \neq TS} \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda^{(*)}} \right) \mathbf{u}_i + \tau \mathbf{u}_{TS}. \quad (\text{A.2.13})$$

El valor escalar  $\tau$  está dado por

$$\tau = \sqrt{h^2 - \sum_{i \neq 1} \left( \frac{f_i}{b_i + \lambda^{(*)}} \right)^2}. \quad (\text{A.2.14})$$

Nuevamente, de esta manera siempre es posible seleccionar  $\tau$  para asegurar la restricción de la distancia,  $|\mathbf{p}(\lambda)| = h$ , y garantizar que la matriz Hessiana aumentada sea adecuada para la maximización en el modo de búsqueda ET y la minimización en los demás modos (Del Campo y Köster, 2008).

## 8. REFERENCIAS

- Atkins P, Friedman R (2011) *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., New York.
- Baletto F, Ferrando R (2005) Structural properties of nanoclusters. *Rev. Mod. Phys.* 77:371. DOI:10.1103/RevModPhys.77.371
- Basin D, Guillaume D, Pichon Ch, Uzio D, Lopez S (2005) Structure and Size of Bimetallic Palladium-Platinum Clusters in an Hydrotreatment. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60, 5:801. DOI:10.2516/ogst:2005057
- Bofill J (1994) Updated Hessian matrix and the restricted step method for locating transition structures. *J. Comput. Chem.*, 15: 1-11. DOI:10.1002/jcc.540150102
- Brown S (2021) Guest Editorial: Platinum Group Metals for a Greener Future. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 65, (1):2–3. DOI:10.1595/205651321X16045877200573
- Broyden C (1970) The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. *MA Journal of Applied Mathematics*, Volume 6, Issue 1, Pages 76–90. DOI:10.1093/imamat/6.1.76
- Burda C, Chen X, Narayanan R, El M (2005) Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* 2005, 105, 4:1025–1102. DOI:10.1021/cr030063a
- Chang R, Goldsby K (2013) *Química*. McGraw-Hill, México D.F.
- Clark T (1985) *A Handbook of Computational Chemistry*. Wiley-Interscience, Nueva York.
- Cleri F, Rosato V (1993) Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B* 48:22. DOI:10.1103/PhysRevB.48.22
- Coq B, Figueras F (2001) Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 173, Issues 1–2, 10 September 2001, Pages 117-134. DOI: 0.1016/S1381-1169(01)00148-0

- Cuevas G, Cortés F (2003) *Introducción a la química computacional*. FCE, México.
- Del Campo, Köster A (2008) A hierarchical transition state search algorithm. *J Chem Phys.* 129(2):024107. doi:10.1063/1.2950083
- Dessens M (2009) *Estudio de Propiedades Electrónicas y Estructurales mediante Métodos Kohn-Sham DFT para nanoaleaciones de 13 átomos de Pd<sub>n</sub>-Pt<sub>m</sub>*. Tesis de Maestría, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- Eleftheriadou M, Pyrgiotakis G, Demokritou P (2017) Nanotechnology to the rescue: using nano-enabled approaches in microbiological food safety and quality, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 44, 87–93. DOI:10.1016/j.copbio.2016.11.012
- Fabrizio C, Rosato V (1993) Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B* 48, 22. DOI:10.1103/PhysRevB.48.22
- Feynman R (1960) There's plenty of room at the bottom. Caltech, February 1960. *Engineering and Science magazine*, vol. XXIII, no. 5
- Fletcher R (1970) A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, Volume 13, Issue 3, Pages 317–322, DOI:10.1093/comjnl/13.3.317
- Foresman J, Frisch A (2015) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc, Wallingford, CT.
- Freund H (2002) Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics. *Surf. Sci.*, 500:271. DOI:10.1016/S0039-6028(01)01543-6
- Garzón I, Michaelian K, Beltrán M, Posada A, Ordejón P, Artacho E, Sánchez D, Soler J (1998), Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.* 81:1600. DOI:10.1103/PhysRevLett.81.1600
- Goldfarb D (1970) A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math. Comp.* 24, 23-26. DOI:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6
- González-Moraga G (1993) *Cluster Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.

- He W, Wu X, Liu J, Hu X, Zhang K, Hou S, Zhou W, Xie S (2010) Design of AgM Bimetallic Alloy Nanostructures (M = Au, Pd, Pt) with Tunable Morphology and Peroxidase-Like Activity. *Chem. Mater.*, 22, 9: 2988–2994
- Hunyadi S, Serkiz S, Fox E, Colon-Mercado H, et al (2011) In *Fluorine-Related Nanoscience with Energy Applications*. Nelson, D. J., Brammer, C. N., Eds, ACS Symposium Series 1064, American Chemical Society, Washington, DC; Chapter 8.
- Hussein A (2015) Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 42, 460–476. DOI:10.1016/j.rser.2014.10.027
- Hratchian H, Schlegel B (2005) Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces – Chapter 10. *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier, pages 195-249, ISBN 9780444517197. DOI: 10.1016/B978-044451719-7/50053-6
- Jellinek J, Krissinel B (1999) Alloy Clusters: Structural Classes, Mixing, and Phase Changes. In: Jellinek J (ed) *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Springer, Berlin, p. 277.
- Jensen F (1999) *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, New York.
- Krissinel B, Jellinek J (1997) 13-atom Ni-Al alloy clusters: Structures and dynamics. In: Krissinel B (ed) *J. Quantum Chem.*, 62: 185-197. DOI:10.1002/(SICI)1097-461X(1997)62
- Kubota N, Serizawa C (1987) Combustion Process of Mg/TF Pyrotechnics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 12: 145-148. DOI:10.1002/prop.19870120502
- Katz L, Dewan K, Bronaugh R (2015) Nanotechnology in cosmetics. *Food Chem. Toxicol.*, 85, 127–137. DOI:10.1016/j.fct.2015.06.020
- Kunduru K, Nazarkovsky M, Farah S, et al (2017) 2 – Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment. Grumezescu, Alexandru Mihai, in *Water Purification*, 2017, Academic Press, pp. 33–74. DOI:10.1016/B978-0-12-804300-4.00002-2.

- Lee C, Strano M (2008) Amine Basicity ( $pK_b$ ) Controls the Analyte Binding Energy on Single Walled Carbon Nanotube Electronic Sensor Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5, 1766–1773. DOI:10.1021/ja0776069. DOI:10.1039/B207847C
- Lewars E (2011) *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer, Netherlands. DOI:10.1007/978-90-481-3862-3
- Lipkowitz K, Boyd B (1989) *Reviews in Computational Chemistry, Volume 1*. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- Lips H (1977) Experimental Investigation of Hybrid Rocket Engines Using Highly Aluminized Fuels. *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 14, No. 9, pp. 539-545, 1977.
- Massen C, Mortimer-Jones T, Johnston R (2002) Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4375-4388.
- Montejano-Carrizales J, Iñiguez M, Alonso J (1994) Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems. *Phys. Rev. B* 49, 16649. DOI:10.1103/PhysRevB.49.16649
- Moriarty P (2001) Nanostructured materials. *Journal Rep. Prog. Phys.* 64 297
- Nayva P, Daima H (2016) Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives. *Nano Convergence*, 3(1), 14. DOI:10.1186/s40580-016-0064-z
- Nayva P, Kaphlea A, Daima H (2019) Nanomedicine in sensing, delivery, imaging and tissue engineering: advances, opportunities and challenges. *The Royal Society of Chemistry, Nanoscience*, 5, 30–56. DOI:10.1039/9781788013871-00030
- Nocedal J, Wright S (1999) *Numerical Optimization*. Springer, New York, NY. DOI: 10.1007/0-387-22742-3\_18

- Nørskov J, Bligaard R, Rossmeisl J, Christensen C (2009) Towards the computational design of solid catalysts. *Nat Chem.*, 1(1):37-46. DOI:10.1038/nchem.121
- Pacheco R (2010) Paisajes de Energía de Nanopartículas Bimetálicas. Tesis Doctoral, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- Pacheco R, Juárez J, Dessens M, Aguilera F, Fortunelli A, Posadas A (2018) Empirical-potential global minima and DFT local minima of trimetallic  $Ag_lAu_mPt_n$  ( $l + m + n = 13, 19, 33, 38$ ) clusters. *Computational Materials Science*, 30-40:141. DOI:10.1016/j.commatsci.2017.09.022
- Paz L (2011) Computational Studies of Transition Metal Nanoalloys. Springer Theses, Berlin, Heidelberg. DOI:10.1007/978-3-642-18012-5
- Pearson W (1973) The crystal chemistry and physics of metals and alloys. *J. Appl. Cryst.*, 6, 306-307. DOI:10.1107/S0021889873008812
- Peng B, Tang J, Luo J, et al (2017) Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective. *Can. J. Chem. Eng.*, 96: 91-100. doi:10.1002/cjce.23042
- Renouprez A, Rousset J, Cadrot A, Soldo Y, Stievano L (2001) Structure and catalytic activity of palladium–platinum aggregates obtained by laser vaporisation of bulk alloys. *J. Alloys Compd.*, 328:50. DOI:10.1016/S0925-8388(01)01346-9
- Rondina G, Silva J (2013) Revised Basin-Hopping Monte Carlo Algorithm for Structure Optimization of Clusters and Nanoparticles. *J. Chem. Inf. Model.*, 53, 9, 2282–2298. DOI:10.1021/ci400224z
- Rosato V, Guillope M, Legrand B (1988) Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59:2:321-336. DOI:10.1080/01418618908205062
- Rousset J, Stievano L, Cadete Santos Aires F, Geantet C, Renouprez A, Pellarin M (2001) Hydrogenation of Tetralin in the Presence of Sulfur over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts. *J. Catal*, 202:163. DOI:10.1006/jcat.2001.3274

- Shanno D (1970) Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math. Comp.* 24, 647-656. DOI:10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X
- Schlegel H (2011). Geometry optimization. *WIREs Comput Mol Sci*, 1: 790-809. DOI:10.1002/wcms.34
- SciPy Community (2022) SciPy Optimize Basin-Hopping. <https://scipy.github.io/devdocs/reference/generated/scipy.optimize.basinhopping.html#scipy.optimize.basinhopping>. Último acceso 08 de mayo de 2022.
- Reviews: *Computational Molecular Science*, 1, 790.
- Wales D, Doye J (1997) Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*, 101, 28:5111–5116. DOI:10.1021/jp970984n
- Wales D (1999) Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules. *Science*, 285(5432), 1368–1372. DOI:10.1126/science.285.5432.1368
- 10.1126/science.285.5432.1368
- Walker A (2020) Guest Editorial. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 64, (3):234. DOI:10.1595/205651320x15874763002058
- Wilcoxon J (2009) Optical Absorption Properties of Dispersed Gold and Silver Alloy Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 113 (9), 2647–2656. DOI:10.1021/jp806930t
- Wilson N, Johnston R (2002) A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters. *J. Mater. Chem.*, 2002,12, 2913-2922. DOI:10.1039/B204069G
- Wilson S (1986) *Chemistry by Computer*. Plenum Press, New York. DOI:10.1007/978-1-4613-2137-8
- Yetisen A, Qu H, Manbachi A et al (2016) Nanotechnology in Textiles, *ACS Nano*, 10(3), 3042–3068. DOI:10.1021/acsnano.5b08176