



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES GEOMETRICAS Y  
ENERGETICAS EN Pdn y Ptn (n=13,38,55,75)”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

**P R E S E N T A :**

**RICARDO DIAZ CASTRO**



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIRECTORA DE TESIS: DRA. MARCELA BELTRAN SANCHEZ

2006

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
"Estudio de las propiedades geométricas y energéticas en Pdn y Ptn (n=  
13, 38, 55, 75)"

realizado por Díaz Castro Ricardo

con número de cuenta 08626440-6 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez

Propietario Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

Propietario Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Suplente Dr. Pedro Bosch Giral

Suplente Dr. Karo Michaelian Pauw

*M. Beltrán Sánchez*  
*Ignacio Luis Garzón Sosa*  
*Alipio Gustavo Calles Martínez*

*Pedro Bosch Giral*  
*Karo Michaelian Pauw*

Consejo Departamental de Física

*Alicia Zarzosa Pérez*  
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mis padres

Maria Elena Castro Maldonado y Pedro Díaz Méndez.

A mis hermanos

Edith, Norma, Pedro y Mari

A mis “peques”

David, Erik, Edgar, Irving y Fernando.

A mi familia, tíos, primos y todos mis amigos que me acompañaron en todo momento y guardan conmigo de alguna manera el esfuerzo de este trabajo.

A mis entrañables maestros Alejandro y Roberto Bravo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi mas profundo agradeciendo y respeto a mi Universidad y maestros por haberme brindado la oportunidad de tener mi formación profesional en su aulas, a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Investigación en Materiales.

A la Dra. Marcela Beltrán S. mi directora de Tesis, por su profesionalismo, paciencia y dedicación a este trabajo.

A mis sinodales. El Dr. Ignacio Garzón Sosa, al Dr. Karo Michaelian Pauw, al Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez y al Dr. Pedro Bosch Giral por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mis queridos amigos, Carlos López, Omar Jaimes, Federico León, Carlos Flores, Pedro Castro, Rodolfo Castro, Raúl Aguiñiga, Alberto Sánchez, Antonio Yáñez y Víctor Salmorán.

## Resumen

Es muy común escuchar reportes y leer acerca de estudios físicos y tecnológicos que involucran temas relacionados con los “nanomateriales” (estos son aglomerados de hasta unos cientos de átomos). Aunque hasta la fecha se han realizado numerosos tratados acerca del tema, para varios tamaños y estructuras, el estudio de los procesos físicos involucrados todavía no está bien entendido y están en proceso de estudio y conocimiento. Esto se debe a que la investigación es a escala atómica y los procesos físicos relacionados son no escalables con sus contrapartes macroscópicas. Para analizar y reproducir los procesos físicos de este tipo de estructuras nos apoyamos comúnmente, para el estudio de sus interacciones atómicas, de simulaciones por computadora, debido a los tiempos de duración de sus interacciones y a los tamaños considerados de los objetos bajo estudio. Los resultados se comparan después con los resultados experimentales para cotejarlos y confrontarlos con otros y poder establecer así posibles predicciones de sus propiedades y características.

Este trabajo de tesis es precisamente uno de estos esfuerzos de estudio y análisis teórico-computacional que involucra simulaciones por computadora de cúmulos de  $Pd_n$  y  $Pt_n$  con  $n= 13, 38, 55$  y  $75$  en las estructuras geométricas amorfa, icosaédrica y decaédrica. Estos tamaños y arreglos de cúmulos tienen una representatividad especial dentro de las dimensiones de los cúmulos (Números Mágicos) y tienen una aplicabilidad tecnológica en el área de la catálisis. La motivación para su estudio está basada en publicaciones previas realizadas en cúmulos de oro con tamaños y estructuras semejantes, y la intención del estudio fue la de encontrar la posible confirmación de que en algunos tamaños y geometrías la estructura amorfa resultaba ser la de menor energía relativa (al igual que en el caso del oro). Estos estudios y análisis se apoyan en el uso de Algoritmo Genéticos y de cálculos mediante Dinámica Molecular utilizando al potencial de Gupta como potencial de interacción atómica y el cálculo de distancias al centro de masas, distancias a primeros vecinos, diámetro de los cúmulos, frecuencia de corte, cálculo del factor de estructura y de histogramas de frecuencia. Se determina mediante estos cálculos (por muy poco margen de diferencia en algunos casos) que no es precisamente la estructura amorfa la más representativa como de menor energía relativa en cúmulos de  $Pd_n$  y  $Pt_n$  en los tamaños considerados. Reproduciendo y corroborando así varios resultados experimentales y teóricos en algunos tamaños y estructuras.

## ÍNDICE GENERAL

Capitulo 1. Introduccion .....	2
1.1 Introducción.....	3
1.2 Motivación.....	6
Capitulo 2 Marco Teorico.....	9
2.1 Introducción.....	10
2.2 Cúmulos nanoestructurados (Cúmulos). .....	13
2.2.1 Cúmulos desordenados de Baja Simetría o “Amorfos” .....	15
2.2.2 Cúmulos Ordenados o “Cristalinos y Números Mágicos” .....	17
2.3 Dinámica molecular.....	18
2.3.1 Métodos de integración. ....	20
2.3.2 Integrador de velocidad de Verlet. ....	22
2.3.3 Integrador Leap-Frog.....	23
2.3.4 Método “Predictor-corrector” (Predecir Corregir). ....	24
2.3.5 Ensamblés.....	25
2.3.7 Dinámica molecular a presión constante.....	27
2.3.8 Variables Estadísticas.....	28
2.3.9 Monte Carlo.....	29
2.3.10 Algoritmos Genéticos.....	31
2.3.11 Potencial de Gupta (Tight Binding) .....	40
2.4 Factor de Estructura.....	41
2.5 Espectro de Frecuencias .....	42
Capitulo 3 Cúmulos y Estructura de Paladio y Platino .....	45
3.1 Introducción.....	46
3.2 Cúmulos y Estructura de Paladio. ....	47
3.3 Cúmulos y Estructura de Platino. ....	52
Capitulo 4 Resultados .....	64
4.1 Introducción.....	65
4.2 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS.....	65
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	66
4.3.1 Cúmulos de Pd <sub>13</sub> amorfo, cúbico, icosaédrico.....	67
4.3.2 Cúmulos de Pd <sub>38</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.....	76
4.3.3 Cúmulos de Pd <sub>55</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.....	83
4.3.4 Cúmulos de Pd <sub>75</sub> amorfo, decaedro. ....	91
4.3.5 Cúmulos de Pt <sub>13</sub> amorfo, cúbico, icosaédrico.....	101
4.3.6 Cúmulos de Pt <sub>38</sub> amorfo, cúbico, icosaedro. ....	109
4.3.7 Cúmulos de Pt <sub>55</sub> amorfo, cúbico, icosaedro. ....	117
4.3.8 Cúmulos de Pt <sub>75</sub> amorfo, decaedro.....	125
Capitulo 5 Conclusiones .....	134
Conclusiones.....	134
Apéndice A .....	145
Apéndice B .....	147
Bibliografía .....	151

# **Capítulo 1**

**“Introducción”**



## 1.1 Introducción

El propósito de esta tesis es el estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos atómicos de  $\text{Pd}_n$  y  $\text{Pt}_n$ . Se estudian cúmulos de tamaños correspondientes a los llamados números mágicos que corresponden a  $n = 13, 38, 55$  y  $75$  átomos. Y la meta es encontrar su estado energético más estable (estado base). La comprensión de las propiedades y estructura de los cúmulos es esencial para predecir muchas de sus propiedades físicas y químicas. A pesar de que existen estudios (teóricos y experimentales previos) y de que existe una amplia literatura sobre tales sistemas, quedan muchos fenómenos y aspectos desconocidos que no tienen una explicación teórica sólida. En lo que respecta a la parte experimental, bien sabido es que existen grandes limitantes debido a la pequeñez de estos sistemas. Sin embargo tienen una gran importancia ya que las propiedades físicas de materiales en forma de cúmulos pueden ser completamente diferentes a las propiedades físicas de sus contrapartes macroscópicas. Por un lado los átomos pertenecientes a cúmulos poseen 3 grados de libertad y en estos sistemas existen más átomos de superficie que de volumen, además en estos sistemas dominan efectos atribuibles a confinamiento cuántico y a otros efectos de bajo tamaño. Todo esto representa una diferencia substancial con respecto a los materiales macroscópicos brindándoles además muchas veces propiedades únicas y específicas a su tamaño. Desde nuestro punto de vista quizás lo más interesante de estos sistemas, es que se observan regiones de tamaño con cambios de comportamientos físicos muy importantes, reconocidos como “regiones no escalables”, estas regiones son específicas a una cierta propiedad y únicas en cada elemento o combinación de elementos estudiados.

Las técnicas de simulación de procesos físicos a escala atómica auxilian al investigador en su objetivo por escudriñar el interior de los cúmulos y estas técnicas están tomando cada vez mayor importancia en el estudio de todo tipo de materiales en escalas nanométricas. Con el vertiginoso cambio en la capacidad de las computadoras se ha motivado que en las últimas décadas el área de estudio mediante simulaciones numéricas haya crecido y evolucionado enormemente [1, 15, 16, 23, 24, 25, 53, 76].

Desde luego experimentalmente se han logrado enormes avances, de hecho hoy en día se logra sintetizar casi cualquier nanoestructura por pequeña que sea de manera sistemática, y cada año existen muchos más experimentos en nanocúmulos. Detrás de este interés teórico y experimental le ha seguido un interés tecnológico e industrial desde una perspectiva bastante real en una nueva revolución tecnológica que cada vez es más visible. Nosotros creemos que la simulación permite llevar a cabo experimentos “simulados por computadora” cuyo resultado puede ayudar a entender mejor un fenómeno contribuyendo con información muy detallada en algunos experimentos o aún más proponiendo nuevos nanomateriales diseñados a voluntad en una computadora, contribuyendo así a una futura incorporación en algún novedoso desarrollo tecnológico. Ahora bien, para hacer posible una simulación de un problema específico primeramente es necesaria una cierta dosis de creatividad y fantasía para sugerir experimentos que sean expresables por un conjunto de ecuaciones. Luego es necesario proponer un algoritmo capaz de resolver ese sistema de ecuaciones que describe al problema físico en cuestión. En seguida hay que traducirle en un lenguaje de programación en forma eficiente y correr el experimento en una computadora apropiada.

El problema físico que aborda este trabajo de tesis es el estudio de las propiedades geométricas y energéticas de cúmulos de átomos de Platino y Paladio. Esto ha requerido de encontrar el método mas adecuado para el cálculo de las estructuras y propiedades físicas en cúmulos con dimensiones menores a 1 nanómetro (nm). La investigación de las propiedades químicas y físicas de cúmulos la realizaremos con métodos basados en potenciales modelo a base de parámetros como lo serían las técnicas llamadas de Monte Carlo [2, 3], de Algoritmos genéticos [4, 5], de Dinámica Molecular [6, 7, 8, 9, 10, 11] así como técnicas de Primeros Principios [12, 13, 14 ], ya que éstas resultan muy apropiadas para realizar nuestro estudio.

La metodología que proponemos combina dos de las técnicas antes mencionadas de simulación:

Primeramente se utilizan técnicas globales de minimización como lo es el método llamado Algoritmos Genéticos “AG” [1] que nos permite explorar exhaustivamente la superficie de energía del potencial (PES), dándonos muchos isómeros muy cercanos en energía.

Para realizar los cálculos se utilizó la teoría de DM a energía constante que se aprovecha para determinar las energías de equilibrio y las estructuras correspondientes a esta energía mínima. Asimismo se pueden obtener cantidades termodinámicas del sistema y modos de vibración, entre otras propiedades más.

Específicamente en este trabajo se analizan y calculan las energías mínimas y la estructura geométrica en cúmulos de  $Pd_n$  y  $Pt_n$  ( $n=13, 38, 55$  y  $75$  átomos). Éstos tamaños corresponden a los llamados tamaños de números mágicos. Nuestra labor será la de encontrar el mínimo global para estos tamaños. La idea central es verificar la existencia de algún tipo de desorden en el mínimo global estructural en al menos algunos tamaños de cúmulo para ambos elementos aquí planteados. Para cumplir con los objetivos de este trabajo, en primer lugar, se realizan búsquedas globales no restringidas (sin preferenciar alguna simetría), estudiaremos el mínimo global de energía obtenido dentro de un extenso conjunto de isómeros quizás muy cercanos en energía en la propia PES. Además se estudian los efectos de la forma del potencial sobre la estructura geométrica (variando parámetros) y el orden de la energía en dichos isómeros.

El planteamiento de esta tesis partió de un estudio previo realizado en cúmulos de oro por medio de Algoritmos Genéticos, métodos clásicos de Dinámica Molecular y Métodos de Minimización Global, usando potenciales modelo y seguidos de estudios de primeros principios basados en métodos de Funcionales de la Densidad [1, 15, 25]. En este estudio previo se encontraron resultados extraordinarios no antes vistos que revelan un interesante e inusual ordenamiento energético imputable sólo a algunos elementos de la tabla periódica. Se observó que el mínimo global en nanocúmulos de oro, en ciertos tamaños corresponde a estructuras geométricas desordenadas contrario a lo que se conoce en muestras macroscópicas del mismo material en donde alguna de las fases cristalinas conocidas corresponde al mínimo global. El objetivo de este trabajo es averiguar si siguiendo la misma metodología antes propuesta para el oro se podrían predecir resultados similares en el comportamiento de cúmulos de Pd y Pt dada su cercanía en la tabla periódica de los elementos [1, 15, 16, 17, 25].

La tesis comienza relatando al inicio del capítulo 1 una introducción en la que se exponen consideraciones de algunas de las mejores técnicas que abordan el tema del análisis de sistemas de muchas partículas. Las técnicas mencionadas no sólo resultan idóneas para la investigación de propiedades energéticas en los casos a analizar, sino que además permiten extraer información no fácilmente accesible con otros métodos. En este mismo capítulo presentamos la motivación que da sustento y esencia a la presente tesis. El concepto de cúmulo como nanoestructura, se desarrolla en el capítulo 2 así como los métodos de Algoritmos Genéticos, Monte Carlo y el método de Dinámica Molecular. En el capítulo 3 se exponen unas reseñas bibliográficas fundamentales referentes al Pd y Pt y sus estructuras. En el capítulo 4 se describen los resultados y discusiones sobre los mismos. Finalmente se deja el capítulo 5 para conclusiones sobresalientes de este trabajo de tesis.

## **1.2 Motivación**

Los llamados nanocúmulos (o nanoclusters) muestran efectos de tamaño finito y propiedades importantes con potenciales clásicos que les dan características únicas y los hacen interesantes candidatos para la construcción de nuevos materiales con comportamientos totalmente nuevos [17]. Experimentos recientes han hecho posible el crecimiento y la separación en masa de clusters de muchos elementos y aleaciones, por debajo del tamaño de aproximadamente 1 nm (~ que equivale más o menos a 20-38 átomos) encontrando en muchos de ellos, propiedades fascinantes [1, 15, 16, 25]. La recientemente adquirida capacidad de aislar cúmulos de tamaños pequeños (2, 3 e inclusive 150 átomos), permite la comparación directa con predicciones teóricas y da la pauta a la búsqueda exhaustiva tanto teórica como experimental de nuevas fases de materiales en estos tamaños. Desde el punto de vista teórico se realiza una búsqueda de la superficie de potencial para el sistema en cuestión proponiendo técnicas de búsqueda novedosa para encontrar los mínimos de baja energía. Por ejemplo, nosotros utilizamos potenciales semiempíricos modelo (de muchos cuerpos). Posteriormente, se puede refinar aún más la búsqueda de fondo de la cuenca del mínimo mediante cálculos de primeros principios [12, 13, 14].

En seguida se muestra un ejemplo en donde claramente los cálculos teóricos han desempeñado un papel de suma importancia: hace cinco años, estudios experimentales [ 18, 19, 20, 21, 22 ] de difracción con rayos-X en nanoclusters de  $Au_n$  ( $n=38, 75, 101, 146, 200, 225$  y  $449$  átomos), han sido interpretados únicamente en fases de estructuras ordenadas. Sin embargo las conclusiones a las que grupos teóricos llegaron mediante una técnica similar a la utilizada en esta tesis, llevaron a resultados inusuales y que se contraponían a los resultados experimentales de la época. El tiempo con el desarrollo de nuevas técnicas experimentales dio la razón a los grupos teóricos dado que técnicas como Rayos X o HRTEM llevada a escalas nanométricas resultan inadecuadas o insuficientes dado que para resolver la estructura de una partícula, en realidad se encuentran en el borde de resolución experimental. Recientemente, un grupo experimental con técnicas más nuevas y sofisticadas y ayudándose por medio de cálculos teóricos [15,24] encuentran que el estado base de  $Au_{55}$  es tal y como se predijo anteriormente [1, 23, 24, 25] desde cálculos teóricos, o sea un cúmulo intrínsecamente desordenado [ 26 , 27 ], resolviendo una controversia que duró mas de 5 años. Es así como este tipo de resultados controversiales ha impulsado el estudio detallado y sistemático que presentamos aquí.

Para lograr nuestros objetivos utilizamos las técnicas llamadas de Monte Carlo [2, 3], de Algoritmos Genéticos y cálculos teóricos de Dinámica Molecular utilizando un potencial modelo semiempírico (el potencial de Gupta para  $n$ -cuerpos [ 28 , 29 ]), seguido de minimizaciones locales corroboradas por medio de teoría de funcionales de la densidad (DFT- Density Functional Theory) en la aproximación Local (LSDA- Local Spin Density Aproximation) GGA (generalized gradient corrected ) en cúmulos de platino y paladio. Estos últimos no forman sin embargo parte de este trabajo de tesis. La idea es verificar su comportamiento estructural ya que como antecedente se tiene que en cálculos en cúmulos de Oro (Au) en tamaños de entre 13 y 75 átomos, (correspondientes a números mágicos), la estructura de mínima energía en todos los casos corresponde a cúmulos desordenados [1, 15, 25]. También existe una predicción teórica única y aislada mediante la utilización de un potencial tipo embedded-atom (EAM) y DFT en cúmulos de  $Pt_{13}$  y  $Pt_{55}$  [30, 31, 1], en donde se reporta la fase desordenada para el estado base.

Otros estudios teóricos que utilizan el mismo tipo de técnicas ( Gupta ) en cúmulos de Níquel y Cobre, no encuentran fases desordenadas [1]. Resulta interesante que el platino y el paladio se encuentren en la misma columna de la tabla periódica y el cobre justo a un lado, y del otro lado el oro que si observa un comportamiento estructural anormal o poco común. Esta encrucijada nos dio una gran motivación para estudiar de manera sistemática el comportamiento estructural y energético en cúmulos de Paladio y Platino con el fin de comprender mejor el posible “pseudo-diagrama de fase de salida” propuesto a manera informal en la ref. [1, 24 ].

# **Capítulo 2**

Marco Teórico

## **2.1 Introducción.**

La física se ha caracterizado por una relación intensa entre experimentos y teoría. En un experimento un sistema es sujeto a mediciones. En la teoría se construye un modelo del sistema, en forma de ecuaciones matemáticas y se verifica entonces la validez de este modelo según su capacidad para describir el comportamiento de un sistema comparándolo con datos experimentales [8]. Esta corroboración de la teoría nos da en principio la capacidad de predecir su comportamiento a priori. Un ejemplo es el Nitruro de Galio, el material más duro de la naturaleza que fue descubierto o creado en una computadora por Marvin Cohen y Amy Lui [32] años antes de que su síntesis fuese lograda.

En una simulación física se propone un modelo, los cálculos los lleva a cabo el ordenador siguiendo un algoritmo implementado en un lenguaje de programación. En particular en el presente trabajo se aplicará el método de Dinámica Molecular (DM) para lograr la simulación de sistemas aglomerados de átomos, también llamados cúmulos. El objetivo es encontrar las estructuras o isómeros de más baja energía para un tamaño dado de cúmulo.

La técnica de “Dinámica Molecular (DM)” se basa en la mecánica Newtoniana, teoría cinética, así como en ideas de dinámica no lineal, teoría de muestreo y métodos numéricos, puede ser empleada en un gran número de problemas tanto en la descripción del comportamiento de un átomo o una molécula diatómica, en una reacción, en un cúmulo o en un sólido. En todos los casos, el elemento esencial de una DM es el conocimiento del potencial de interacción entre las partículas. La derivada de este potencial, nos da las fuerzas y con esto las ecuaciones del movimiento que gobiernan la dinámica de las partículas [33, 9, 10, 11, 8].

Una simulación puede ser muy realista, al considerar condiciones muy cercanas a las experimentales, lo que permite comparar los resultados de la simulación con experimentos directamente y también permite estudiar condiciones inaccesibles experimentalmente, ya sea por limitaciones físicas, económicas o de cualquier otro tipo; por ejemplo, sistemas a muy altas presiones o temperaturas, tiempos muy cortos, escalas espaciales “enormes” o microscópicas, etc.

La simulación numérica sin embargo no es un sustituto de la experimentación, debido a que para simular debemos simplificar al sistema bajo estudio, eliminando interacciones que



podrían ser en algunos casos importantes. Sólo a través de la experimentación se observa al mundo "real" y éste es mucho más complejo de lo que cualquier teoría actual puede considerar.

Las simulaciones con DM proveen los movimientos de las partículas y por lo tanto fenómenos físicos asociados a ellos como función del tiempo y en intervalos de tiempo a veces más cortos o más largos que las técnicas experimentales más comunes debido a límites tecnológicos, logísticos, de presupuesto etc... De esta forma se pueden contestar preguntas de una forma más detallada sobre algunas propiedades específicas del sistema en cuestión, como por ejemplo las reacciones químicas.

En segundo lugar, aunque el potencial utilizado es aproximado, este potencial está bajo el control del usuario, lo que le permite alterar cualquier contribución y así determinar su peso en cierta propiedad que se quiera evaluar del sistema.

La manera de proceder para estudiar  $Pd_n$  y  $Pt_n$  ( $n=13, 38, 55$  y  $75$  átomos) es por medio de búsquedas globales sin restricciones usando primeramente la técnica de algoritmos genéticos [34, 35]. De esta forma tenemos un panorama más amplio de la forma de la superficie de potencial (PES). Realizando un mapeo de la PES, con alrededor de 100,000 puntos de mínimos por estructura, correspondientes a mínimos locales pertenecientes a la compleja y multidimensional superficie del potencial (PES). Estos cálculos nos proveen geometrías de estructuras candidatos óptimos a mínimo local. En este trabajo proponemos como geometrías iniciales a nuestro cálculo de dinámica molecular, las estructuras de más baja energía proporcionadas mediante la técnica de Algoritmos Genéticos GA (Genetic Algorithm). En nuestro caso se utilizó el potencial de Gupta y los parámetros proporcionados en Cleri y Rosato, apropiados para propiedades de bulto [28, 23, 36, 29] y realizamos búsquedas "globales" sobre la PES, utilizando el conocimiento de estudios parciales previos teóricos y experimentales sobre estos cúmulos [5,6], de forma tal que en este trabajo solo se exploró la región de la superficie de energía potencial donde se presume se encuentra el mínimo global para tales cúmulos [18, 19]. Con estas geometrías iniciales se llevan a cabo calentamientos y enfriamientos, mediante MD, perturbando el sistema para realizar una búsqueda local aún más detallada hasta encontrar la geometría que proporcione el fondo de la cuenca local del PES, y de esta forma optimizar la posibilidad de encontrar un mínimo aún más profundo que se le pudiese haber escapado al mapeo realizado

mediante GA ya que esta técnica disminuye su eficacia conforme el número de átomos aumenta.

Posteriormente se elabora un análisis detallado para cada caso que comprende: el cálculo de la distancia promedio a primeros vecinos, el tamaño (3D) del cúmulo, su factor de estructura y un análisis de los modos normales de vibración, estos datos nos darán la información necesaria para distinguir sus diferentes propiedades físicas ligadas a su estructura interna en cada caso.

Cabe mencionar que una pieza de suma importancia es el cálculo del espectro vibracional, el cual nos brinda la corroboración de que el cúmulo se encuentra efectivamente en un mínimo de energía de la PES y que además es estable. Este cálculo se lleva a cabo mediante el análisis de las frecuencias de los modos vibracionales de energía, cuando estos son todos positivos se tiene la verificación de que se trata de un mínimo y no de un estado transitorio conocido como “silla”. Una vez comprobado esto, se procede a comparar los espectros teóricos XRD con datos experimentales para cada caso para cuando éstos existen en tamaños comparables a los calculados en este trabajo.

Para estudiar las propiedades antes mencionadas nos asistimos tanto de programas graficadores adecuados (Origin, Viewlab, JMol, Rasmol) como de programas realizados por nosotros en lenguaje Fortran para obtener las gráficas de XRD, promedios, distancias, análisis de primeros vecinos, modos de vibración, etc. Nuestros resultados (expuestos en el capítulo 4), revelan la existencia de desorden en algunos tamaños para los nanocúmulos aquí estudiados ( $Pd_n$  y  $Pt_n$ ,  $n = 13, 38, 55$  y  $75$ ).

Reportamos en este trabajo únicamente los resultados de las dos configuraciones más estables para cada tamaño y elemento (el mínimo de energía o estado base correspondiente al potencial de Gupta antes mencionado) en  $Pd_n$  y  $Pt_n$  y su isómero más próximo en energía, para los tamaños:  $n = 13, 38, 55, 75$  átomos, obtenidos a través de métodos de optimización dinámica y evolutivas utilizando un potencial tipo enlace fuerte o TB (Tight Binding).

Los resultados muestran estructuras ordenadas y desordenadas cercanas en energía pero diferentes en geometría corroborándose predicciones confirmadas en otros elementos estudiados y referenciados en los artículos [1, 15, 23, 24, 25].

## **2.2 Cúmulos nanoestructurados (Cúmulos).**

Muchos de los desarrollos tecnológicos y avances científicos en las últimas décadas han sido inspirados por el desarrollo de la ciencia en materiales. La aparición de la mecánica cuántica nos ha servido para entender el comportamiento de la materia condensada y los cambios de los niveles atómicos [37].

La realización de esos esfuerzos ha hecho posible el desarrollo de técnicas experimentales las cuales nos han permitido sintetizar y caracterizar los materiales a nanoescala. El desarrollo de técnicas teóricas no sólo ha sido fundamental para entender dichos materiales, sino también para predecir nuevos trabajos experimentales [38]. Por ejemplo, ahora es posible realizar compuestos puros de cúmulos de virtualmente cualquier elemento contenido en la tabla periódica compuestos por sólo algunos átomos. Estos cúmulos pueden prepararse en forma gaseosa, soportados en matraces o empotrados en polímeros y así se puede estudiar, bajo control, su evolución. Las propiedades termodinámicas, electrónicas, magnéticas y ópticas pueden determinarse en función de su tamaño, composición y forma [37]. "Al dividir y subdividir un sólido, algunas propiedades se desvanecen una por una y éstas son reemplazadas por características y propiedades nuevas que no son ni las anteriores ni las correspondientes en su fase líquida o gaseosa", pertenecen, en cambio, a una nueva fase de la materia en donde las propiedades de bulto no se corresponden en su fase nanométrica.

A esta nueva área de la Física se le puede llamar "Física de cúmulos" (Clusters Physics), cúmulos que consisten en minúsculos agregados que comprenden entre 2 y algunos cientos de átomos [39] "Nanocúmulos". Y lo que se encuentra es que los elementos que forman agregados de estos tamaños presentan fenómenos únicos y no escalables.

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas que se mantienen unidos por diversos tipos de fuerzas de atracción. Así por ejemplo hay fuerzas de tipo iónicas que experimentan los iones con carga opuesta, las de tipo Van der Waals que se dan entre átomos en una capa cerrada, interacciones metálicas, etc.

Ahora bien, los cúmulos pueden clasificarse de acuerdo con sus diversas propiedades fisicoquímicas. Generalmente se entiende que un cúmulo es pequeño cuando consta tan sólo de unas cuantas partículas, y es grande cuando se constituye de miles de ellas. Sin

embargo, es de esperarse que tales propiedades varíen en función del número de partículas que los componen. Cúmulos pequeños inducirán una gran variación en sus propiedades debido a su tamaño y forma, en tanto que, cúmulos medianos y grandes inducirán poca variación con respecto al sólido que lo compone.

Existen por lo menos dos diferencias entre los cúmulos pequeños y medianos. La primera se refiere a la gran porción de superficie que presentan los cúmulos pequeños en comparación con los medianos y la segunda se refiere a los estados cuánticos aún discretos en cúmulos pequeños, pero existentes en forma de bandas en los grandes [40].

En particular, el tener la mayor porción de partículas en la superficie, hace que los cúmulos difieran de los cristales (entendidos como sistemas extendidos). Ello significa que no sería adecuado utilizar modelos de Química de compuestos ó de Estado Sólido para estudiarlos. Por ejemplo, el escaso conocimiento que se tiene sobre las propiedades de ellos, hace riesgoso pero a veces inevitable el uso de métodos semiempíricos utilizados exitosamente en otros campos.

No obstante estas adversidades, existen dos características importantes que pueden ayudarnos en la búsqueda del método idóneo par estudiar a los cúmulos. La primera característica es que las reglas básicas que determinen las propiedades fundamentales del cúmulo sean consecuencias de las leyes físicas generales, por lo que no deben depender del tratamiento usado. La segunda característica es que si existen algunas leyes de la física de cúmulos que tienen validez general, éstas deben presentarse mediante métodos teóricos que hagan énfasis en la estructura y propiedades asociadas a los cúmulos.

La mayoría de los cúmulos se diferencian de las moléculas en que estos pueden asumir diferentes estructuras estables, conocidas como isómeros. Tal característica depende del número de partículas. Por lo tanto, si el número de ellas incrementa, lo mismo sucederá con la cantidad de estructuras en las que se puede encontrar el cúmulo (isómeros) y sucede que cada isómero es en principio capaz de poseer por ejemplo propiedades magnéticas y electrónicas únicas e independientes de su vecino más cercano. El principal interés en estudiar los cúmulos no sólo reside en conocer sus estructuras y propiedades, sino que además en base a éstas podríamos intentar estudiar la evolución de las propiedades físicas, aumentando paulatinamente el tamaño de los cúmulos hacia la convergencia a las propiedades de bulto de ese elemento o aleación.

### 2.2.1 Cúmulos desordenados de Baja Simetría o “Amorfos”

El estudio y caracterización de propiedades estructurales y dinámicas tiene un interesante lugar en el campo de la investigación de materiales. El concepto de cúmulo amorfo fue primeramente introducido por Rose y Berry [41] utilizando estudios de simulación por computadora sobre propiedades estructurales de cúmulos alcalinos (KCl). Estos estudios mostraron que estos cúmulos presentan una bien ordenada estructura estable. Rose y Berry definieron los estados micro amorfos de los cúmulos y los caracterizaron mediante una clasificación inherente de estas estructuras. Se ha encontrado evidencia teórica y experimental [27] de estructuras desordenadas con configuraciones de baja energía en clusters de metales como el Au o Al [1, 15, 23, 24, 25] mediante estudios *ab-initio* con Dinámica Molecular [23], en los cuales se observa una distorsión estructural con respecto a sus similares geométricos en algún tipo de fase cristalina u ordenada como la fase icosaédrica.

En los sólidos amorfos la posición de los átomos no exhibe regularidad, aunque esto no significa que estén unidos de manera completamente aleatoria, existe también un cierto orden, pero éste es de corto alcance en una vecindad inmediata con 2 ó 3 capas de átomos de un átomo considerado. Las fuerzas interatómicas y los enlaces entre los átomos son similares al caso cristalino e icosaédrico, por lo que se puede esperar que, en promedio, las separaciones interatómicas, el número y arreglo de los vecinos más próximos de un átomo sean muy similares a cualquier otro punto particular del bulto, sin embargo, de los cambios en la orientación de los enlaces a través del material se sigue que no pueden ser predichas las posiciones precisas y las separaciones entre los átomos a grandes distancias por lo que no es posible definir una red para describir tal estructura.

Los sólidos amorfos y los vidrios son materiales muy abundantes y en apariencia estables, sin embargo, están en un estado meta estable. La experiencia ha mostrado que para cualquier material sólido existe por lo menos una fase cristalina que es más estable que el amorfo. Una vez formado el sólido amorfo hay impedimentos inherentes a cada caso que no le permiten volverse un cristal en forma espontánea. Estos impedimentos son de tipo de barrera energética.

El desorden de estas estructuras ha hecho imposible, hasta ahora, tener una teoría para describir a todos los sólidos amorfos, correspondiendo la mayor parte de la teoría a la descripción de los sólidos cristalinos. Las características que pudieran surgir de un cierto residual, podrían jugar un papel decisivo para determinar las propiedades de los sólidos amorfos.

Dos o más tipos de átomos están aleatoriamente distribuidos en los sitios de la red. Este tipo de desorden es muy frecuente y se obtiene cuando algunos átomos de un cristal son reemplazados por otros, de manera que la red permanece intacta pero se rompe la simetría de traslación por la diferente identidad química de los átomos que ocupan los sitios de la misma. El desorden en la composición puede producir cambios electrónicos, por ejemplo cuando se contaminan semiconductores con elementos de valencia diferente y producen exceso o carencia de electrones. Esto es de gran importancia en la tecnología y ciencia de materiales [42].

En el modelo utilizado para los materiales ferromagnéticos, a cada lugar del cristal regular se le asocia un momento magnético proporcional a un valor de espín. Si este momento varía al azar se dice que se tiene un material magnéticamente desordenado. Un desorden magnético es cuando todos los espines estén orientados completamente al azar como ocurre a altas temperaturas.

Otro tipo de desorden, llamado topológico, es de orden geométrico. En el desorden topológico se carece por completo de una red periódica de referencia, la distribución de los átomos se considera aleatoria (aunque existe un cierto orden de tipo local, alrededor de cada átomo).

La idea de que los sólidos amorfos puedan tener un tipo definido de estructura en principio parece extraña. Sin embargo si se quieren desarrollar teorías detalladas de estos sólidos es muy útil tener modelos de los posibles arreglos atómicos, para ello se debe tener en cuenta que el arreglo de los vecinos atómicos más próximos a un átomo puede ser similar al del material cristalino correspondiente.

Los casos reales de materia nanoestructurada parecen inclinarse más por configuraciones y estructuras amorfas que geométricas ordenadas (cristales e icosaedros) en la naturaleza. Parece ser que en ciertos sistemas nanoscópicos como Au, Pd, Zn, Cd, Pt, Pb, es el material nanoestructurado amorfo y no el orden cristalino lo que necesariamente sobresale

en la naturaleza, existiendo la posibilidad de poseer nanomateriales en una configuración amorfa como estado basal.

### **2.2.2 Cúmulos Ordenados o “Cristalinos y Números Mágicos” .**

Es bien conocido que la estabilidad en un cúmulo es gobernada por la geometría y estructura electrónica, en particular, cúmulos con estructuras con caparazones cerrados o con caparazones con orbitas electrónicas llenas son muy estables. La estabilidad puede también ser realzada cambiando la composición de los cúmulos. Los cristales ideales están caracterizados por un arreglo periódico infinito de átomos y se supone que este orden es de largo alcance. El papel que desempeña la estructura electrónica sobre la estabilidad de un cúmulo fue primeramente mencionada por Knight [43] quien generó clusters de Na y encontró que los cúmulos que contienen 2, 8, 18, 20 y 40 átomos eran más estables que sus respectivos tamaños vecinos. Los tamaños dominantes más estables fueron llamados “números mágicos”. Para explicar la estabilidad de los números mágicos Knight propuso que los cúmulos alcalinos podrían ser modelados mediante *esferas gelatinosas* (“Jellium model”), donde la carga iónica positiva en los núcleos es rodeada por una cubierta esférica y donde el radio es determinado por el tamaño del cúmulo.

Se ha encontrado mas evidencia sobre el modelo de “Jellium model” (esfera gelatinosa) mediante el análisis de otras propiedades electrónicas como la polaridad, absorción óptica, espectroscopia electrónica y radiactividad. En cúmulos muy grandes los “gaps” de energía alrededor de los niveles electrónicos son pequeños en relación con la energía de Fermi.

En estos tamaños los efectos electrónicos son menos dominantes y los efectos geométricos son más pronunciados.

La discusión anterior muestra dos factores trascendentales. 1) La estructura electrónica de los cúmulos de metales simples bien puede ser descrita en términos del “Jellium model” y 2) La estabilidad de los cúmulos depende de factores electrónicos y geométricos. La primera característica provee un camino conveniente para el control químico del cúmulo cambiando el número de electrones y la estabilidad de esa propiedad química del cúmulo puede ser una característica de realce controlando su tamaño, en particular, eligiendo tamaños que correspondan a capas geométricas llenas. También el crecimiento de cúmulos [44] puede formar icosaedros compactos o arreglos decaédricos o cuboctaédricos, y esto

puede ocurrir en clusters que contengan 13, 38, 55, 147 átomos. Algunas estructuras indican que algunos cúmulos están caracterizados por dos isómeros degenerados, un icosaedro y un decaedro.

Cabe insistir que en el caso de la materia nanoestructurada, no parece ser que el orden cristalino o su símil nanoscópico sea lo que necesariamente favorece la naturaleza, habiendo la posibilidad de poseer más materia (nanomaterial) en una configuración amorfa como un estado basal. Se ha visto que es característico de las estructuras de algunos cúmulos que el icosaedro es un arreglo precursor de la temperatura de “melting” de clusters cristalinos de Oro [20]. En casi todos los artículos tratados este fenómeno es comentado como consideraciones que involucran el interior y las regiones superficiales del cúmulo, con las superficies involucradas de los efectos de premelting. Estos precursores son intrínsecos de la termodinámica del cluster y no son resultado de efectos externos como interacciones electrostáticas. Estos estudios revelan que la evolución térmica de estos clusters, es puntualizada por difusiones sólido-a-sólido en la transformación estructural por la baja temperatura óptima a la estructura icosaédrica [21].

### ***2.3 Dinámica molecular.***

La Dinámica Molecular (DM) nos ayuda a modelar los movimientos de un sistema de partículas. Es una teoría basada en la mecánica Newtoniana, ideas de dinámica no lineal, teoría cinética, teoría de muestreo y métodos numéricos. Se puede aplicar tanto a sistemas pequeños como un átomo o una molécula diatómica en una reacción, como a una galaxia. En todos los casos, los elementos esenciales de una DM son el conocimiento del potencial de interacción de las partículas, del cual se derivan las fuerzas y con esto las ecuaciones de movimiento que gobiernan la dinámica de las partículas. Las ecuaciones así obtenidas con mecánica Newtoniana son adecuadas para la simulación de muchos sistemas, incluyendo los análisis de cúmulos [6].

Las simulaciones atómicas tienen dos características que le han permitido tener un papel esencial en el desarrollo explosivo y un amplio margen de aplicaciones. En primer lugar, normalmente los tiempos de simulación son mucho menores que los experimentales, para



poder así contestar a las preguntas detalladas sobre las propiedades del sistema. En segundo lugar aunque el potencial utilizado es aproximado, este potencial está bajo el control del usuario, lo que le permite alterar cualquier contribución y así determinar su peso en cierta propiedad que se quiera evaluar del sistema. Otros métodos como la simulación Monte Carlo no dan cuenta de dependencias temporales y no permiten establecer una secuencia entre los estados del sistema. En el Método DM la fuerza sobre un átomo dado se determina por la posición de todos los otros átomos del sistema que ejercen una fuerza sobre el átomo en cuestión. Estas fuerzas rigen la evolución temporal del sistema. En las simulaciones por computadora de DM se fija la posición inicial y la velocidad de cada átomo y se integran las ecuaciones de movimiento clásicas (newtonianas) para determinar el nuevo conjunto de posiciones y velocidades para todos los átomos del sistema. La integración puede llevarse a cabo manteniendo diferentes variables físicas en forma constante tales como el número de partículas, la energía, temperatura, presión o volumen. Suelen usarse diversos algoritmos para la integración de las ecuaciones de movimiento. Dentro de la DM también se pueden contemplar restricciones que se introducen mediante el método de Lagrange.

En todos los métodos de Dinámica Molecular se requiere la introducción de una función de energía potencial  $U$ , necesaria para describir las interacciones que se dan entre partículas que comprenden al sistema. La energía así obtenida es generalmente dependiente de las coordenadas atómicas y recibe el nombre de Campos de Fuerza. Una vez que se cuenta con la energía potencial  $U$  se puede conocer la función fuerza  $F$  al obtener su gradiente espacial. Esta fuerza puede utilizarse para obtener el comportamiento dinámico del sistema al resolver ecuaciones de Newton que después utilizaremos en la solución dinámica. El método de Dinámica Molecular [9, 10, 11] es un método que resuelve numéricamente el problema de movimiento clásico de  $n$  cuerpos que interaccionan mutuamente el cual, como sabemos, es irresoluble analíticamente. Para esto utiliza diversos algoritmos estándar deducidos y utilizados desde hace ya varios años. Una vez obtenidas las coordenadas y velocidades para las partículas (trayectoria en el espacio fase) se aplican los resultados de la mecánica estadística para obtener las propiedades macroscópicas “medibles” del sistema en consideración [10, 11, 45]. A continuación veremos como se establecen las ecuaciones de Newton que después utilizaremos en la dinámica del sistema de partículas.

### 2.3.1 Métodos de integración.

Para resolver la ecuación de movimiento de Newton tenemos que resolver una ecuación diferencial. Como esta ecuación no es exacta, el procedimiento utilizado es una “integración numérica” y en este caso la integración es sobre el tiempo. Para realizar la integración se requiere de un algoritmo, el cual usualmente suele ser una de las bases principales de un programa de DM. Los algoritmos de integración están basados en métodos de diferencias finitas donde se toma un intervalo de tiempo sobre una malla finita. El intervalo de tiempo  $\Delta t$  es la separación entre dos puntos consecutivos de la malla [8].

A partir de sus posiciones y algunas de sus derivadas temporales del tiempo  $t$ , el algoritmo de integración proporciona las cantidades para un tiempo posterior  $t + \Delta t$ . Repitiendo este procedimiento se puede seguir la evolución del sistema para largos periodos de tiempo.

Todos estos métodos son aproximados y existen errores asociados a ellos. Se pueden distinguir dos tipos principales de errores:

1.- Errores de truncación: Los métodos de diferencias finitas están basados principalmente en un truncación de la expansión de Taylor en algún término. Estos errores son intrínsecos al algoritmo usado.

2.- Errores de redondeo: Están relacionados a una implementación particular del algoritmo, por ejemplo, el número de dígitos utilizados en la aritmética computacional.

Estos tipos de errores pueden reducirse al tomar valores más pequeños de  $\Delta t$ . Para valores grandes de  $\Delta t$  dominan los errores de truncación y decrecen rápidamente conforme  $\Delta t$  disminuye. Por ejemplo para el algoritmo de Verlet, discutido posteriormente, el error de truncación es proporcional a  $\Delta t^4$  para cada intervalo de integración. En cambio, los errores de redondeo decrecen mas despacio conforme  $\Delta t$  disminuye, la precisión en este caso puede aumentar si se utiliza mayor numero de dígitos, lo que significa mayor trabajo computacional.

Los esquemas más utilizados son conocidos como el método de Verlet y el método de “predictor - corrector” (predecir y corregir). Estos dos métodos se describen a continuación incluyendo el método de Leap-frog que es una forma modificada del algoritmo de Verlet.

Los métodos están basados en la expansión de Taylor de la posición al tiempo  $t + \Delta t$ .

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)\Delta t^2}{2} + \frac{b(t)}{6}\Delta t^3 + \dots \quad 2.1$$

Donde  $v(t)$  es la primera derivada de la posición  $r(t)$ ,  $a(t)$  es la segunda derivada de la posición,  $b(t)$  es la tercera derivada, etc. Como la integración se realiza en forma discreta, es conveniente reescribir la expansión anterior en términos de las variables de paso  $n$  y  $n+1$

$$r_{n+1} = r_n + v_n\Delta t + \frac{a_n\Delta t^2}{2} + \frac{b_n}{6}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) + \dots \quad 2.2$$

Los diferentes algoritmos de integración varían de acuerdo con la forma cómo se implementa ésta expansión básica.

### Integrador de Verlet

Es el integrador más frecuentemente usado y se basa en dos expansiones de Taylor de tercer orden para la posición  $r(t)$ , una hacia delante y la otra hacia atrás con respecto al tiempo

$$r_{n+1} = r_n + v_n\Delta t + \frac{a_n\Delta t^2}{2} + \frac{b_n}{6}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) + \dots \quad 2.3$$

$$r_{n-1} = r_n - v_n\Delta t + \frac{a_n\Delta t^2}{2} - \frac{b_n}{6}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) + \dots \quad 2.4$$

Las cuales al sumarse dan origen al formalismo básico de la *Integración de Verlet*

$$r_{n+1} = 2r_n - r_{n-1} + a_n\Delta t^2 + O(\Delta t^4) + \dots \quad 2.5$$

Como se está integrando la ecuación de Newton,  $a(t)$  es la fuerza dividida entre la masa y la fuerza es a la vez una función de la posición  $r(t)$ :

$$a(t) = -\frac{1}{m}\nabla U(r(t)). \quad 2.6$$

Como se puede ver el error de truncación del algoritmo es del orden de  $\Delta t^4$  aunque la derivada de tercer orden no aparezca explícitamente. Este algoritmo es a la vez simple de implementar, exacto y estable.

Surge un problema con esta versión del algoritmo de Verlet y es que las velocidades no se generan de manera directa. Las velocidades son necesarias para obtener la energía cinética  $E_k$  y la evaluación de la energía cinética es necesaria para comprobar la conservación de la energía total  $E = E_k + V$ .

Esta es una de las pruebas más importantes para verificar que una simulación de DM está procediendo correctamente. Las velocidades se pueden calcular a partir de las posiciones utilizando

$$u_n = \frac{r_{n+1} - r_{n-1}}{2} dt \quad 2.7$$

Sin embargo el error asociado a esta expresión es del orden de  $\Delta t^2$  en lugar de  $\Delta t^4$ .

#### VENTAJAS

- 1.- La integración no requiere de las velocidades sino sólo de la información de la posición.
- 2.- Sólo hay una evaluación de la fuerza por ciclo de integración. (La evaluación de la fuerza es la parte más costosa en tiempo computacionalmente hablando de la simulación).
- 3.- La formulación está basada en expansiones temporales hacia adelante y hacia atrás, y es naturalmente reversible en el tiempo (una propiedad de la ecuación de movimiento).

#### DESVENTAJAS

- 1.- Introducción de errores numéricos grandes. Un término par  $O(\Delta t^2)$  es sumado a un término  $O(\Delta t^0)$ .
- 2.- Las velocidades son calculadas en forma aproximada.

#### 2.3.2 Integrador de velocidad de Verlet.

Este esquema está diseñado para mejorar las evaluaciones de las velocidades [4]. El algoritmo es el siguiente:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\frac{\Delta t^2}{2} \dots \quad 2.8$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + a(t)\frac{\Delta t}{2} \dots \quad 2.9$$

$$a(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla U(r(t + \Delta t))\dots \quad 2.10$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{a(t + \Delta t)\Delta t}{2} \dots \quad 2.11$$

Esto significa que cada ciclo de integración involucra cuatro pasos:

1.- Calcular  $r(t + \Delta t)$

2.- Calcular el punto medio de la velocidad:  $v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + a(t)\frac{\Delta t}{2}$

3.- Calcular  $a(t + \Delta t)$

4.- Calcular  $v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{a(t + \Delta t)\Delta t}{2}$

#### VENTAJAS

Tiene una de las mejores evaluaciones de las velocidades entre los algoritmos de diferencias finitas.

#### DESVENTAJAS

1.- Computacionalmente hablando es más caro que el algoritmo de Leap-Frog.

### 2.3.3 Integrador Leap-Frog.

Este integrador es una variación del algoritmo de Verlet [8] diseñado para mejorar la evaluación de la velocidad. Su nombre viene del hecho de que las velocidades son evaluadas en el punto medio de las posiciones y viceversa. El algoritmo es el siguiente:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t)\Delta t \dots \quad 2.12$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \dots \quad 2.13$$

Esto significa que cada ciclo de integración comprende tres pasos:

1.- Calcular  $a(t)dt$  (basado en  $r(t)$ )

2.- Calcular  $v(t + \frac{dt}{2})...$

3.- Calcular  $r(t + \Delta t)...$

La velocidad instantánea en un tiempo  $t$  es entonces calculada como

$$v(t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{v(t - \frac{\Delta t}{2}) + a(t)\Delta t}{2} \quad 2.14$$

#### VENTAJAS

- 1.- Se mejora la evaluación de las velocidades.
- 2.- La evaluación directa de las velocidades es útil para controlar la temperatura de la simulación y otras variables dependientes de velocidad.
- 3.- Reduce el problema de error numérico del algoritmo de Verlet. Aquí los términos  $O(\Delta t^1)$  son sumados a términos  $O(\Delta t^0)$ .

#### DESVENTAJAS

- 1.- Las velocidades al tiempo  $t$  son aproximaciones.
- 2.- Involucra más pasos computacionales que el algoritmo de Verlet.

#### 2.3.4 Método “Predictor-corrector” (Predecir Corregir).

Los métodos predictores-correctores utilizan una fórmula predictora, P, que permite evaluar la coordenada  $y_k$  del paso en el que nos encontramos. Luego este resultado se refina con una fórmula correctora, C, mediante un proceso iterativo que involucra a la ecuación diferencial. El algoritmo genérico para la integración de la función en el intervalo  $[a,b]$  es el que sigue:

- 1.- Se fija una precisión  $\varepsilon$ .
- 2.-  $k = 0. x_0 = a. y_0 = y(x_0)$ .
- 3.- Se parte de un punto  $(x_k, y_k)$ .

- 4.-Se calcula  $x_{k+1}$ . Si  $x_{k+1} > b$  se para el proceso.
- 5.-Mediante la aplicación del predictor P se evalúa  $y_{k+1}^{(i)}$
- 6.-Se evalúa el valor de  $y_{k+1} = f(x_{k+1}, y_{k+1}^{(i)})$
- 7.- Mediante el corrector se corrige  $y_{k+1}$  para dar  $y_{k+1}^{(i+1)}$
- 8.-Si  $|y_{k+1}^{(i+1)} - y_{k+1}^{(i)}| > \varepsilon$  entonces  $y_{k+1}^{(i)} \leftarrow y_{k+1}^{(i+1)}$  y se pasa de nuevo al paso 6.
- 9.-Definitivamente  $y_{k+1} = y_{k+1}^{(i+1)}$
- 10.-  $k \leftarrow k + 1$  y se pasa a 4 para evaluar el siguiente punto.

El método más simple es el de Euler, para este:

La formula predoctora P es  $y_{k+1} = y_k + hf(x_k, y_k)$

La formula correctora C es  $y_{k+1}^{(i+1)} = y_k + \frac{h}{2} [f(x_k, y_k) + f(x_{k+1}, y_{k+1}^{(i)})]$

Este método pertenece a aquellos a los cuales se utiliza la aproximación en más de uno de los puntos anteriores de la red para determinar la aproximación en el punto siguiente, y son llamados multipaso. Los métodos multipaso son algoritmos en que al pasar de un valor aproximado al siguiente, se tiene en cuenta la información recibida desde el principio de la integración, ayudando a mantener una mejor concordancia entre la solución aproximada y la exacta. Los métodos implícitos se llaman a veces correctores mientras que los explícitos se denominan predictores.

### 2.3.5 Ensamblés.

La forma como está formulada la DM tiene dos pequeños inconvenientes [6]. En primer lugar, las simulaciones de fluidos o soluciones son llevadas a cabo a volumen constante, mientras que las fluctuaciones de volumen son críticas para un gran número de fenómenos. En segundo lugar, la integración numérica de las ecuaciones del movimiento produce una trayectoria en la cual “la energía del sistema se conserva”, mientras que en los sistemas reales existe intercambio de energía con los alrededores. Una corrida normal de DM corresponde a la simulación del ensamble micro canónico (NVE) lo cual implica que la trayectoria de la simulación se mueve en una hipersuperficie de energía constante en el espacio fase.

La lista de ensambles más relevantes en DM se muestra en la siguiente tabla:

DM en varios ensambles		
Condición	Constantes durante la simulación	Ensamblés
Dinámica libre	N, E, V	Microcanónico
Temperatura constante	N, T, V	Canónico
Presión constante	N, P, H	Isobárico-Isoentálpico
Temperatura y presión constante	N, T, P	Isotérmico-Isobárico

Describiremos ahora los tipos de modificaciones que se deben realizar para poder simular otros ensambles.

### 2.3.6 Dinámica molecular a temperatura constante.

Existen varios métodos DM a temperatura constante [6]. Este es el método más sencillo y se basa en un reescalamiento de las velocidades a cada paso de la integración para mantener la energía cinética en un valor constante.

Sabemos que la temperatura está relacionada con la energía cinética a través de la ecuación:

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} N K_B T \quad 2.15$$

En donde  $K_B$  es la constante de Boltzman. Si la temperatura en el tiempo  $t$  es  $T(t)$ , las velocidades son reescaladas o multiplicadas por un factor  $\lambda$  de tal forma que el cambio de la temperatura asociada se puede calcular de la siguiente manera:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} \frac{m_i v_i^2}{N k_B} \quad 2.16$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad 2.17$$



$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{req}}{T(t)}} \quad 2.18$$

Por lo que el método más simple para controlar la temperatura es multiplicar las velocidades en cada paso de integración por un factor  $\lambda = \sqrt{(T_{req} / T_{act})}$ , donde  $T_{act}$  es la temperatura actual calculada de la energía cinética y  $T_{req}$  es la temperatura requerida o deseada.

### 2.3.7 Dinámica molecular a presión constante.

En una simulación de DM con condiciones periódicas a la frontera, el volumen se encuentra fijo, mientras que a presión constante el volumen del sistema puede fluctuar [6]. Para incluir el volumen como una variable dinámica, las ecuaciones del movimiento son determinadas mediante un análisis del sistema en el cual las posiciones y el momento de todas las partículas son reescaladas por un factor proporcional a la raíz cúbica del volumen del sistema. Si denotamos al volumen como  $V$ , las nuevas ecuaciones del movimiento para cada átomo real  $i$  serán:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} + \nu \frac{r_i}{3} \dots \quad 2.19$$

$$\dot{p}_i = \sum_j F_{ij} + \nu \frac{p_i}{3} \dots \quad 2.20$$

$$M \ddot{V} = \alpha + \frac{1}{3V} \left[ \sum_j (p_i \cdot p_j) - \sum_{ij} r_{ij} U'(r_{ij}) \right] \dots \quad 2.21$$

Donde  $U'$  representa la derivada del potencial con respecto a la posición del átomo  $i$  y

$$\nu = \frac{d}{dt} (\ln V) \quad 2.22$$

### 2.3.8 Variables Estadísticas.

Las cantidades que se pueden medir en DM son promedios temporales de propiedades físicas sobre la trayectoria del sistema [6]. Estas propiedades son por lo común funciones de las coordenadas y velocidades de una partícula. Se define el valor instantáneo de una propiedad física  $A$  en el tiempo como

$$A(t) = f(r_1(t), \dots, r_n(t), v_1(t), \dots, v_N(t)) \quad 2.23$$

y entonces se obtiene su promedio

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} A(t) \quad 2.24$$

Donde  $t$  es un índice que indica el número de pasos temporales desde 1 hasta  $N_t$ . En la práctica existen dos formas equivalentes para realizar ese promedio.

1.- El programa de DM calcula  $A(t)$  para cada paso de tiempo mientras está corriendo. La suma  $\sum_t A(t)$  es modificada en cada paso y al final de la corrida se obtiene el promedio al dividir por el número de pasos. Este es el método preferido cuando la cantidad a medir es simple y/o particularmente importante. Por ejemplo la temperatura del sistema.

2.- Mientras está corriendo el programa, las posiciones (y posiblemente las velocidades) son cortadas periódicamente y enviadas a un archivo. Entonces un programa por separado procesa la trayectoria y saca las cantidades deseadas para su monitoreo. Este método puede requerir espacio en disco, sin embargo, es utilizado en ocasiones cuando las cantidades a calcular son complejas o cuando son dependientes de otro parámetro adicional que puede ser desconocido cuando el programa de DM está corriendo.

Las cantidades físicas más comúnmente medidas son las siguientes: energía potencial, energía cinética, energía total, temperatura, curva calórica, dispersión cuadrática media, presión, volumen, etc.

### **2.3.9 Monte Carlo.**

El método fue llamado así por Stanislaw Ulam, matemático polaco en honor al principado de Mónaco por ser “la capital del juego de azar”, al tomar una ruleta como un generador simple de números aleatorios en 1946. El desarrollo sistemático de los métodos de Monte Carlo data aproximadamente de 1944 con el desarrollo de la computadora electrónica. Sin embargo hay varias instancias (aisladas y no desarrolladas) en muchas ocasiones anteriores a 1944. [46] El Método Monte Carlo es, en general, un procedimiento matemático que nos permite simular cualquier sistema físico, matemático, químico, biológico o de cualquier otra rama de la ciencia que tenga unas leyes capaces de poder ser traducidas a un lenguaje matemático. Monte Carlo es una denominación genérica aplicable a métodos que buscan resolver un problema generando series de números aleatorios y observando aquella fracción de números que obedezcan a ciertas propiedades. Esta familia metodológica es aplicable para obtener soluciones numéricas a problemas muy complicados o faltos de información y que no pueden ser resueltos de manera analítica. El uso real de los métodos de Monte Carlo como una herramienta de investigación por parte de científicos estadounidenses, proviene del desarrollo del trabajo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial. Asimismo involucran la simulación directa de problemas probabilísticos como la hidrodinámica, concernientes a la difusión de neutrones aleatorios en material de fusión [47] y presentan el problema de calcular la distancia a la que pueden viajar los neutrones a través de diversos materiales. No existía ni existe un modelo determinístico cerrado de la dinámica del neutrón que dé la respuesta precisa. Llegar a la solución por prueba y error resultaba extremadamente costoso en tiempo, dinero y esfuerzo. Los físicos del laboratorio contaban con la información básica del modelo, a saber, la distancia promedio que un neutrón viaja en un determinado medio antes de chocar con un núcleo atómico, la probabilidad de que el neutrón se desvíe de su ruta en vez de ser absorbido por el núcleo, la cantidad de energía que el neutrón pierde al chocar con el núcleo y otras cosas más. Fue entonces cuando los matemáticos del laboratorio John von Neumann y Stanislaw Ulam, propusieron resolver el problema simulando el comportamiento del neutrón con base en la información de los físicos y un generador de números aleatorios para reproducir los efectos de la parte probabilística del fenómeno. Fue la primera vez que este tipo de herramienta fue aislada como objeto aparte de una investigación. Sin embargo, el desarrollo sistemático de

estas ideas tuvo que esperar el trabajo de Harris y Herman Kahn en 1948. Aproximadamente en el mismo año, Fermi, Metropolis y Ulam obtuvieron estimadores para los valores característicos de la ecuación de Schrödinger para la captura de neutrones a nivel nuclear.

El método de Monte Carlo fue publicado por primera vez en 1949. La simulación fue creada para resolver integrales que no se pueden resolver por métodos analíticos y para resolver estas integrales se usaron números aleatorios. Posteriormente se utilizó para cualquier esquema que emplee números aleatorios, usando variables aleatorias con distribuciones de probabilidad conocidas, también es usado para resolver ciertos problemas estocásticos y determinísticos, donde el tiempo no juega un papel importante.

Por lo tanto, es un proceso computacional que utiliza números aleatorios para derivar una salida, por lo que en vez de tener entradas con puntos dados, se asignan distribuciones de probabilidad a alguna o a todas las variables de entrada. Esto generará una distribución de probabilidad para una salida después de una corrida de la simulación.

Monte Carlo es una denominación genérica aplicable a métodos que buscan resolver un problema generando series de números aleatorios y observando aquella fracción de números que obedezcan ciertas propiedades. Esta familia metodológica es aplicable para obtener soluciones numéricas a problemas muy complicados o faltos de información y que no pueden ser resueltos de manera analítica. En este método se genera una configuración inicial (posiciones solamente). Se calcula la energía, y comienza un proceso repetitivo, cuyos pasos son:

#### **Pseudocódigo de Monte Carlo.**

1. Inicializar aleatoriamente una población y generar un pequeño cambio en la configuración. En la simulación clásica de Metropolis, éste era un desplazamiento elegido al azar de una partícula también elegida al azar. En otras variantes de Monte Carlo el desplazamiento es en la dirección de la fuerza sobre la partícula.
2. Calcular la energía de la nueva configuración.
3. Aceptar la nueva configuración si tiene una menor energía que la anterior, de lo contrario, aceptarla con una probabilidad y éstas son las energías de las configuraciones

vieja y nueva respectivamente. Una modificación natural de esto sería aceptar las configuraciones de menor energía bajo el mismo principio.

4. Calcular las propiedades deseadas, recolectar datos para promediar, guardar configuraciones, etc.

Los pasos se repiten tantas veces como sea necesario. Se puede notar que la nueva configuración depende directamente sólo de la configuración anterior, por lo que la secuencia de configuraciones forma una cadena de Markov.

El esquema Monte Carlo permite medir propiedades de equilibrio, pero no muestra la dinámica que lleva a él. No hay información inherente que contenga el tiempo de simulación, aunque comparaciones con experimentos pueden dar estimaciones. Se acostumbra suponer que ha transcurrido un intervalo  $dt$  cuando en promedio cada átomo ha sido movido una vez.

### **2.3.10 Algoritmos Genéticos.**

Los primeros ejemplos de lo que hoy podríamos llamar algoritmos genéticos aparecieron a finales de los 50 y principios de los 60, programados en computadoras por biólogos evolutivos que buscaban explícitamente realizar modelos de aspectos de la evolución natural. A ninguno de ellos se le ocurrió que esta estrategia podría aplicarse de manera más general a los problemas reales. En 1962, investigadores como G.E.P. Box, G.J. Friedman, W.W. Bledsoe y H.J. Bremermann habían desarrollado independientemente algoritmos inspirados en la evolución para optimización de funciones y aprendizaje automático, pero sus trabajos generaron poca reacción. En 1965 surgió un desarrollo más exitoso, cuando Ingo Rechenberg, entonces de la Universidad Técnica de Berlín, introdujo una técnica que llamó estrategia evolutiva. El siguiente desarrollo importante en el campo vino en 1966, cuando L.J. Fogel, A.J. Owens y M.J. Walsh introdujeron en América una técnica que llamaron programación evolutiva [4].

En una fecha tan temprana como 1962, el trabajo de John Holland sobre sistemas adaptativos estableció las bases para desarrollos posteriores; de la mano de Holland surgió una de las líneas más prometedoras de la inteligencia artificial, la de los algoritmos genéticos. Son llamados así porque se inspiran en la evolución biológica y su base genético-molecular, y lo que es más importante, Holland fue también el primero en

proponer explícitamente el cruzamiento y otros operadores de recombinación. Sin embargo, el trabajo fundamental en el campo de los algoritmos genéticos apareció en 1975, con la publicación del libro *“Adaptación en Sistemas Naturales y Artificiales”*. Basado en investigaciones y papers anteriores del propio Holland y de colegas de la Universidad de Michigan, este libro fue el primero en presentar sistemática y rigurosamente el concepto de sistemas digitales adaptativos utilizando la mutación, la selección y el cruzamiento, simulando el proceso de la evolución biológica como estrategia para resolver problemas. El libro también intentó colocar los algoritmos genéticos sobre una base teórica firme introduciendo el concepto de esquema [5]. Ese mismo año, la importante tesis de Kenneth De Jong estableció el potencial de los AGs demostrando que podían desenvolverse bien en una gran variedad de funciones de prueba, incluyendo paisajes de búsqueda ruidosos, discontinuos y multimodales [4].

En la universidad, Holland impartía un curso titulado Teoría de sistemas adaptativos. Dentro de este curso, y con una participación activa por parte de sus estudiantes, fue donde se crearon las ideas que más tarde se convertirían en los algoritmos genéticos.

Por tanto, cuando Holland se enfrentó a los algoritmos genéticos, los objetivos de su investigación fueron dos:

- imitar los procesos adaptativos de los sistemas naturales, y
- diseñar sistemas artificiales (normalmente programas) que retengan los mecanismos importantes de los sistemas naturales.

Estos trabajos iniciales establecieron un interés más generalizado en la computación evolutiva. Entre principios y mediados de los 80, los algoritmos genéticos se estaban aplicando en una amplia variedad de áreas, desde problemas matemáticos abstractos como asuntos tangibles de ingeniería y el control de flujo en una línea de ensamble, reconocimiento y clasificación de patrones y optimización estructural etc.[4].

Estos algoritmos hacen evolucionar una población de individuos sometiéndola a acciones aleatorias semejantes a las que actúan en la evolución biológica (mutaciones y recombinación genética), así como también a una selección de acuerdo con algún criterio, en función del cual se decide cuáles son los individuos más adaptados, que sobreviven, y cuáles los menos aptos, que son descartados. La idea principal es que cada individuo de una población representa una posible solución al problema de optimización que se desea

resolver y de acuerdo con la adaptación de cada individuo al problema presentado (medida dada por una función objetivo determinada), se producirá la *evolución* de la población. Con ello se generan nuevas posibles soluciones que corresponderán al resultado de procesos de recombinación de los distintos individuos iniciales. También se puede considerar la introducción de nuevas soluciones realizando mutaciones sobre los individuos existentes.

Existen diversas formas de aplicar los algoritmos genéticos. Estas varían de acuerdo con los métodos de selección empleados (métodos con los cuales se seleccionan los individuos que darán paso a la siguiente generación), donde destacan los métodos de selección proporcional, selección por torneo y selección mediante ranking. También se puede utilizar distintas metodologías crossover (proceso mediante el cual se crean dos nuevos individuos a partir de dos padres) y de mutación (modificación aleatoria de individuos ya existentes).

### **Pseudocódigo de los Algoritmos Genéticos.**

Inicializar aleatoriamente una población de soluciones a un problema, representadas por una estructura de datos adecuada.

1. Evaluar cada una de las soluciones, y asignarle una puntuación o fitness según lo bien que lo hayan hecho.
2. Escoger de la población la parte que tenga una puntuación mayor
3. Mutar (cambiar) y entrecruzar (combinar) las diferentes soluciones de esa parte escogida, para reconstruir la población.
4. Repetir un número determinado de veces, o hasta que se haya encontrado la solución deseada [45].

### **Anatomía de un algoritmo genético simple**

Los algoritmos genéticos son métodos sistemáticos para la resolución de problemas de búsqueda de optimización que aplican a éstos los métodos de la evolución biológica: selección basada en la adecuación de la población, reproducción sexual y mutación.

Los algoritmos genéticos son métodos de optimización, que tratan de resolver el mismo conjunto de problemas que se ha contemplado anteriormente, es decir, hallar  $(x_1, \dots, x_n)$  tales que  $F(x_1, \dots, x_n)$  sea un extremum. En un algoritmo genético, tras parametrizar el problema

en una serie de variables,  $(x_1, \dots, x_n)$  se codifican en un cromosoma. Todos los operadores utilizados por un algoritmo genético se aplicarán sobre estas cromosomas, o sobre poblaciones de ellos.

Hay que tener en cuenta que un algoritmo genético es independiente del problema, lo cual lo hace un algoritmo robusto, por ser útil para cualquier problema, pero a la vez débil, pues no está especializado en ninguno. El ambiente, constituido por la función de adecuación, ejercerá una presión selectiva sobre la población, de forma que sólo los mejor adaptados (aquellos que resuelvan mejor el problema) sobrevivan o leguen su material genético a las siguientes generaciones, igual que en la evolución de las especies. La diversidad genética se introduce mediante mutaciones y reproducción sexual. En la Naturaleza lo único que hay que optimizar es la supervivencia, y eso significa a su vez maximizar diversos factores y minimizar otros. Un algoritmo genético, sin embargo, se usará habitualmente para optimizar sólo una función, no diversas funciones relacionadas entre sí simultáneamente. La optimización que busca diferentes objetivos simultáneamente, denominada multimodal o multiobjetivo, también se suele abordar con un algoritmo genético especializado.

Expuesto concisamente, un algoritmo genético (o AG para abreviar) es una técnica de programación que imita a la evolución biológica como estrategia para resolver problemas. Dado un problema específico a resolver, la entrada del AG es un conjunto de soluciones potenciales a ese problema, codificadas de alguna manera, y una métrica llamada función de aptitud que permite evaluar cuantitativamente a cada candidata. Estas candidatas pueden ser soluciones que ya se sabe que funcionan, con el objetivo de que el AG las mejore, pero se suelen generar aleatoriamente

Luego el AG evalúa cada candidata de acuerdo con la función de aptitud. En un acervo de candidatas generadas aleatoriamente, por supuesto, la mayoría no funcionarán en absoluto, y serán eliminadas. Sin embargo, por puro azar, unas pocas pueden ser prometedoras y pueden mostrar actividad aunque sólo sea actividad débil e imperfecta, hacia la solución del problema. Estas candidatas prometedoras se conservan y se les permite reproducirse. Se realizan múltiples copias de ellas, pero las copias no son perfectas, se introducen mutaciones o cambios aleatorios durante el proceso de copia. Luego, esta descendencia digital prosigue con la siguiente generación, formando un nuevo acervo de soluciones candidatas, y son sometidas a una ronda de evaluación de aptitud. Las candidatas que han



empeorado o no han mejorado con los cambios en su código son eliminadas de nuevo; pero, de nuevo, por puro azar, las variaciones aleatorias introducidas en la población pueden haber mejorado a algunos individuos, convirtiéndolos en mejores soluciones del problema, más completas o más eficientes. De nuevo, se seleccionan y copian estos individuos vencedores hacia la siguiente generación con cambios aleatorios, y el proceso se repite. Las expectativas son que la aptitud media de la población se incrementará en cada ronda y, por tanto, repitiendo este proceso cientos o miles de rondas, pueden descubrirse soluciones muy buenas del problema.

Aunque a algunos les puede parecer asombroso y antiintuitivo, los algoritmos genéticos han demostrado ser una estrategia enormemente poderosa y exitosa para resolver problemas, demostrando de manera espectacular el poder de los principios evolutivos. Se han utilizado algoritmos genéticos en una amplia variedad de campos para desarrollar soluciones a problemas tan difíciles o más difíciles que los abordados por los diseñadores humanos. Además, las soluciones que consiguen son a menudo más eficientes, más elegantes o más complejas que las que un ingeniero humano produciría.

### **Métodos de representación.**

Antes de que un algoritmo genético pueda ponerse a trabajar en un problema, se necesita un método para codificar las soluciones potenciales del problema de forma que una computadora pueda procesarlas. Un enfoque común es codificar las soluciones como cadenas binarias: secuencias de 1s y 0s, donde el dígito de cada posición representa el valor de algún aspecto de la solución. Otro método similar consiste en codificar las soluciones como cadenas de enteros o números decimales, donde cada posición, de nuevo, representa algún aspecto particular de la solución. Este método permite una mayor precisión y complejidad que el método comparativamente restringido de utilizar sólo números binarios, y a menudo "está intuitivamente más cerca del espacio de problemas".

Un tercer método consiste en representar a los individuos de un AG como cadenas de letras, donde cada letra, de nuevo, representa un aspecto específico de la solución. Un ejemplo de esta técnica es el método basado en "codificación gramática" de Hiroaki Kitano, en el que a un AG se le encargó la tarea de evolucionar un sencillo conjunto de

reglas llamadas gramática libre de contexto, que a su vez se utilizaban para generar redes neuronales para una variedad de problemas.

La virtud de estos tres métodos es que facilitan la definición de operadores que causen los cambios aleatorios en las candidatas seleccionadas: cambiar un 0 por un 1 o viceversa, sumar o restar al valor de un número una cantidad elegida al azar, o cambiar una letra por otra.

Es importante señalar que los algoritmos evolutivos no necesitan representar las soluciones candidatas como cadenas de datos de una longitud fija. Algunos las representan de esta manera, pero otros no; por ejemplo, la "codificación gramatical" de Kitano puede escalarse eficientemente para crear redes neuronales grandes y complejas, y los árboles de programación genética de Koza pueden crecer arbitrariamente tanto como sea necesario para resolver cualquier problema que se les pida.

## **Métodos de selección**

Un algoritmo genético puede utilizar muchas técnicas diferentes para seleccionar a los individuos que deben copiarse hacia la siguiente generación, pero abajo se listan algunos de los más comunes. Algunos de estos métodos son mutuamente exclusivos, pero otros pueden utilizarse en combinación, algo que se hace a menudo.

- Selección elitista: se garantiza la selección de los miembros más aptos de cada generación. (La mayoría de los AGs no utilizan elitismo puro, sino que usan una forma modificada por la que el individuo mejor, o algunos de los mejores, son copiados hacia la siguiente generación en caso de que no surja nada mejor).
- Selección proporcional a la aptitud: los individuos más aptos tienen más probabilidad de ser seleccionados, pero no la certeza.
- Selección por rueda de ruleta: una forma de selección proporcional a la aptitud en la que la probabilidad de que un individuo sea seleccionado es proporcional a la diferencia entre su aptitud y la de sus competidores. (Conceptualmente, esto puede representarse como un juego de ruleta -cada individuo obtiene una sección de la ruleta, pero los más aptos obtienen secciones mayores que las de los menos aptos. Luego la ruleta se hace girar, y en cada vez se elige al individuo que "posea" la sección en la que se pare la ruleta).

- Selección escalada: al incrementarse la aptitud media de la población, la fuerza de la presión selectiva también aumenta y la función de aptitud se hace más discriminadora. Este método puede ser útil para seleccionar más tarde, cuando todos los individuos tengan una aptitud relativamente alta y sólo les distinguen pequeñas diferencias en la aptitud.

- Selección por torneo: se eligen subgrupos de individuos de la población, y los miembros de cada subgrupo compiten entre ellos. Sólo se elige a un individuo de cada subgrupo para la reproducción.

- Selección por rango: a cada individuo de la población se le asigna un rango numérico basado en su aptitud, y la selección se basa en este ranking, en lugar de las diferencias absolutas en aptitud. La ventaja de este método es que puede evitar que individuos muy aptos ganen dominancia al principio a expensas de los menos aptos, lo que reduciría la diversidad genética de la población y podría obstaculizar la búsqueda de una solución aceptable.

Selección generacional: la descendencia de los individuos seleccionados en cada generación se convierte en toda la siguiente generación. No se conservan individuos entre las generaciones.

- Selección por estado estacionario: la descendencia de los individuos seleccionados en cada generación vuelven al acervo genético preexistente, reemplazando a algunos de los miembros menos aptos de la siguiente generación. Se conservan algunos individuos entre generaciones.

- Selección jerárquica: los individuos atraviesan múltiples rondas de selección en cada generación. Las evaluaciones de los primeros niveles son más rápidas y menos discriminatorias, mientras que los que sobreviven hasta niveles más altos son evaluados más rigurosamente. La ventaja de este método es que reduce el tiempo total de cálculo al utilizar una evaluación más rápida y menos selectiva para eliminar a la mayoría de los individuos que se muestran poco o nada prometedores, y sometiendo a una evaluación de aptitud más rigurosa y computacionalmente más costosa sólo a los que sobreviven a esta prueba inicial.

## **Métodos de cambio**

Una vez que la selección ha elegido a los individuos aptos, éstos deben ser alterados aleatoriamente con la esperanza de mejorar su aptitud para la siguiente generación. Existen dos estrategias básicas para llevar esto a cabo. La primera y más sencilla se llama mutación. Al igual que una mutación en los seres vivos cambia un gen por otro, una mutación en un algoritmo genético también causa pequeñas alteraciones en puntos concretos del código de un individuo.

El segundo método se llama cruzamiento, e implica elegir a dos individuos para que intercambien segmentos de su código, produciendo una “descendencia” artificial cuyos individuos son combinaciones de sus padres. Este proceso pretende simular el proceso análogo de la recombinación que se da en los cromosomas durante la reproducción sexual. Las formas comunes de cruzamiento incluyen al cruzamiento de un punto, en el que se establece un punto de intercambio en un lugar aleatorio del genoma de los dos individuos, y uno de los individuos contribuye en todo su código anterior a ese punto y el otro individuo contribuye en todo su código a partir de ese punto para producir una descendencia, y al cruzamiento uniforme, en el que el valor de una posición dada en el genoma de la descendencia corresponde al valor en esa posición del genoma de uno de los padres o al valor en esa posición del genoma del otro padre, elegido con un 50% de probabilidad.

El cruzamiento es el elemento clave que distingue a los algoritmos genéticos de los otros métodos como los trepacolinas y el recocido simulado. Sin el cruzamiento, cada solución individual va por su cuenta, explorando el espacio de búsqueda en sus inmediaciones sin referencia de lo que el resto de individuos puedan haber descubierto. Sin embargo, con el cruzamiento en juego, hay una transferencia de información entre los candidatos prósperos, los individuos pueden beneficiarse de lo que otros han aprendido, y los esquemas pueden mezclarse y combinarse, con el potencial de producir una descendencia que tenga las virtudes de sus dos padres y ninguna de sus debilidades. En una generación se seleccionaron dos circuitos progenitores para llevar a cabo el cruzamiento; un padre tenía una buena topología (componentes como inductores y condensadores colocados en el sitio correcto) pero malos tamaños (valores demasiado bajos de inductancia y capacidad para los componentes). El otro padre tenía mala topología pero buenos tamaños. El resultado de aparearlos mediante cruzamiento fue una descendencia con la buena topología de un padre

y los buenos tamaños del otro, dando como resultado una mejora sustancial de la aptitud sobre sus dos padres.

### **Ventajas de los AGs.**

Los algoritmos genéticos son intrínsecamente paralelos. La mayoría de los otros algoritmos son en serie y sólo pueden explorar el espacio de soluciones hacia una solución en una dirección al mismo tiempo, y si la solución que descubren resulta subóptima, no se puede hacer otra cosa que abandonar todo el trabajo hecho y empezar de nuevo. Sin embargo, ya que los AGs tienen descendencia múltiple, pueden explorar el espacio de soluciones en múltiples direcciones a la vez. Si un camino resulta ser un callejón sin salida, pueden eliminarlo fácilmente y continuar el trabajo en caminos más prometedoras, dándoles una mayor probabilidad en cada ejecución de encontrar la solución.

### **Recocido simulado (simulated annealing).**

Otra técnica de optimización similar a los algoritmos evolutivos, en caso de que no funcionen en series, se conoce como recocido simulado. La idea toma prestado su nombre del proceso industrial en el que un material se calienta por encima de su punto de fusión y luego se enfría gradualmente para eliminar defectos en su estructura cristalina, produciendo un entramado de átomos más estable y regular. En el recocido simulado, como en los algoritmos genéticos, existe una función de aptitud que define un paisaje adaptativo; sin embargo, en lugar de una población de candidatas como en los AGs, sólo existe una solución candidata. El recocido simulado también añade el concepto de "temperatura", una cantidad numérica global que disminuye gradualmente en el tiempo. En cada paso del algoritmo, la solución muta (lo que es equivalente a moverse hacia un punto adyacente en el paisaje adaptativo). Luego, la aptitud de la nueva solución se compara con la aptitud de la solución anterior; si es mayor, se conserva la nueva solución. En caso contrario, el algoritmo toma la decisión de conservarla o descartarla en base a la temperatura. Si la temperatura es alta, como lo es al principio, pueden conservarse incluso cambios que causan decrementos significativos en la aptitud, y utilizarse como base para la siguiente ronda del algoritmo, pero al ir disminuyendo la temperatura, el algoritmo se va haciendo más y más propenso a aceptar sólo los cambios que aumentan la aptitud. Finalmente, la

temperatura alcanza el cero y el sistema se “congela” cualquiera que sea la configuración que exista en ese punto se convierte en la solución. El recocido simulado tiene a menudo aplicaciones en la ingeniería del diseño, como determinar la disposición física de los componentes en un chip informático.

### 2.3.11 Potencial de Gupta (Tight Binding)

El modelo de enlace metálico para los clusters se aproxima bastante bien con la expresión del potencial de Gupta para la energía cohesiva de transición de metales nobles. El modelo está basado en la aproximación del segundo momento de la densidad de estados del electrón en el modelo tight-binding [28]. Este potencial se expresa de la siguiente manera:

$$E_i = A \sum_{j \neq i} e^{-p \left( \frac{r_{ij}}{r_b} - 1 \right)} - \xi \left[ \sum_{j \neq i} e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r_b} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

Donde  $r_{ij}$  representan la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$  y donde  $r_b$  es la distancia promedio entre primeros vecinos en la red;  $\xi$  es un número entero de ajuste;  $p$  depende sólo de la especie de interacción atómica y tiene que ver con la compresibilidad del metal;  $q$  depende del tipo de átomo y se obtiene ajustando la distancia de equilibrio y la constante elástica del bulto.. El primer miembro representa la repulsión Born-Mayer y el segundo la energía cohesiva de  $n$ -cuerpos en el enlace metálico [1,48,49].

Para estos parámetros nosotros utilizamos los valores del artículo de Cleri-Rosato [29] que son los siguientes:  $p = 10.867$ ,  $q = 3.742$ ,  $\xi = 1.718$  y  $A = 0.1746$  para el Paladio y  $p = 10.612$ ,  $q = 4.004$ ,  $\xi = 2.695$  y  $A = 0.2975$  para el Platino; el parámetro  $r_0$  es ajustado a cálculos ab-initio de la energía de enlace y distancia a primeros vecinos derivadas de la estructura fcc, donde  $r_0 = 2.75 \text{ \AA}$  en Pd y  $r_0 = 2.77 \text{ \AA}$  en Pt [81]. El valor de  $A$  se obtiene minimizando la energía de cohesión del bulto del fcc,  $p$  y  $q$  dependen del tipo de átomo y son obtenidos ajustando la distancia de equilibrio y las constantes elásticas. Este potencial ha sido utilizado para cálculos de propiedades termodinámicas y estructurales en metales (en bulto y cúmulos) amplia y exitosamente en cúmulos de Au [1, 15]. En la Figura 2.1 podemos ver la gráfica del potencial de Gupta (unidimensional) para el dímero (cúmulo de dos átomos) con los valores de los parámetros del potencial para el Au especificados con

anterioridad. Vemos que la barrera para  $r \sim 0$  nos modela adecuadamente la repulsión típica entre las nubes electrónicas de los átomos y cuando  $r$  crece se manifiesta la cohesión metálica entre estos.

Nuestro objetivo en esta tesis no es obtener un estudio completo de la termodinámica del sistema (cúmulo), sino más bien, el de utilizar las técnicas de Algoritmos Genéticos y de Dinámica Molecular como herramientas para buscar y encontrar las estructuras o isómeros candidatos a ser mínimos globales de la superficie de energía potencial de Gupta (PES).

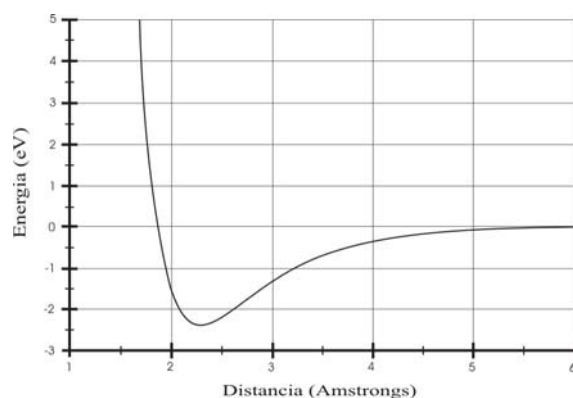


Figura 2.1. Potencial de Gupta unidimensional para el caso de dos partículas ( $N=2$ ). Los parámetros utilizados son los de Rosato *et al*<sup>31</sup>.

## 2.4 Factor de Estructura

Como respaldo a los cálculos realizados con DM calculamos los factores de estructura a los isómeros de mínima energía encontrados, proporcionando también las bases para la comparación de la geometría de las estructuras de nuestros cúmulos con futuros experimentos y reforzar nuestros resultados, preservando también la posibilidad de que las estructuras, encontradas por nosotros, sin una simetría bien definida tuviesen propiedades similares a las de las estructuras de los cúmulos de Au predichos por [1]. Para esto usamos la expresión teórica para la intensidad del patrón de difracción de rayos X descrita en las referencias [32] y [33]:

$$I(s) = e^{-\frac{Bs^2}{2}} \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\text{sen}(2\pi s r_{ij})}{2\pi s r_{ij}} \quad (2.26)$$

con  $s = \frac{2 \text{sen} \theta}{\lambda}$ , donde, en el experimento,  $\theta$  y  $\lambda$  son el ángulo incidente y la longitud de onda de los rayos X;  $r_{ij}$  es la distancia en unidades reducidas entre los átomos  $i$  y  $j$  del cúmulo,  $f_i$  es el factor de dispersión del átomo en la posición  $\vec{r}_i$  los cuales los tomamos igual a uno porque todos los átomos del cúmulo son iguales y  $e^{-Bs^2}$  es un factor de amortiguamiento que toma en cuenta los efectos térmicos [18, 25]. En ausencia de mediciones experimentales, el valor de  $B$ , que depende del tamaño del cúmulo también se ajustó; las  $r_{ij}$  son las distancias interatómicas  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ .

## 2.5 Espectro de Frecuencias

Al igual que en los trabajos previos donde se han reportado estructuras de cúmulos de Au que tienen poca o ninguna simetría y que pueden ser catalogados como amorfos [23, 1] encontrados con simulaciones de Dinámica Molecular (MD) y técnicas de Algoritmos Genéticos con el potencial de Gupta, calculamos el espectro de frecuencias armónicas para estar seguros de que estas estructuras son realmente mínimos estables de la hipersuperficie de Gupta (PES), considerando que una estructura es un mínimo estable sólo si todos sus modos normales de vibración son números reales.

Además dicho espectro nos dará información de la simetría, pues se sabe que a menor simetría menor es el valor de las degeneraciones de las frecuencias. Esto se observa notablemente en los histogramas de frecuencias (Figuras 4.4, 4.8, 4.12, 4.16, 4.20, 4.24, 4.28, 4.32). Para calcular las frecuencias normales utilizamos el proceso usual de diagonalización [50,51] del que daremos una breve descripción.

Consideremos la expansión en serie de Taylor del potencial de Gupta (o de cualquier potencial en general) alrededor de un punto en el hiperespacio de coordenadas (configuración)  $\vec{x}_0 \equiv (x_1^0, x_2^0, \dots, x_{3N}^0)$ :

$$V(\vec{x}) = V|_{\vec{x}_0} + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\vec{x}_0} (x_i - x_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{x}_0} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) + \dots \quad (2.27)$$



Donde  $\bar{x} = \bar{x}_0 + \bar{r}$  ;  $\bar{r} = (r_1, \dots, r_{3N}) \equiv (\Delta x_1, \dots, \Delta x_{3N})$  . Si consideramos que  $\bar{x}_0$  es una configuración estable correspondiente a un mínimo del potencial  $V$  , el segundo término de (2.27) se anula y si solamente consideramos movimientos del sistema alrededor de esta configuración podemos tomar, como primera aproximación, la siguiente expresión para  $V$  :

$$V = V|_{\bar{x}_0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\bar{x}_0} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0). \quad (2.28)$$

Entonces las ecuaciones de movimiento:

$$m\ddot{x}_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \quad i = 1, \dots, 3N, \quad (2.29)$$

se expresan como:

$$m\ddot{x}_i = -\frac{1}{2} \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\bar{x}_0} (x_j - x_j^0) \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (2.30)$$

Si definimos  $V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  y utilizamos la definición de coordenadas relativas a las posiciones de equilibrio  $\eta_i = x_i - x_i^0$  , las ecuaciones (2.30) se expresan como

$$\ddot{\eta}_i + \frac{1}{2m} \sum_j V_{ij} \eta_j = 0 \quad i = 1, \dots, 3N, \quad (2.31)$$

las cuales, como sabemos, admiten soluciones armónicas:  $\eta_k = c_k e^{-i\omega t}$  . Sustituyendo estas soluciones en el sistema de ecuaciones (2.31) éste se pueden expresar en forma matricial como

$$(V_H - 2m\omega^2 I)C = 0, \quad (2.32)$$

donde  $V_H$  es la matriz Hessiana definida como  $(V_H)_{ij} \equiv V_{ij}$  ;  $I$  es la matriz identidad de  $3N \times 3N$  y  $C \equiv (c_1, \dots, c_{3N})$ . Al diagonalizar  $V_H$  obtenemos, usando (2.32),  $3N$  frecuencias

(al cuadrado) armónicas  $\omega_i^2$  (aunque seis de ellas serán cero las cuales son las correspondientes al movimiento de traslación y rotación del cúmulo [50]). Nosotros calculamos numéricamente los elementos de  $V_H$  y diagonalizamos (2.32) para obtener los  $3N-6$  eigenvalores positivos  $\omega_i^2$ , para de aquí obtener las frecuencias en Hertz y poder construir su histograma para cada tamaño, los cuales presentamos en las secciones siguientes.

En lo que sigue presentamos el análisis de nuestros resultados y en las secciones posteriores se presentan las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de los tres cúmulos de  $\text{Pd}_n$  y  $\text{Pt}_n$  para los tamaños  $n = 13, 38, 55$  y  $75$  átomos respectivamente.

# **Capitulo 3**

## Cúmulos y Estructura de Paladio y Platino

### **3.1 Introducción**

En este capítulo se proporcionarán citas, testimonios y referencias de experimentos realizados en cúmulos de Paladio y Platino y de investigaciones cuyos autores poseen inquietudes y objetivos afines al nuestro en la búsqueda y entendimiento de sus propiedades físicas y electrónicas utilizando como herramientas de análisis la simulación computacional mediante técnicas como DM, DFT además de otras más, todas ellas orientadas y enfocadas en la indagación de información relevante del comportamiento estructural de estos cúmulos.

Los materiales nanoestructurados (también llamados cúmulos) son una clase de materiales que se caracterizan por componerse de agregados de átomos que tienen tamaños de escala nanométrica ( $10^{-9}$  m). Estudios en pequeñas partículas metálicas acrecentaron la inquietud y desarrollo de estas estructuras hace varias décadas inicialmente por sus propiedades catalíticas y fueron estos análisis los causantes de tomarlas en cuenta en el desarrollo novedoso y actual de nano-tecnologías. Hasta ahora se ha librado una gran batalla en el análisis y estudio de pequeñas partículas con modelos estructurales en el área de los nanocúmulos y en particular el Paladio y Platino por tener propiedades magnéticas y por ser aplicables en el área de los catalizadores. A continuación se dan algunos testimonios de estos estudios y experimentos.

### **3.2 Cúmulos y Estructura de Paladio.**

El estudio y caracterización de propiedades dinámicas y estructurales de clusters tiene un interesante campo de investigación en el área de las nanoestructuras [23].

Antes hemos mencionado que los clusters proporcionan un enlace entre los átomos aislados y el "bulk", debido a eso pueden exhibir un inusual comportamiento físico y químico.

El conocimiento de las propiedades de estas estructuras es el punto de partida para entender las características más representativas de un cluster. Es bien sabido que los cúmulos de tamaños nanométricos pueden presentar fases cristalinas (fcc, icosaédrico o decaedro) o no-cristalinas (amorfo) para los elementos [52].

En la naturaleza se encuentran tanto cúmulos ordenados como amorfo. Es bien conocido que los metales nobles o de transición toman preferentemente las formas de icosaedros y decaedros. Sin embargo experimentos recientes realizados en nanopartículas de Oro, Aluminio y Paladio, encuentran estructuras en la fase amorfa y estos sistemas están abriendo un interesante campo de investigación en la ciencia de los nanomateriales.

En análisis realizados en cúmulos de Oro ( Au ) en tamaños de 55 átomos se han encontrado inclusive evidencias experimentales de que las estructuras de clusters amorfo presentan mayor estabilidad que aquellos otros clusters que presentan altas simetrías [26]. Auxiliados en simulaciones y análisis realizados con el método de Monte Carlo se han comprobado estos resultados y se han encontrado también evidencias en Al<sub>55</sub>, donde la alta distorsión en las estructuras de algunos isómeros (amorfo) tienen asociado un rango de interacciones interatómicas privilegiadas [23].

En recientes estudios en cúmulos se ha redefinido [53] la pregunta acerca del como las propiedades físicas de cúmulos atómicos se modifican cuando se incrementa o disminuye su tamaño. También ha sido interesante la búsqueda de la estructura y cambio de naturaleza del bulto (bulk) en el fenómeno denominado "melting" o fusión.

Esto también ha conducido a que se lleven a cabo investigaciones por medio de simulaciones en DM para estudiar la influencia, en una atmósfera ambiental, del proceso de temperatura crítica (melting) en cúmulos de paladio icosaédrico, Pd<sub>13</sub>, Pd<sub>55</sub> y Pd<sub>147</sub> y que se haya estudiado el comportamiento termodinámico y la transición del melting en presencia del hidrógeno, el cual modifica la interacción metal-metal [54].

La cuestión clave de estos estudios es que la presencia de adsorbentes puede ocasionar una transición química de fusión. Los sistemas que han sido investigados comprenden los cúmulos de Pd<sub>n</sub> icosaédrico (n=13, 55 y 147 átomos). Estos estudios han descrito la rehibridación de orbitales del Pd en cúmulos expuestos al hidrógeno usando un potencial de MBA (MBA-Many Body Alloy) [55, 56]. El potencial MBA consiste de un término relacionado con muchos cuerpos y está relacionado con el segundo momento de la densidad electrónica de estados y una interacción repulsiva Born-Meyer. Esta parametrización basada sobre un cálculo ab\_initio local de “Funcionales de la Densidad” resulta idóneo para el Pd<sub>n</sub> para una descripción satisfactoria del paladio contaminado con hidrógeno [57]. En estos trabajos se da un valor 2.5 Å para el radio del cúmulo Pd<sub>13</sub> icosaédrico con MBA que se compara muy bien con el valor de 2.6 Å del campo auto consistente y donde también estos análisis muestran que la diferencia de energías entre el icosaedro y el octaedro es de 0.12 eV.

La exposición preferente al hidrógeno de un gas portador inerte disminuye significativamente la temperatura de fusión. La fusión (también llamada melting) es una transición de fase en el bulk, el cual implica la pérdida de orden de largo alcance, un pequeño incremento en la energía libre y una singularidad en el calor específico. La gran área de superficie en pequeños sistemas hace esperar que cambie la naturaleza de la transición en el espacio fase y la ausencia de orden de largo alcance provoque suavizar la región de transición sobre un intervalo finito de temperatura.

Estudios y experimentos sobre la termodinámica de pequeños agregados (cúmulos) de Oro (Au) reportan un drástico decremento en la temperatura de melting con la disminución del tamaño de la partícula [58].

Para los 3 cúmulos investigados de Pd (n=13, 55 y 147 átomos) se encontró [54] que la temperatura de fusión disminuye igualmente cuando decrece el tamaño del cúmulo. Además se ha encontrado un sustancial decremento de la temperatura de fusión en los cúmulos de Pd que se expusieron al hidrógeno, pero no hubo cambios cualitativos en el proceso de difusión atómica.

Estos fenómenos han motivado el estudio, la simulación y análisis de cúmulos de Paladio y Platino por encontrarse muy próximos entre sí en la tabla periódica y se sospecha e intuye que presenten propiedades interesantes similares.

Por otro lado se reporta en otros experimentos [ 59 ] sobre partículas metálicas inestabilidades estructurales y superficiales de premelting. Recientemente algunos autores investigan el origen atómico natural de esta fase de transición de cúmulos.

Actualmente se ha mostrado que pequeños cúmulos de Paladio, depositados sobre Au con un microscopio de tunelaje, son mejores catalizadores para el hidrógeno que otros cúmulos, o sea que la velocidad con la que transcurre una reacción o transformación química se incrementa con cúmulos de Paladio y pueden ser más activos los de hidrógeno con éstos cúmulos. En estos trabajos [60] se sugiere que los cúmulos más grandes contengan un poco de Oro, que provoca que baje la densidad de estados en el nivel de Fermi para mejorar su desempeño como catalizadores. Además, hay transferencia de carga del Oro hacia el Paladio, que induce un campo eléctrico grande en las superficies de los clusters pequeños, que favorece la evolución del hidrógeno.

Recientemente, se ha investigado la actividad catalítica de cúmulos de Paladio para la reacción electroquímica de la evolución del hidrógeno y se ha encontrado una dependencia significativa del tiempo de reacción en función del tamaño de cúmulo: los pequeños cúmulos se encontraron ser mucho más activos que los grandes, las densidades de corrientes también se diferencian por hasta dos órdenes de la magnitud. Hay también indicación de que las tazas sobre pequeños cúmulos de Paladio son significativamente más grandes que sobre el bulk de Paladio.

La actividad catalítica de un metal puede ser a menudo correlacionada con la energía del centro de la banda  $d$  y con su densidad de estados. En Paladio puro, la densidad de estados se eleva bruscamente en los alrededores del nivel de Fermi, donde es alto y consiste principalmente de contribuciones de los electrones de la banda  $d$ . En contraste, en el Oro, la banda  $d$  está más abajo del nivel de Fermi y por lo tanto la densidad de estados en el nivel de Fermi es baja. Se cree que ésta es la razón por la cual la evolución del hidrógeno está cinéticamente limitada en el Oro. Por lo tanto uno esperaría que clusters de Pd-Au tuvieran una densidad inferior de estados en el nivel de Fermi que clusters de Pd puros [60].

Desde el punto de vista magnético las propiedades de los clusters han sido investigados por Moseler [61] entre otros, con cálculos de funcionales de la densidad. Las estructuras para el estado base son tridimensionales para  $\text{Pd}_n$  con  $n > 3$  y son magnéticos con spin triplete ( $S=1$ ) para  $2 \leq n \leq 7$ , además se encontró un spin “nonet” ( $S=4$ ) para  $n=13$  en clusters neutros. Se ha determinado la estructura y spin de los isómeros y se encontró un aumento anómalo del momento magnético con la temperatura para un conjunto del  $\text{Pd}_7$ . La separación vertical de electrones y las energías de ionización han sido calculadas y están de acuerdo con valores medidos para  $\text{Pd}_n$ .

También se sabe de investigaciones realizadas con mediciones de reflexión Stern-Gerlach, (ver Apéndice A) que en elementos ferromagnéticos se exaltan las propiedades magnéticas.

La detección de magnetismo en cúmulos pequeños de capas cerradas es hasta el momento un misterio. Los cúmulos de paladio poseen una estructura atómica particularmente interesante [62]. Se sabe que el metal en bulto es casi magnético ya que se ha predicho que si se expande un 6% aparecería este fenómeno en la red. Existe información experimental Stern-Gerlach en cúmulos de paladio ( $n > 12$ ) en los que se encontró ser no magnético y estudios con interferencia con foto emisión se encontraron ser no magnéticos. Sin embargo en este estudio se concluye que los cúmulos de Pd, neutrales y aniónicos con  $\text{Pd}_n$  ( $2 \leq n \leq 7$ ) y  $n=13$  son magnéticos y los momentos magnéticos locales son relativamente altos [61].

Por otra parte, se ha observado también crecimiento de nanoclusters de Ag-Paladio en su coraza principal por simulaciones de Dinámica Molecular en escalas reales de tiempo. Estos metales son modelados por potenciales de muchos cuerpos (MBA). También han sido calculadas las barreras de energía de los procesos de difusión más relevantes de adatoms Ag sobre Paladio y corazas de Cu y han sido realizadas simulaciones de crecimiento para varios valores del flujo de depósito y de la temperatura [63].

El crecimiento sobre las capas metálicas sobre substratos metálicos es de gran interés desde el punto de vista de sus aplicaciones. Se ha demostrado experimentalmente que sobre capas aumentadas se pueden presentar propiedades químicas diferentes en comparación con las superficies no aumentadas del mismo elemento.



Este hecho ha sido confirmado por cálculos de primeros principios. Depositando un metal sobre sustratos de especies diferentes, el desajuste de tamaño induce naturalmente a la tensión de los dos elementos. En nanocúmulos los efectos sobre una monocapa absorbente pueden ser más fuertes, debido a la extensión finita de las facetas.

El estudio sobre capas absorbentes sobre cúmulos de tamaño de escala nanométrica puede ser de interés especial para aplicaciones catalíticas. Otra ventaja de los pequeños cúmulos consiste en que presentan una proporción de superficie/volumen muy favorable. Estos hechos conducen a considerar los nanoclusters de estructura con coraza cerrada, donde la coraza de metal está cubierta por la capa delgada (posiblemente una monocapa) de metal B. Ha habido estudios de cobre y corazas de paladio cubiertos por cáscaras de plata.

De estos sistemas han surgido consideraciones sobre aleaciones superficiales. La composición superficial de una aleación es generalmente diferente a la del bulto. Este fenómeno también se conoce como “superficie de segregación” y ha dado lugar a un gran número de estudios teóricos y experimentos en los últimos diez años. En general, podemos distinguir tres fuerzas motrices principales a fin de predecir la naturaleza y la cantidad de las especies de segregación en una aleación binaria: las diferencias en energía superficial, tamaño de los dos elementos y su capacidad de mezclarse en el bulto.

El aumento de la actividad catalítica en la coraza principal de nanoclusters ha sido experimentalmente demostrado para el caso del paladio sobre núcleos de Oro. También se ha reportado el análisis del crecimiento de las corazas principales en nanocúmulos de la Ag-Paladio y Ag-Cu por simulaciones de Dinámica Molecular.

### **3.3 Cúmulos y Estructura de Platino.**

Los cúmulos de platino desempeñan un papel importante y primordial en el estudio de la ciencia de los nanomateriales. En la presente sección proporcionamos una reseña bibliográfica y experimental que muestran la importancia que tienen estos cúmulos en lo concerniente a sus propiedades catalíticas debido a sus características electrónicas y magnéticas por lo cual se han hecho tan valiosos en la ciencia aplicada.

En lo que corresponde a cúmulos de Platino se han desarrollado modelos de sistemas catalíticos (ver Apéndice B) que han sido estudiados por Gnutzmann y Vogel [64] enfocando su interpretación en los cambios intensos de oxidación en superficies metálicas.

Sus estudios han percibido los efectos que produce la absorción de hidrógeno sobre los espectros de absorción con rayos X en pequeños cúmulos de Pt. Aunque la absorción de hidrógeno tiene una gran importancia en muchas reacciones catalizadas con metales y que involucran hidrógeno y carbono, una comprensión detallada de cómo afecta la absorción química del hidrógeno, la reactividad o la dispersión de cúmulos de metal no está todavía bien entendida, pero la información estructural y electrónica mediante absorción espectral de rayos X (XAS = X-ray absorption spectroscopy - espectroscopía de rayos X) nos da importantes indicios. La adsorción de hidrógeno sobre pequeñas partículas de Pt causa dramáticos cambios en el espectro del Pt que fue primeramente observada por Lyte. [65].

Ha habido grandes esfuerzos para interpretar estos fenómenos. Algunos de estos análisis están basados en el análisis del espectro para catálisis con y sin hidrogeno adsorbido. Estos análisis tienen una diferencia típica de 8 eV por encima de los bordes de absorción. [65]

También se han reportado estudios teóricos de la sensibilidad de absorción del Pt mediante XANES (X-ray absorption near edge structure – estructura de banda de absorción de rayos X) sobre diversas formas y tamaños en pequeños cúmulos de Pt y se han realizado también cálculos semi-relativísticos de Funcionales de la Densidad sobre algunos cúmulos pequeños de Pt [66].

La clave de estos trabajos es que dan una interpretación de estos efectos debido a cambios en el potencial de dispersión local del Platino inducidos por los átomos de H, siendo esta una interpretación que no había sido propuesta antes.

Estos resultados tienen implicaciones importantes para entender las propiedades catalíticas y la alta dispersión de cúmulos de platino, sobre todo ya que el XAS refleja el estado excitado de la estructura electrónica en términos de la densidad de estados (DOS=Density of States).

En ésta y en muchas otras reacciones catalíticas, como por ejemplo hidrogenación, isomerización e hidrogenólisis, la adsorción química del hidrógeno es fundamental en la catálisis y una interpretación correcta de los cambios con el hidrógeno es importante para tener un buen entendimiento del nivel atómico y para comprender como funcionan estos catalizadores.

La adsorción de hidrógeno sobre cúmulos metálicos puede ser compleja: puede haber cambios físicos de la estructura superficial o de la morfología del cúmulo, y/o efectos electrónicos, en donde la química fundamental del cúmulo de platino es cambiada debido a la presencia del hidrógeno. Estos estudios de las teorías "geométricas" y "electrónicas" de la catálisis se remonta a décadas. Existen datos que proporcionan pruebas de que la adsorción química del hidrogeno afecta directamente el potencial local del platino y por lo tanto la actividad química de los cúmulos de los mismos [65].

Los análisis de los cálculos realizados por Ankudinov y Rehr se ilustran en la figura #1, sus resultados varían suavemente con el número de átomos  $n$ . Las características generales son la reducción de las "líneas" y el crecimiento de los extremos adyacentes, que se equiparan bien con las evidencias experimentales. Sólo los dos primeros picos de borde muestran cambios significativos con el número de hidrógenos absorbidos, mientras que las señales de absorción con rayos X en las estructuras finas está esencialmente sin alterar.

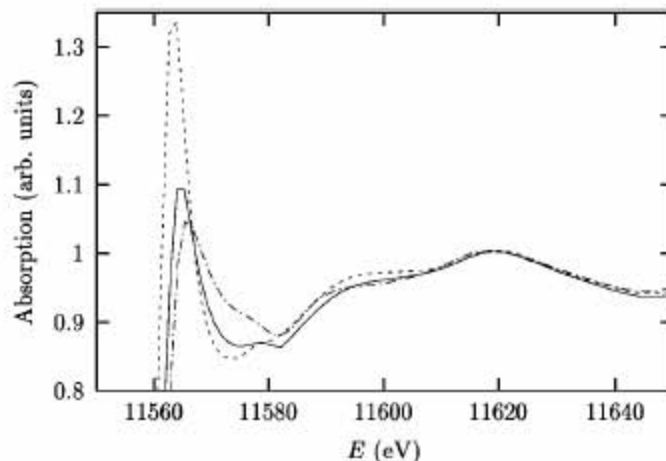


Fig.# 1. El efecto del hidrógeno adsorbido con XAS en cúmulos Pt<sub>6</sub> octaédrico: espectro calculado para Pt<sub>6</sub>H<sub>0</sub> (línea punteada), Pt<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (línea continua), y Pt<sub>6</sub>H<sub>8</sub> (línea punteada con guión) normalizada en 50 eV por encima del umbral [65].

La adsorción de hidrógeno puede cambiar también las distancias interatómicas del Platino y de ahí la frecuencia de oscilaciones XAS (absorción espectral de rayos X), aunque estos cambios parecen ser pequeños para Pt<sub>6</sub>H<sub>n</sub>, debido a los pequeños cambios de distancias del Platino (típicamente menos del 4 %).

Sus resultados muestran que con los análisis con señales de Dispersión Múltiple (“Multi Scatering”) se tiene poco cambio en las regiones de los extremos adyacentes. Esto claramente muestra que este cambio de los espectros es principalmente un efecto sólo local sobre  $\mu$  debido al efecto de los átomos de H sobre el platino intraatómico (o átomo acoplado) potencial [65].

Existen análisis que muestran cómo el potencial interatómico sobre el platino es sistemáticamente disminuido cuando ocurre la adsorción de hidrógeno. Estos resultados fueron obtenidos con un potencial cuántico químico con un código DMOL3 [67], que confirma los cálculos de potenciales usados en esos análisis figura #2.

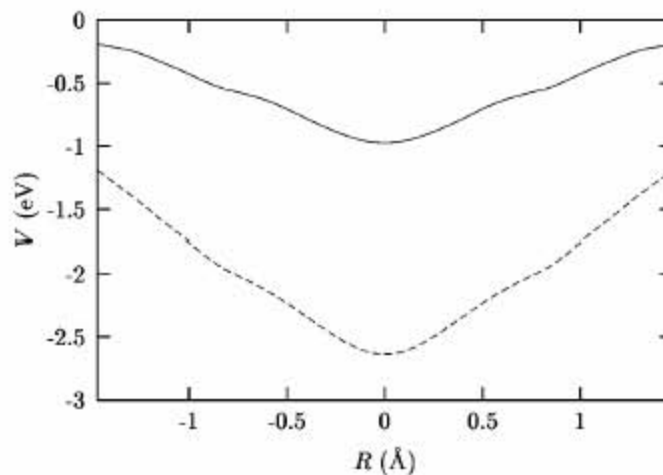


FIG. 2. La diferencia entre la energía potencial electrostática en eV de un electrón de Pt-Pt en  $Pt_6H_4$  (línea continua) y en  $Pt_6H_8$  (la línea quebrada), relativas a un cúmulo de  $Pt_6$  presentado. El origen es el punto medio con distancia entre vecinos de átomos de Pt con  $R = \pm 1.4$  Å. El potencial electrostático fue generado por el programa DMOL3.

Los efectos de la adsorción sobre el hidrógeno son interpretados considerando algunos mecanismos como análisis de contribuciones con multi-dispersión o con señales XAS. En estos resultados se calcularon los potenciales y los cambios de fase para cúmulos de  $Pt_6H_n$  Fig #3. Tal cambio del potencial provoca dispersar el débil enlace intraatómico en la periferia del átomo debido a los enlaces con el hidrógeno. Este efecto en el sistema  $Pt_6H_n$  está en gran parte enfocado en los espectros cerca de los bordes.

Sin embargo se muestra que la reducción de la intensidad de las líneas se debe en gran medida y principalmente a la multi-dispersión entre platino-platino. Este efecto es debido a un cambio de fase en la región de línea más tenue del platino, el cual es originado por un cambio en el potencial dispersión.

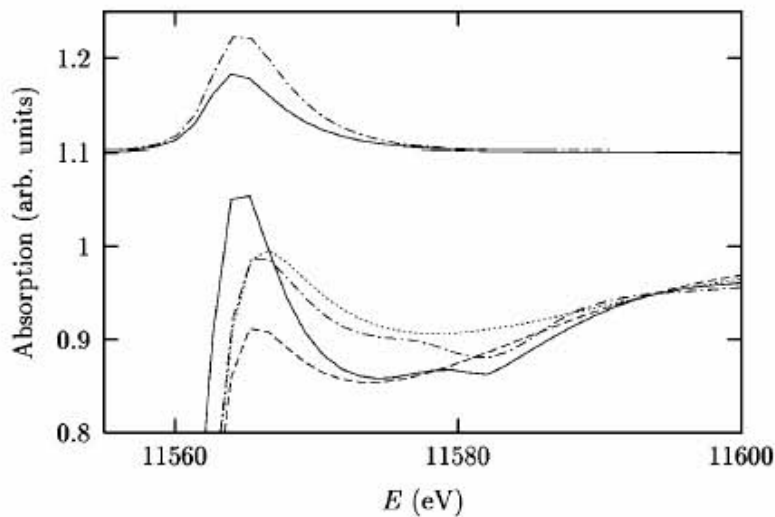


Fig 3. Análisis de dispersión Múltiple: Descomposición de la señal  $\mu$  de XAS en la absorción de  $Pt_6$  (curvas inferiores) en ausencia de  $Pt-H$ , y con contribuciones de  $Pt-H$  (curvas superiores, cambiado la curva verticalmente a 1.1 para claridad) para  $Pt_6H_2$  (líneas sólidas), y  $Pt_6H_8$  (líneas de puntos de carrera). Notamos que la diferencia entre el  $\mu$  para las contribuciones de  $Pt-Pt$  es debida en gran parte a la diferencia en  $\mu_0$  para  $Pt_6H_2$  (línea rota) y para el  $Pt_6H_8$  (línea de puntos).

Sus cálculos muestran que el efecto dominante de la adsorción de H es un cambio del potencial del Platino local que dispersa potenciales debido a los efectos del Pt-H.

Las características del Pt-H no afectan directamente los espectros del Pt-H o las resonancias, pero inducen cambios del potencial local alrededor de Platino.

Estos resultados tienen implicaciones importantes para las propiedades catalíticas de cúmulos de Platino, desde cambios en resultados de dispersión del Pt - Pt hasta cambios en las densidades electrónicas locales y potenciales, los cuales pueden ser controlados por la absorción del hidrogeno, geometría del sustrato y composición.

Otros investigadores [68] también han presentado resultados de estudios de Teoría de Funcionales de la Densidad de la estructura y energía de pequeños cúmulos de Platino. El método del cálculo está basado en funcionales de Harris no auto consistentes de la versión de LDA que produce excelentes resultados para el cúmulo de Platino. Utilizan un “Algoritmo Dinámico de Extinción” (Dynamical quenching) para obtener estructuras de energía mínima en cúmulos de  $Pt_n$  para  $n = 2-6$ .

Encontraron que los clusters con  $n = 4 - 6$  tienden a ser planos y que para el  $Pt_{13}$  han encontrado resultados en los que hay una gran variedad de geometrías de bajas simetrías que son inferiores en energía comparadas con las estructuras cubo-octaédricas e icosaédricas. También determinaron los estados de vibración para  $n = 2 - 4$  y mostraron que la frecuencia vibracional y la energía calculada para el dímero de Platino concuerda con los experimentos. El estudio de cúmulos pequeños es interesante porque exhiben a menudo estructuras y características diferentes de las del bulto debido a su desproporcionada razón entre átomos de superficie versus átomos de volumen.

Existe un interés especial en los cúmulos metálicos de transición ya que se utilizan para reacciones catalíticas; por ejemplo, pequeños cúmulos de Platino y Paladio son usados en los sistemas de escape automotores para reducir contaminantes tóxicos como el Oxido de Carbono, el Oxido de Nitrógeno y los Hidrocarburos. Los cúmulos de Platino se sabe que son uno de los materiales más importantes para la catálisis heterogénea de hidrogenación debido a su pequeña energía de Hidrogenación comparada con la de otros cúmulos metálicos. Como sabemos la determinación de la forma y micro estructura de pequeñas partículas metálicas es importante porque esta es una característica primordial en el control de su actividad catalítica. Sang H Yang [30] pronostican que es posible que los cúmulos pequeños de transición metálica tengan estructuras inusuales y por lo tanto actividades electrónicas inusuales. Los estudios teóricos de “Mecánica Cuántica” en cúmulos de Platino son sin embargo escasos, reflejando la dificultad de tratar los orbitales compactos  $d$  presentes en la transición metálica.

Sus trabajos proporcionan un estudio sistemático de la estructura y energía de pequeños cúmulos de  $Pt_n$  para  $n = 2$  a  $6$ , y para  $n = 13$ , que son de interés particular ya que estos corresponden a estructuras con la primera capa-atómica cerrada tanto del icosaedro como del cubo-octaedro.

En estos trabajos los autores llevan a cabo simulaciones con “Dinámica Molecular” para determinar la estructura óptima de los grupos de Pt. Utilizan un algoritmo dinámico que satisface que en cada ciclo de la simulación de DM se incorpore un incremento en el valor de los componentes de la velocidad de esos átomos, y los que van ascendiendo son igualados a cero, mientras los átomos que van decreciendo siguen la dinámica molecular

Newtoniana.

Los autores encuentran algunos resultados para clusters de Pt<sub>2</sub> que es el único caso de los grupos pequeños de Pt que se han estudiado experimentalmente. En estos experimentos realizados por Jansson y Scullman [69], se encuentra que la frecuencia vibracional es de  $\omega=217.2 \text{ cm}^{-1}$ . Además Taylor *et al* [70] encuentra numerosas bandas de vibración del Pt<sub>2</sub> y encuentra una energía disociativa de 3.26 eV. Gupta *et al* [71] encuentra una energía disociativa para el Pt<sub>2</sub> de 2.80-3.71 eV.

Los estudios de Funcionales de la Densidad de Shang H Yang [30] para Pt<sub>2</sub> dan un estado bien definido de mínimo de energía con una distancia entre vecinos de 2.40 Å y una energía de 3.30 eV. El estado base corresponde a un triplete. También computan la frecuencia vibracional del “phonon stretching” dímero, que se encontró ser  $\omega= 218 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con los datos experimentales.

Otros autores han calculado también las propiedades del dímero del Platino, como Balasubramanian [72] quien realizó los cálculos completos del espacio activo del campo autoconsistente (CASSCF) seguidos de cálculos de interacción de configuración de primer orden (FOCI) con y sin interacción de la spin-órbita.

Obtuvo una energía de 1.95 eV, sensiblemente distante de los valores experimentales. Parece ser evidente que es conveniente considerar correlaciones electrónicas adicionales para un mejor cotejo con el experimento. Obtuvo también una distancia de 2.46 Å y una frecuencia de vibración de 189.1  $\text{cm}^{-1}$  mucho mayor que el valor experimental.

Ellis *et al*, [73] calcularon una curva de energía para Pd<sub>2</sub> dentro del modelo relativista de Dirac- Slater y encontraron una longitud de equilibrio de 2.33 Å y una energía de 5.8 eV, mucho más alto que el valor experimental.

Para el caso del cluster de Pt<sub>3</sub> también encontraron que las estructuras mínimas locales se muestran como una cadena lineal, un triángulo isósceles y un triángulo equilátero. El estado base del Pt<sub>3</sub> resulta ser un triángulo equilátero, con una longitud de 2.58 Å y una energía la cual es 0.24 eV más baja que otras estructuras meta estables. Calculan los modos vibracionales para el triángulo equilátero, que se encontró estar en 145, 215, y 290  $\text{cm}^{-1}$ .

La estructura más baja para el Pt<sub>4</sub> es un rombo de simetría C<sub>2v</sub>, con una distancia entre vecinos de 2.64 Å, un ángulo de 58° y una energía de 2.56 eV/átomo.



Los modos vibracionales de la frecuencia se calculan para esta estructura en el estado base. Las posiciones de los picos están en 33, 86, 105, 128, 152, 216  $\text{cm}^{-1}$ . La otra estructura meta estable es un cuadrado con una longitud de lado de 2.58 Å, cuya energía es levemente más alta que la del rombo por cerca de 0,05 eV/átomo. Sus resultados concuerdan con algunos cálculos llevados a cabo por Dingguo Dai y Balasubramanian [74] en los cúmulos de Pt<sub>4</sub>. Utilizando una versión modificada del CASSCF-FOCIS, también encontraron que un rombo era la estructura del estado base y un tetraedro y un cuadrado eran las estructuras meta estables. En sus cálculos la estructura del tetraedro era inestable.

Así mismo han sido investigados cúmulos más grandes por varios grupos que utilizan potenciales empíricos. El Pt<sub>13</sub> es especialmente interesante porque representa una estructura con capa atómica cerrada de la agrupación del ICS y CO (Cubo-octaedro). Sachdev [75] *et al.*, utilizaron el método EAM (Embedded atom Method) para estudiar los grupos de Pt de 5 a 60 átomos y encontraron que la estructura de mínimo-energía de Pt<sub>13</sub> está altamente distorsionada. Por otro lado, García-Rodeja [76] *et al.*, utilizaron un potencial diferente de EAM y encontraron que el ICS es la estructura de mínimo-energía. Uppenbrink y Gales [77] utilizaron otro potencial de EAM y encontraron que la estructura de mínima energía era el ICS.

Asimismo informaron también que había muchas estructuras sumamente distorsionadas que eran muy cercanas en energía al estado base del ICS. Yang y DePristo [78] utilizaron la teoría de “corrección efectiva media” para realizar simulaciones con DM utilizando dos potenciales interatómicos diferentes. Uno de ellos predijo el ICS como la estructura de mínima energía y la otra una estructura abierta y distorsionada. La verdadera estructura del Pt<sub>13</sub> esta en discusión.

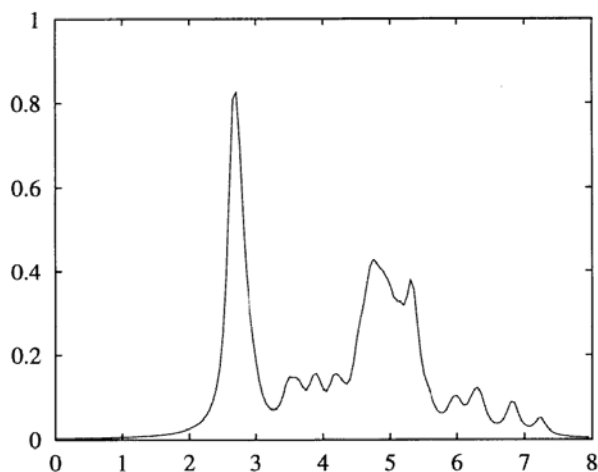
Se ha tratado de aclarar el asunto realizando cálculos energéticos ab-initio de cúmulos Pt<sub>13</sub>. De esta forma orientan primero sus análisis en las estructuras ICO y cubo-octaedro (CO). El CO se caracteriza por la presencia de un cuadrado (100) y por facetas triangulares (111) en la superficie, y es igual que la estructura fcc del bulk del cristal. El ICO se caracteriza por tener sólo estructuras con planos (111) en la superficie. En ambos casos un átomo central está rodeado por otros 12 átomos exteriores. Para grupos compuestos de gases raros, que exhiben potenciales de corto alcance interatómico o isotrópicos, el ICO espera tener más probabilidad de existir que el CO debido a que es más compacto, lo que conlleva a una

contribución de superficie más pequeña de energía. Sin embargo, esto no es necesariamente cierto para grupos de metal porque su enlace es más complejo [30]. Ellos comparan primero las energías ideales del ICO y CO de clusters  $Pt_{13}$  relajados sin permitir rompimiento de la simetría. Las dos estructuras eran muy cercanas en energía, con el CO levemente más bajo que el ICO por 0,005 eV/átomo. Sin embargo cuando se permite romper la simetría de las estructuras del ICO y CO se traspasan las distorsiones de Jahn-Teller, lo cual relaja el sistema y baja sus energías 0,009 y 0,002 eV/átomo de sus estructuras ideales respectivamente. Al final el ICO se encontró ser más bajo en energía que el CO por 0,002 eV/átomo. Sus cálculos mostraron que los niveles ocupados altos de la estructura ideal del CO y ICS eran triples y de degeneración quíntuple sin considerar la degeneración respectiva del espín. Sobre las relajaciones Jahn-Teller estos niveles parten en niveles individuales que no degeneran en niveles altos ocupados. La magnitud de las deformaciones geométricas fue pequeña, con las longitudes entre vecinos que cambian menos de 0,12 Å en ambos casos.

Para buscar otras posibles estructuras, las configuraciones ideales de cúmulos de 13 átomos de ICO y CO se calentaron a 8000 K hasta que llegaron a ser completamente desordenadas. Entonces realizan "Dynamical Quenching" en los clusters para varias etapas de la simulación de las trayectorias. Sorprendentemente, encuentran que muchas estructuras de baja-simetría son menores en energía que las estructuras ICS y CO.

Ellos llevan a cabo ocho simulaciones con configuraciones iniciales diferentes, produciendo ocho estructuras de baja-simetría. Siete de estas estructuras tienen energías más bajas que el ICS y CO. Todas se distorsionan bastante y algunas son más grandes que otras. Estudian también la "función de distribución radial" para estos mínimos locales. Las estructuras amorfas se distinguieron de las estructuras perfectas del ICS y CO por tener jorobas dobles en los segundos picos alrededor de 5 Å (ver la figura 4), lo que ocurre también en cristales metálicos pero no en líquidos metálicos.

Según estos cálculos, aparece que no encuentran estructuras bien definidas de mínimo-energía para el  $Pt_{13}$  pero sí para una variedad de configuraciones desordenadas con energías muy semejantes. Aunque no hay evidencia directa de información experimental, esto es consistente con estudios experimentales en cúmulos de Pt con dimensiones de nanoescalas.



**Figura #4. Función de distribución radial de un cúmulo amorfo Pd<sub>13</sub>.**

Yeon-Wook Kim *et al*, [30] realizaron experimentos para solidificar pequeñas gotitas puras y líquidas de 15 metales diferentes con una refrigeración estimada a los  $10^6 \text{ Ks}^{-1}$ , asimismo encontraron que los metales puros se solidificaron en gotitas líquidas de tamaño de 10-60 nm en diámetros que podrían tener formas cristalinas o amorfas. También observaron que era más probable que los metales bcc se solidificaran en fase amorfa que en metales con geometrías fcc o hcp. Los cúmulos de Pt siempre resultaron ser cristalinos. Por otro lado, Contrata y Mitchell \* estudiaron cúmulos más pequeños de Pt utilizando un microscopio STEM (Scanning Transmission Electron Microscope - Microscopio Electrónico de Transmisión y de Barrido). Encontraron que los cúmulos que tienen menos de 4 nm de diámetro se volvían desordenados bajo el bombardeo de electrones del STEM y quedaron amorfos en sustratos de carbón y silicio por 20 min y 24 H, respectivamente. Posteriormente Vanfleet y Mochel repitieron el mismo experimento en una cámara del vacío de más alta calidad y encontraron que los cúmulos permanecían amorfos durante una semana [30].

Por otro lado el cúmulo Pt<sub>13</sub> es menor a 1 nm de diámetro, así que es razonable asumir que la fase desordenada será fija en este tamaño del cúmulo como fue sugerido por los experimentos y sus respectivos cálculos. Al mismo tiempo consideraron estar interesados en estudiar cómo las estructuras de los cúmulos se acercan a la del bulto cuando se incrementa su tamaño. En sus estudios previos de cúmulos con Al [30] la estructura de mínimo-energía de Al<sub>13</sub> era ICS (distorsionado levemente debido al efecto Jahn-Teller),

---

\* (Ultramicroscopy **48** 297 1993)

para el  $\text{Al}_{55}$  era una estructura deformada de ICS y que el  $\text{Al}_{147}$  era un CO también distorsionado. En otro caso el Pt exhibe una estructura amorfa para grupos de 13 átomos, y más allá de un cierto tamaño la estructura favorece la estructura fcc sobre cualquier otra (ésta corresponde a la fase de equilibrio del cristal), y estarían interesados en calcular a qué tamaño se empezaría a exhibir un carácter de bulto como la de fcc. El método utilizado en este artículo les permitiría tal estudio. Una forma de trabajo conveniente para entender la diferencia de la estructura entre el  $\text{Al}_{13}$  y los grupos  $\text{Pt}_{13}$  puede ser proporcionada por el concepto de compartir electrones entre niveles de energía de un átomo. Considerando los niveles de energía de un átomo central en el cúmulo, un átomo de Al es más tolerante para la alta coordinación donde hay muchos estados *sp* no llenos o vacíos. En contraste, el átomo central de Pt tiene los estados *sd* casi llenos. Por lo tanto, el átomo central de Pt, que comparte electrones con los átomos exteriores, debe comportarse diferente al de Al. Ellos encuentran que la carga del átomo central del ICS perfecto del  $\text{Al}_{13}$  es 3.65 eV, la cual es 0.65 eV más grande que la carga atómica de valencia que es de 3 eV, por otro lado, el ICS perfecto del  $\text{Pt}_{13}$  se encontró ser 8.4 eV, que es 1.6 eV menor que la carga atómica inicial de valencia de 10 eV. Esta preferencia de los átomos centrales para una carga eléctrica compartida más baja sugiere que una estructura con más baja unión, como la de configuraciones amorfas abiertas, encuentran en este caso ser las preferidas para el  $\text{Pt}_{13}$ . Encontramos que en estas estructuras amorfas la carga eléctrica se distribuye más uniformemente entre los átomos, los cuales estabilizan el cúmulo.

En conclusión se han presentado resultados de estudios sistemáticos ab-initio de cúmulos de Pt. Los resultados han mostrado estar aparentemente de acuerdo con los datos experimentales disponibles para el Pt y exponen que el Pt con menos de seis átomos prefieren geometrías planas. Para  $\text{Pt}_{13}$  sus resultados sugieren una preferencia para estructuras desordenadas, que es consecuente con experimentos en nano-cúmulos de Pt.

En otras investigaciones de Aprá y Fortunelli [79] se han presentado estudios energéticos y estructurales muy precisos para cúmulos cuboctaédricos de  $\text{Pt}_{13}$  y  $\text{Pt}_{55}$  donde también se han realizado comparaciones con aproximaciones de Hartree-Fock y métodos híbridos, los cuales emplean mezclas de Funcionales de la Densidad y de Hartree-Fock. Además encuentran un nuevo arreglo estructural para el  $\text{Pt}_{55}$ , favoreciendo la simetría cuboctaédrica, que muestra la tendencia del sistema hacia configuraciones "esféricas".

Asimismo han presentado cálculos de Funcionales de la Densidad (DF) en cúmulos cuboctaedros de  $Pt_{13}$  y  $Pt_{55}$ .

Por otro lado, Ankudinov and Rehr [66] han realizado estudios teóricos de la sensibilidad de la absorción de Pt L3 (XANES) cerca de los bordes, para distintos tamaños y formas sobre cúmulos pequeños de  $Pt_n$ . Asimismo llevaron a cabo una serie de cálculos de Funcionales de la Densidad (all-electron) semi-relativísticos para varios grupos de  $Pt_n$ . Estos cálculos muestran la existencia de un intrínseco desorden constante en estos cúmulos debido a pérdidas no isotrópicas.

Ellos reconocen desde hace algún tiempo que el tamaño, la forma y la morfología de partículas metálicas en catalizadores heterogéneos tienen propiedades físicas importantes que afectan su desempeño. Como resultado, la información con respecto al tamaño y la forma del cúmulo metálico, combinado con datos de reactividad, puede aumentar nuestra comprensión fundamental de los catalizadores metálicos.

La contribución de este trabajo de tesis consiste en presentar otros aspectos importantes geométricos y estructurales del Pd y Pt para tamaños de átomos con  $n = 13, 38, 55$  y  $75$ , mediante análisis realizados con Algoritmos Genéticos y Dinámica Molecular. Se presentan resultados de los estudios del factor de estructura y espectro de frecuencias de estos cúmulos y se brinda una referencia sólida para señalar que en algunas estructuras analizadas la configuración amorfa es la que aparece como la más estable en equiparación con sus correspondientes estructuras de icosaédrica, cúbica y decaédrica.

# **Capitulo 4**

## Resultados

## **4.1 Introducción**

Como el objetivo de este trabajo es la identificación teórica de los cúmulos (clusters) de  $\text{Pd}_n$  y  $\text{Pt}_n$  para los tamaños  $n = 13, 38, 55$  y  $75$  átomos y su grado de desorden en su estado basal, el método analítico a emplear desarrolla una parte importante en el desarrollo de este trabajo. El empleo del análisis estadístico presentado para cúmulos con pocos átomos es validado por el hecho de que las propiedades de interés en este tipo de materiales están determinadas básicamente por el orden de corto alcance. El tipo de análisis de estos cúmulos nos permite analizar características particulares, restricciones específicas o geometrías que pueden contribuir al entendimiento de los diferentes factores que determinan el comportamiento electrónico de estos materiales.

En este capítulo presentamos los resultados de los análisis energéticos, geométricos, estructurales y vibracionales calculados con DM para los cúmulos de más baja energía de  $\text{Pd}_n$  y  $\text{Pt}_n$  ( $n = 13, 38, 55$  y  $75$ ) mediante la teoría desarrollada y explicada en las secciones previas. La forma de presentación muestra y orienta sobre los tipos de representación gráfica y estadística.

## **4.2 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS.**

El proceso para optimizar las estructuras a sus mínimos de energía se obtiene mediante búsquedas globales, no restringidas, primeramente mediante los llamados “algoritmos genéticos”. Una vez obtenido un panorama de la superficie del potencial y de las estructuras geométricas (candidatos a mínimos globales) se procedió a realizar cálculos mediante técnicas de Dinámica Molecular, como las descritas en capítulos previos procediendo de la siguiente manera: Se realizaron cambios termodinámicos en las estructuras candidatos a mínimo, realizando calentamientos suaves con el fin de explorar el entorno de su superficie de potencial. Enseguida se procedió a realizar congelamientos hasta un criterio de velocidad de  $10^{-20}$  K dejando propagar el sistema en alrededor de 2000 pasos en el tiempo [tiempo total] haciendo cero las velocidades de todas las partículas y así bajamos la temperatura hasta alcanzar el mínimo de energía. El  $\Delta t$  considerado en el

algoritmo de Verlet lo tomamos igual a  $1 \times 10^{-2}$  s el cual asegura que el truncamiento de la serie (2.1) sea válido. Aseguramos con esto la conservación de la energía total del sistema dentro de un 0.5% de error aun en corridas de  $10^6$  pasos en el tiempo (ya que el potencial de Gupta sólo depende de las posiciones). La búsqueda de los isómeros se realizó a partir del mínimo correspondiente al  $Pd_n$  y  $Pt_n$  ( $n = 13, 38, 55$  y  $75$ ), no se calentó ni se propagó el sistema. Sólo se procedió a hacer congelamientos de la estructura.

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan a continuación los resultados de los análisis energéticos, geométricos, estructurales y vibracionales de los cálculos realizados con DM a los isómeros de más baja energía en cada tamaño del cúmulo de  $Pd_n$  y  $Pt_n$  ( $n = 13, 38, 55$  y  $75$ ).

En algunos isómeros, como se verificará a continuación, se evidencia el grado de desorden de las estructuras y se prueba, cómo algunos isómeros amorfos son más estables que sus correspondientes configuraciones cristalinas e icosaédricas, a pesar de la alta simetría que estas estructuras presentan, subrayando que se trata de los llamados clusters de números mágicos.

Para mayor facilidad y manejo de los resultados los dividimos en dos partes, primero presentamos los resultados del Pd y posteriormente los del Pt.

En la presentación de los resultados del Pd y Pt se encuentran subdivisiones por elemento y tamaño ( $Pd_{13}$ ,  $Pd_{38}$ ,  $Pd_{55}$ ,  $Pd_{75}$ ,  $Pt_{13}$ ,  $Pt_{38}$ , etc.) y por sus respectivos isómeros, por ejemplo:  $Pd_{13}$ amo (amorfo),  $Pd_{13}$ fcc (cristalino) y  $Pd_{13}$ ico (icosaédrico) cuando se muestran y se comparan en una sola subdivisión. Se exhibe en cada uno de los casos aquí estudiados, un gráfico que visualiza las distancias al centro de masa, una tabla que muestra el valor promedio de las distancias a primeros vecinos y el diámetro del cúmulo, junto con la comparación de la energía de Gupta encontrada entre isómeros. También se incluyen los histogramas de distancias interatómicas, un gráfico correspondiente al factor de estructura y por último los histogramas de frecuencias vibracionales de cada cúmulo. En suma, podemos apreciar que realizamos comparaciones geométricas, energéticas, de factor de estructura y espectro de frecuencias, y así para cada isómero del Pd y Pt respectivamente. Posteriormente realizamos lo mismo con los correspondientes isómeros del  $Pd_{55}$  amo, fcc e



ico, etc. Cada subdivisión dará testimonio de los resultados de cada cúmulo caracterizado por su tamaño. De esta forma, manipulando y aplicando la teoría previa y los cálculos realizados con DM, obtenemos para cada estructura, la siguiente serie de tablas, gráficos y resultados.

#### **4.3.1 Cúmulos de Pd<sub>13</sub> amorfo, cúbico, icosaédrico.**

Para hallar los isómeros de más baja energía con Dinámica Molecular primeramente optimizamos la estructura geométrica correspondiente a cada cúmulo. Para optimizar la estructura la congelamos (Ver Capítulo 2) hasta una temperatura de  $10^{-20}$  K, iniciando con el correspondiente cúmulo de 13 átomos amo, fcc e ico como configuración inicial y dejando propagar el sistema en alrededor de 2000 pasos en el tiempo y posteriormente haciendo cero las velocidades de todas las partículas, se baja la temperatura hasta alcanzar el mínimo de energía.

En la Figura 4.1 mostramos las gráficas de las distancias de los átomos de estas estructuras respecto a su centro de masa (CM), en la misma gráfica exponemos las tres vistas de la estructura optimizada con DM y su visualización (se presentan las tres figuras para comparación de estructuras). Observamos que las estructuras optimizadas tienen geometrías y estructuras semejantes y representativas a sus respectivos modelos primitivos y casi no se modifican y lo realmente interesante de destacar es que las evoluciones efectuadas con el potencial de Gupta [29] (cambiando parámetros A, p, y q), se consuman en estas estructuras con equilibrio estable.

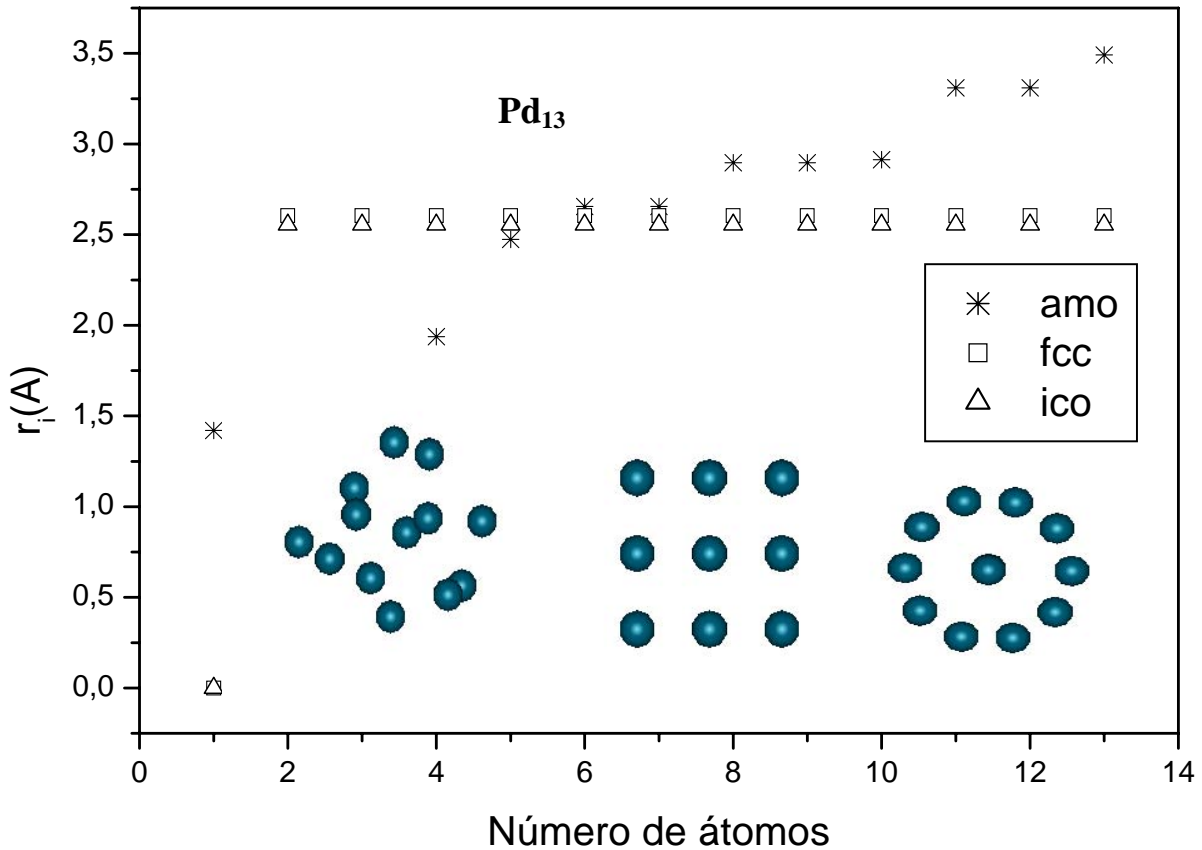


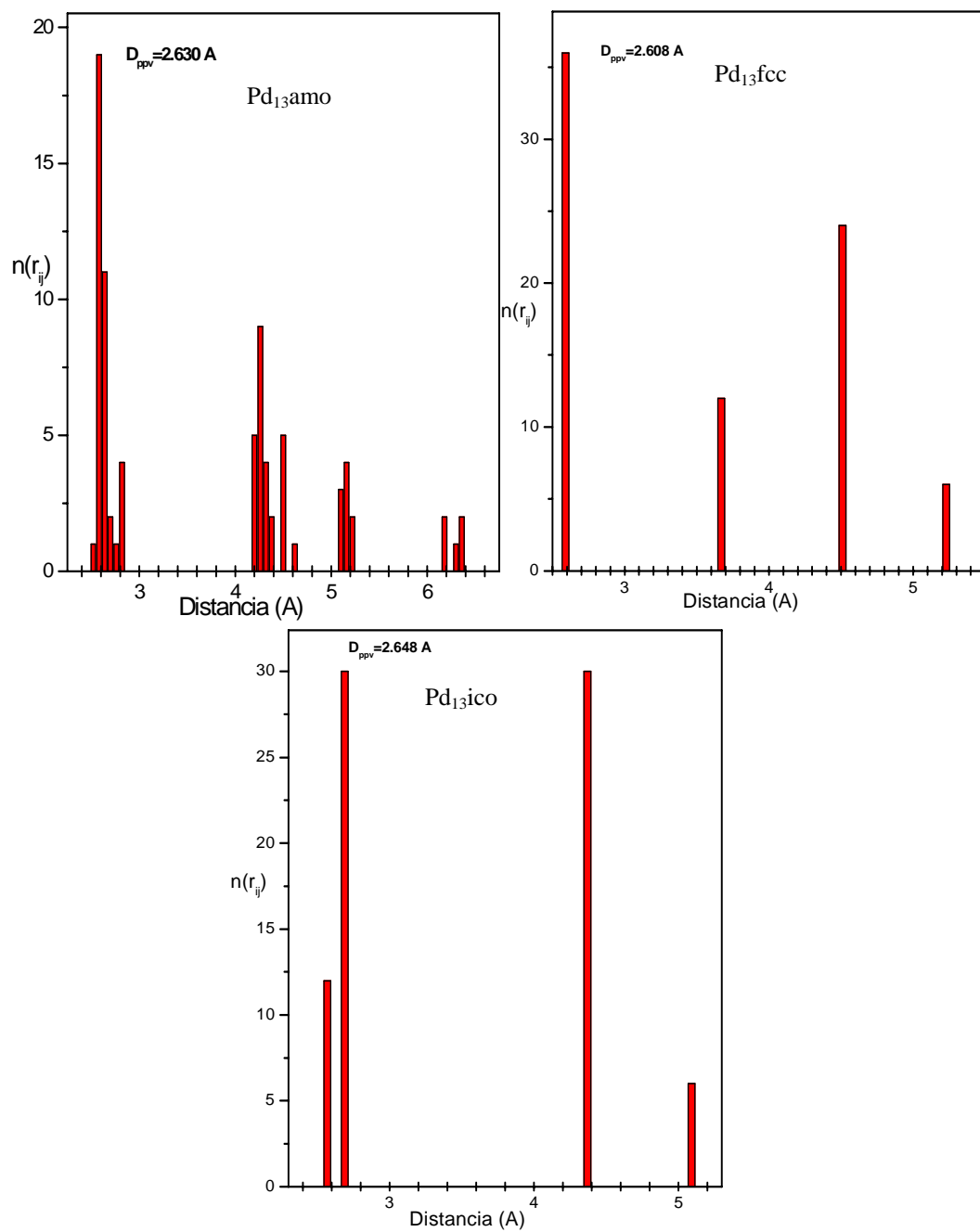
Figura 4.1 Grafica de distancias al centro de masa (CM). Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con el potencial de Gupta y DM para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.1 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , el cual es caracterizado mediante la obtención de la distancia más grande entre dos átomos del cúmulo, ambos en unidades de Ångstrom, la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en unidades de Electronvolts una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero. La frecuencias de corte ( $\nu_c$ ) se define como la frecuencia de máximo valor del conjunto de frecuencias normales de vibración.

Pd <sub>13</sub>	$D_{ppv}$ (Å)	D(Å)	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ (Thz) Frec de Corte
Amo	2.630	6.35	-12.192	0.166	2.90
Fcc	2.608	5.22	-12.140	0.218	2.65
Ico	2.648	5.11	-12.358	0	2.75

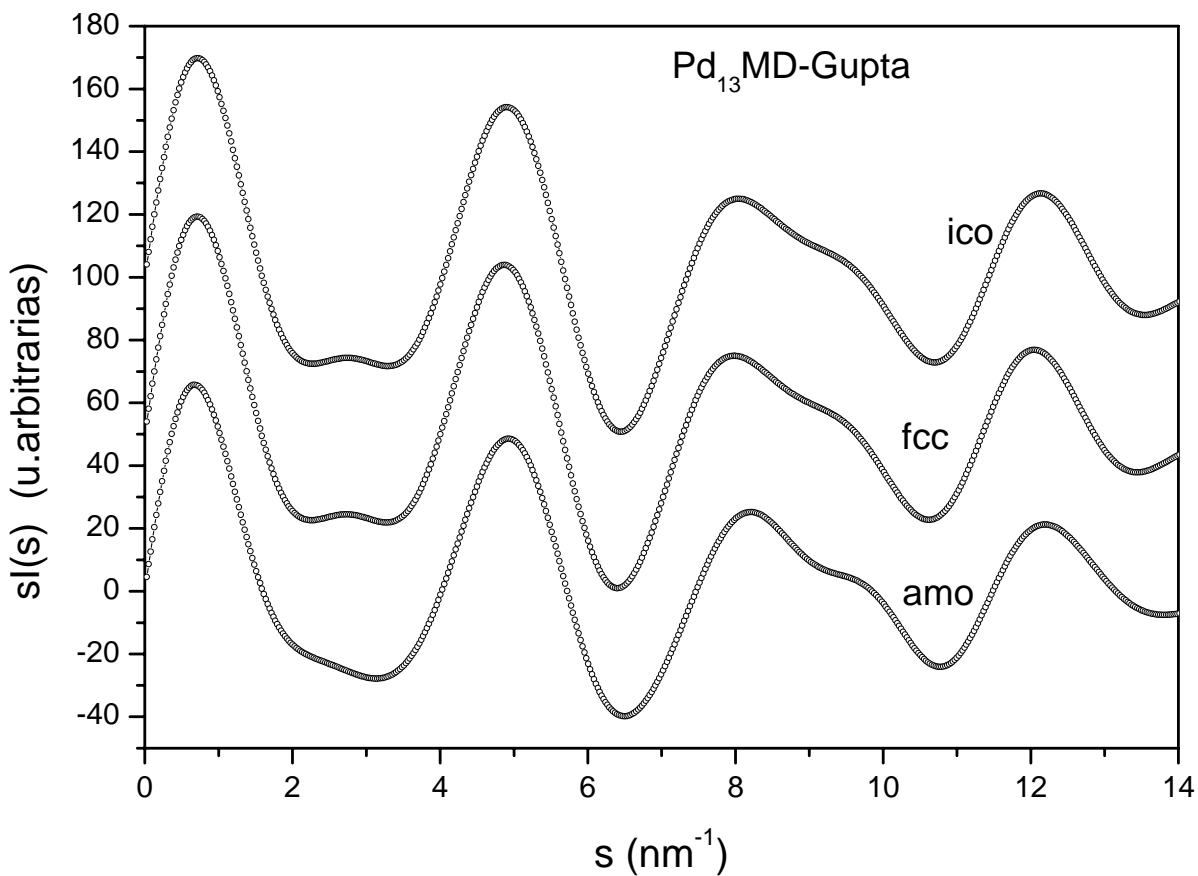
**TABLA 4.1** Datos de los isómeros del Pd<sub>13</sub> con las optimizaciones con el potencial de Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo (D), la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos y la frecuencia de corte para cada isómero.

En la Figura 4.2 se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados. Para construir estos histogramas calculamos las distancias interatómicas entre  $N(N-1)/2$  pares de átomos. Las barras del histograma antes del primer “gap” corresponden a las distancias a primeros vecinos del cúmulo. Las estructuras amorfas se diferencian de las geométricas (fcc e ico) ya que forman unas columnas grandes y características (cuya altitud nos da el número de enlaces de primeros vecinos). Podemos notar cómo las barras se diferencian mejor en los casos cristalino e icosaédrico en comparación con el caso amorfo cuando se optimiza la estructura con el potencial de Gupta, siendo esta una razón por la cual en estos casos es necesario obtener un promedio sobre estas distancias ( $D_{ppv}$ ) y cuyo valor se expresa en cada histograma.



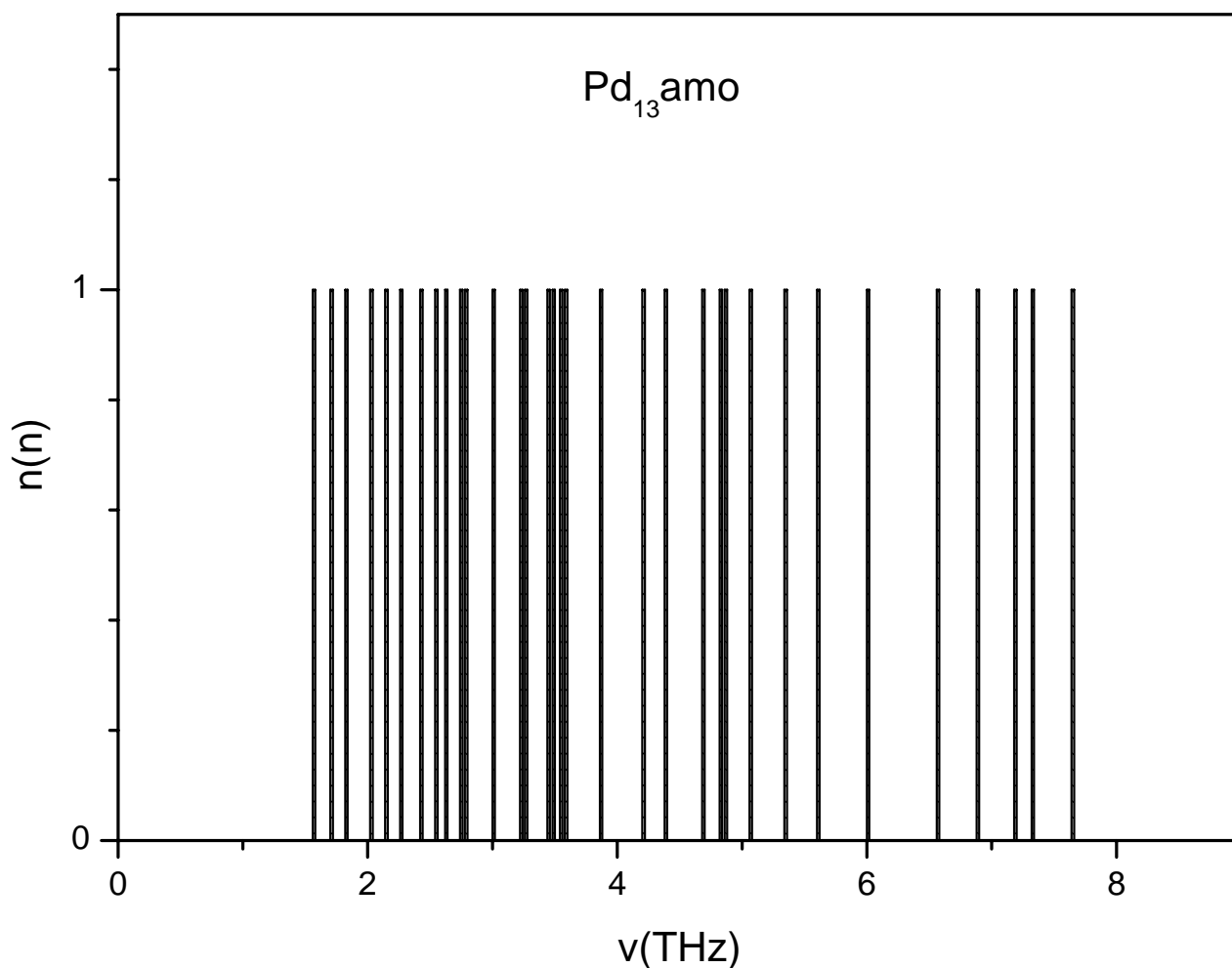
**Figura 4.2** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancia.

Para comparar los resultados con los datos experimentales, calculamos los factores de estructura con la expresión (2.26) tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones con el potencial de Gupta. Se puede apreciar en la figura que existen tenues diferencias entre las curvas de los tres isómeros, mostrándose en las estructuras fcc e ico gran similitud en sus factores de estructura.



**Figura 4.3** Gráficas correspondientes a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pd}_{13}$  amo, fcc e ico respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Respecto a las frecuencias normales de vibración, que se calculan para las tres estructuras optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta, se obtienen 33 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 13$ ). Para comprobar que se trata de un mínimo hay que verificar que todos los eigenvalores de (2.32) resulten ser positivos. Además se pone con esto de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias se muestran en la Figura 4.4, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría icosaédrica del  $\text{Pd}_{13}$ .



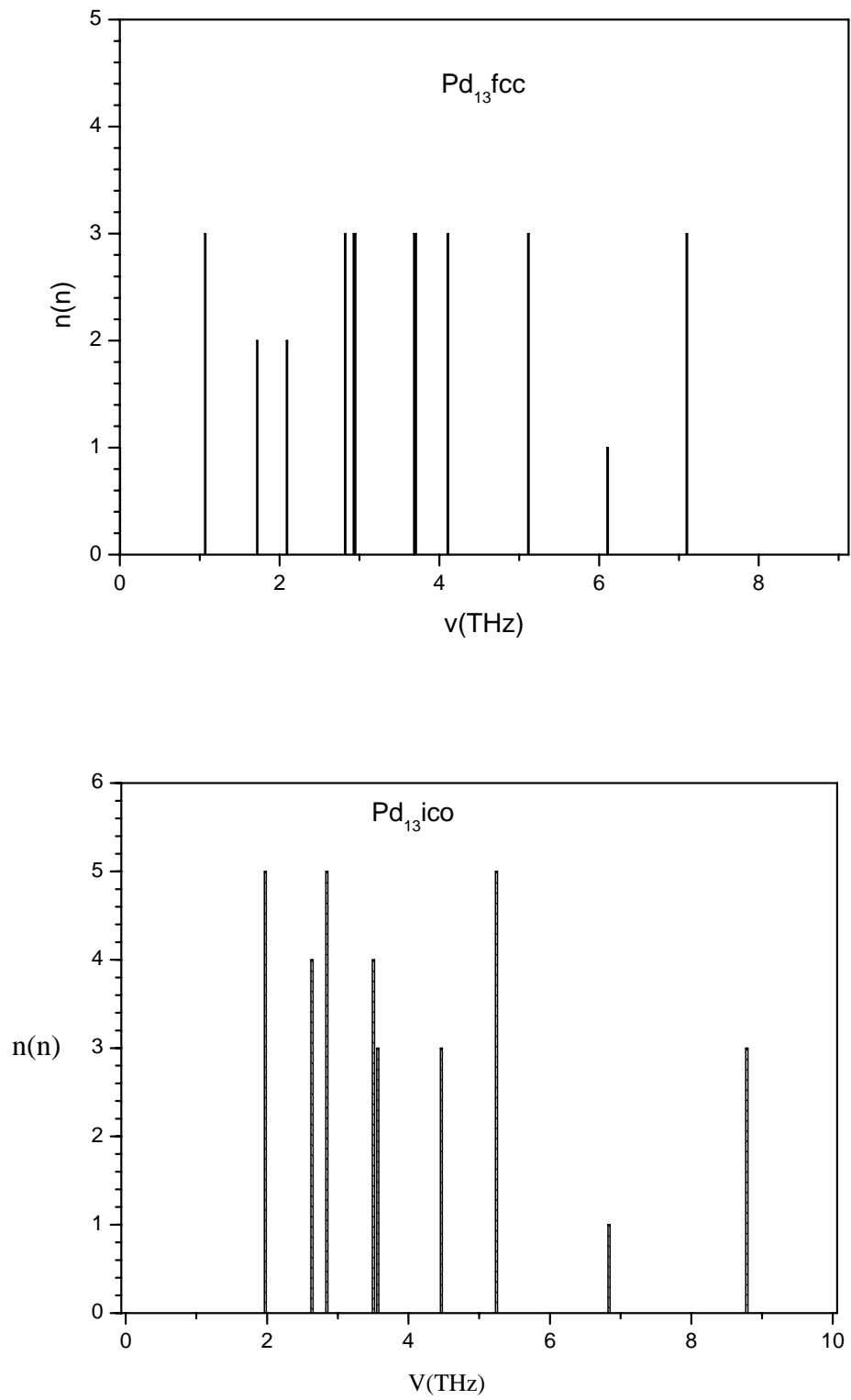


Figura 4.4 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.

En la figura 4.1 se muestra el resultado del estudio de las capas atómicas realizado mediante la técnica de Dinámica Molecular (DM), aplicado a los isómeros de más baja energía para el caso de un cúmulo de Paladio de 13 átomos ( $\text{Pd}_{13}$ ). En este caso se estudiaron los tres isómeros de mínima energía encontrados: dos en fase ordenada y otro en fase desordenada, en la Superficie de la Energía Potencial (PES) del potencial utilizado en este trabajo de muchos cuerpos llamado GUPTA [28, 29]. En los histogramas de la figuras 4.2 se puede observar una notable diferencia de las posiciones atómicas en cada caso estudiado. En la fase ordenada, se observan capas bien definidas y una distribución muy discreta de distancias interatómicas, mientras que en el isómero que se encuentra en la fase desordenada, es difícil discernir inclusive “capas atómicas”. Basta observar en el histograma 4.2 las distancias interatómicas de la fase amorfa, en este caso hay más y son más dispersas, es decir, son muy variadas. En la figura 4.3 se realiza un estudio comparativo del factor de estructura teórico parametrizado de tal forma que sería similar al que se obtendría en un experimento como el realizado en cúmulos de Oro. Es decir usamos los mismos parámetros descritos por este grupo [15, 24]. Como se puede observar, la diferencia entre figuras ordenadas y desordenadas es mínima pero quizás no nula, en la figura amorfa se alcanzan a observar pequeñas depresiones y más hombros, aunque tenues. Este es un punto de discusión que merece la pena comentar, por un lado se sabe que entre más pequeña es la partícula bajo estudio, más borrosos y “ensanchados” resultan los espectros como es bien conocido. Un hecho es que no existen de momento y hasta donde nuestra investigación tocó límite, datos experimentales de este tipo en cúmulos de Pd al alcance, como sí los hay como ya se mencionó en el caso del Oro, para poder así realizar comparaciones directas. Nuestra intención al realizar estos cálculos es por un lado el de dar pistas claras para un futuro experimento y por otro lado animar, promover o al menos enfatizar la importancia que cobrarían conjuntamente a este trabajo de tesis poder realizar una comparación tipo “catálogo” con múltiples estructuras perfectamente identificadas a nivel teórico. Otro motivo para realizar este último estudio es poner “en tela de juicio” precisamente a ésta técnica en particular como única herramienta para discernir entre diversas geometrías el área de cúmulos, como bien pretenden algunos grupos experimentales [80]. En la figura 4.4 mostramos el espectro de frecuencias de los tres casos y es evidente a la vista que en el caso desordenado cada cúmulo vibra a su propia y única



frecuencia no existiendo degeneraciones asociadas a la existencia de simetrías, contrastando si se observan las típicas degeneraciones 5 y 3 respectivamente en los cúmulos: icosaédrico y cuboctaédrico.

De este simple análisis geométrico ya es posible predecir, que es de esperarse una notable diferencia en el comportamiento físico entre ambos isómeros. Por esto quiero decir: el comportamiento termodinámico, mecánico (a nivel macroscópico) y su comportamiento electrónico, óptico y magnético ( a nivel microscópico). De ahí la riqueza e interés de este estudio, aunque preliminar.

La comparación de sus ubicaciones en la escala energética la damos en la tabla 4.1 y es de notar la mínima diferencia en energías de  $\sim 0.166$  eV entre la fase icosaédrica y la fase amorfa, encontrándose esta segunda fase inclusive  $\sim 0.05$  eV. por arriba de la siguiente fase ordenada conocida, i.e. cuboctaédrica o fcc. Este hallazgo, aunado a la limitante en precisión numérica del resultado, por demás característico, no sólo de éste, sino de cualesquier otro método teórico, nos obliga a pensar que el resultado es digno de prestarle atención a esta nueva fase de la nanomateria.

### 4.3.2 Cúmulos de Pd<sub>38</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.

Mostramos ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pd<sub>38</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos en la Figura 4.5 la gráfica de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización.

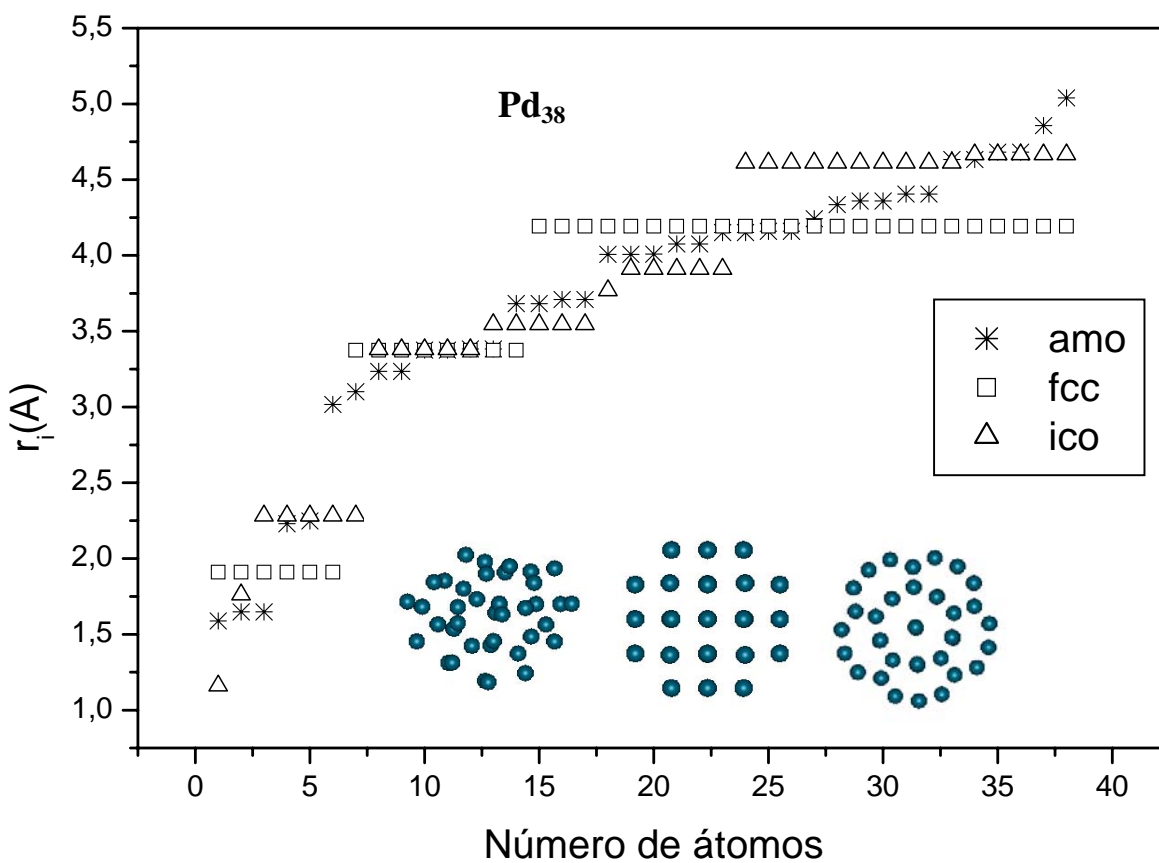


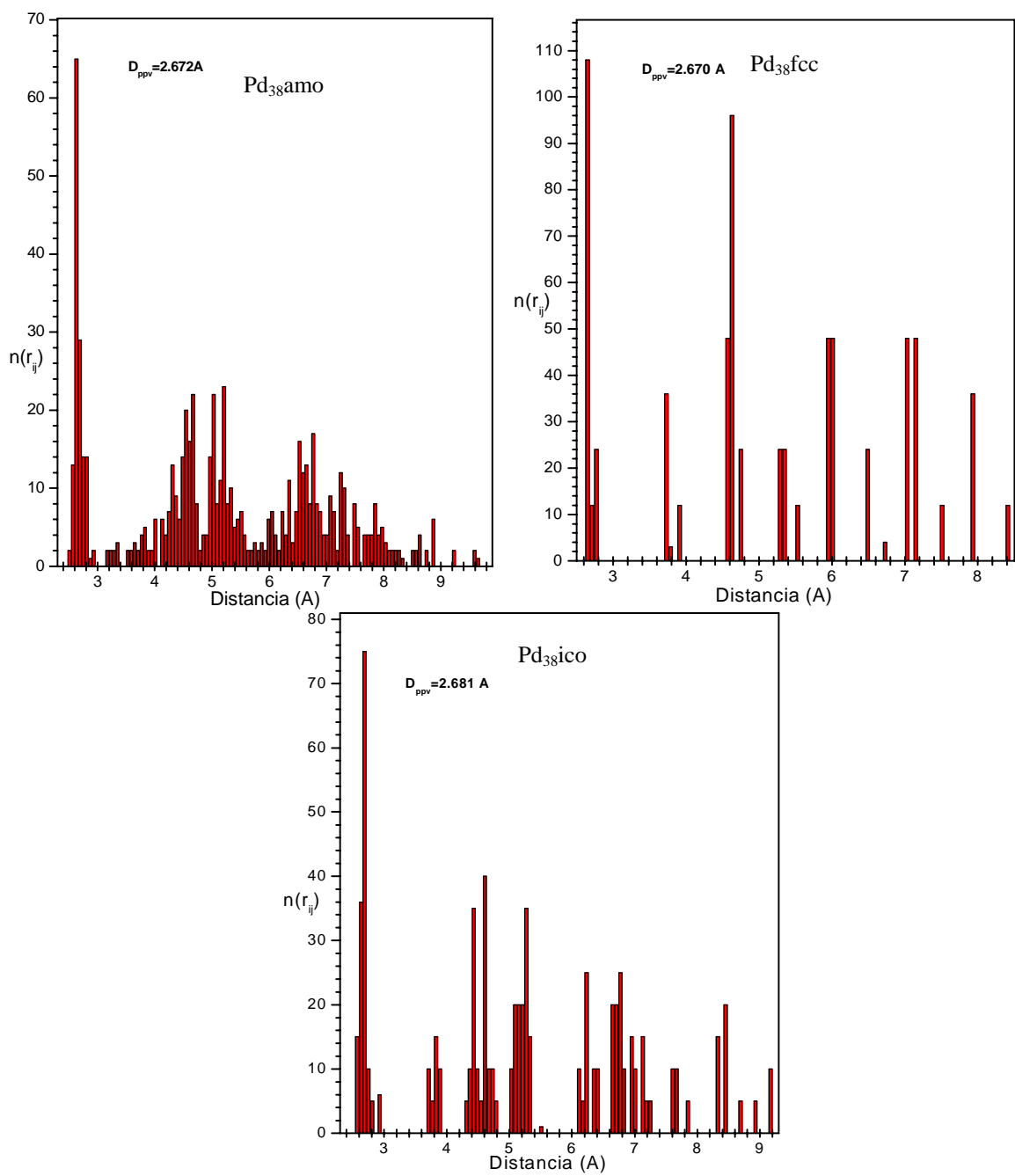
Figura 4.5 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con el potencial de Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.2 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

$Pd_{38}$	$D_{ppv} (\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ (Thz) Frec de Corte
Amo	2.672	9.63	-38.227	0.117	2.95
Fcc	2.670	8.39	-38.344	0	2.80
Ico	2.681	9.17	-38.249	0.095	3.00

**TABLA 4.2** Datos de los isómeros de  $Pd_{38}$  con las optimizaciones con DM. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo ( $D$ ), la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos y la frecuencia de corte para cada isómero.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados.



**Figura 4.6** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancias.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones con el potencial de Gupta. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras fcc e ico y amo.

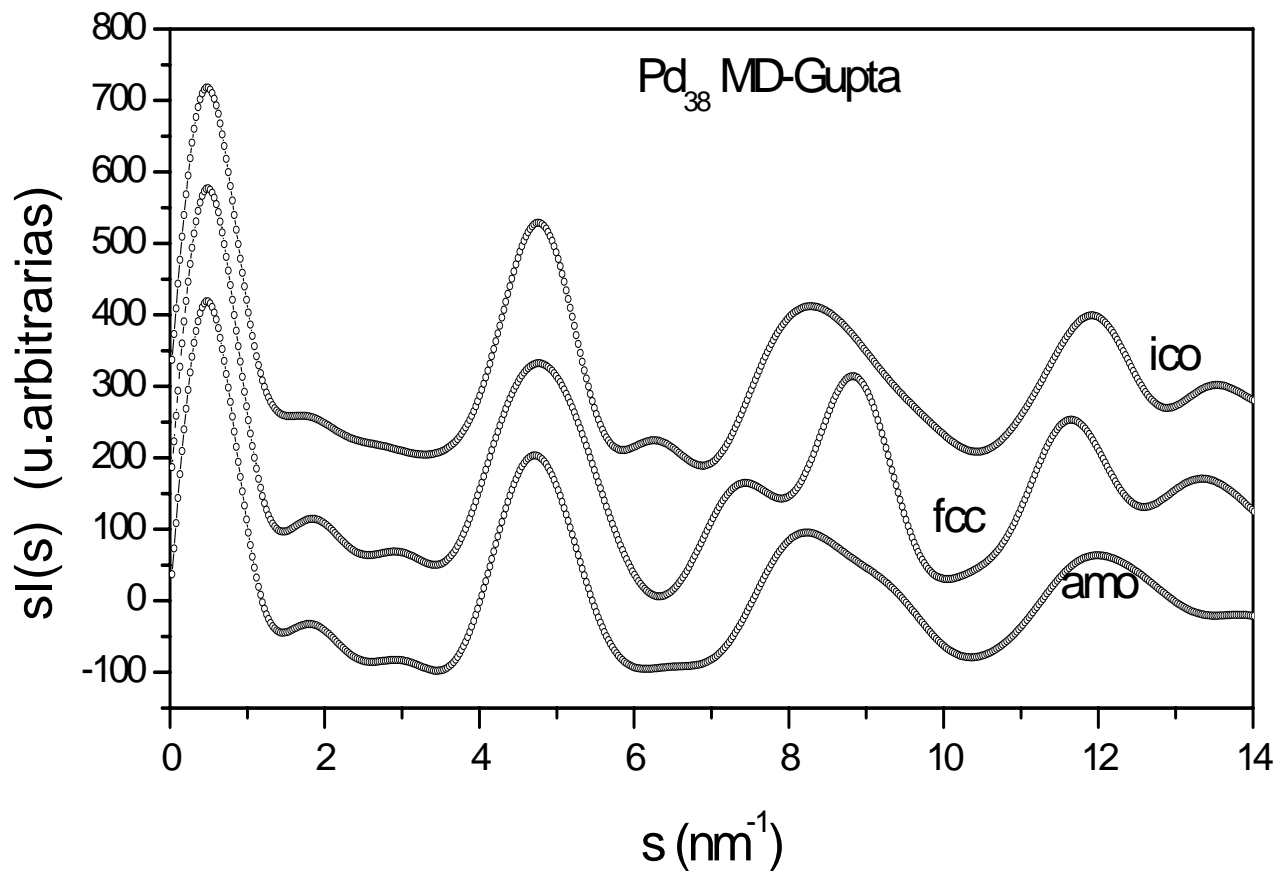
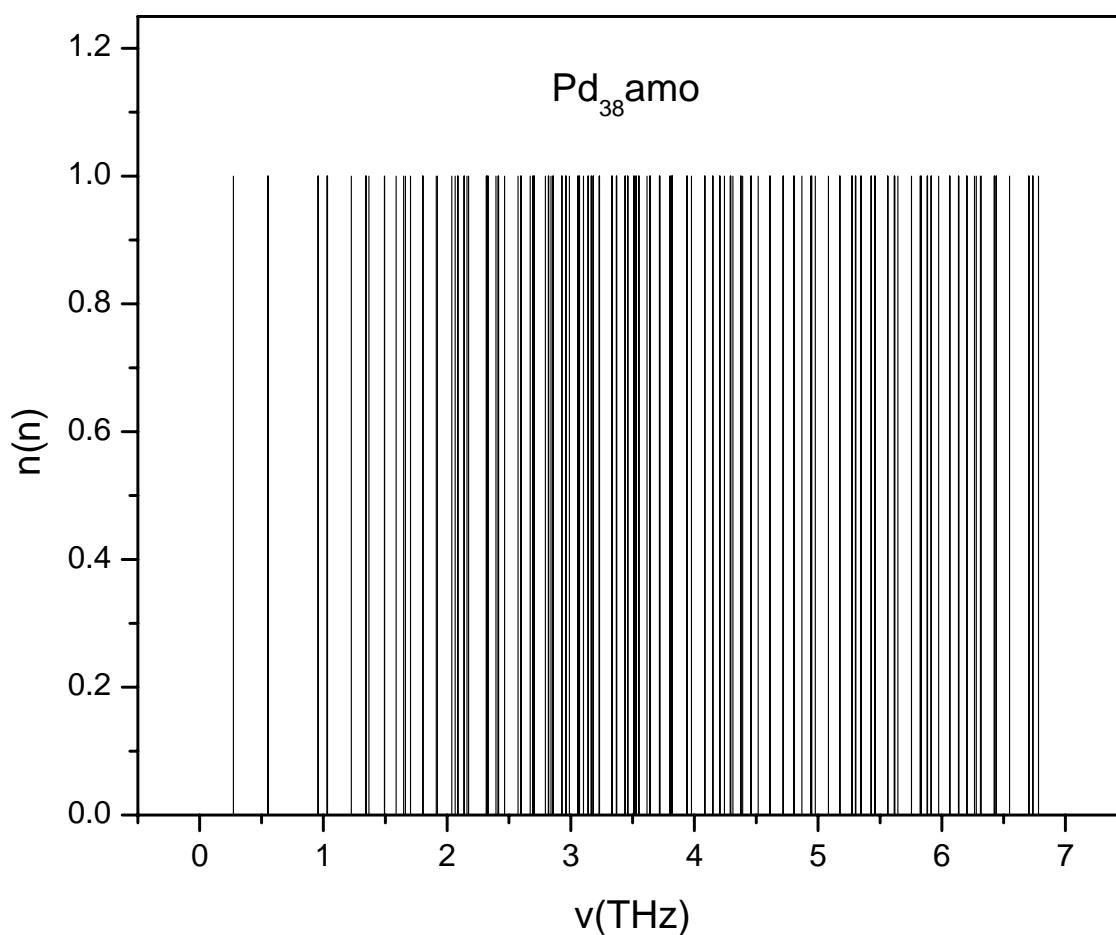


Figura 4.7 Gráfica correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $Pd_{38}$  amo, fcc e ico respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del  $\text{Pd}_{38}$  optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 108 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 38$ ). Todos los eigenvalores de (2.32) resultan ser positivas. Con esto se pone de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias son mostrados en la Figura 4.8, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría icosaédrica del  $\text{Pd}_{38}$ .



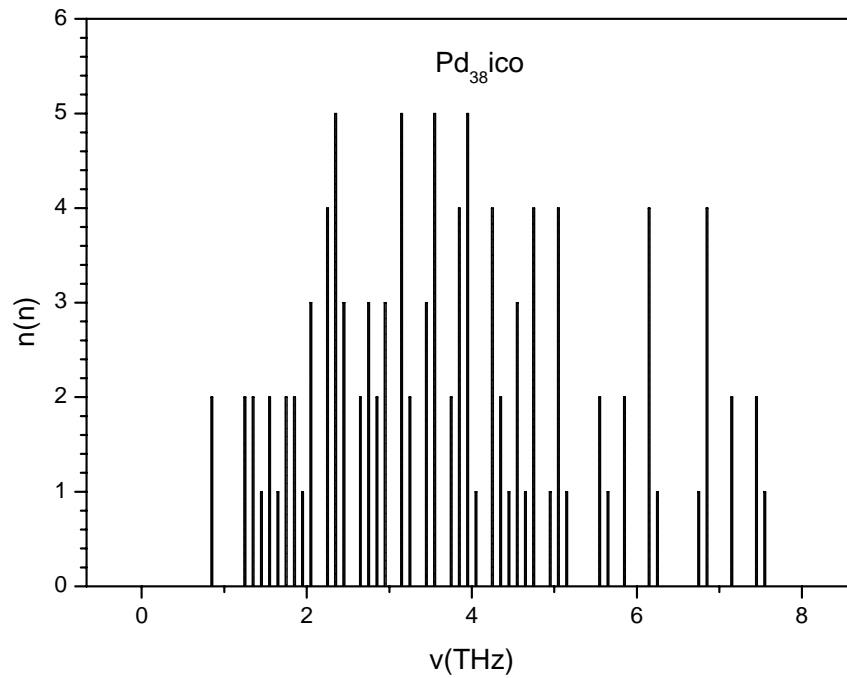
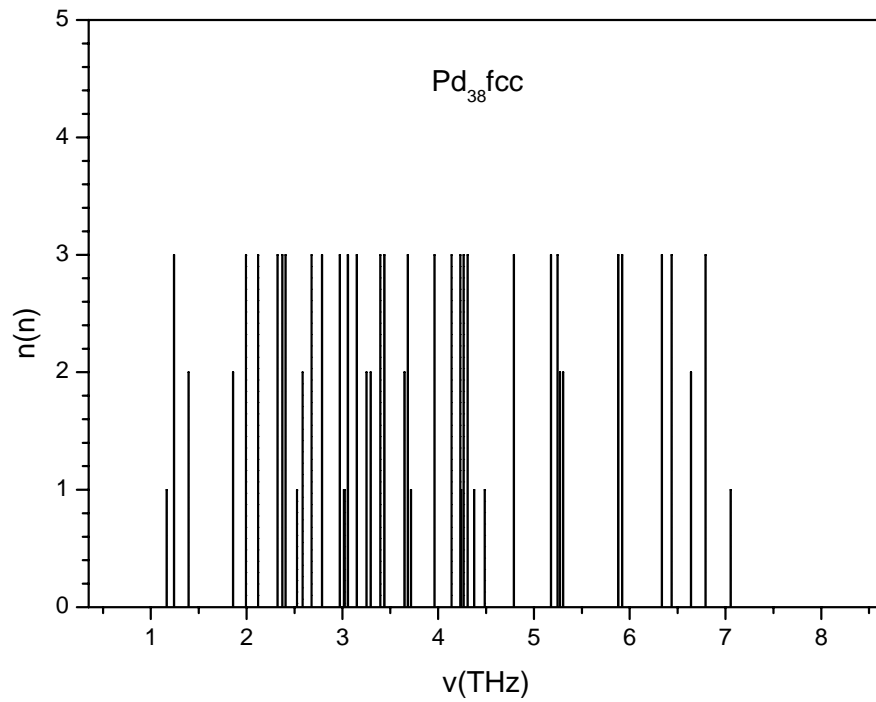


Figura 4.8 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.

En el caso del análisis de resultados del cúmulo Pd<sub>38</sub> se estudiaron también tres isómeros de mínima energía: dos en fase ordenada y otro en fase desordenada. En la figura 4.5 se muestra el resultado del estudio de las capas atómicas realizado mediante la técnica de DM en la Superficie PES, además, observando los histogramas de la figura 4.6 se puede evidenciar la diferencia de las posiciones atómicas en cada caso estudiado. En las fases ordenadas, se observan capas bien definidas mientras que en el isómero que se encuentra en la fase desordenada es complicado discernir las capas. Se puede observar en la comparación realizada mediante el cálculo del factor de estructura, en la figura 4.7, la diferencia entre figuras desordenadas y ordenadas, concluyendo que aunque esta diferencia es mínima, se alcanzan a observar pequeñas depresiones y hombros más tenues que provocan las diferencias estructurales de cada caso en particular. Además, se subraya la intención de que, aunque no exista comparación de estos resultados de manera experimental, éstos sirvan como comparativos teóricos cuando estos experimentos se lleven a cabo. Las figuras 4.8 representan el espectro de frecuencia para los tres isómeros analizados donde se corrobora un comportamiento específico para los tres isómeros analizados: degeneración uno para el caso amorfo, degeneración 3 para el caso FCC y degeneración 5 para el caso icosaédrico. De la tabla 4.2 se observa que la estructura con mínima energía es la correspondiente al caso de la estructura FCC, con menos de 0.095 eV de diferencia por abajo del siguiente isómero el ICO y éste apenas 0.022 eV por abajo de la estructura amorfa. La estructura amorfa quedó en este caso confinada a la tercera posición respecto al lugar de los otros dos isómeros.



### 4.3.3 Cúmulos de Pd<sub>55</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.

Mostramos ahora en la Figura 4.9 las gráficas de las distancias de los átomos del Pd<sub>55</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos gráficas de las tres vistas de la estructura optimizada con potencial de Gupta y su visualización.

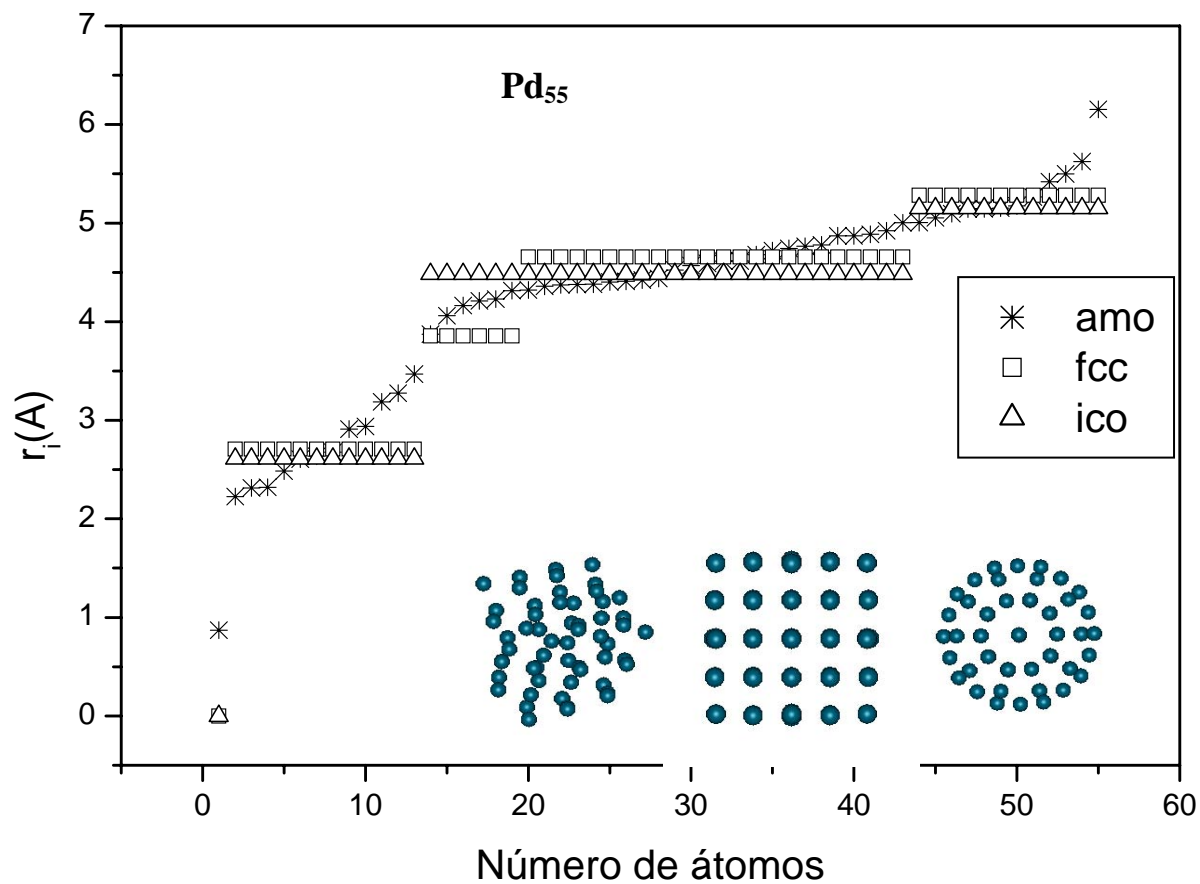


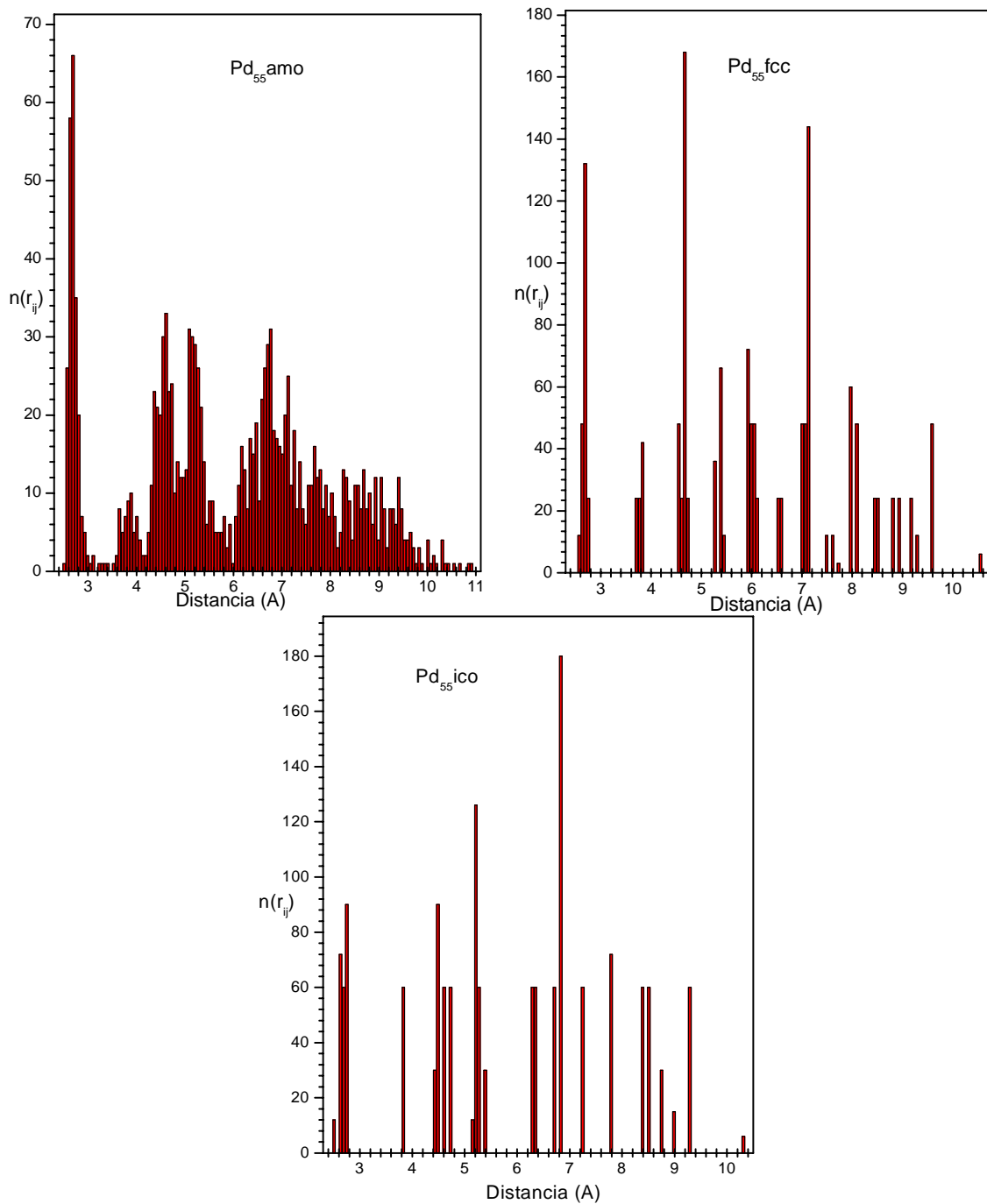
Figura 4.9 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con el potencial de Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.3 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

$Pd_{55}$	$D_{ppv}(\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ (Thz) Frec de Corte
Amo	2.698	10.93	-56.211	0.203	3.30
Fcc	2.676	10.56	-55.958	0.455	2.80
Ico	2.699	10.30	-56.414	0	2.80

**TABLA 4.3** Datos de los isómeros de  $Pd_{55}$  con las optimizaciones con el potencial de Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo ( $D$ ), la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos y la frecuencia de corte para cada isómero.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados.



**Figura 4.10** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancia.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones de DM. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras fcc e ico y amo.

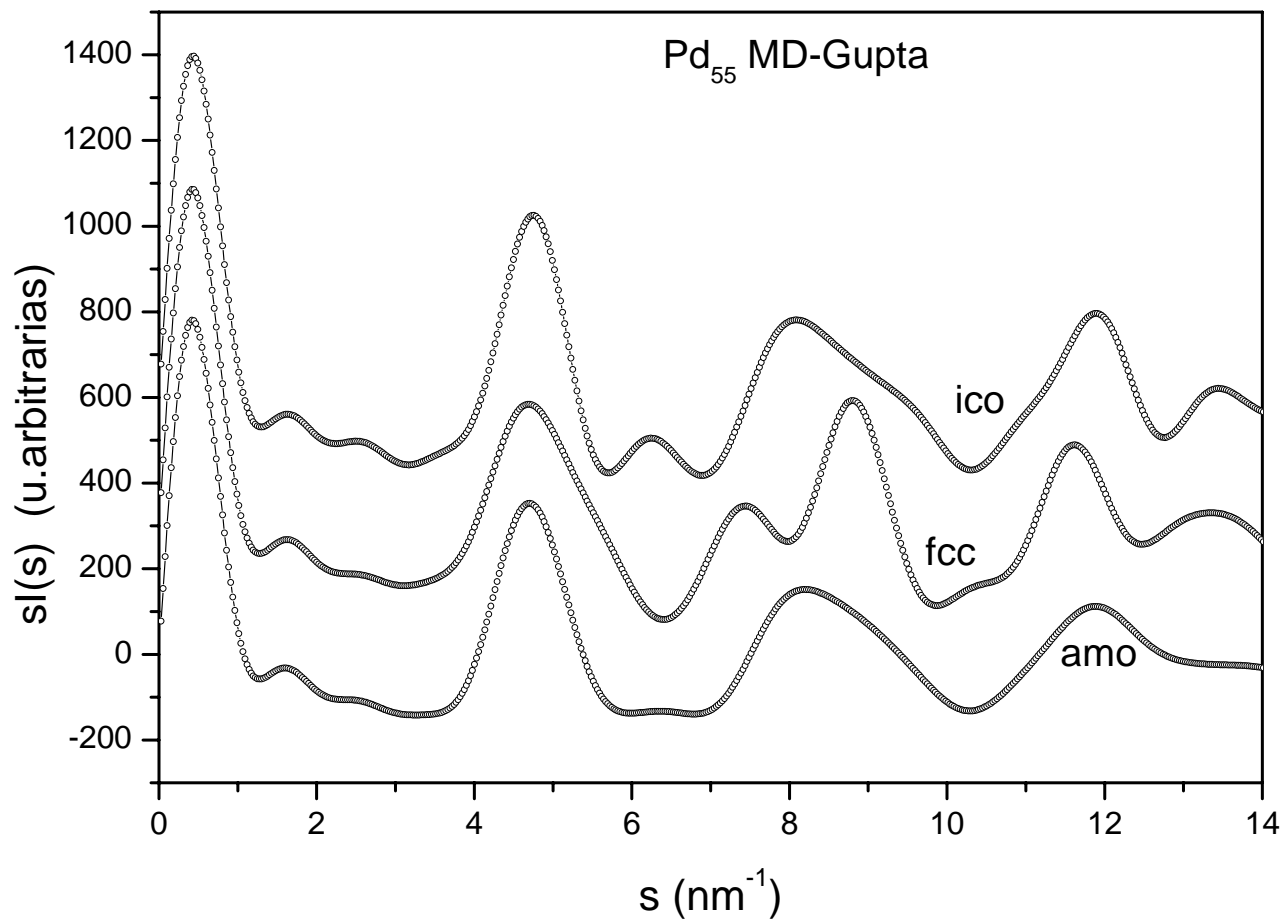
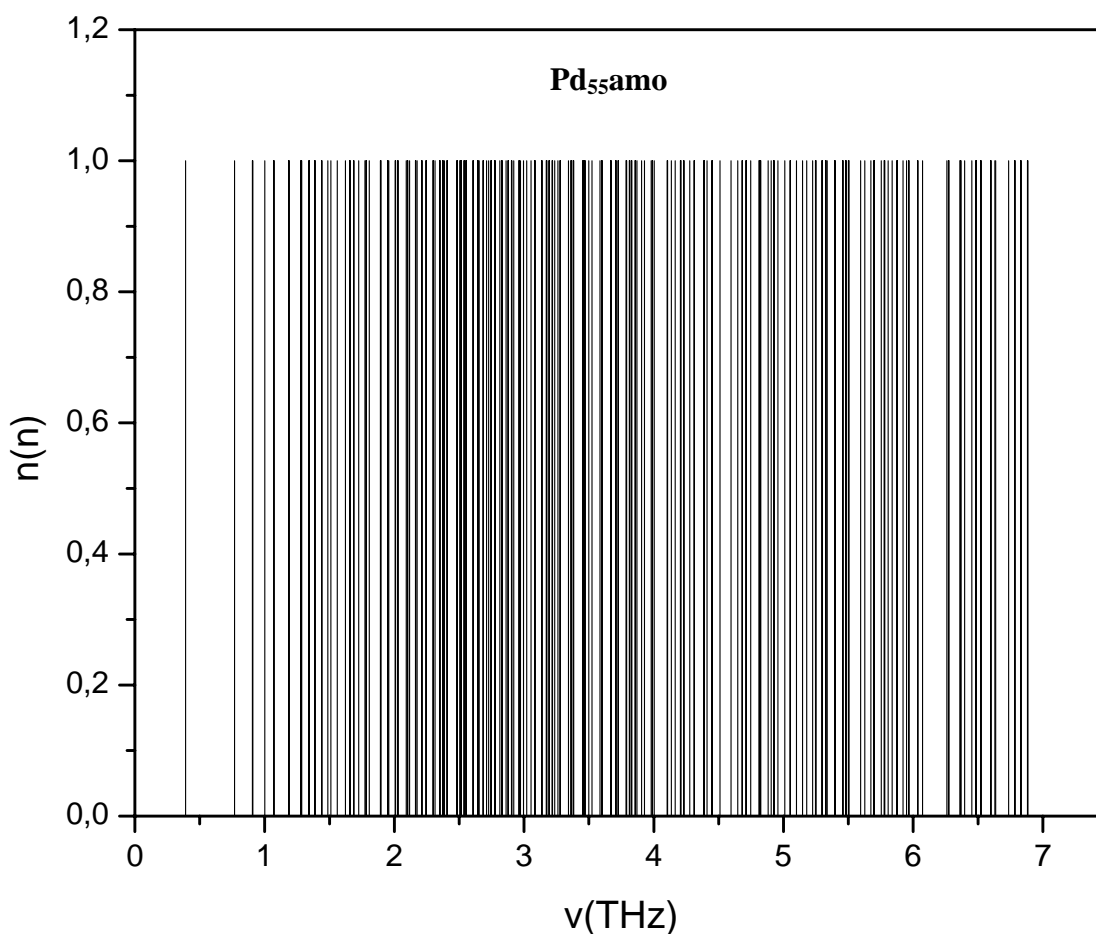
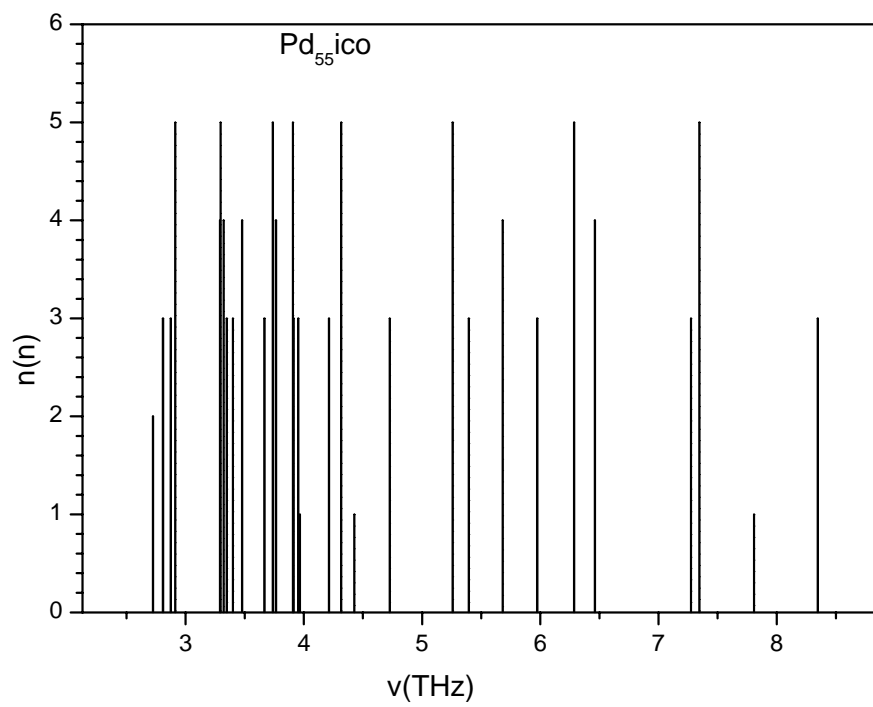
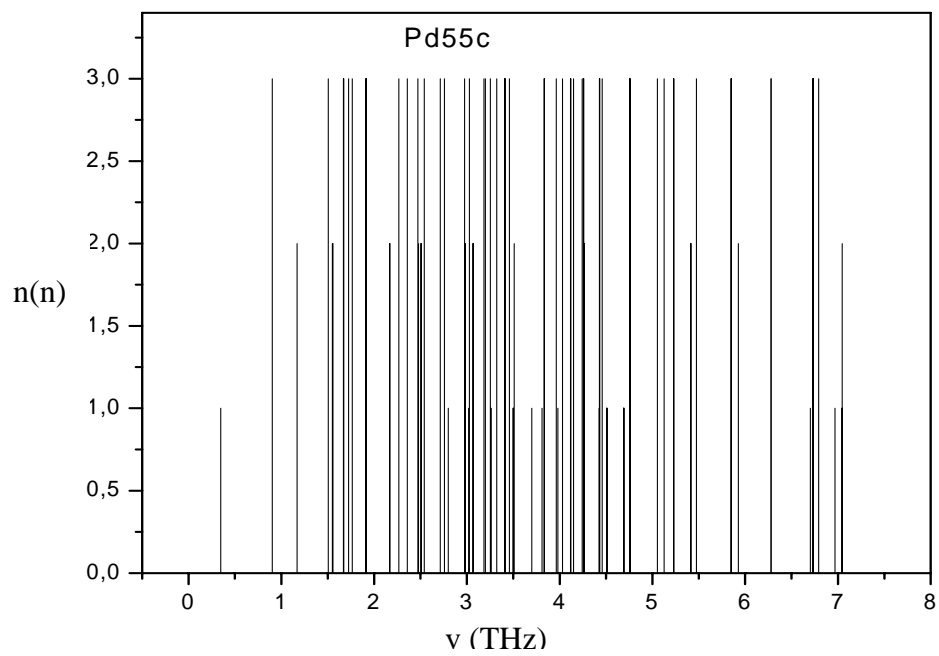


Figura 4.11 Gráficas correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pd}_{55}$  amo, fcc e ico respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del Pd<sub>55</sub> optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 159 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 55$ ). Todos los eigenvalores de (2.32) resultan ser positivos. Con esto se pone de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias se muestran en la Figura 4.12, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría icosaédrica del Pd<sub>55</sub>.





**Figura 4.12 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.**

Los cúmulos de Pd<sub>55</sub> tienen también algunas características y propiedades que es importante comentar. En la figura 4.9 se observa el resultado del análisis estadístico y geométrico de las distancias de los átomos al CM de cada una de los tres isómeros analizados, consecuencia del estudio de las capas atómicas realizado mediante la técnica de DM en la Superficie PES. En este caso, el análisis es también sobre los tres isómeros de mínima energía: dos en fase ordenada y otro en fase desordenada, donde se observan sus particularidades, características y diferencias en cada caso.

La diferencia de las posiciones atómicas se observa en la figura 4.10. En las fases ordenadas (FCC e ICO) se observan líneas bien definidas mientras que en el isómero que se encuentra en la fase desordenada es complicado discernir capas bien definidas. En la figura 4.11 se muestra la comparación entre las tres estructuras, mediante el cálculo del factor de estructura, concluyendo que cada gráfica muestra características únicas y atribuibles a la geometría en cuestión siendo la estructura amorfa en la que se observan menos detalles (picos característicos). En este caso estamos tratando con cúmulos de tamaño intermedio al menos al parecer en lo que respecta a esta técnica en particular. Es interesante notar que en este caso observamos un comportamiento que tiende a ser parecido al observado comúnmente en estudios y experimentos correspondientes al estado sólido clásico (macroscópico). Nos estamos atreviendo a interpretar este resultado con una equivalencia semejante a lo que ocurre macroscópicamente en los cristales cuya simetría que se ve reflejada en el espacio K [81, 82]. Al realizar una transformada de Fourier y calcular la función de distribución radial aparecen picos definidos. En cambio en los materiales amorfos sólo se observan curvas suaves de las cuales sólo se pueden interpretar, si acaso, los dos primeros picos, que describen la distancia entre los primeros vecinos ya que sólo existe en ellos el llamado orden local o de corto alcance .

Las figuras 4.12 representan el espectro de frecuencia de vibración para los tres isómeros analizados donde se corrobora un comportamiento concreto y bien diferenciado entre los isómeros, observando degeneración uno para el caso del cúmulo amorfo, degeneración 5 para el cúmulo ICO y degeneración 3 para el FCC, esto marca diferencias en el

comportamiento físico entre cada isómero. El cúmulo amorfo muestra claras características al no haber degeneración en su espectro de vibración.

De la tabla 4.3 podemos ver que la estructura ICO es la de menor energía, sin embargo tan sólo a 0.203 eV por debajo está la estructura amorfa, mientras que la estructura FCC se encuentra ubicada por encima y a más del doble del valor en energía (eV) que la estructura amorfa.

Este resultado es digno de destacar. En cierto modo nos empieza a dar la justificación a todo este estudio, ya que para nosotros es bien conocido con anterioridad que para otros cúmulos de 55 átomos, como los del Au y el Al [83, 23] ocurre algo muy semejante.

Estos resultados análogos publicados destacan tanto teórica como experimentalmente, al menos en el caso del Au, un resultado análogo en el sentido de que es la configuración amorfa la que más se aproxima a la de menor energía. Y en nuestro caso este resultado se aproxima al del Au. Estos otros resultados fueron obtenidos mediante diversos métodos como el de Monte Carlo y DM con el potencial de Gupta, muy parecidos pero no iguales a los utilizados para este trabajo. En estas referencias se indica la posibilidad de que la estructura de más baja energía sea la correspondiente a la estructura amorfa y en este caso estudiado de Pd<sub>55</sub> no se está lejos de anunciar esos mismos resultados dada la cercanía en energías entre los cúmulos amorfo e icosaedro analizados



#### 4.3.4 Cúmulos de Pd<sub>75</sub> amorfo, decaedro.

Mostramos ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pd<sub>75</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos en la Figura 4.13 la gráfica de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización.

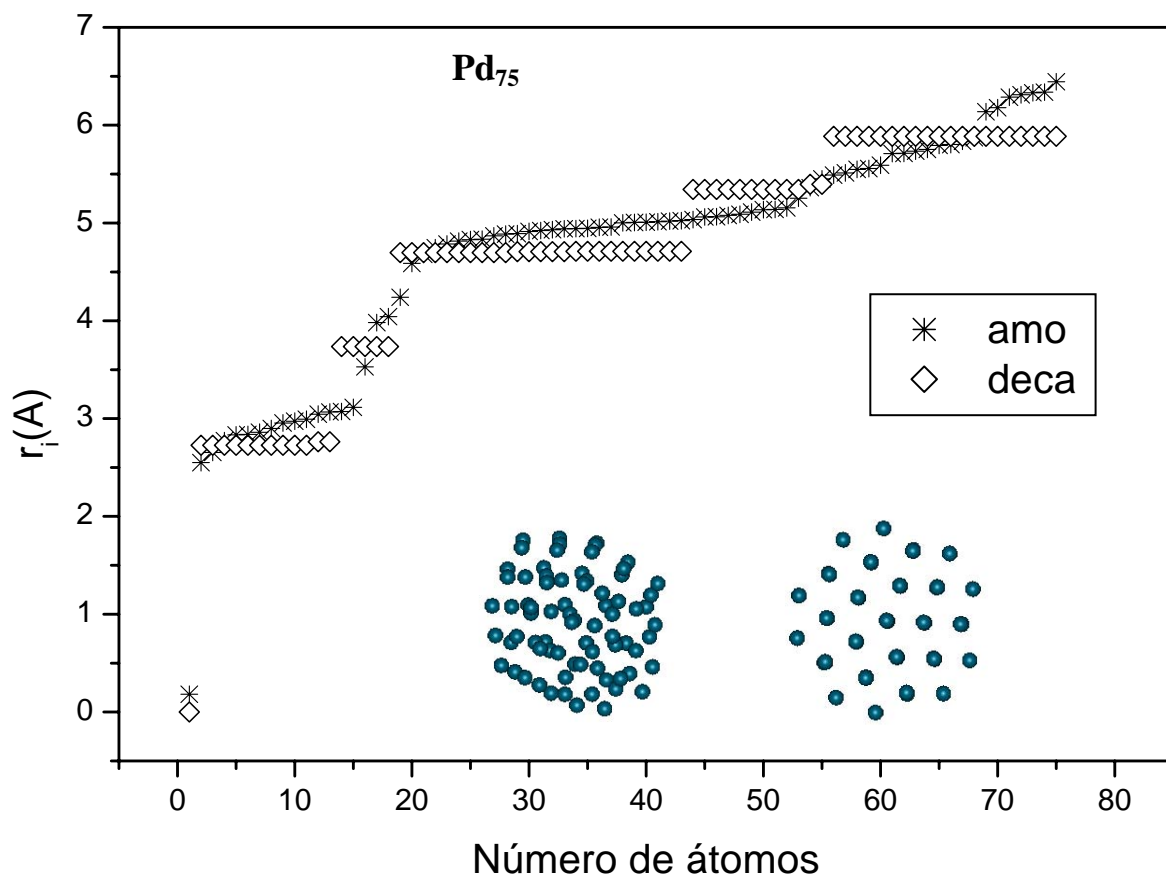


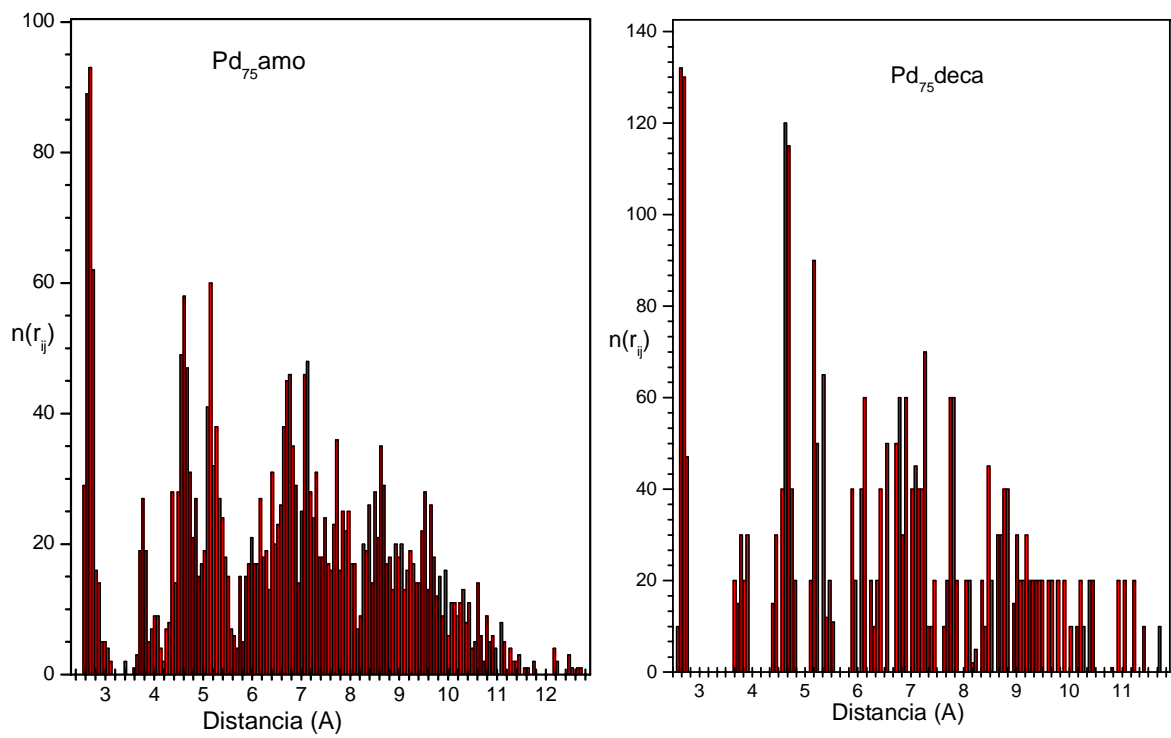
Figura 4.13 Gráficas de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con potencial de Gupta para los casos amorfo y decaédrico.

En la Tabla 4.4 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

$Pd_{75}$	$D_{ppv} (\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [ev]	$\nu_c$ (Thz) Frec de Corte
Amo	2.705	12.685	-77.589	0.322	3.30
Deca	2.692	11.733	-77.911	0	2.80

**TABLA 4.4** Datos de los isómeros de  $Pd_{75}$  con las optimizaciones con DM. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo ( $D$ ), la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos y la frecuencia de corte para cada isómero

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los dos isómeros optimizados.



**Figura 4.14** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en el caso correspondiente al cúmulo decaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancia.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los dos isómeros con las optimizaciones de DM. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras deca y amo.

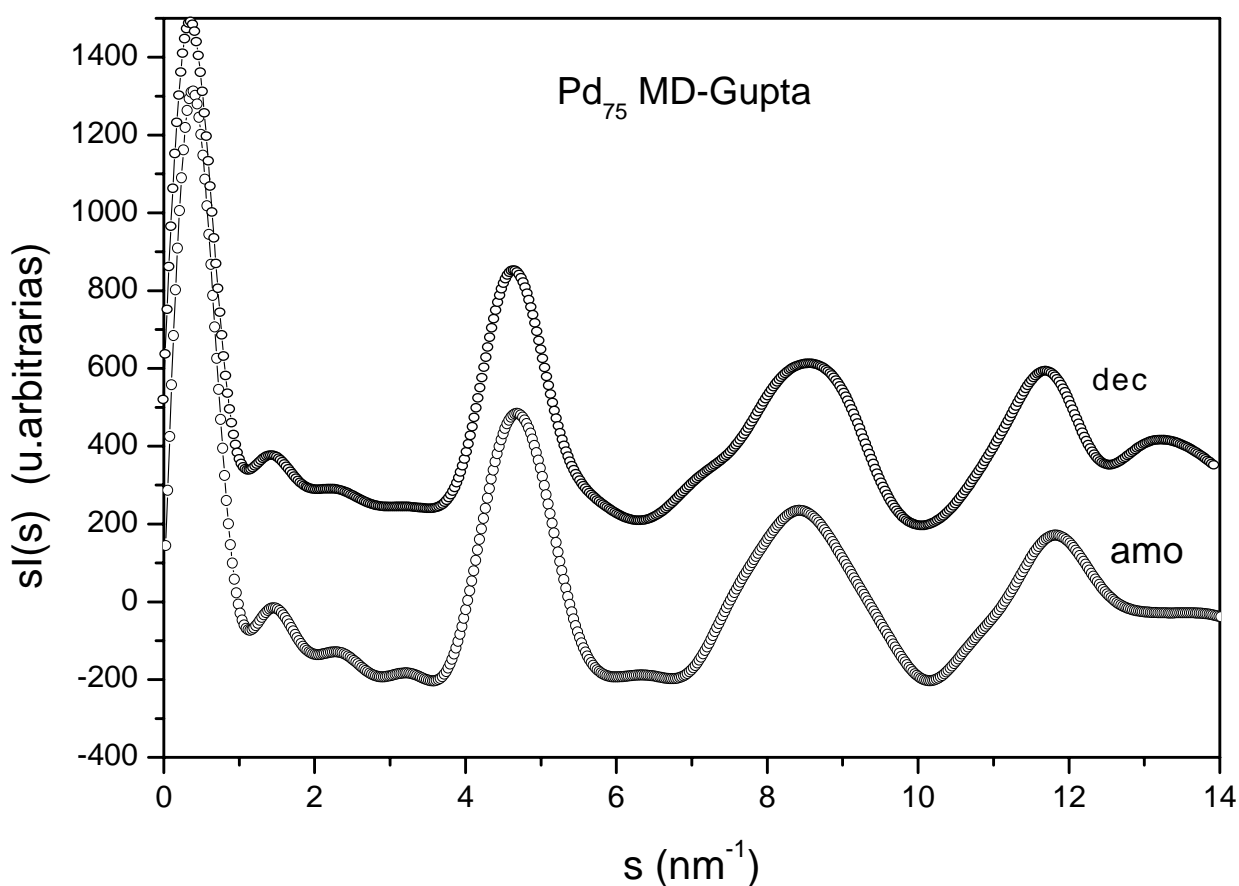
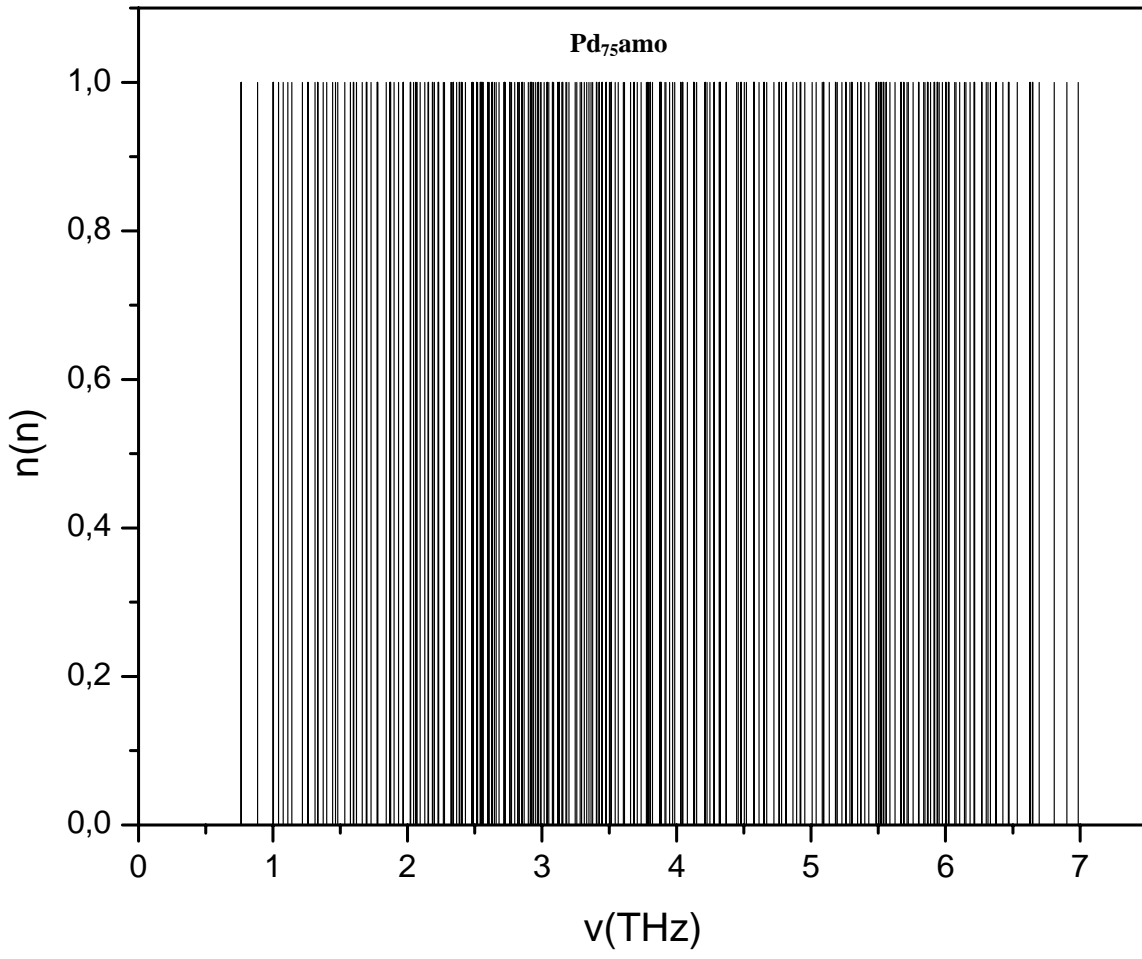
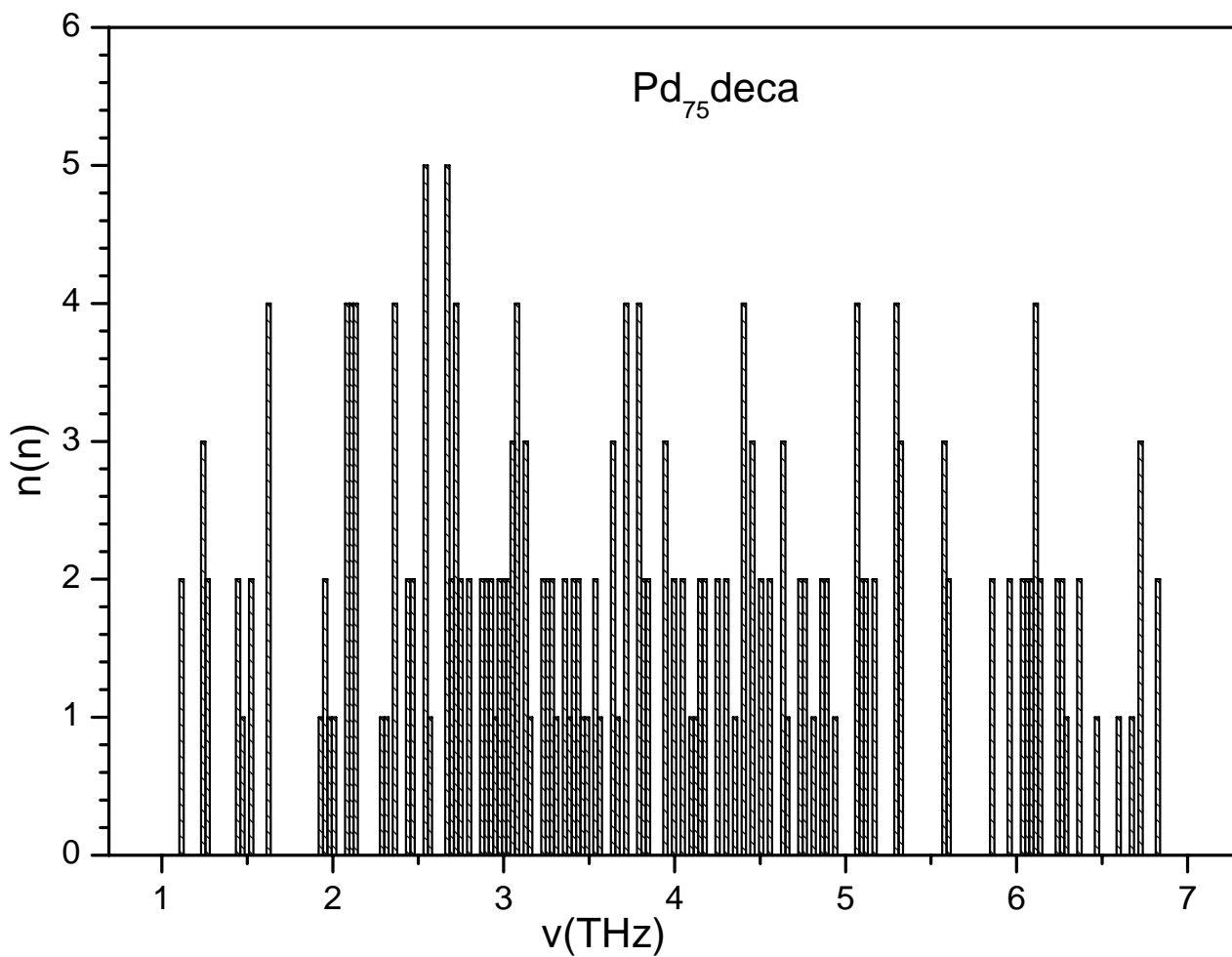


Figura 4.15 Gráfica correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pd}_{75}$  amo y deca respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del Pd<sub>75</sub> optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 219 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N=75$ ). Para comprobar que se trata de un mínimo hay que verificar que todos los eigenvalores de (2.32) resulten ser positivos. Además se pone con esto de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias se muestran en la Figura 4.16, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa y de orden cinco asociadas a la simetría decahedral del Pd<sub>75</sub>.





**Figura 4.16** Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.

En lo que corresponde al análisis realizado a los dos cúmulos de Pd<sub>75</sub> también hay aspectos importantes y sobresalientes por destacar. La figura 4.13 muestra los resultados del estudio

realizado a este cúmulo en el cual se visualizan las estructuras, optimizadas con el potencial de Gupta y se puede observar la notable diferencia de las posiciones atómicas. Se comprueba la presencia de capas bien definidas para la estructura del decaedro con una distribución clara de distancias interatómicas, mientras que en el isómero que se encuentra en la fase desordenada es difícil distinguir “capas atómicas” bien definidas. Al observar el histograma 4.14 nos da una perspectiva de las distancias interatómicas, en la cual en el caso amorfo son más dispersas, variadas y muy pobremente diferenciadas entre ellas, mientras que en el caso cristalino se observa mayor orden por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces con distancias semejantes entre átomos. En este caso la estructura calculada como mínima en energía (tabla 4.4) corresponde al cúmulo con simetría decaédrica y arriba en energía con 0.322 eV de diferencia energética se encuentra el isómero amorfo.

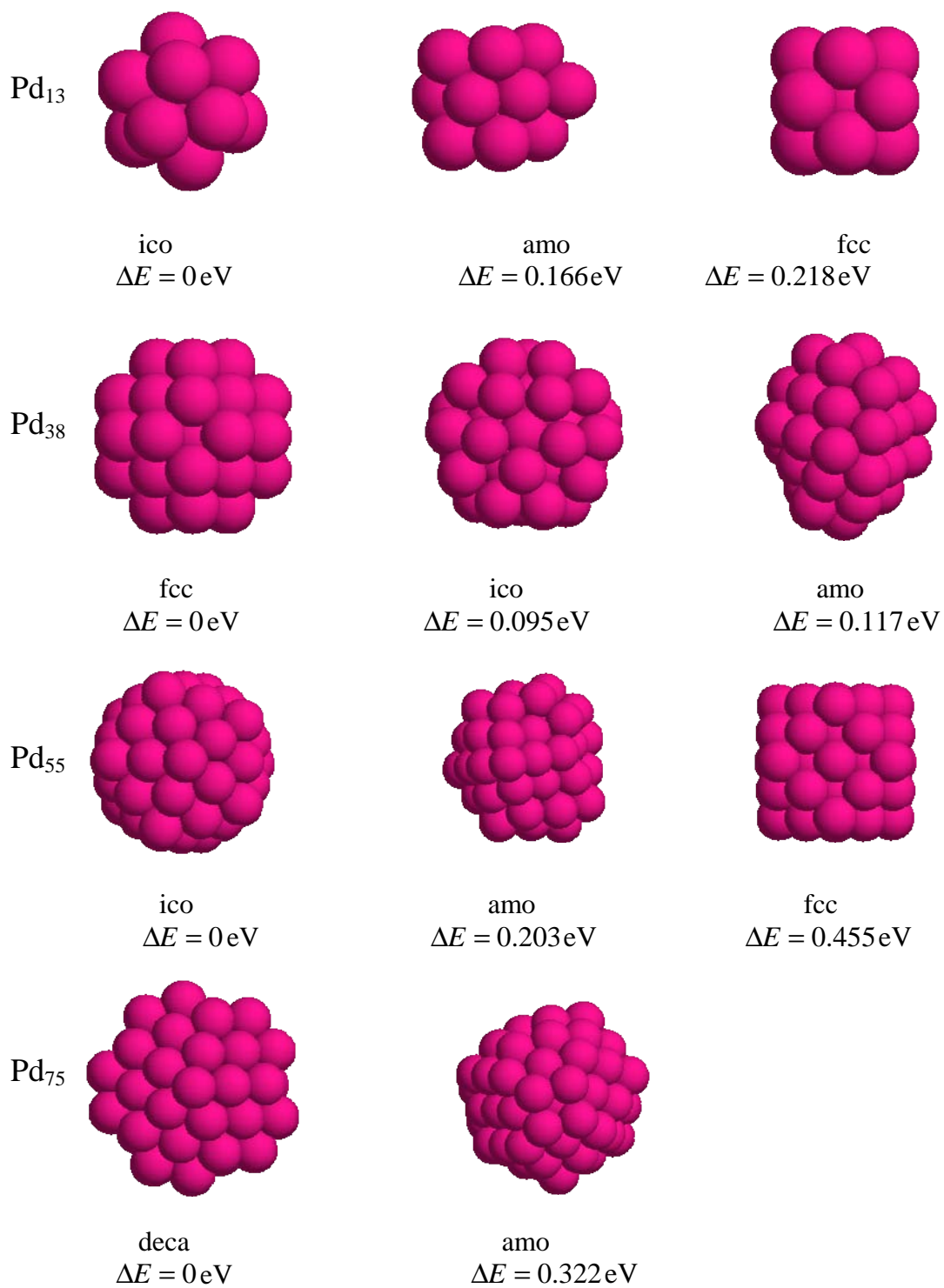
Los análisis realizados mediante el factor de estructura y el histograma de frecuencia en este caso sólo dan evidencia de sutiles diferencias entre una estructura y otra. En el cúmulo amorfo no se observan los hombros correspondientes a la figura decaédrica alrededor de los 7.5 y 13 s ( $\text{nm}^{-1}$ ).

En la Fig 4.16 se observan las degeneraciones en el espectro de vibración de ambos nanocúmulos dando degeneración 1 en la estructura amorfa y 5 en la decaédrica. Esto de nuevo, enfatizamos, da la pauta para afirmar que existen diferencias en las propiedades físicas de cada cúmulo.

## CUMULOS DE PALADIO

Isómeros:  
con Energía Mínima





**Figura 4.17**

**Relación de estructuras geométricas ordenadas en función de sus energías relativas.**

En la figura 4.17 se muestra en la columna izquierda las estructuras geométricas encontradas con DM con energía mínima, en la columna derecha las estructuras

geométricas con energía relativa más alta de las tres analizadas y en medio las estructuras geométricas con energía relativa intermedia, acomodados por tipo y tamaño correspondiente a cada isómero.

En un breve resumen podemos señalar lo siguiente: de las tablas (4.1, 4.2, 4.3 y 4.4) correspondientes a las distancias interatómicas en cada tamaño aquí considerado, podemos deducir que conforme aumenta el tamaño del cúmulo obviamente también lo hace el diámetro del mismo así como su distancia a primeros vecinos para cada cúmulo analizado asemejándose ésta progresivamente a la distancia entre átomos en el bulto que es de 2.75Å.

Observamos también que en general el diámetro total de cúmulo en cada tamaño es mayor para los cúmulos amorfos o de baja simetría<sup>†</sup> y la frecuencia de corte de Debye se asemeja de manera similar, progresivamente, a la correspondiente a la frecuencia de corte del bulto. El comportamiento es completamente particular y diferenciado en el espectro de vibraciones de cada caso, siendo el amorfo el más distintivo y semejante a un sólido amorfo sin simetrías. Observamos que la estructura amorfa en Paladio compite fuertemente en “existencia” con las dos figuras cristalinas FCC e ICO siempre observándola muy cerca en energía de la estructura más baja en cada tamaño estudiado.

---

<sup>†</sup> El Diámetro de un cúmulo amorfo (o irregular) se define como la distancia máxima entre los dos átomos, dentro del cúmulo, mas alejados el uno del otro.

### 4.3.5 Cúmulos de Pt<sub>13</sub> amorfo, cúbico, icosaédrico.

Se muestran ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pt<sub>13</sub> respecto a su centro de masa (CM). Presentamos las gráficas de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización (Figura 4.17).

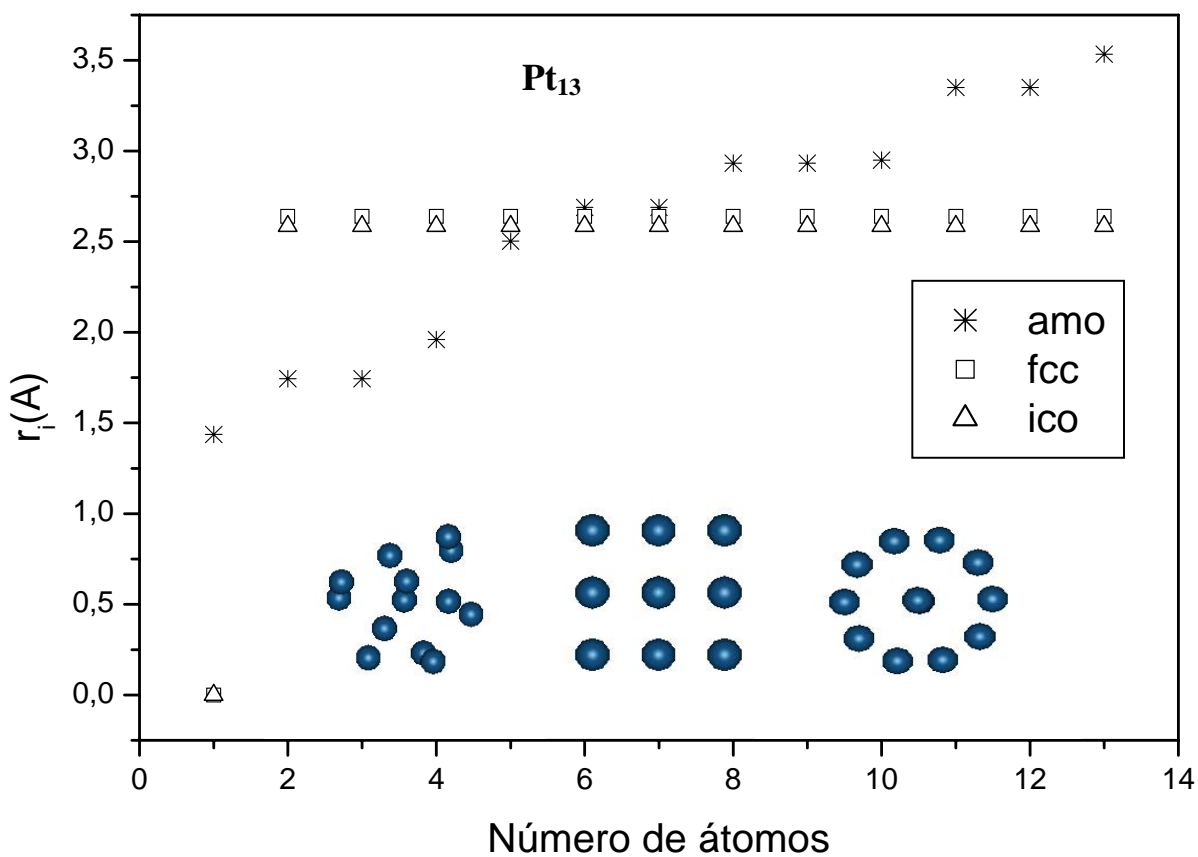


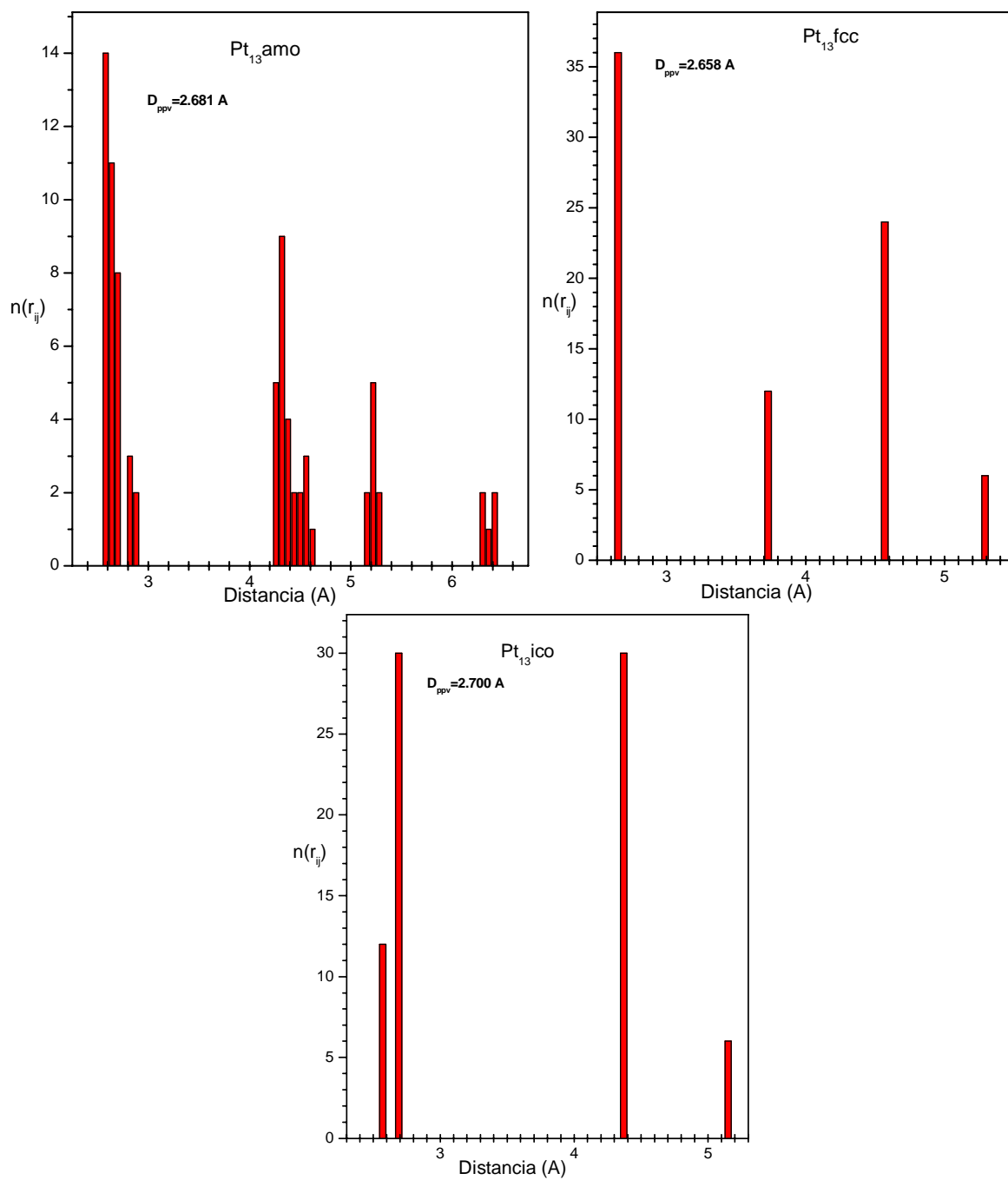
Figura 4.17 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con el potencial de Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.5 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo D, ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero que se define como la frecuencia de máximo valor del conjunto de frecuencias normales de vibración.

Pt <sub>13</sub>	$D_{ppv}$ (Å)	D(Å)	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ (THz) Frec de Corte
Amo	2.681	6.48	-10.678	1.210	2.90
Fcc	2.658	5.32	-11.888	0	2.70
Ico	2.700	5.21	-11.823	0.065	2.75

**TABLA 4.5** Datos de los isómeros de Pt<sub>13</sub> con las optimizaciones con el potencial de Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo (D) y la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados.



**Figura 4.18** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancia.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones de Gupta. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras fcc e ico y amo.

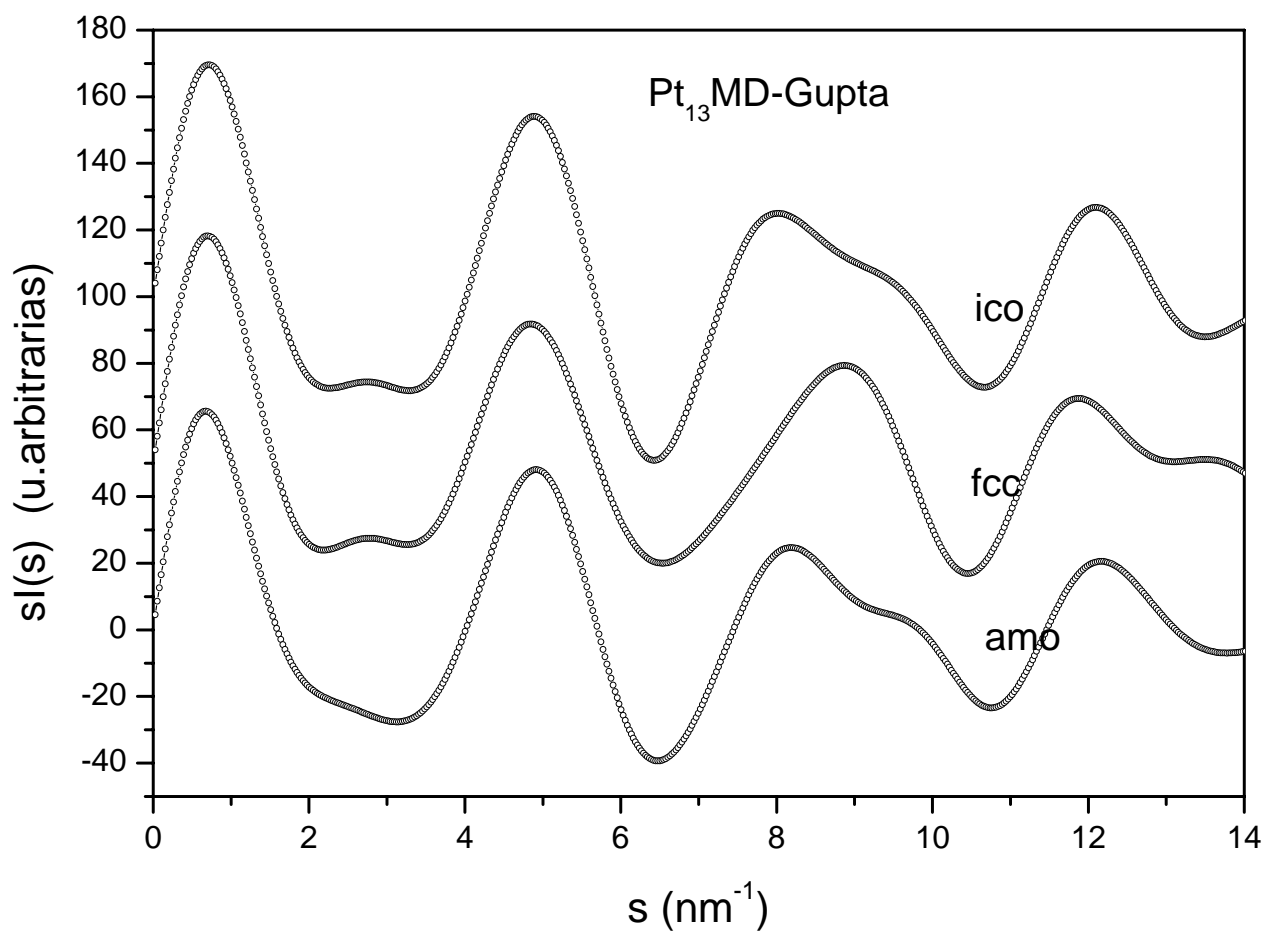
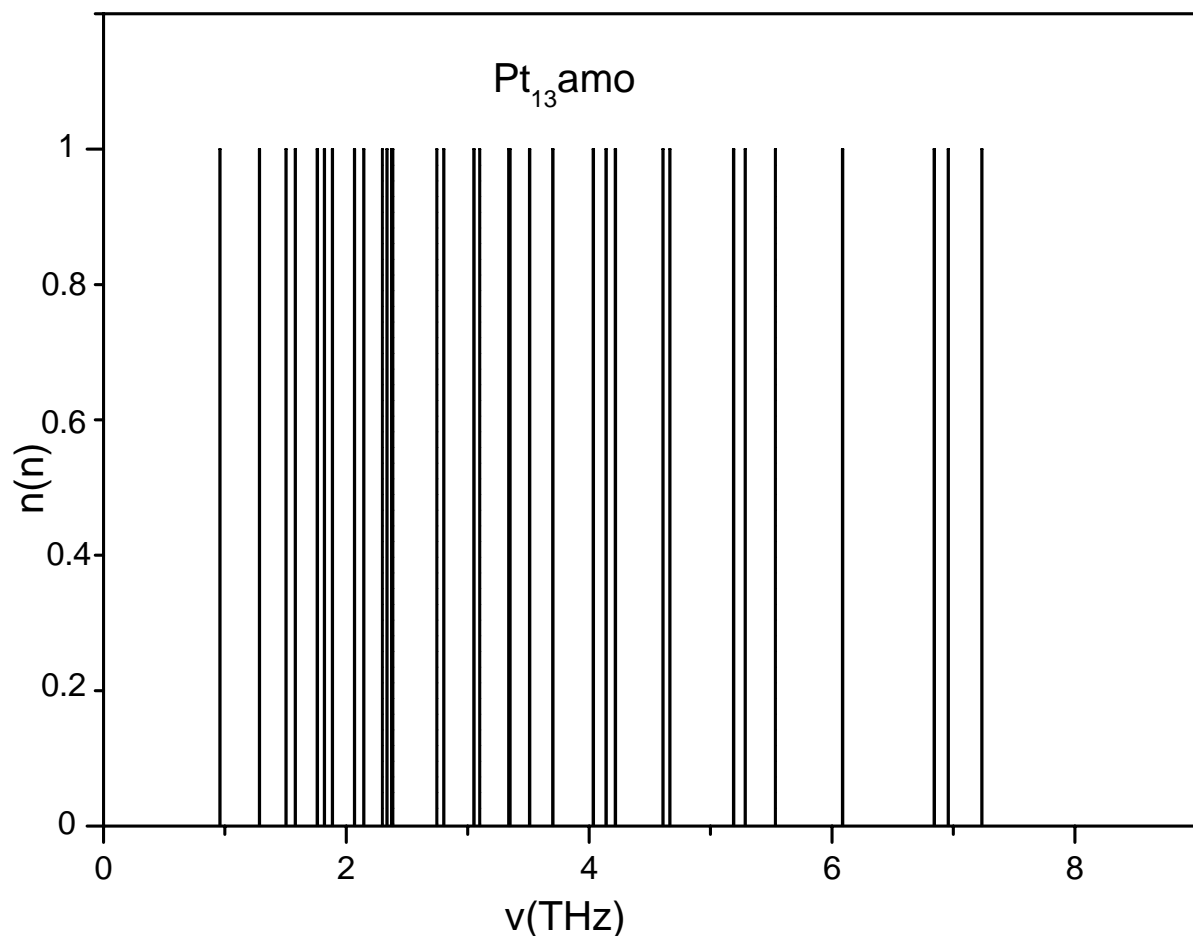


Figura 4.19 Graficas correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pt}_{13}$  amo fcc ico respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del  $Pt_{13}$  optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 33 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 13$ ). Todos los eigenvalores de (2.32) resultan ser positivos. Con esto se pone de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas contruidos a partir de estos espectros de frecuencias son mostrados en la Figura 4.20, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría e icosaédricas del  $Pt_{38}$ .



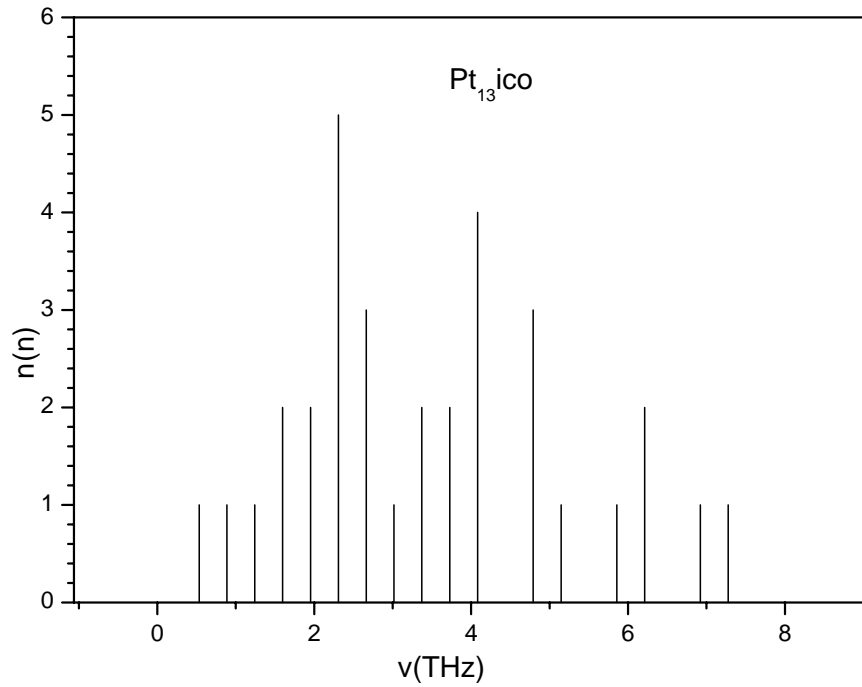
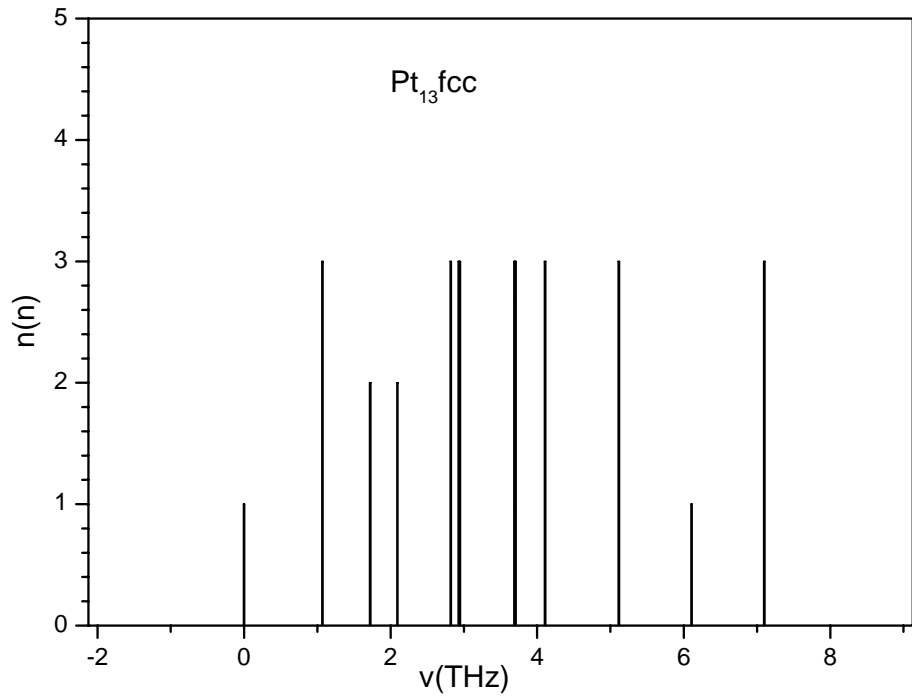


Figura 4.20 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.



En el estudio correspondiente a los cúmulos de  $Pt_{13}$  se tienen algunas características y propiedades que son importantes de exponer. En la figura 4.17 se observa el resultado del análisis geométrico por capas y estadístico de las distancias de los átomos al CM de cada isómero analizado (Amorfo, cuboctaedro e icosaedro), realizado mediante la técnica de DM en la PES del potencial llamado Gupta [28]. El análisis se llevó a cabo sobre los tres isómeros de más baja energía, quienes se corresponden uno a una fase desordenada y dos a fases ordenadas; fcc e icosaédrica. Tenemos al igual que en los casos antes estudiados capas perfectamente definidas y equidistantes en los isómeros ordenados fcc e icosaédrico y de nuevo una distribución continúa de distancias entre átomos en la fase desordenada haciendo casi imposible la determinación de capas atómicas en este cúmulo.

La diferencia de las posiciones atómicas en cada caso estudiado también se analiza en la figura 4.18 mediante los histogramas de distancias interatómicas, vemos pocas líneas y con la degeneración correspondiente en los casos fcc e ico mientras que en la fase desordenada las barras son más bajas y existe un gran número de ellas mostrando la dispersión de las posiciones atómicas en este caso. Se muestra en la figura 4.19 el estudio y comparación entre las diferentes estructuras mediante el cálculo del factor de estructura. En este caso observamos que la diferencia es mínima entre figuras desordenadas y ordenadas en particular el factor de estructura del icosaedro es muy similar al de la estructura amorfa mientras que se alcanzan a observar pequeñas diferencias en el pico alrededor de  $9 \text{ s}(\text{nm}^{-1})$ . Las figuras 4.20 representan el espectro de frecuencia de vibración para los tres isómeros donde se corrobora un comportamiento concreto entre los isómeros. Una degeneración uno para el caso amorfo, degeneración 5 para el caso icosaédrico y degeneración 3 para el caso FCC, para con ello poder predecir diferencias en el comportamiento físico entre isómeros. De la tabla 4.5 se observa que es la estructura fcc la de menor energía a tan sólo a  $0.065 \text{ eV}$  por debajo de la estructura Ico.

Nuestros resultados son semejantes a otros cálculos obtenidos por W. Zhong, Y.Cai y D. Tománek [84] mediante la técnica MBA para cúmulos de 13 átomos en Pt en los que se publican resultados similares. En estos trabajos se da un valor  $2.5 \text{ \AA}$  para el radio del cúmulo  $Pt_{13}$  icosaédrico que se compara muy bien con el valor de  $2.6 \text{ \AA}$  del campo auto consistente y donde estos análisis muestran que la diferencia de energías entre el icosaedro y el octaedro es de  $0.12 \text{ eV}$ . Por otro lado en el trabajo de Sebetci y Güvenc [85] se da un

valor de 2.61 Å como promedio de distancia entre vecinos. Nosotros obtenemos un valor de 2.658 Å para la estructura FCC y 2.681 para la estructura amorfa y una distancia de 2.700 para el caso de la estructura ico.

Yang y Draboldz [68] también han presentado resultados de estudios de Teoría de Funcionales de la Densidad de la estructura y energía de pequeños cúmulos de Platino. Encontraron que para el Pt<sub>13</sub> hay una gran variedad de geometrías de bajas simetrías que son inferiores en energía comparadas con las estructuras cuboctaédricas e icosaédricas. Yang y DePristo [78] comparan primero las energías ideales del ico y el cuboctaedro (CO) de cúmulos Pt<sub>13</sub> relajados sin permitir el rompimiento de la simetría. Las dos estructuras eran muy cercanas en energía, con el CO levemente más bajo que el ico pero cuando se permite romper la simetría las estructuras del ico y CO traspasan las distorsiones de Jahn-Teller la cual relaja el sistema y baja sus energías por 0,009 y 0,002 eV/átomo de sus estructuras ideales respectivamente, y al fin se encontró al ico que era más bajo en energía que el CO por 0,002 eV/átomo. La magnitud de las deformaciones geométricas fue pequeña, con las longitudes entre vecinos que cambian menos de 0,12 Å en ambos casos. En nuestro caso fue la estructura icosaédrica la de energía más baja y las deformaciones geométricas con las longitudes entre vecinos fue de 0.023 entre fcc y amorfo y de 0.019 entre amorfo e icosaédrico.

Yang y DePristo [78] intentaron buscar otras estructuras posibles y las configuraciones ideales de cúmulos de 13 átomos de ico y CO. Calentaron sus estructuras mediante DM a 8000 K hasta que llevarlas al desorden total. Entonces efectuaron el "Dynamical Quenching" a los clusters para varias etapas de la simulación. Sorprendentemente, encontraron que muchas estructuras de baja-simetría eran menores en energía que las estructuras ico y CO.

Yang y DePristo llevan a cabo ocho simulaciones con configuraciones ideales de cúmulos de Pt<sub>13</sub> ico y CO donde se calentaron a 8000 K, produciendo ocho estructuras de baja-simetría. Siete de estas estructuras tienen energías más bajas que el ico y CO. Todas se distorsionan bastante pero algunas más que otras. Según sus cálculos, aparece que no hay estructuras bien definidas de mínimo-energía para el Pt<sub>13</sub> pero sí para una variedad de configuraciones desordenadas con energías muy semejantes. Aunque no hay evidencia

directa de información experimental, discuten que esto es consistente con estudios experimentales en cúmulos de Pt con dimensiones de nanoescalas.

#### 4.3.6 Cúmulos de Pt<sub>38</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.

Mostramos ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pt<sub>38</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos la gráfica de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización, (Figura 4.21).

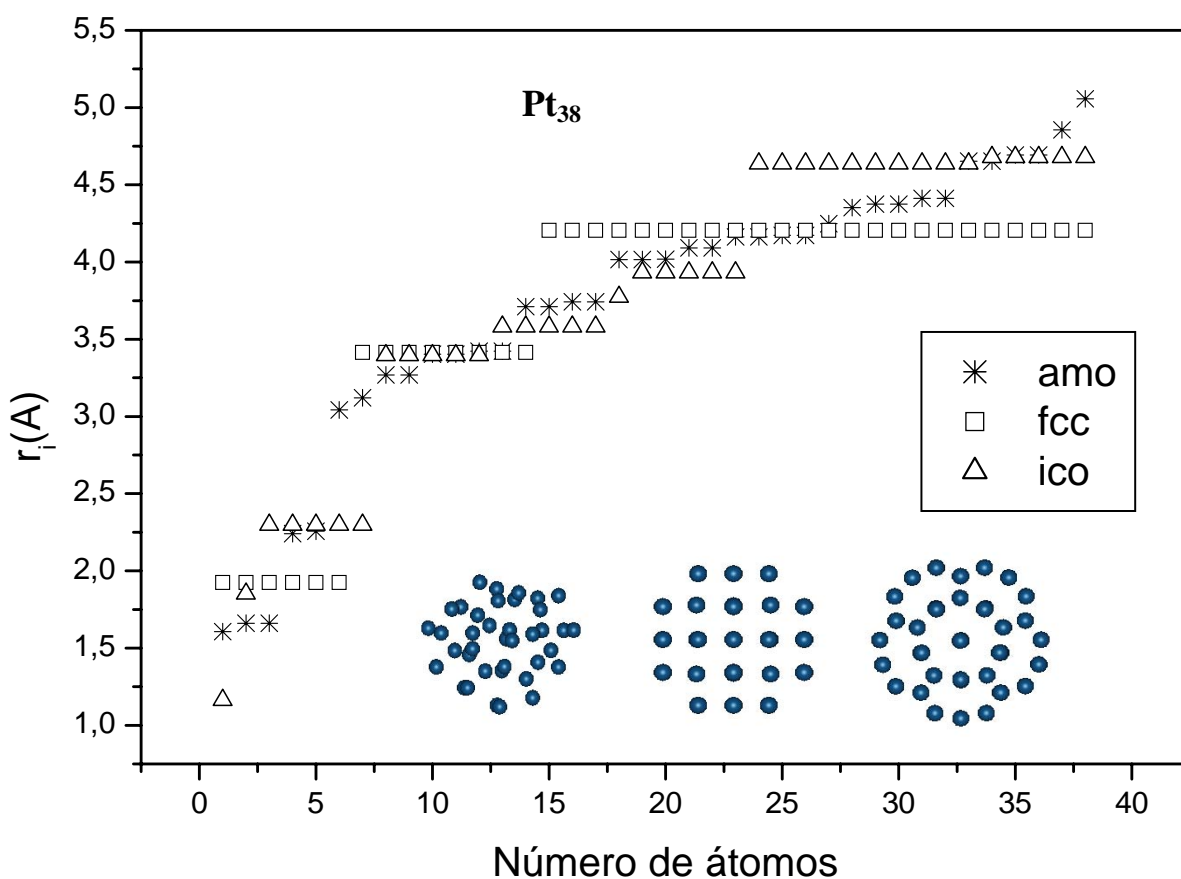


Figura 4.21 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.6 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

$Pt_{38}$	$D_{ppv} (\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$E_{Gupta}(\text{eV})$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ (Thz) Frec de Corte
Amo	2.683	9.657	-37.040	0.055	3.00
Fcc	2.681	8.412	-37.095	0	2.80
Ico	2.695	9.213	-36.994	0.101	3.10

**TABLA 4.6** Datos de los isómeros de  $Pt_{38}$  con las optimizaciones con Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo ( $D$ ) y la comparación de energía entre el isomero con mayor y menor energía respectiva entre ellos.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados.

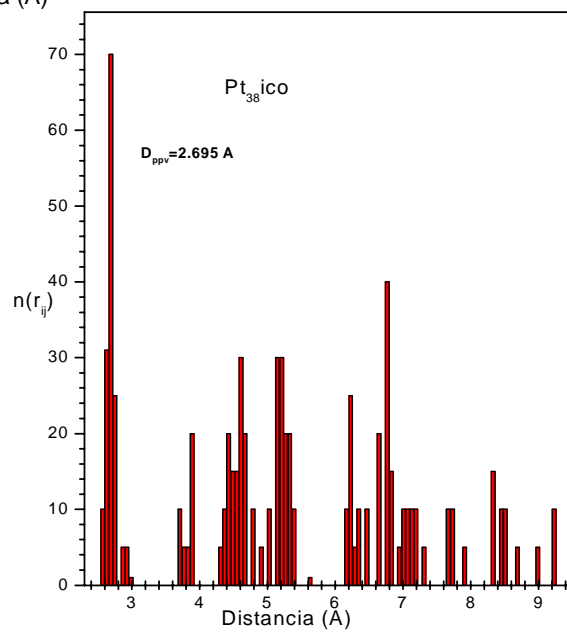
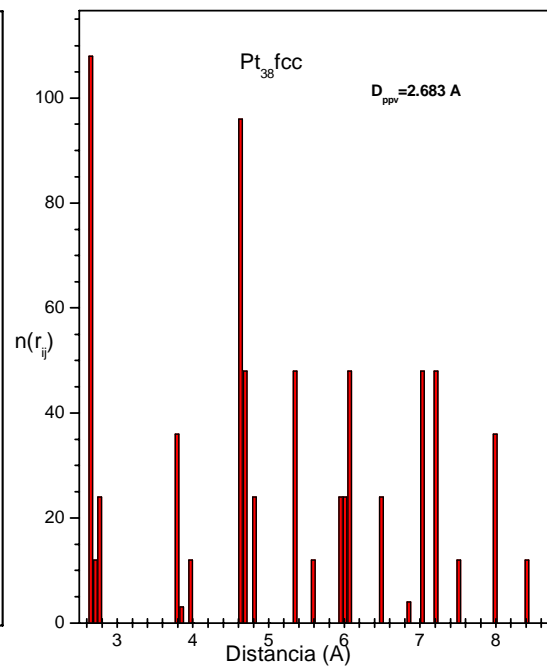
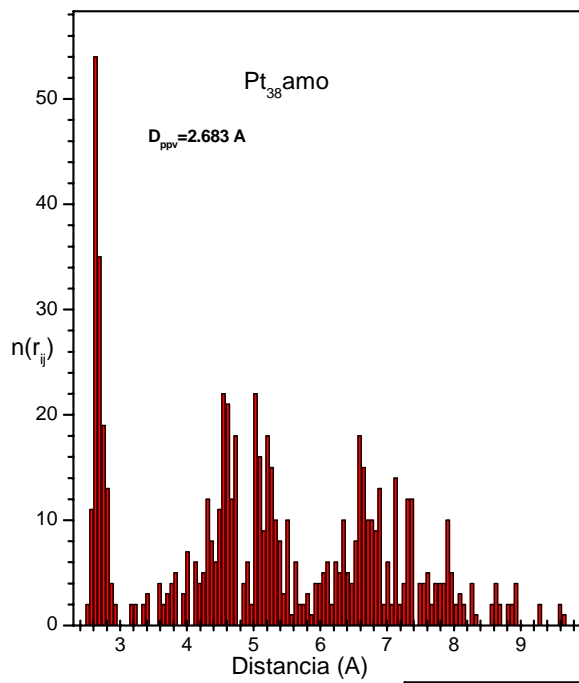


Figura 4.22 Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancias.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones de DM. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras fcc e ico y amo.

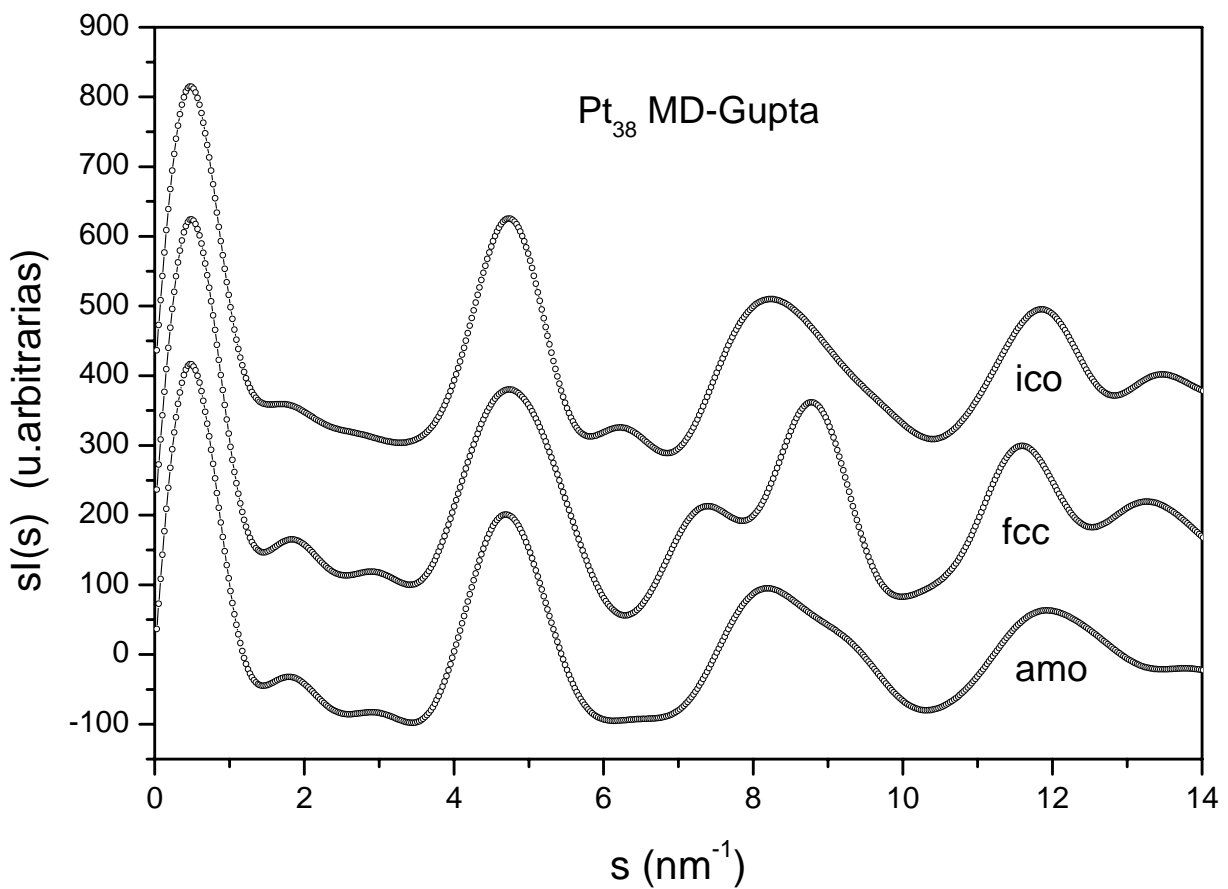
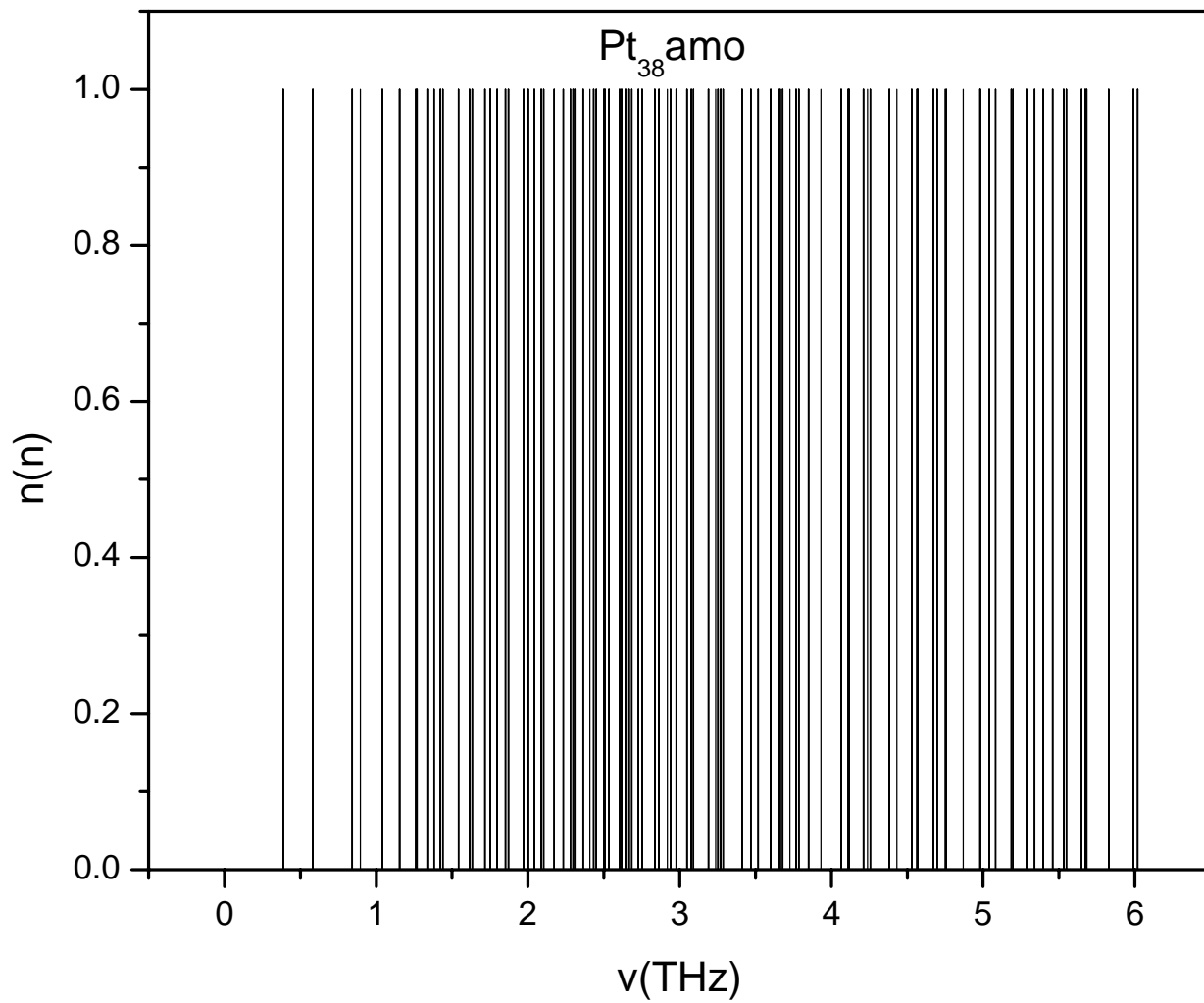


Figura 4.23 Gráfica correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pt}_{13}$  amo fcc e ico respectivamente optimizadas con Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Respecto a las frecuencias normales de vibración, las cuales son calculadas para las tres estructuras optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta, se obtienen 33 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 13$ ). Para comprobar que se trata de un mínimo hay que verificar que todas las frecuencias de vibración de (2.32) resultan ser positivas. Además se pone con esto de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas contruidos a partir de estos espectros de frecuencias son mostrados en la Figura 4.24, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría icosaédrica.





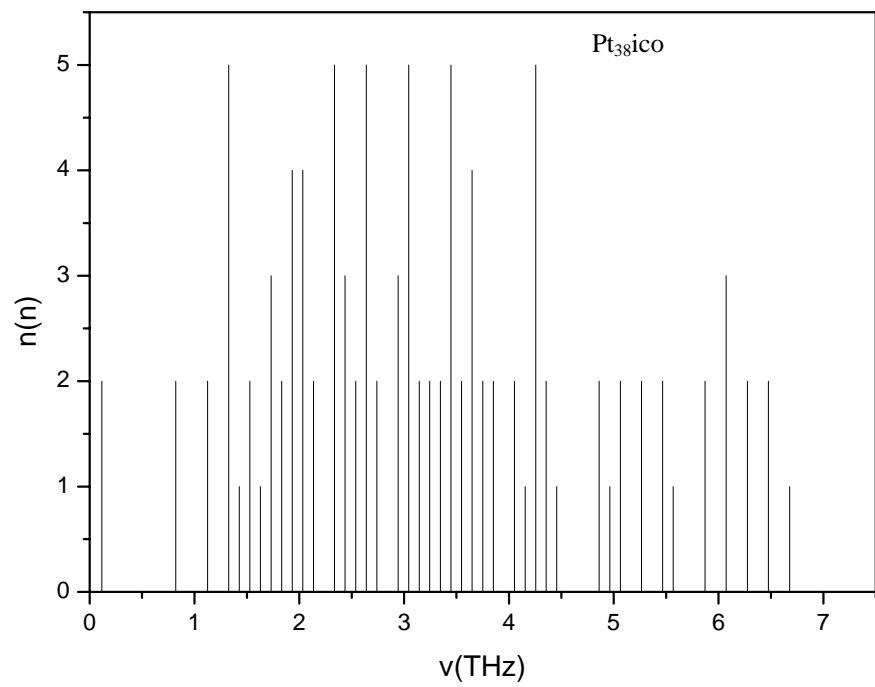
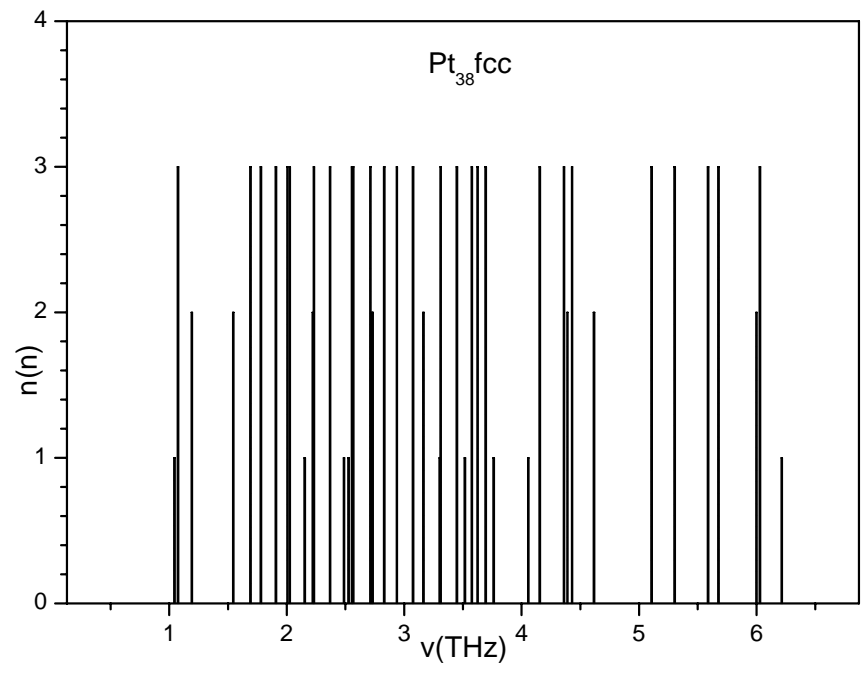


Figura 4.24 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.

En el caso del análisis de resultados del cúmulo  $Pt_{38}$  se estudiaron también tres isómeros de mínima energía: dos en fase ordenada y otro en fase desordenada. En la figura 4.21 se muestra el resultado del estudio de las capas atómicas realizado mediante la técnica de DM encontrando resultados similares a los mencionados en los casos anteriores (cúmulos de Pd). De la observación de los histogramas de la figuras 4.22 se nota la diferencia en las posiciones atómicas en cada caso estudiado. En la fase ordenada, se observan columnas con degeneraciones altas, lo que denota capas bien definidas mientras que en el isómero amorfo hay más líneas, lo que indica más distancias y, por lo tanto, columnas de menor altura. Se puede observar en la comparación realizada mediante el cálculo del factor de estructura, en la figura 4.23, que la diferencia entre geometrías desordenadas y ordenadas, es realmente poca, concluyendo que aunque esta diferencia es mínima, aún así se alcanza a observar pequeñas depresiones y hombros revelando diferencias estructurales en cada caso. Se subraya que aunque no existe comparación experimental de estos resultados, los nuestros puedan servir como comparativos teóricos cuando estos experimentos se lleven a cabo. Las figuras 4.24 representan el espectro de frecuencia para los tres isómeros analizados donde se corrobora y predice un comportamiento específico y esperado a juzgar por los casos estudiados anteriormente entre los isómeros, degeneración uno para el caso amorfo, degeneración 5 para el caso FCC y degeneración 3 para el caso FCC. Con sus respectivas consecuencias en su posible comportamiento físico.

De la tabla 4.6 se observa que para el caso del  $Pt_{38}$  ocurre algo semejante al caso del  $Pt_{13}$ , o sea, la estructura FCC como isómero con menor energía, seguido por la estructura amorfa **0.055** eV por arriba del valor de la estructura FCC y a la configuración ICO 0.046 eV por arriba de la estructura amorfa (0.101 eV). Encontramos una distancia promedio entre vecinos de 2.683 para la estructura amorfa, de 2.81 para la estructura FCC y 2.695 para la estructura icosaédrica mientras que Sebetci y Güvenc [86] dan un valor de 2.679 Å como promedio de distancia entre vecinos para el  $Pt_{38}$  con el potencial modelo “embedded-atom” de la versión Voter-Chen.

### 4.3.7 Cúmulos de Pt<sub>55</sub> amorfo, cúbico, icosaedro.

Mostramos ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pt<sub>55</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos gráficas de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización (Figura 4.25).

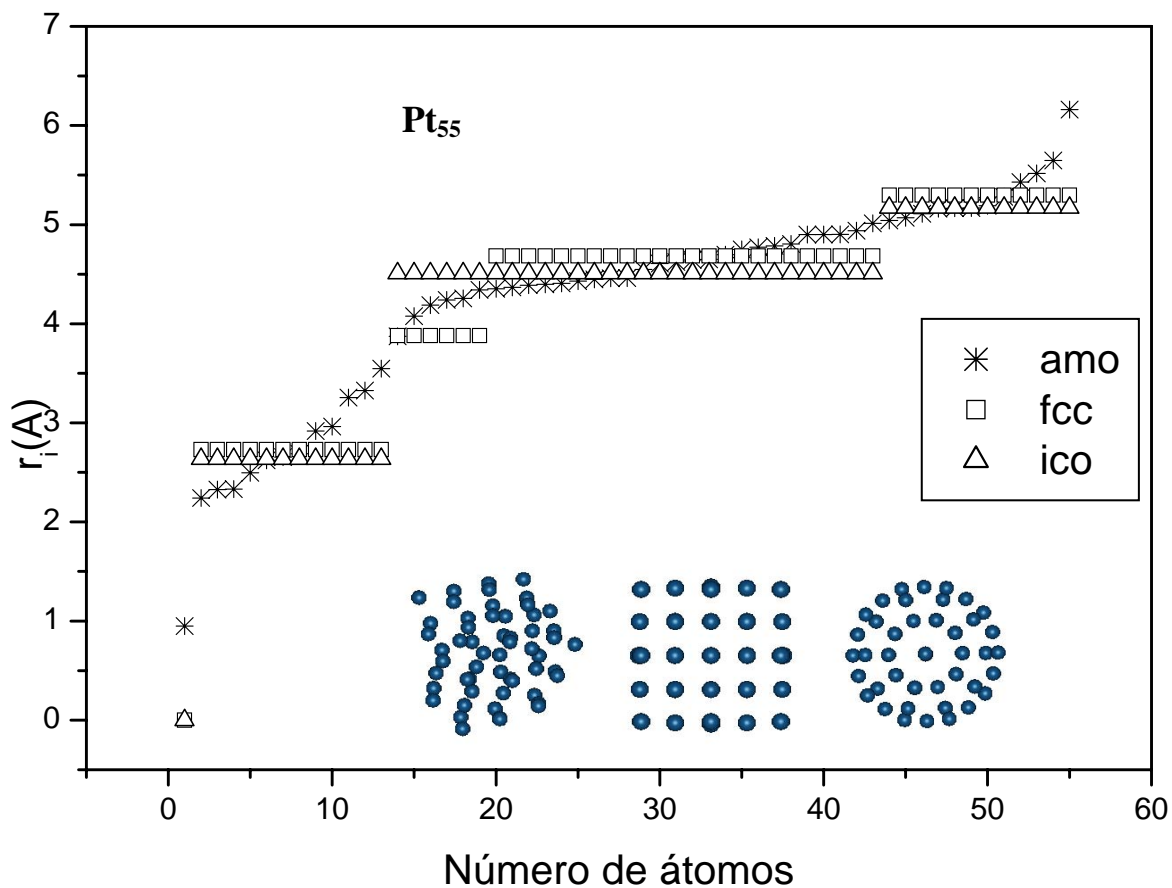


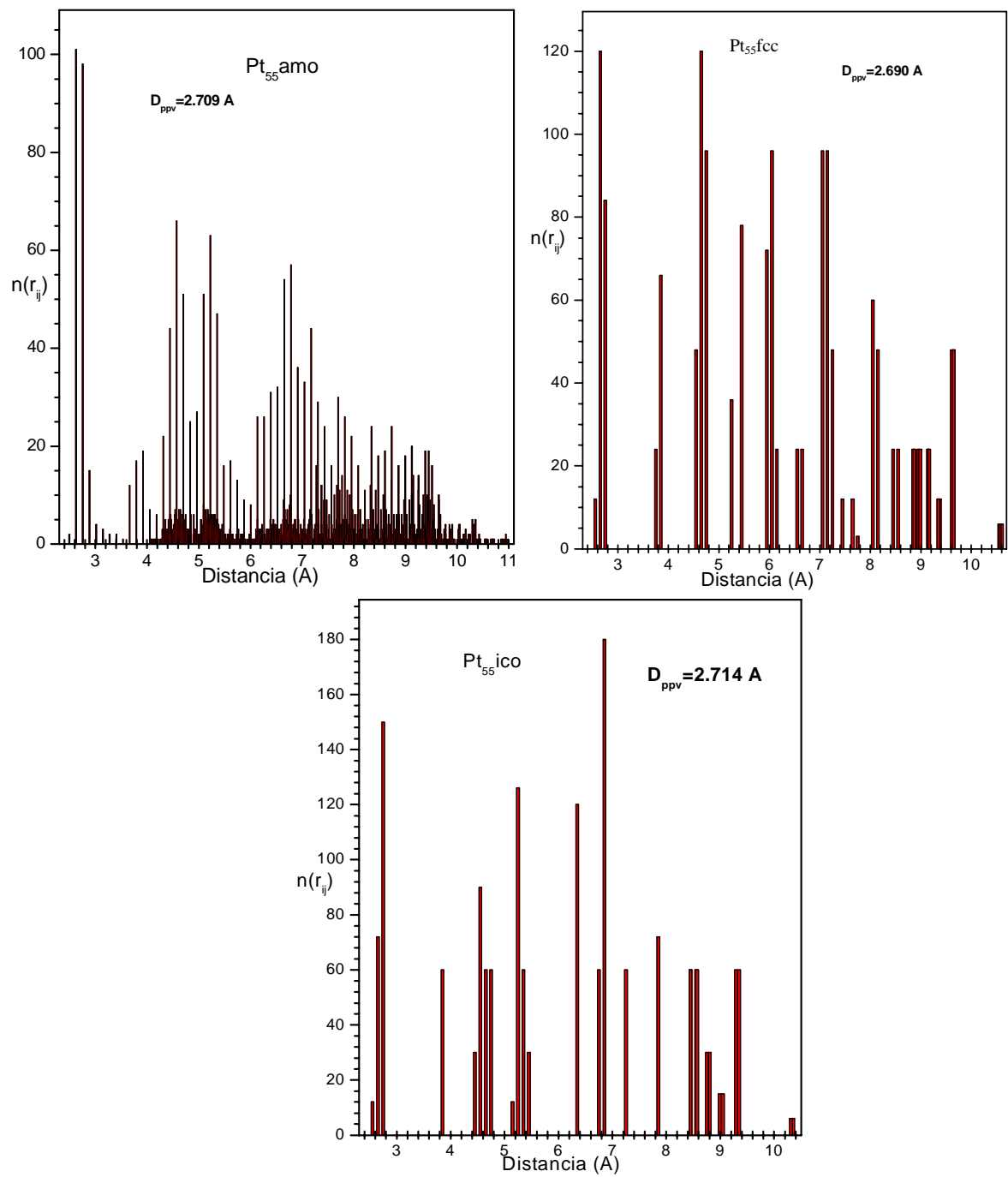
Figura 4.25 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

En la Tabla 4.3 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

$Pt_{55}$	$D_{ppv} (\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ [THz] Frec de Corte
Amo	2.709	10.95	-54.303	0.019	3.20
Fcc	2.690	10.60	-54.020	0.302	2.80
Ico	2.714	10.34	-54.322	0	2.85

**TABLA 4.7** Datos de los isómeros de  $Pd_{13}$  con las optimizaciones con Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo ( $D$ ) y la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los tres isómeros optimizados.



**Figura 4.26** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos cristalino e icosaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de tal distancias.

Los factores de estructura se calculan como anteriormente, tomando  $f_i = f_j = 1$  para los tres isómeros con las optimizaciones de DM. Vemos de la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras fcc e ico y amo.

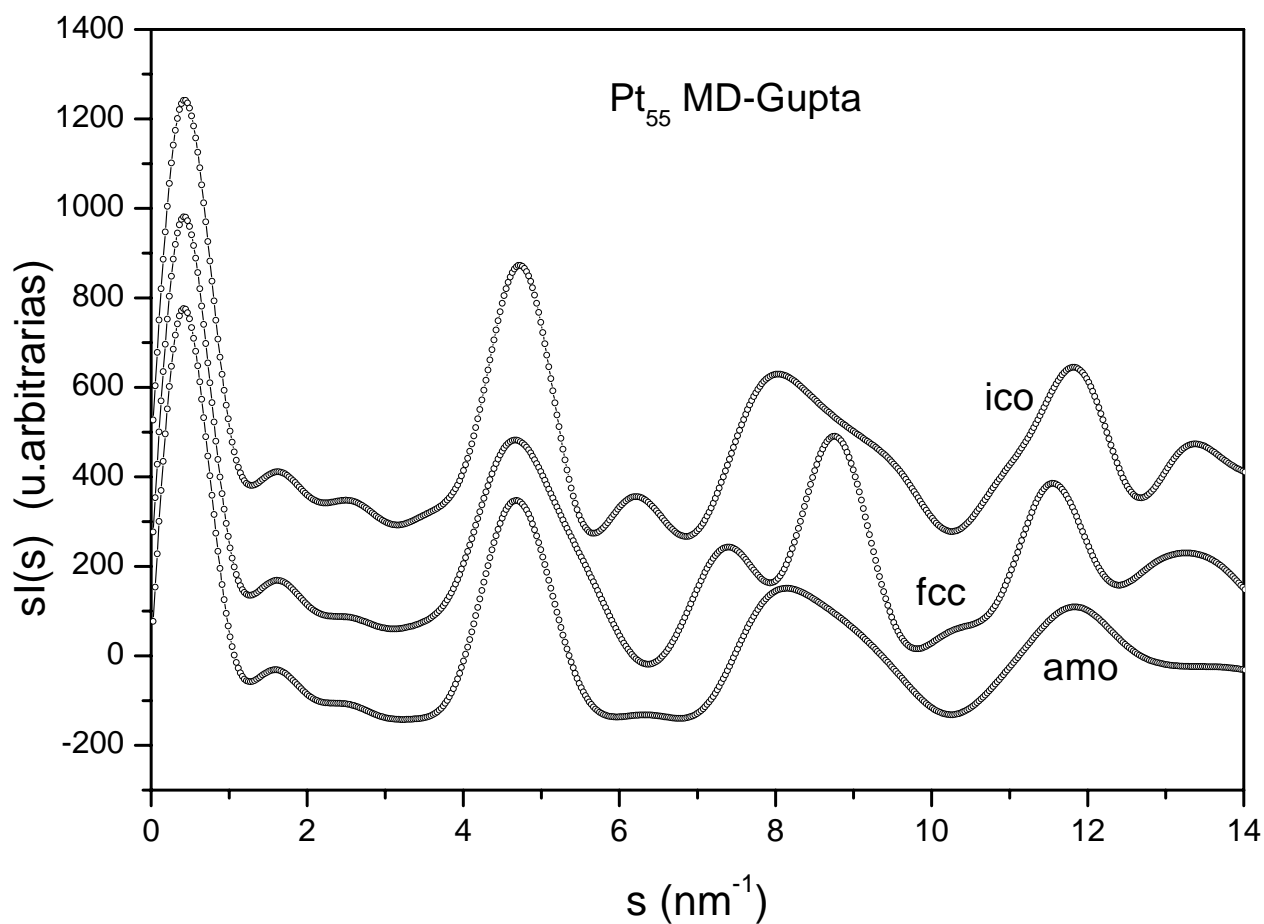
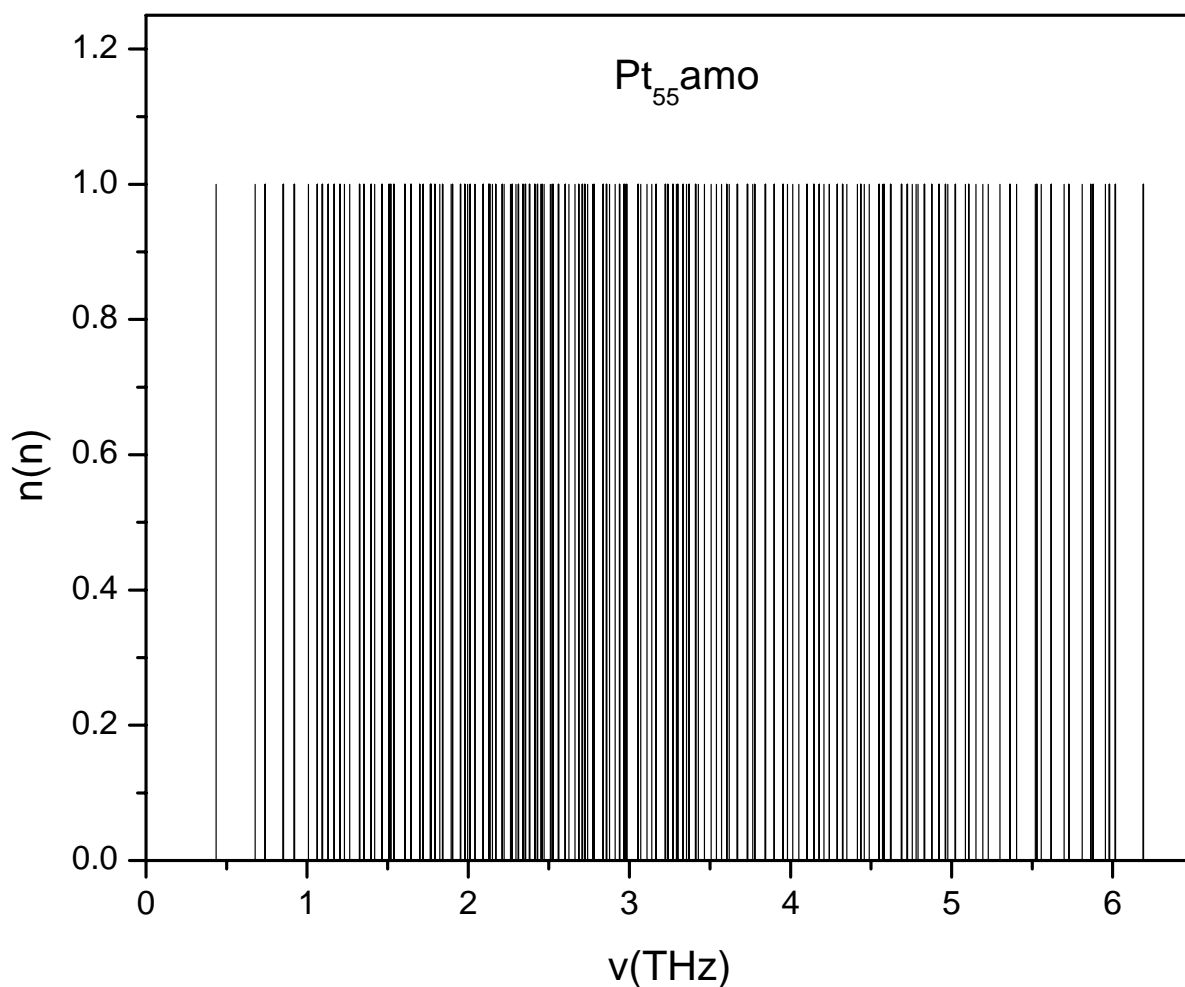


Figura 4.27 Gráfica correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pd}_{13}$  amo fcc e ico respectivamente optimizadas con Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del  $\text{Pt}_{55}$  optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 159 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N = 55$ ). Todos los eigenvalores de (2.32) resultan ser positivos. Con esto se pone de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias son mostrados en la Figura 4.28, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa, de orden tres asociadas a la simetría cúbica y de orden cinco asociadas a la simetría icosaédrica del  $\text{Pt}_{55}$ .



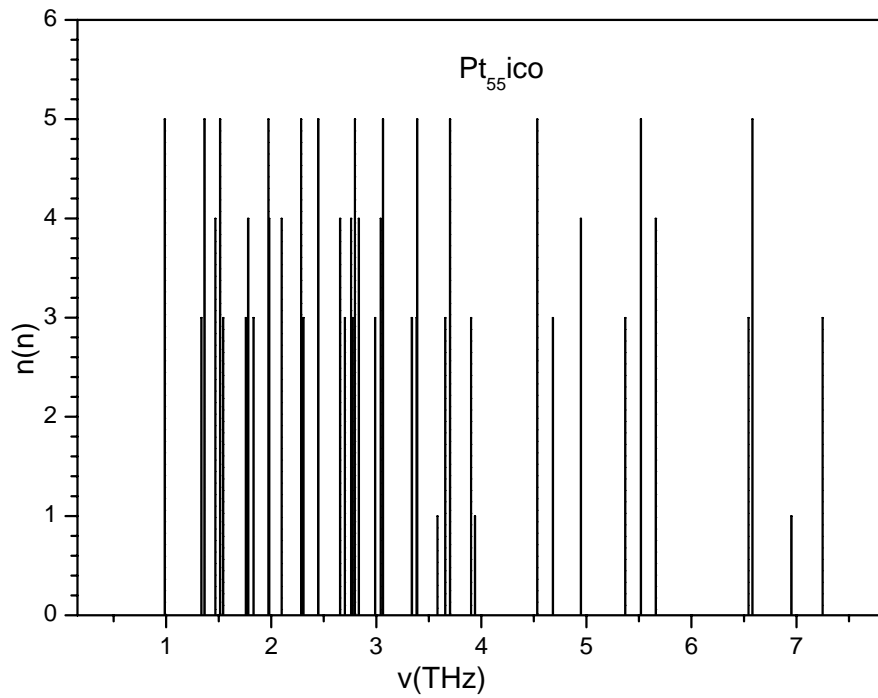
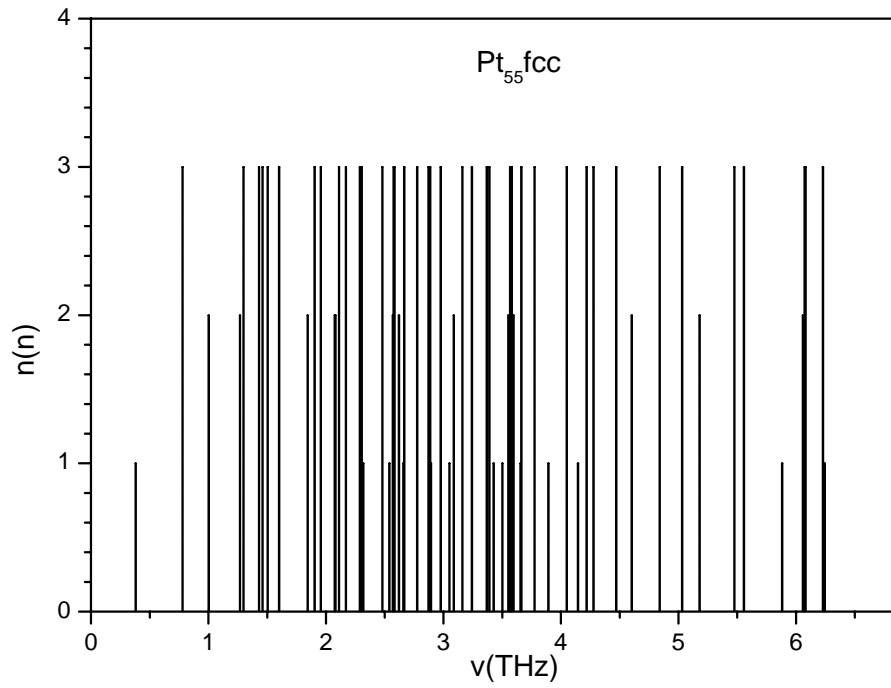


Figura 4.28 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.



Presentamos el análisis de resultados del cúmulo  $Pt_{55}$ . Se estudiaron tres isómeros de mínima energía: dos en fase ordenada y otro en fase desordenada. En la figura 4.25 se muestra el resultado del estudio de las capas atómicas realizado mediante la técnica de DM en la Superficie PES. Observando este resultado junto con los histogramas de la figuras 4.26 se puede prestar atención a la diferencia de las posiciones atómicas en cada caso. De nuevo en la fase ordenada, vemos capas bien definidas mientras que en el isómero que se encuentra en la fase desordenada es complicado discernir las capas. Se puede observar en la comparación realizada mediante el calculo del factor de estructura, mostrado en la figura 4.27, un resultado muy similar al discutido para el caso de los cúmulos de  $Pd_{55}$ .

El comportamiento pareciera tender al resultado esperado en la fase sólida tal y como se discutió en la sección referente a los cúmulos de paladio. La diferencia entre figuras desordenadas y ordenadas, es obvia y perfectamente diferenciable desde nuestro punto de vista. Desde luego todos estos resultados son “experimentos teóricos” y se subraya la intención de que aunque no exista una comparación directa de estos resultados con los experimentales, se tiene la esperanza de que este estudio sirva como referencia cuando estos experimentos se lleven a cabo. Las figuras 4.28 representan el espectro de frecuencia para los tres isómeros analizados donde se corrobora y predice un comportamiento diferenciado entre los isómeros, degeneración uno para el caso amorfo, degeneración 5 para el caso ico y degeneración 3 para el caso fcc.

De la tabla 4.7 se observa que la estructura con mínima energía es la correspondiente al caso icosaédrico quien sólo se encuentra a 0.019 eV arriba del isómero amorfo y el fcc está a 0.302 eV arriba de la estructura icosaédrica en energía.

En este caso la estructura geométrica con menor valor en energía correspondió a la geometría icosaédrica y nuevamente la estructura amorfa cuasi degenerada en energía con la primera.

Cabe mencionar que Aprá y Fortunelli [79] han presentado estudios energéticos y estructurales muy precisos para cúmulos cuboctaédricos de  $Pt_{13}$  y  $Pt_{55}$  donde también se han realizado comparaciones con aproximaciones de Hartree-Fock y métodos híbridos, los cuales emplean mezclas de Funcionales de la Densidad y de Hartree-Fock. Estos autores encuentran un nuevo arreglo estructural para el  $Pt_{55}$ , favoreciendo la simetría cuboctaédrica,

que muestra la tendencia del sistema hacia configuraciones "esféricas" Sebetci y Güvenc [86] calculan una distancia promedio entre vecinos de 2.686 Å. En este trabajo calculamos una distancia promedio entre vecinos de 2.709 Å para la estructura amorfa, 2.690 Å para la estructura FCC y 2.714 Å para la estructura ICO.

### 4.3.8 Cúmulos de Pt<sub>75</sub> amorfo, decaedro.

Mostramos ahora las gráficas de las distancias de los átomos del Pt<sub>75</sub> respecto a su centro de masa (CM). Exponemos gráficas de las tres vistas de la estructura optimizada con el potencial de Gupta y su visualización (Figura 4.29).

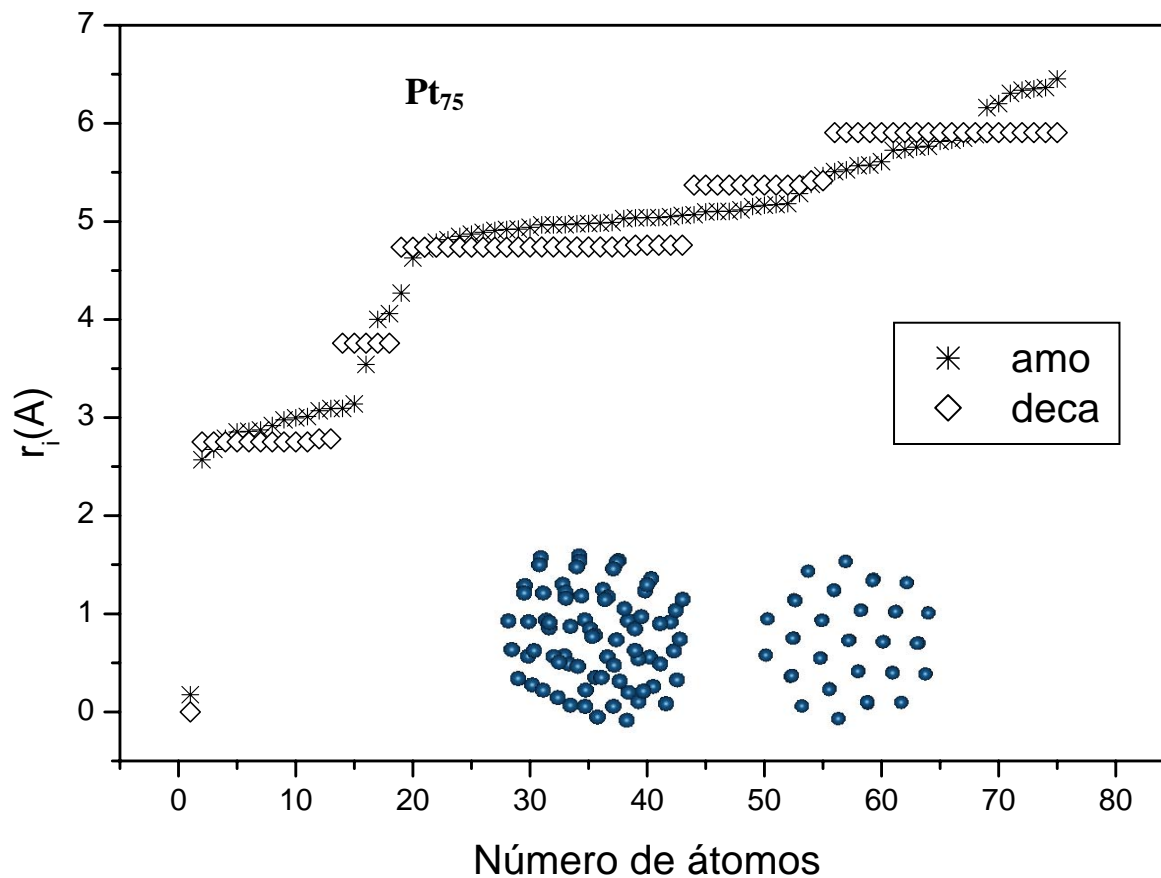


Figura 4.29 Gráfica de distancias al CM. Se muestran también los cúmulos de las estructuras optimizadas con el potencial de Gupta para los casos amorfo, cristalino e icosaédrico.

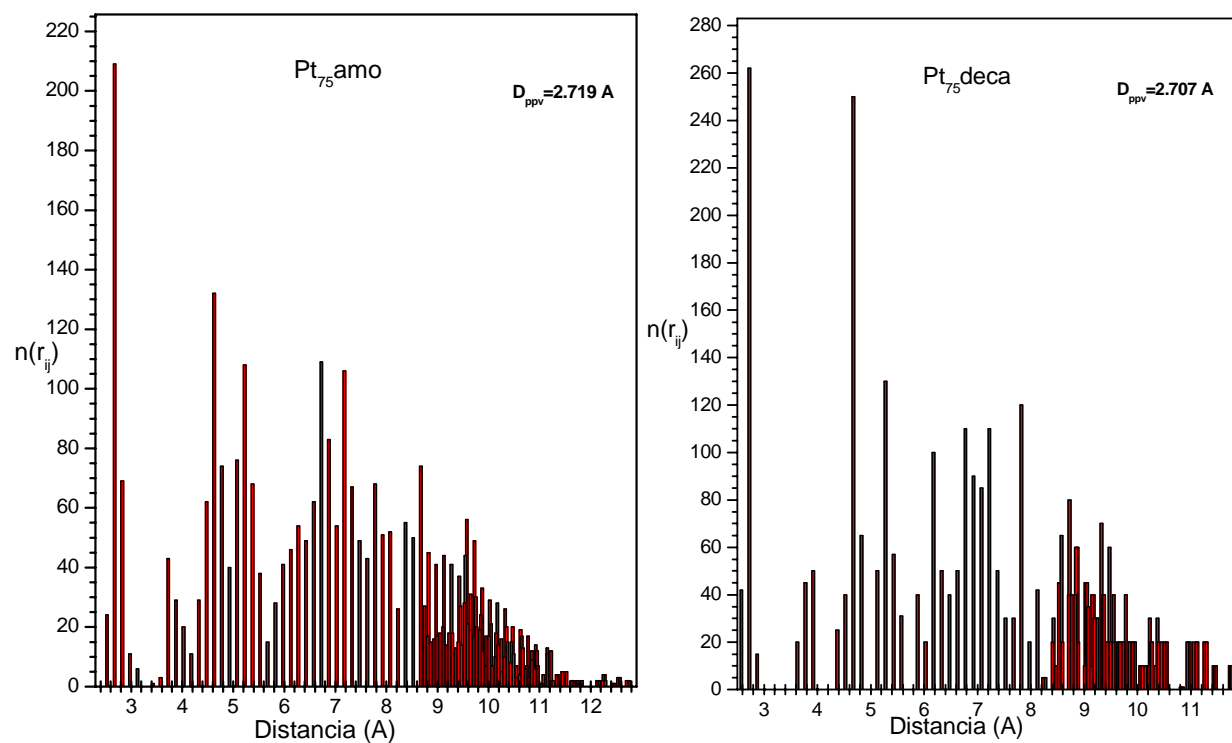
En la Tabla 4.8 se da la distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$ , el valor del diámetro de cada cúmulo  $D$ , ambos en unidades de Angstrom y la Energía de Gupta ( $E_{Gupta}$ ) en

Electronvolts, una comparación entre las energías y la frecuencia de corte para cada isómero.

Pt <sub>75</sub>	$D_{ppv}$ (Å)	D(Å)	$E_{Gupta}(eV)$ por cúmulo	$\Delta E$ [eV]	$\nu_c$ [THz] Frec de Corte
Amo	2.719	12.714	-74.793	-0.218	3.15
Deca	2.707	11.774	-75.011	0	2.90

**TABLA 4.8** Datos de los isómeros de Pd<sub>75</sub> con las optimizaciones con Gupta. Se dan los valores de distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), el diámetro de cúmulo (D) y la comparación de energía entre el isómero con mayor y menor energía respectiva entre ellos.

Se muestran ahora los histogramas de distancias interatómicas para los dos isómeros optimizados.



**Figura 4.30** Histogramas de distancias interatómicas. Se observa que existe mayor “orden” en los casos correspondientes de cúmulos amorfo y decaédrico por presentar barras mejor definidas y cuya altitud nos da el número de enlaces de primeros vecinos.

Calculamos los factores de estructura como anteriormente tomando  $f_i = f_j = 1$  para los dos isómeros con las optimizaciones de Gupta. Se aprecia en la figura que existen mayores diferencias entre las curvas de los tres isómeros en las estructuras deca y amo. La frecuencia de corte ( $\nu_c$ ), la cual se define como la frecuencia de máximo valor del conjunto de frecuencias normales de vibración

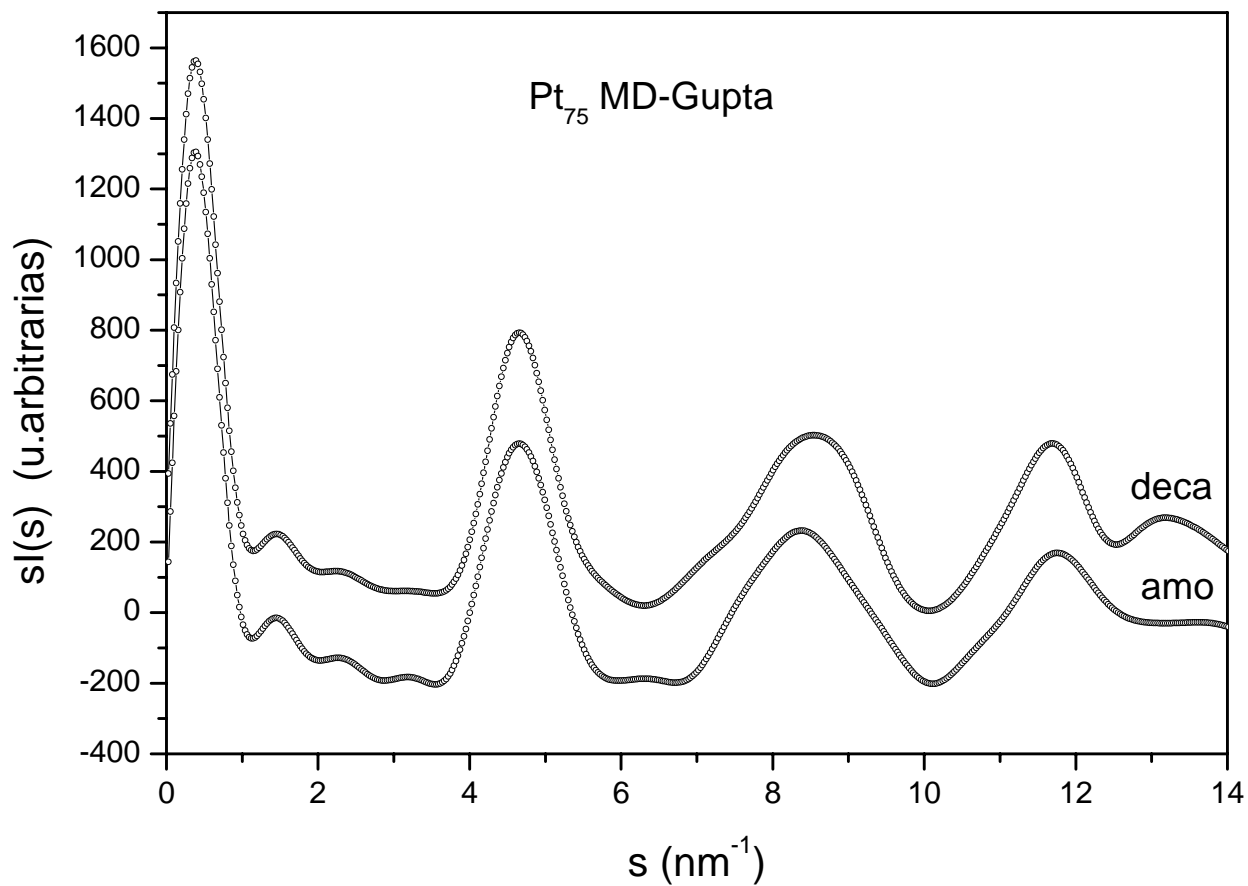
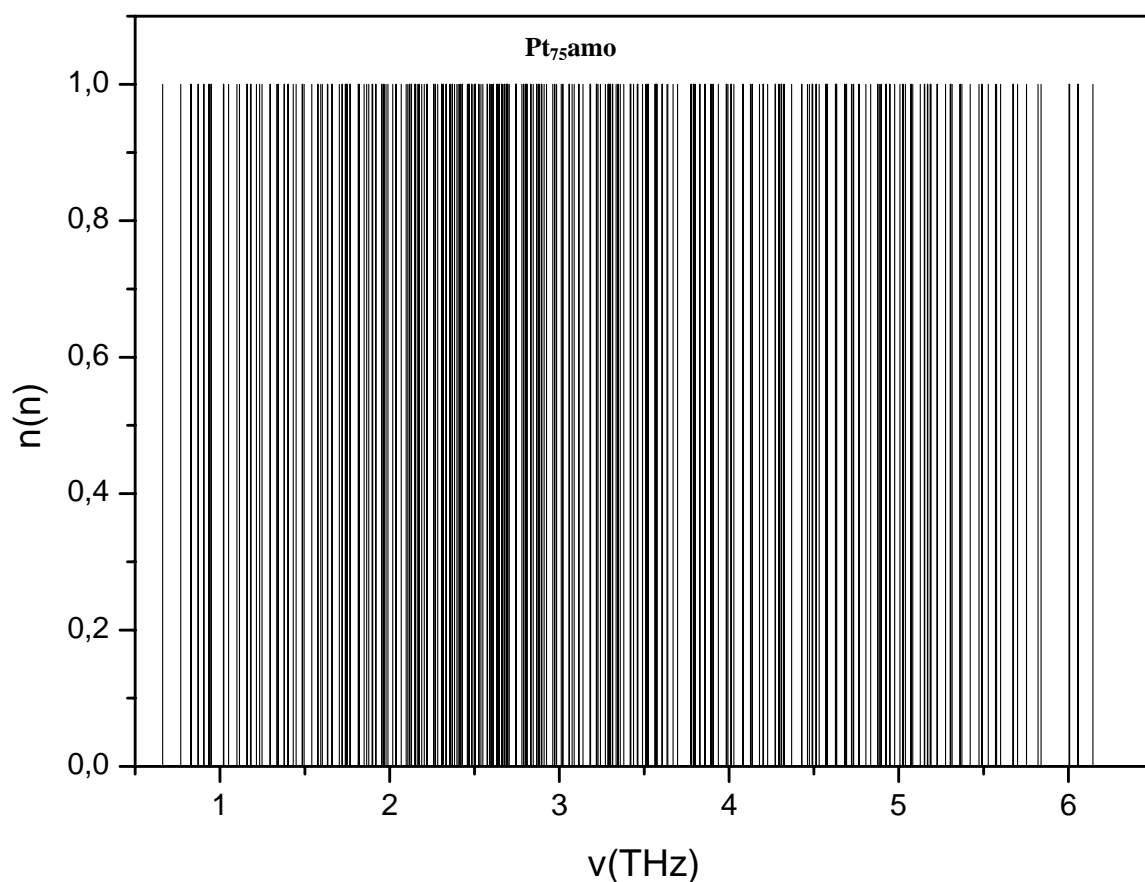


Figura 4.31 Gráfica correspondiente a las curvas de los factores de estructura correspondientes a los casos  $\text{Pt}_{75}$  amo y deca respectivamente optimizadas con el potencial de Gupta. Las intensidades del patrón de difracción  $sI(s)$  esta en unidades arbitrarias.

Se muestran ahora las frecuencias normales de vibración, para las tres estructuras del  $\text{Pt}_{75}$  optimizadas con Dinámica Molecular con el potencial de Gupta donde se obtienen 219 frecuencias reales ( $3N-6$  con  $N=75$ ). Para comprobar que se trata de un mínimo hay que verificar que todos los eigenvalores de (2.32) resulten ser positivos. Además se pone con esto de manifiesto la estabilidad de dichas estructuras. Los histogramas construidos a partir de estos espectros de frecuencias se muestran en la Figura 4.32, donde se aprecian las degeneraciones de orden uno asociadas a la simetría amorfa y de orden cinco asociadas a la simetría decaédrica del  $\text{Pt}_{75}$ .



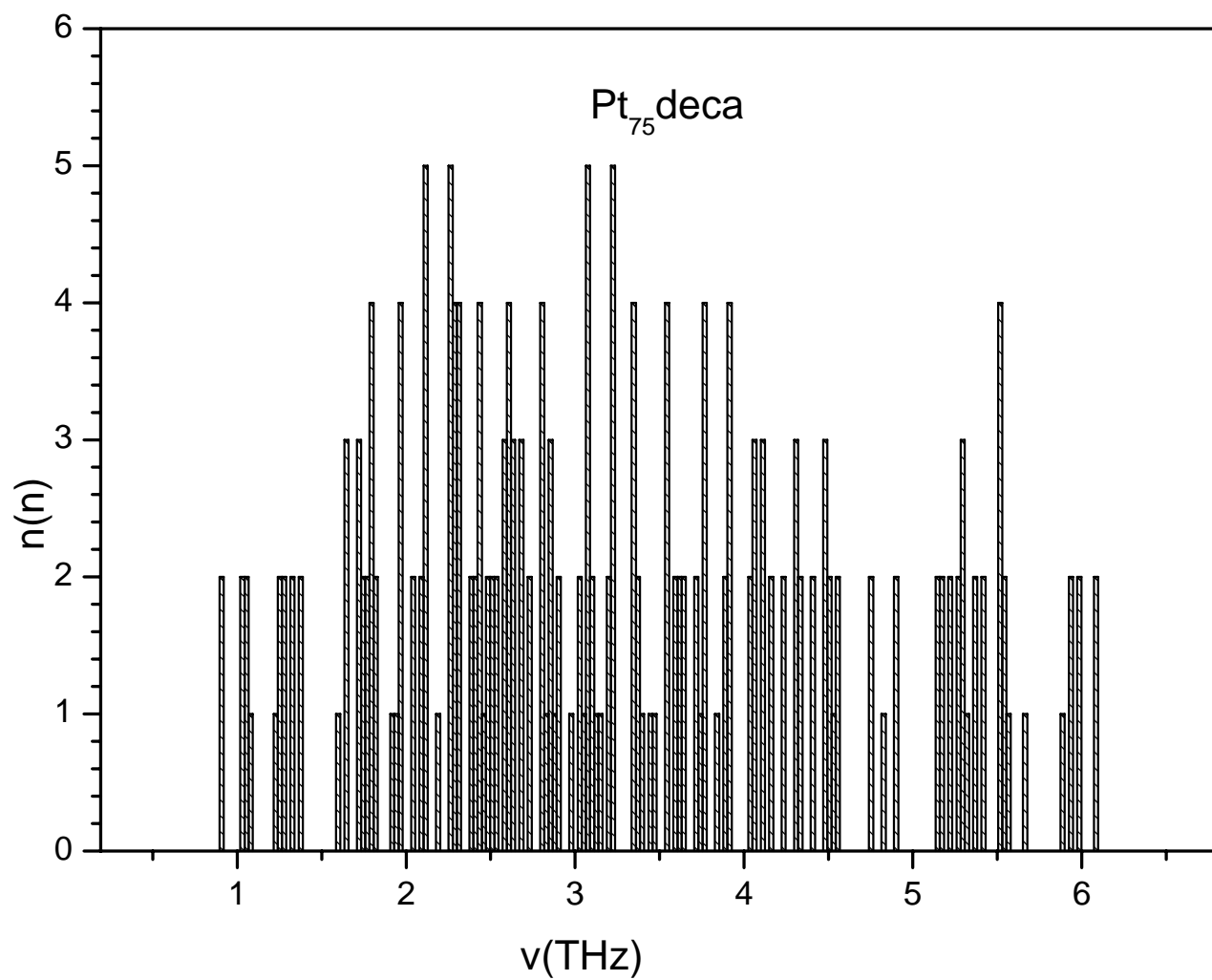


Figura 4.32 Histogramas de frecuencias de vibración. Se observa el valor máximo de la degeneración correspondiente a cada estructura particular.



En este caso, se estudiaron las energías de dos isómeros, la nanopartícula decaédrica que es la de más baja energía y un isómero amorfo muy cercano en energía. Observamos esencialmente el mismo comportamiento entre isómeros bajo la óptica de un estudio meramente estructural de las capas electrónicas tal y como se muestra en las figuras: 4.29 y 4.30. En la tabla 4.8 se muestran las diferencias relativas en energía entre ambos, de donde se puede apreciar que existen alrededor de 0.2 eV de diferencia entre ambas estructuras. En cuanto al factor de estructura tal y como se discutió en el caso del Pd<sub>75</sub> la similitud geométrica entre ambas partículas da como resultado un espectro muy similar y difícil de diferenciar, y en cuanto al espectro vibracional observa el comportamiento esperado de acuerdo con sus ejes de simetría respectivos.

En la figura 4.33 se muestra en la columna izquierda las estructuras geométricas encontradas con DM con energía mínima, en la columna derecha las estructuras geométricas con energía relativa más alta y en medio las estructuras geométricas con energía intermedia relativa, acomodado cada isómero por tipo y tamaño correspondiente.

## CUMULOS DE PLATINO

Isómeros con  
Energía Mínima

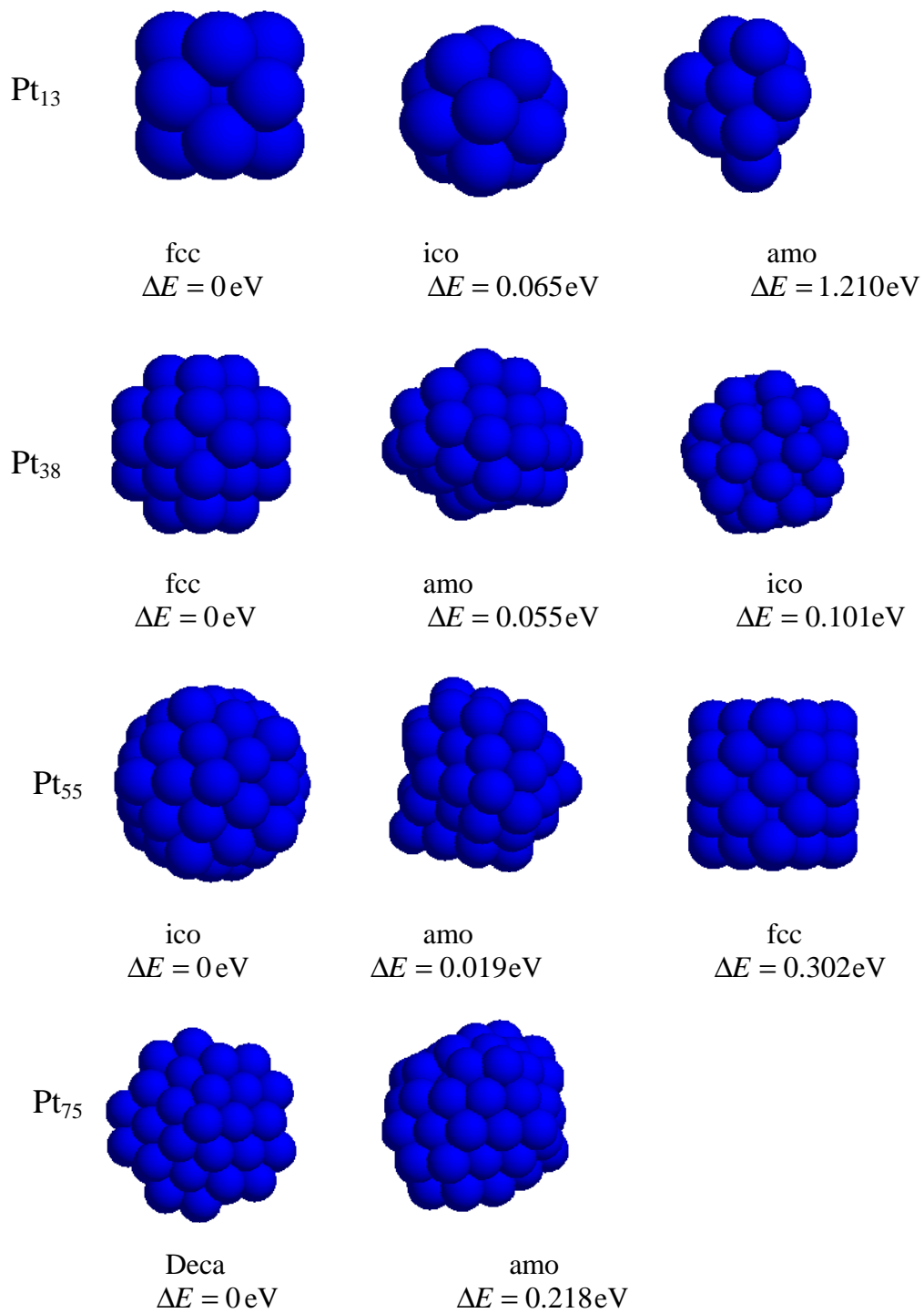


Figura 4.33

Relación de estructuras geométricas ordenadas en función de sus energías relativas.

Podemos apuntar que si bien las estructuras resultantes de nuestro análisis de los cúmulos del Pd y Pt ( $n= 13, 38, 55$  y  $75$ ) no son amorfas como anticipadamente se había previsto encontrar por su cercanía en la tabla periódica y similitud entre sus propiedades, sí podemos decir que sí son degeneradas o cuasi-degeneradas por su cercanía y proximidad en valores energéticos. Esto no es de extrañar puesto que en las referencias revisadas y consultadas para este trabajo, con métodos análogos de análisis, se sugieren resultados aunque parciales sí muy semejantes. Falta verificar estos resultados con cálculos y métodos afines pero con cálculos aún más refinados y minuciosos de cómputo como lo sería DFT (Density Functional Theory). Este análisis y sus resultados utilizando el modelo DFT está en proceso.

# **Capítulo 5**

## Conclusiones

## Conclusiones

Utilizando el método de simulación denominado Dinámica Molecular y empleando un potencial semiempírico de muchos cuerpos basado en la teoría de enlace fuerte o “tight binding”, llamado potencial de Gupta, para modelar las interacciones atómicas, hemos investigado las estructuras o isómeros de más baja energía en cúmulos de  $Pd_n$  y  $Pt_n$  para tamaños correspondientes a números mágicos, que corresponden a  $n = 13, 38, 55$  y  $75$  átomos. En esta sección se puntualizan las conclusiones que obtenemos de los análisis realizados en éstos cúmulos en función de su tamaño y tipo de átomos que los componen.

En las tablas 5.1 y 5.2 resumimos las cantidades físicas más representativas de estos sistemas que nos ayudarán en nuestra discusión. En ellas pueden verse las propiedades de los cúmulos más estables para cada elemento como son el tamaño (del cúmulo), los valores de la distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), los diámetros de cada cúmulo, las energías totales y relativas entre isómeros del mismo tamaño referidas a la energía del isómero más bajo (cero de energía) y la frecuencias de corte ( $\nu_c$ ), la cual, como ya se señaló, se define como la frecuencia de máximo valor del conjunto de frecuencias normales de vibración.

De inicio observamos las tablas en donde se encuentran los datos correspondientes a los cúmulos de Pd en la tabla 5.1 y los de Pt en la tabla 5.2. La distancia promedio a primeros vecinos  $D_{ppv}$  por tipo y tamaño de cada cúmulo en ambos casos (Pt y Pd) y en ambas tablas aumenta su valor sucesivamente en proporción directa con el número de átomos que lo componen. Este comportamiento es típico en nanocúmulos o materiales nanoestructurados, los valores de  $D_{ppv}$  son menores al valor que se tiene en bulto y conforme el tamaño de nanocúmulo crece, el valor de  $D_{ppv}$  crece aunque de forma no monotónica hasta donde se puede observar en sólo 4 casos estudiados pero crece al fin y al cabo su valor tendiendo hacia su valor en el bulto de  $2.75 \text{ \AA}$  para el Pd y de  $2.77 \text{ \AA}$  para el Pt [81]. Otro dato importante de este valor es la discrepancia clara y consistente entre las distancias entre primeros vecinos dependiendo de sus geometrías, en el caso amorfo ésta es siempre mayor y en el caso de vecinos en configuración fcc e icosaédrica también existen diferencias distinguibles.

En lo que corresponde a las frecuencias de corte, se puede ver que sus valores evolucionan de forma consistente (monótonamente creciente) de acuerdo con la convergencia que deben tener hacia sus valores en bulto.

Ahora discutiremos sus valores de energías totales. Esta energía junto con el cálculo de las frecuencias nos garantiza que la estructura estudiada es un mínimo de la superficie del potencial o PES. Hemos encontrado entonces que algunas estructuras, pese a su constitución atómica desordenada, son casi tan estables como isómeros ordenados fcc o ico.

Pd <sub>13</sub>	$D_{ppv}$ (Å)	Diámetro de Cúmulo (Å)	EGupta(eV)	Diferencia entre valor max y min de Energía (eV)	$\nu_c$ Frec de Corte
Amo	2.630	6.35	-12.192	0.166	2.90
Fcc	2.608	5.22	-12.140	0.218	2.65
Ico	2.648	5.11	-12.358	0	2.75
<b>Pd<sub>38</sub></b>					
Amo	2.672	9.63	-38.227	0.117	2.95
Fcc	2.670	8.39	-38.344	0	2.80
Ico	2.681	9.17	-38.249	0.095	3.00
<b>Pd<sub>55</sub></b>					
Amo	2.698	10.93	-56.211	0.203	3.30
Fcc	2.676	10.56	-55.958	0.455	2.80
Ico	2.699	10.30	-56.414	0	2.80
<b>Pd<sub>75</sub></b>					
Amo	2.705	12.685	-77.589	0.322	3.30
Deca	2.692	11.733	-77.911	0	2.80
Bulto	2.75				5.729

Tabla 5.1 Isómeros de Pd por tamaño, distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), Diámetro del cúmulo, Energía total y respecto al isómero más bajo, frecuencias de corte ( $\nu_c$ ) y energía de Fermi por átomo. \* Referencia [81,51]

Pt <sub>13</sub>	$D_{ppv}$ (Å)	Diámetro de Cúmulo (A)	EGupta(eV)	Diferencia entre valor max y min de Energía (eV)	$\nu_c$ Frec de Corte
Amo	2.681	6.48	-10.678	1.210	2.90
Fcc	2.658	5.32	-11.888	0	2.70
Ico	2.700	5.21	-11.823	0.065	2.75
Pt <sub>38</sub>					
Amo	2.683	9.657	-37.040	.055	3.00
Fcc	2.683	8.412	-37.095	0	2.80
Ico	2.695	9.213	-36.994	0.101	3.10
Pt <sub>55</sub>					
Amo	2.709	10.95	-54.303	0.019	3.20
Fcc	2.690	10.60	-54.020	0.302	2.80
Ico	2.714	10.34	-54.322	0	2.85
Pt <sub>75</sub>					
Amo	2.719	12.714	-74.793	0.218	3.15
Deca	2.707	11.774	-75.011	0	2.90
Bulto	2.77				4.792

Tabla 5.2 Isómeros de Pt por tamaño y tipo de Isómero, distancia promedio a primeros vecinos ( $D_{ppv}$ ), diámetro del cúmulo, energía total y su diferencia respecto al isómero más bajo, frecuencias de corte ( $\nu_c$ ) para cada caso calculado. \* Referencia [81, 51]



Estos resultados son sorprendentes e interesantes y enfatizaremos algunos puntos que consideramos importantes.

De manera casi general se encontró que la estructura con geometría de más baja energía resultó ser una fase estable que alterna entre las dos fases ordenadas icosaédrica y fcc y que en casi todos los casos estudiados la segunda estructura más cercana en energía, correspondió al isómero amorfo.

En particular el isómero amorfo de baja simetría con la energía más degenerada (cercana al caso ordenado) es el cúmulo  $Pt_{55}$  en este estudio en particular, aquí es importante enfatizar primeramente el trabajo de Ordejón *et al.* [68] quienes han realizado una predicción teórica previa en el nivel de teoría correspondiente al método de LDA. Para el caso del cúmulo de  $Pt_{13}$  reportaron, para esta estructura, un mínimo global de baja simetría o amorfa. Otro caso digno de mencionar, es el artículo de Apra y Fortunelli [79] quienes realizaron un estudio DFT en  $Pt_{13}$  y  $Pt_{55}$  pero empezando e imponiendo una simetría fcc, y encontrando energías de enlace apenas menores que las reportadas para cúmulos icosaédricos y argumentan la tendencia del cúmulo de  $Pt_{55}$  a volverse “esférico”. Por otro lado Sebetci *et al* [85] realizaron estudios utilizando dinámica molecular, con el potencial de Voter y Chen con un modelo “embedded-atom” y la han aplicado para estudiar las estructuras locales estables, energías y crecimiento de grupos pequeños de platino en los tamaños de  $n = 2-21$ , los mínimos globales y otras estructuras locales estables han sido diferenciadas por ellos. También se han calculado y analizado sus espectros de energía. En esos trabajos muchas de las estructuras de más baja energía corresponden, según estos autores, al crecimiento de icosaedros y han identificado varias estructuras nuevas para  $n = 15, 16, 17, 18, 20$  y  $21$  encontrando que las estructuras más bajas de energía no son siempre icosaedros. En este estudio la estructura de cúmulo de  $Pt_{13}$  corresponde a una bipirámide hexagonal. Y su promedio de distancias a primeros vecinos es de  $2.61 \text{ \AA}$  mientras que nuestro cálculo refleja una variedad de distancias dependientes de la geometría que, para el caso del icosaedro, es de  $2.7 \text{ \AA}$ , siendo de  $2.69 \text{ \AA}$  sólo en el cúmulo fcc. Doye y Gales [87] también predicen una estructura geométrica icosaedral como mínimo global para el  $Pt_{13}$ .

Las estructuras mínimas de energía de grupos  $Pt_9-Pt_{14}$  tienen una bipirámide pentagonal como elemento principal. Las estructuras mínimas globales de la energía de estos clusters y

la forma icosaédrica del  $Pt_{13}$  es presentada también como mínimo global por Doye y Wales [87].

En un icosaedro con 13 átomos, se tiene un átomo central rodeado por 12 átomos. Doye y Wales calcularon la distancia entre el átomo central y la distancia promedio de la segunda capa que resultó ser de  $2.52 \text{ \AA}$  valor muy semejante a la distancia entre capas que se observa en la figura 4.17 para el  $Pt_{13}$  y 4.1 en el caso de  $Pd_{13}$ . Este mismo número ha sido estimado en  $2.50 \text{ \AA}$  por Sachdevet *et al.* en la ref. [75] quién también calculó la energía de enlace de la geometría como  $57.71 \text{ eV}$ , valor que es muy cercano al numerado por de Sebetci que es de  $57.58 \text{ eV}$ . Por otro lado Yang y De Pristo [78] estudiaron el  $Pt_{13}$  con dos potenciales semiempíricos interatómicos. Uno de los potenciales predice una estructura icosaédrica con una energía de enlace  $52.14 \text{ eV}$  el otro una estructura “abierta” y una energía de enlace  $65.66 \text{ eV}$ . Sachdevet [75] indica que las estructuras de números mágicos icosaédricos son fijas a  $0 \text{ K}$ , y refiere también al hecho de que las estructuras de número mágicos se deforman en algunas estructuras desordenadas al calentarse a  $300 \text{ K}$ . Apra y Fortunelli [79] empezaron con geometrías cristalinas, es decir, de las posiciones que los átomos asumen en los grupos considerados como secciones de la red fcc del bulto de platino e imponiendo la simetría de cuboctaédrica. Para la estructura cuboctaédrica, encontraron  $6.9 \text{ eV}$  de energía de enlace por átomo y  $2.67 \text{ \AA}$  de distancia promedio entre vecinos.

En otra referencia de los mismos autores [86] encontramos que también utilizan Dinámica Molecular, técnicas de simulación, congelamientos o “thermal quenching” y el algoritmo de Monte Carlo para estudiar los mínimos globales y energéticos de cúmulos libres de Pt en la gama de tamaños de  $n = 22$  a  $56$ . Los resultados muestran que los mínimos globales de los grupos de Pt tienen las estructuras empaquetadas basadas en octaedros, decaedros o icosaedros. Parte de los mínimos globales para las estructuras geométricas icosaédricas no tienen un átomo central.

De los resultados de las estructuras de 37 y 38 átomos tomados de la referencia [87] se desprende que para el primero se tiene un decaedro deformado y el segundo es un octaedro truncado. La estructura de 37 átomos es la única estructura que pertenece a la morfología de decaedros en sus cálculos. La estructura de 40 átomos la relacionan con la estructura icosaédrica de 38 átomos que se brinda en la referencia de Wilson *et al.* [88].

Wilson *et al.* encontraron la misma estructura icosaédrica de 38 átomos al final de la primera fase de sus cálculos. El octaedro truncado de Pt de 38 átomos tiene una energía 0,1832 eV más bajo que la estructura icosaédrica de 38 átomos. En nuestro estudio existe una tercera partícula de baja simetría entre las dos anteriores.

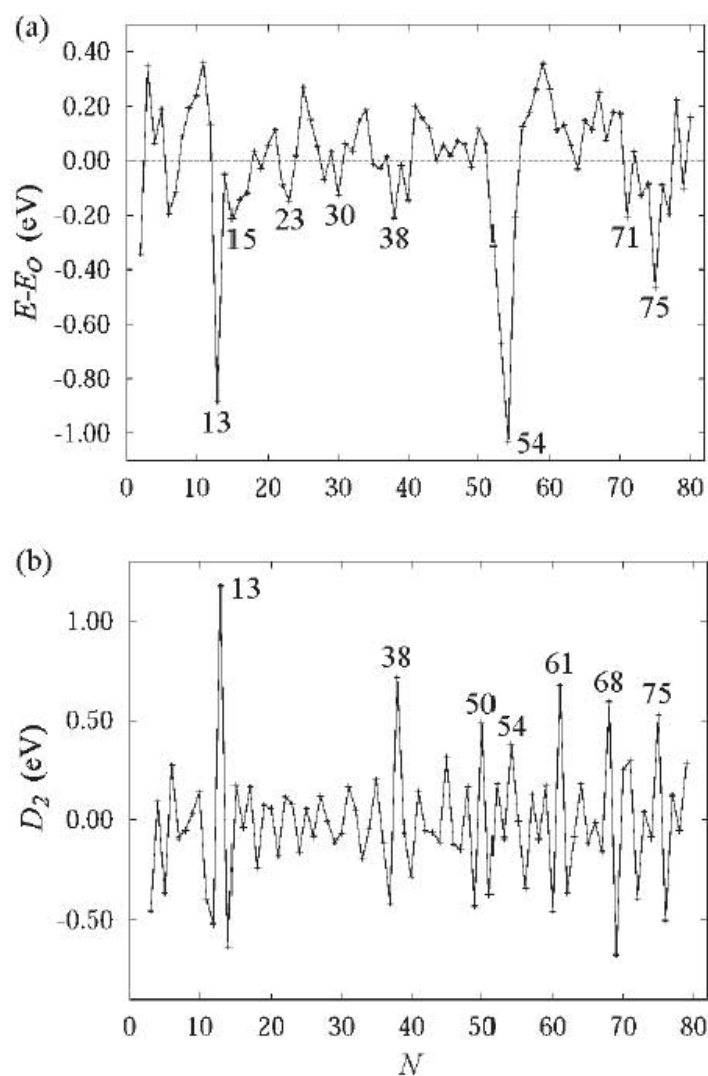
Este grupo encuentra que un icosaedro de 54 átomos sin un átomo central es más estable que el icosaedro completo de 55 átomos. También encuentra que la distancia promedio entre vecinos es de 2.679 para el Pt<sub>38</sub> y de 2.686 para el Pt<sub>55</sub>, la distancia entre vecinos en el interior del de 55 átomos es de 2.6095 Å. En nuestro caso estos valores van de 2.69 en la estructura ordenada, hasta 2.71 en la estructura amorfa.

Uppenbrink *et al.* [89] realizan el análisis de los mínimos globales en cúmulos de Pt y en sus resultados la mayor parte de los cúmulos más pequeños tienen una morfología centrada de tipo icosaédrica. El grupo argumenta que podría tomar un tiempo relativamente largo para un átomo central escapar a la superficie de la estructura, incluso si tuviera suficiente energía. Por lo tanto concluyen que, bajo condiciones cinéticamente controladas, uno esperaría que el Pt icosaédrico, centrado, de 55 átomos, sea más favorable.

Nuestros resultados coinciden totalmente con este grupo sin encontrar inconsistencias más sin embargo ellos jamás tocan el punto de la existencia de isómeros amorfos que nosotros sí encontramos como candidatos favorable en la PES.

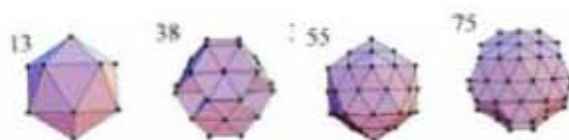
Ali Sebetci *et al.* [90] han informado de mínimos globales para el aluminio, el oro y los grupos de metal de platino modelados con la versión Voter–Chen. Los resultados muestran que los mínimos globales de los cúmulos de Al, Au y de Pt tienen estructuras basadas en octaedros, decaedros, icosaedros o una mezcla de decaedros e icosaedros. La mayor parte de los mínimos globales, en los cúmulos de Al, se identifican con estructuras cúbicas centradas en las caras y en muchos de los cúmulos de Au los mínimos globales son estructuras de baja simetría, que están de acuerdo con los estudios previos, teóricos y experimentales, aunque muchos de los mínimos globales del Pt sean idénticos a los mínimos globales de los grupos correspondientes de Au y también varios tamaños estables de los cúmulos del Pt correspondan a los mismos tamaños de los clusters de Al. En lo referente a los cúmulos de Platino, previamente se ha informado sobre las estructuras de más baja energía, el número de isómeros estables, direcciones de crecimiento, las probabilidades de atracción de los isómeros estables y las anchuras espectrales de energía

que están definidas por la diferencia de energía entre el mayor y el menor de los isómeros estables de cúmulos de  $Pt_2-Pt_{21}$  [85] y los mínimos globales de cúmulos  $Pt_{22}-Pt_{56}$  [86]. También se ha reportado la energía total  $E$ , la PG (Grupo puntual) y el SA (Asignación de estructura) de los mínimos globales de cúmulos de Pt descritos por el potencial Voter – Chen para  $N < 80$  átomos. Este grupo grafica las energías y las segundas diferencias finitas en energía, figuras 5 (a) y (b), respectivamente.



**Figura #5. a) Energías totales relativas encontradas por Sabetci et al. [85, 86] para los cúmulos del Pt y b) segundas diferencias finitas donde se grafica la energía contra el tamaño N del cúmulo.**

Los mínimos globales de las estructuras triangulares poliédricas del  $Pt_n$  ( $n= 13, 38, 55$  y  $75$ ) se ilustran en las figuras (6). Las estructuras de más baja energía de los cúmulos de Pt son más semejantes a los cúmulos de Au (que son de baja simetría) que a las de los cúmulos del Al. Todos los mínimos globales de cúmulos de Au y de Pt son idénticos para  $N = 17$ . El cúmulo de 18 átomos de Pt no tiene la morfología decaedral del cúmulo Au<sub>18</sub>. En la gama de tamaños de  $N = 19-38$ , la mayor parte de los cúmulos de Pt tienen las estructuras de icosaedro no centrado (ucl-uncentred icosahedral) que son semejantes tanto a Al como a cúmulos de Au. En esta gama del tamaños, 12 cúmulos de Pt tienen las estructuras idénticas con los cúmulos correspondientes de Au (es decir en los tamaño de 19–21, 26, 28–30, 32, 33, 36–38).



**Figura #6. Estructuras de mínima energía del Pt encontradas con DM por Sebetci, et al [85, 86, 90]**

Las diferencias principales entre los cúmulos de Au y de Pt ocurren en los tamaño de 41, 50, 51, 55, 70, 74, 76, 78 y 80: los cúmulos de 41 átomos de Pt tienen una mezcla de morfologías de decaedros y de icosaedros, el cúmulo de 50 átomos de Pt es un octaedro gemelo truncado, el cúmulo de 51 átomos es un icosaedro no centrado que pierde tres átomos de superficie, el cúmulo de 55 átomos es un icosaedro completo de Mackay, los cúmulos de 70, 74 y 76 átomos son algunos decaedros y finalmente los cúmulos de 78-80 átomos de Pt tienen una mezcla de decaedro e icosaedro. Para tamaños mayores, mientras los cúmulos de Pt prefieren estructuras decaedricas, los cúmulos de Au favorecen las estructuras que implican una mezcla de decaedros e icosaedros. Cuando la energía se normaliza (figura 5(a)) y se toma en cuenta la segunda diferencia finita en la gráfica de energía de los cúmulos de Pt (figura 5(b)), se puede comprobar que los tamaños más fijos son 13, 38, 50, 54, 61, 68 y 75. Resulta interesante que estos números mágicos sean más semejantes a aquellos del Al que a los cúmulos del Au.

De nuestros resultados con DM para platino 13 certifican que el isómero con menor energía corresponde a la geometría fcc, seguida muy de cerca por el isómero amorfo. El icosaedro es el más alejado de ellos en el espectro energético. Para el  $Pt_{55}$  tenemos al ico como la

estructura con mínima energía seguida muy de cerca por el amorfo y más alejado observamos al icosaedro. De hecho es el caso más degenerado en este estudio. Curiosamente es el único caso reportado experimentalmente como definitivamente amorfo para cúmulos de oro [26, 27]. Después de la breve discusión sobre nuestros resultados en  $Pt_{13}$  y el resultado conocido en el nivel de teoría LDA, queremos creer que una vez completado el cálculo mecánico cuántico de estas estructuras seremos capaces de predecir correctamente la existencia de una estructura de baja simetría en este caso.

Nuestros resultados además de concordar con muchos de los estudios anteriores contribuyen con una búsqueda mucho más intensa de isómeros en la PES y de manera global mediante una técnica muy poderosa de búsqueda global (GA) y sobre todo no restringida, esto es, en ningún momento en nuestro estudio se sugiere una geometría de entrada como propuesta inicial para las minimizaciones realizadas sino que en todos los casos se partió de más de una configuración al azar (10 configuraciones iniciales en cada caso de un gas de  $n$  partículas al azar). Esta búsqueda nos llevó a la localización de estructuras de baja simetría cuasi degeneradas con las de alta simetría. Enfatizaremos más nuestros resultados dado que sabemos que al utilizar las coordenadas minimizadas de nuestro trabajo como datos de entrada para los cálculos de primeros principios (LDA), semejantes a los reportados por Garzón *et al.* [25] y Apra y Fortunelli [79] se verifica que el mínimo corresponde al caso desordenado en varios casos, en particular en el cúmulo de  $Pt_{13}$  y  $Pt_{55}$ . La pequeña discrepancia en energías relativas entre distintos métodos se debe a que la PES correspondiente a un Hamiltoniano de primeros principios no corresponde perfectamente, es decir al 100%, al definido por el potencial y las fuerzas de Gupta.

Para terminar sólo queda comentar que similarmente a otras nanoestructuras como el Oro, Cadmio y Zinc [15, 23, 24, 25] encontramos la posibilidad de que existan estructuras amorfas entre unas de las más estables en cúmulos de Pd y Pt de tamaños entre 13 y 75 átomos; este trabajo pretende ser una posible contribución al entendimiento de los cúmulos de paladio y de platino para lograr en futuras investigaciones, conocimientos más profundos sobre el comportamiento de estas estructuras. En estudios de cúmulos de otros metales como el Níquel y la Plata las estructuras con menor energía son invariablemente estructuras simétricas: icosaedros, estructuras fcc o decaédricas de capa, estos resultados se encontraron también mediante técnicas de minimización global con el potencial de Gupta

[28]. Como Michaelian y Garzon *et al.* [1, 15, 23, 24, 25] lo hicieron ver, la existencia de cúmulos amorfos como estructuras de mínimo de energía, a pesar de ser aún un tema abierto de frontera, puede deberse: i) A la naturaleza del potencial para el Au, que es de corto alcance, a diferencia del alcance del potencial del Ni y del Ag, que puede considerarse como de largo alcance y ii) a efectos relativistas importantes, al menos en los casos correspondientes al Au y al Pt.

Aunque ninguna de las configuraciones del Pd o del Pt resultaron ser estructuras amorfas de mínima energía, sí son muy cercanas en valor al mínimo global y se les puede llamar cuasi-degeneradas. El sentido común heredado del estudio de los sólidos que predeciría a primera instancia geometrías ordenadas como candidatos a mínimos globales, desde luego, es otro concepto que ha de redefinirse en el mundo de los nanomateriales, así como muchos otros.

En suma, de las gráficas y resultados presentados en el capítulo anterior, podemos concluir de manera puntual lo siguiente:

- i) Se observa que hay un incremento de las distancias promedio a primeros vecinos en función del incremento del número de átomos de cada cúmulo tanto en Pd como en Pt. Esto debido a que la  $D_{ppv}$  calculada siempre será menor al valor del Bulto y que al aumentar su tamaño se convergerá al valor del Bulto que es de 2.75 para el Pd y 2.77 para el Pt.
- ii) Existe concordancia y afinidad en los valores obtenidos y se observa que conforme aumenta el tamaño de los cúmulos, y a pesar de que las geometrías analizadas de cada cúmulo distan por mucho en sus características, hay coherencia en la evolución de sus cantidades físicas hacia las cantidades propias del bulto.

- iii) Las estructuras amorfas (para todos y cada uno de los cúmulos estudiados aquí) tienen un aumento considerable en su diámetro ya que disminuye, probablemente la presión interna, y se favorece a su vez la existencia amorfa en la PES debido a la baja energía.
- iv) Encontramos evidencia de que tal vez puedan existir estructuras desordenadas amorfas con configuraciones de energía más baja con respecto a sus isómeros “ordenados”. Nuestros cálculos, figuras y tablas en estos cúmulos no cumplen las predicciones pero si se aproximan a lo pronosticado por las referencias [1] [8], [30], [25] en las que se comenta que las distorsiones en las estructuras de algunos isómeros están asociadas con el orden de corto alcance de las interacciones de las capas interatómicas.
- v) Existen autores, Hakkinen *et al.*, que encuentran experimentalmente pruebas relativas a la amorficidad de la partícula de Au<sub>55</sub> y proponen una explicación vaga pero posible al hecho de que este fenómeno se deba a efectos relativistas en este material.
- vi) El caso más degenerado dentro de este estudio, que es el cúmulo de Pt<sub>55</sub>, es curiosamente el único caso reportado experimentalmente como definitivamente amorfo para cúmulos de Oro.

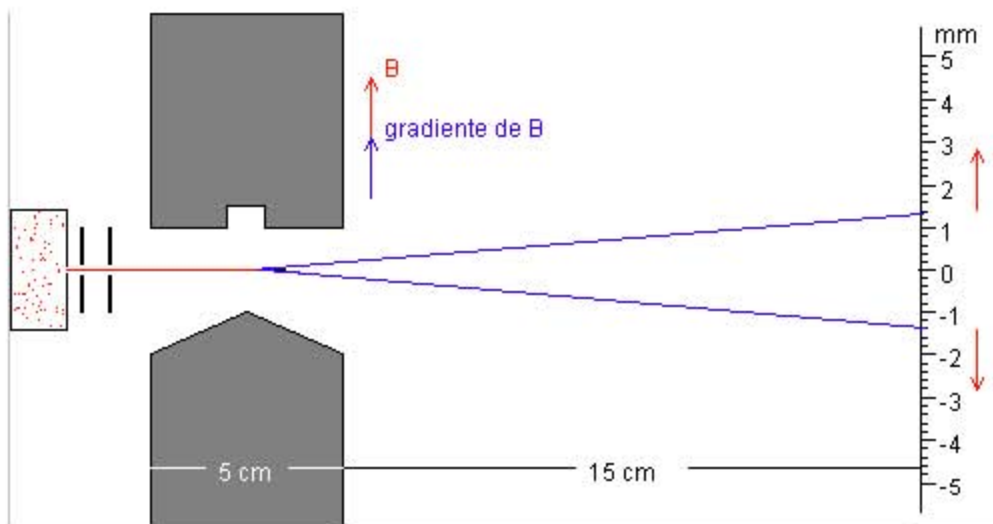


## Apéndice A

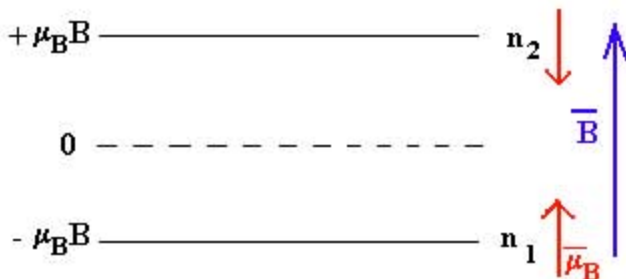
### Experimento de Stern-Gerlach

Este experimento consiste en calentar una sustancia paramagnética en un horno que emite un haz de átomos de hidrógeno eléctricamente neutros con la misma velocidad  $v$ , que siguen una trayectoria rectilínea hasta que se encuentran en una región en la que hay un gradiente de campo magnético. Sobre la placa de observación colocada perpendicularmente al haz observamos dos trazas finas del haz. Estas trazas son simétricas respecto de la dirección incidente, tal como se ve en la figura.

Los resultados del experimento indican que el hecho de que se obtenga dos trazas distintas y simétricas prueba que el momento magnético no puede tomar más que dos orientaciones con respecto al campo magnético  $B$ . El momento magnético  $\mu$  del átomo es igual en módulo al magnetón de Bohr  $\mu_B$ .



Este método demuestra que el momento magnético medio de los átomos depositados en la placa es inversamente proporcional a la temperatura absoluta (ley de Curie).



### Descripción matemática.

La energía de un átomo de momento magnético  $\vec{\mu}$  en el campo magnético  $\mathbf{B}$  viene dado por el producto escalar

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Para los átomos cuyo momento  $\mu$  es paralelo a  $\mathbf{B}$  vale  $E_1 = -\mu_B B$

Para los átomos cuyo momento  $\mu$  es antiparalelo a  $\mathbf{B}$  vale  $E_2 = +\mu_B B$

Los átomos pueden estar en uno u otro de los dos niveles de energía  $E_1$  y  $E_2$ . Aplicando la fórmula de la distribución de Boltzmann podemos calcular la proporción de átomos que ocupan cada uno de los dos niveles de energía

$$n_1 = \frac{\exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-2\mu_B B}{kT}\right)}$$

Naturalmente,  $n_2 = 1 - n_1$

Como se ve  $n_1$  es mayor que  $n_2$ , ya que la exponencial decreciente en el denominador no puede ser mayor que la unidad, ni menor que cero. Por tanto, hay más átomos con el momento paralelo al campo magnético que con el momento magnético apuntando en sentido contrario al campo. La sustancia presenta un momento magnético no nulo y el momento magnético medio es:

$$\langle \mu \rangle = n_1 \mu_B + n_2 (-\mu_B)$$

$$\langle \mu \rangle = \mu_B \frac{1 - \exp\left(\frac{-2\mu_B B}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-2\mu_B B}{kT}\right)}$$

Como  $\frac{\mu_B B}{kT}$  es mucho menor que la unidad (por ejemplo, si  $B=1$  T y la temperatura  $T=300$  K el cociente vale 0.0045. Téngase en cuenta que  $\mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24}$  A m<sup>2</sup>, y  $k=1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K), utilizando el desarrollo en serie  $e^x = 1 + x + \dots$  se obtiene

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu_B^2 B}{kT}$$

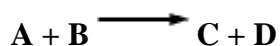
El momento magnético medio es inversamente proporcional a la temperatura absoluta de la sustancia, el comportamiento de los materiales paramagnéticos.

### Apéndice B

**CATALIZADOR.**- El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

Para una reacción química del tipo



la velocidad de la reacción puede representarse como

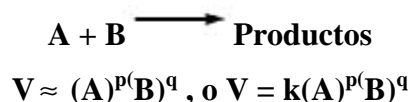
$$V = +\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt}$$

donde

$$\frac{dA}{dt}, \frac{dB}{dt}, \frac{dC}{dt} \text{ y } \frac{dD}{dt}$$

presentan la variación de la concentración de **A, B, C o D** respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (**A o B**) y el signo (+) la aparición de productos (**C o D**).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción



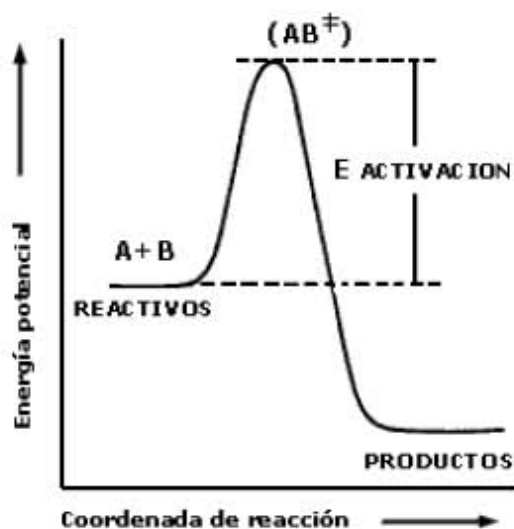
donde

**k = constante de proporcionalidad** (constante de velocidad)

**p y q = órdenes parciales de la reacción**

**p + q = n = orden global de la reacción**

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 1).



**Figura 1. Diagrama de energía potencial para una reacción.**

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" (**AB** en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (**k**). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:	<b>k</b>	= constante de velocidad
	<b>k<sub>0</sub></b>	= factor preexponencial
	<b>E<sub>a</sub></b>	= energía de activación
	<b>R</b>	= constante de los gases ideales
	<b>T</b>	= Temperatura en grados <b>K</b>

De la ecuación de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética (**E<sub>a</sub>**) es inversamente exponencial.

El término **k<sub>0</sub>** o factor preexponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas del reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. En la figura anterior se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces exotérmica. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería endotérmica.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación.

## Bibliografía.

---

- [1] K. Michaelian, N. Rendón, I L. Garzón, *Phys. Rev. B.* **60** Num 3 (1999)2000.
- [2] George S.Fishman, *Monte Carlo, Concepts, Algorithms and Applications*, ed. Springer, New York (1995).
- [3] Reuven Y. Rubinstein, *Simulations and the Monte Carlo Method*. Ed John Wiley & Sons, New York (1981).
- [4] Zbigniew Michalewicz, *Genetic Algorithms*, ed. Springer, Berlin (1996).
- [5] Lance D. Chambers, *Practical Handbook of Genetic Algorithm*, ed. CRS Press, Vol I y II) Boca Raton, Florida, (1995).
- [6] Rapaport, *The art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press.
- [7] Giulia Galli and Michele Parrinello, *AB-INITIO Molecular Dynamics. Computer Simulation in Materials Science*, 283-304. Kluwer Academic Publishers.(1999).
- [8] J.Andrew McCmammon & S.C.Harvey. *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*. Cambridge University Press. (1988).
- [9] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of fluids*. Elsevier, Netherlans (1999).
- [10] M.P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, U.K. (1994).
- [11] J.M. Haile, *Molecular Dinamics Simulation*, John Wiley & Sons, USA (1990).
- [12] W. Khon and Sham, *Phys, Rev.* **140** 1133, (1965).
- [13] D. M. Ceperley and G. J. Alder, *Phys, Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [14] L. D. Marks *Phil. Mag. A* **49** 81 (1984).
- [15] I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, *Eur. Phys. J. D* **9**, 211 (1999).
- [16] S. N. Khanna, A. W. Castleman, *Quantum Phenomena in clusters and Nanostructures*. Ed. Springer. (2003).
- [17] Roy L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. ed. Taylor & Francis. Londres y New York. 2002.
- [18] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. Shafigullin, P. W. Stephens, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
- [19] C. L. Cleveland, U. Landman, M. Shafigullin, P. W. Stephens, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **40**, 503 (1997).

- 
- [20] Charles L. Cleveland, W. D. Luedtke and Uzi Landman. *Phys. Rev. Lett* **Vol 81**, Nom. 10. Sep (1998).
- [21] Charles L. Cleveland, W. D. Luedtke and Uzi Landman. *Phys. Rev. B.* **Vol 60**, Nom. 7. Agost (1999).
- [22] H. Häkkinen and Landman, *Phys. Rev. B* **62**, R2287 (2000).
- [23] I. L. Garzón and A. Posada-Amarillas, *Phys. Rev. B* **54**, Num 16, 11796-11802 (1996).
- [24] K. Michaelian, M. R. Beltrán, I. L. Garzón, *Phys. Rev. B. Condensed Matter* **Vol. 65**. Rapid Communications pags.041403, (January 2000).
- [25] I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **Vol. 81**. Num 8 1600 (1998).
- [26] H. Häkkinen, M. Moseler. , *Phys. Rev. Lett.* **Vol 93**, Num 9, 27 (Agost. 2004).
- [27] Bokwon Yoon, H. Häkkinen, Uzi Landman, Anke S. Wörz, Jean-Marie Anonietti, Stéphane Abbet, Ken Judai, Ueli Heiz, *Science* **Vol 307** pag 403 (Enero 2005).
- [28] R. P. Gupta, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981)
- [29] Fabrizio Cleri and Vittorio Rosato. *Phys. Rev. B.* **Vol 48**, Nom. 1. (Julio 1993).
- [30] S. H. Yang. D. A. Drabold, J. B. Adams, P. Ordejon, and K. Glassford, *J. Phys. Condens Matter* **9**, L39 (1997).
- [31] A. Sachdev, R. I Masel, and J. B. Adams, *Catal. Lett.* **15**, pag 57 (1992).
- [32] Amy Y. Liu, Renata M. Wentzcovitch, and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39**, 1760–1765 (1989).
- [33] M. M. Wolfson and G. J. Pert, *An introduction to computer simulation.*, Ed. Oxford University Press (1999).
- [34] K. Michaelian. *Chem. Phys. Lett.* **293**. pag 202 (1998)
- [35] K. Michaelian. *Am. J. Phys.* **66**. pag 231.(1998)
- [36] D. J. Wales and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **103**, 4234 (1995)
- [37] P. Jena, S.N.Khanna and B.K. Rao (eds), *Physics and chemistry of Finite Systems* (2003).
- [38] Goldstein (ed), *Handbook of Nanophase Materials* (Marcel Dekker, New York, 1997)
- [ 39 ] Michael A. Duncan, Dennis H. Rouvray. *Scientific American*, Pag 110-115. (Diciembre 1989).



- 
- [40] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. *Energy Density Functional Theory of Many – Electrón Systems*. Kluwer Academic Publishers (2002).
- [41] J.P Rose and R.S Berry, *J.Chem. Phys.* **98**, 3262 (1993).
- [42] O. Madelung, *Introduction to solid state Theory*, Springer Verlag, Berlin, (1981).
- [43] W. D. Knight, K. Clementer, W. A. De Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **52**, pag 2141 (1984).
- [44] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lge. *Chem. Phys. Lett.* **172**, 209 (1990).
- [45] Weissert, Thomas, *The Genesis of Simulation in Dynamics*, ed. Springer, New York, (1997).
- [46] Averill M. Law, W. David Keltan, ``*Simulation modeling and analysis*'', McGraw-Hill Tucson Arizona, (1991).
- [47] P Andreo. *Monte Carlo techniques in medical radiation physics. Phys. Med. Biol.* **36**, 861-920. (1991);
- [48] V. Rosato, M. Guillope and B. Legrand, *Philos. Mag.* **A 50**, 321 (1989).
- [49] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, New York, (1993).
- [50] H. Goldstein, *Mecánica Clásica*, Editorial Aguilar, España (1963).
- [ 51 ] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [52 ] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet. *Journal of Chemical Physics.* **Vol. 116**. Num 9, p 3856, (2002).
- [53] H. Haberland, ed., *Clusters átomos y moléculas*, Springer, Berlin, (1994).
- [54] H. Grönbeck, D. Tománek, S.G. Kim, A. Rosén. *Chemical Rev. Letters*, **264** pag 39-43 (1997).
- [55] D. Tománek, S. Mukherjee and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **B 29** pag 1076 (1984).
- [56] W. Zhong, Y.S. Li and D. Tománek, *Phys. Rev.* **B 44** pag 13053 (1991).
- [57] W. Zhong, Y.Cai and D. Tománek, *Phys. Rev.* **B 46** pag 8099 (1992).
- [58] Ph. Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev.* **A 13** pag 2287 (1976).
- [59] R. S. Berry, J. Jellinek and G. Natason, *Phys. Rev.* **B30** pag 919 (1984).

- 
- [60 ] C. G. Sánchez, E. P. M. Leiva, W. Schmicler. *Electrochemistry Comunicatios* 5. 584-586 (2001).
- [61] M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett and Uzi Landman. *Phys. Rev. Lett.* **Vol. 86**, Nom. 12. (19 March 2001).
- [62 ] R. Barnett and U. Landman , *Phys. Rev.* **B 48**, pag 2081 (1993).
- [63] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando. *Phys. Rev.* **B 66**, pag 155420 (2002).
- [64] V.Gnutzmann, W.Vogel, Z, *Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters* **12** pag. 597 (1989).
- [65] A. L Ankudinov, J.J. Rehr, John Low, Simon R. Bare. *Phys. Rev. Lett.* **Vol. 86**. Nom. 8. (19 Feb 2001).
- [66] A. L Ankudinov, J.J. Rehr, John Low, Simon R. Bare. *Journal of Chemical Physics.* **Vol. 116**. Nom. 5. (1 feb 2002).
- [67] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, pag 508; *DMOL3 Molecular Simulations* Inc., San Diego, CA. (1990).
- [68 ] Sang H Yangy, David A Draboldz, James B Adamsx, Pablo Ordejón and Keith Glassford. *J. Phys. Condens. Matter* **9** L39–L45 (1997).
- [69 ] Jansson K and Scullman R. *J. Mol. Spectrosc.* **61** pag 299 (1976).
- [70 ] Taylor S, Lemire G W, Hamrick Y M, Fu Z and Morse M D, *J. Chem. Phys.* **89** pag 5517 (1988).
- [71 ] Gupta S K, Nappi B M and Gingerich K A *Inorg. Chem.* **20** pag 966 (1981).
- [72] Balasubramanian K *J. Chem. Phys.* **87** pag 6573 (1987).
- [73] Ellis D E, Guo J, Cheng H P and Low J J *Adv. Quantum Chem.* **22** pag125 (1991).
- [74] Dai Dingguo and Balasubramanian K *J. Chem. Phys.* **103** pag 648 (1987).
- [75] Sachdev A, Masel R I and Adams J B *J. Catal.* **136** pag 320 (1992).
- [76] Garcia-Rodeja J, Rey C and Gallego L J *Phys. Rev. B* **49** pag 8495 (1994).
- [77] Uppenbrink J and Wales D J *Z. Phys. D* **26** pag 258 (1993).
- [78] Yang L and DePristo A E *J. Chem. Phys.* **100** pag 725 (1994).
- [79 ] E. Aprá, A. Fortunelli. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 501-502, 251-259 (2000).
- [80 ] R.L.Whetten, J.K. Khouy, M.M. Alvarez S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Ad. Mter.* **5**, pag 8 (1996).

- 
- [81] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. John Wiley & sons Inc (1995).
- [82] Hecht, Eugene. *Óptica*. Ed. Addison Wesley (1986).
- [83] Hannu Hakinen, Michael Moseler, Oleg Kostko, Nina Morgner, Margarita Astruc Hoffman y Bernard V. Issendorff, *Physical Review Letters*. **Vol. 93**, Nom. 9. (Agosto 27, 2004).
- [84] W. Zhong, Y. Cai y D. Tománek, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8099; *Nature* **362** (1993) 435.
- [85] A. Sebetci y Z.B. Güvenc. *Surface Science* **525**, pag 66-68 (2003).
- [86] A. Sebetci y Z.B. Güvenc. *European Physical Journal D*. **30**, pag 71-79 (2004).
- [87] Doye, D.J. Wales, *New J. Chem.* **733** (1998).
- [88] N.T. Wilson, R.L. Johnston, *Phys. Chem. Phys* **4**, pag 4168 (2002).
- [89] J. Uppenbrink, D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* **96**, pag 8520 (1992).
- [90] Sebetci y Güvenc *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** pag 683-698 (2004).