



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“Estructura atómica y morfología de  
nanopartículas de plata”

TESIS

que para obtener el título de:

Físico

presenta:

Alí Michel Angulo Martínez

Director de tesis: Ana Cecilia Noguez Garrido



Julio 2007



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.

**1. Datos del alumno:**

Angulo  
Martínez  
Alí Michel  
53 52 41 44, ali.angulo@gmail.com  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
098181603

**2. Datos de la tutora:**

Dra.  
Ana Cecilia  
Noguez  
Garrido

**3. Datos del sinodal 1:**

Dr.  
Vladimir  
Basiuk  
Evdokimenko

**4. Datos del sinodal 2:**

Dra.  
Ana María  
Martínez  
Vázquez

**5. Datos del sinodal 3:**

Dr.  
Ignacio Luis  
Garzón  
Sosa

**6. Datos del sinodal 4:**

Dr.  
José Luis  
Rodríguez  
López

**7. Datos del trabajo escrito:**

“Estructura atómica y morfología de nanopartículas de plata”  
49 p  
2007

Aprovecho este  
 espacio para agradecerte a tí, antes  
 que a nadie, por darte el tiempo de leer estas  
 líneas, espero que esta tesis te sirva como un granito de  
 arena. Son un gran conjunto de personas las que contribuyeron  
 de manera directa o indirecta a la elaboración de esta tesis. Comienzo  
 por agradecerle a los más generosos mecenas que he tenido: mis padres,  
 quienes además han sabido darme las herramientas necesarias para convivir y  
 sobrevivir en este mundo; a mis 3 hermanos Aldo, Alexis y Anaid que siempre han  
 sido mis grandes amigos y han estado ahí para apoyarme; a mi  
 abuelita Che- la quien siempre me ha otorgado todo  
 su cariño, y a mis abuelos Chalo y Ana. Agradezco  
 a mis sinodales: Cecilia, José Luis, Ana María, Vladimir  
 e Ignacio quienes han sido personas muy accesibles y me  
 aportaron comentarios muy útiles para las correcciones de este  
 trabajo, especialmente a Ignacio Garzón por todos sus comentarios pre- y post- comienzo de la  
 tesis; y a Ceci, mi asesora, le agradezco por su paciencia, y por todo el apoyo y motivación que  
 me ha brindado para seguir estudiando física. A mis primos y tíos Montenegro y Martínez quienes  
 siempre han estado en las buenas y en las malas; a todos los Angulo con quienes comparto apelli-  
 do y una forma de ser muy bizarra; a la familia Velasco, grandes amigos; a todos mis amigos de la  
 Fac. de Ciencias: Pablo, Mariana, Laura, Nico, Toño, Adrián y toda la banda; a Paco Yago, Ari  
 y Ana Lilia, compañeros de papa y de trabajo; a mis amigos de la Fac. de Psicología quienes me  
 enseñan a ver la vida de otro color (merci Marie-Luise pour le “Moyen-Age”); à tous mes amis  
 et professeurs du CELE qui m’ont fait la vie plus amusante; en fin, a todos tengo algo  
 que agradecer y lo materializo en una sonrisa, y no es precisamente la for-  
 ma del texto a la que aludo, sino a su contenido. Si acaso falta-  
 ra alguien por agradecer, pido una disculpa,  
 y bien... no te preocupes, esta  
 carita tiene aún una lengua que  
 puede agregarse. Finalmente agra-  
 dezco al Instituto de Física, a la H. Facul-  
 tad de Ciencias, y a la universidad más grande y mas bella  
 del país: la Universidad Nacional Autónoma de México,  
 de la cual estoy muy orgulloso de formar parte  
 de sus filas. Por mi raza hablará el  
 espíritu!!!

# ÍNDICE GENERAL

	I
<b>Prefacio</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Cúmulos atómicos . . . . .	1
1.2. Estructuras . . . . .	3
1.2.1. Métodos para el cálculo de estructuras. . . . .	7
1.2.2. Modelos de interacción . . . . .	7
1.2.3. Algoritmos de Optimización Global . . . . .	8
1.3. La plata. . . . .	10
<b>2. Método</b>	<b>13</b>
2.1. El problema a resolver . . . . .	13
2.2. Simulación de recocido . . . . .	13
2.3. Descripción del método de dinámica molecular . . . . .	14
2.3.1. Algoritmo de Verlet . . . . .	14
2.3.2. Potencial de Gupta . . . . .	15
2.4. Simulación y Algoritmo . . . . .	16
2.4.1. Algoritmo de la simulación de la dinámica . . . . .	17
2.4.2. Detalles sobre la simulación . . . . .	19
<b>3. Resultados</b>	<b>21</b>
3.1. Resumen . . . . .	21
3.2. Exploración de estructuras de cúmulos de <i>Ag</i> . . . . .	21
3.2.1. Clasificación de estructuras . . . . .	24
3.3. Cúmulos de 39 y 116 átomos. . . . .	33
3.3.1. Cúmulos $Ag_{37}$ , $Ag_{38}$ , $Ag_{39}$ . . . . .	33
3.3.2. Cúmulos de $Ag_{115}$ , $Ag_{116}$ . . . . .	38
3.3.3. Descripción del Icosaedro Truncado . . . . .	40
3.4. Discusión . . . . .	42
<b>4. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

## PREFACIO

*“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.”* R. Feynmann, 1959.

Utilizando la teoría cuántica, los científicos se han dedicado a explicar el comportamiento de los materiales a partir de las interacciones que existen entre sus átomos y electrones; es así como se han logrado entender diferentes propiedades como la elasticidad, la dureza, el color, y otras características físicas y químicas de la materia, según los elementos que la componen. A mediados del siglo XX, apoyados por la tecnología de la época comienzan a encontrar variaciones en las propiedades de los materiales debidas a su tamaño, y por ende al número de átomos que forman el sistema.

Si tomamos un pequeño cubo de material sólido (centímetro cúbico) podemos encontrar del orden de  $10^{23}$  átomos formando una estructura. Si en este pequeño volumen cúbico contamos el número de átomos que están en contacto con la superficie, podremos notar que éste es despreciable en comparación con el número de átomos que hay en su interior. Por lo tanto, para modelar materiales de estos tamaños <sup>1</sup> (materiales con propiedades de bulto) podemos despreciar las contribuciones de los átomos en la superficie suponiendo que los átomos ocupan todo el espacio y así obtener una excelente aproximación <sup>2</sup>. Sin embargo, en la escala nanométrica, al hacer 10 millones de veces más pequeño nuestro volumen de material, la estructura tiene un tamaño comparable a la longitud de onda de la luz, y el número de átomos que hay en la superficie es del mismo orden que el número de átomos que hay en el interior, los efectos cuánticos y los debidos a los átomos superficiales provocan la existencia de diferencias entre los materiales con propiedades de bulto, y los materiales “nanométricos” (materiales que tienen desde decenas hasta centenas de miles de átomos o más), este tipo de materiales también son llamados *nanopartículas* <sup>3</sup>.

Para ilustrar con más detalle, imaginemos 64 esferas del mismo tamaño ordenadas formando un cubo, si contamos los átomos que hay en la superficie del cubo podemos notar que son 56, y hay 8 esferas en su interior. La fracción de esferas en la superficie con respecto al número total de esferas es:  $\frac{7}{8} = 0.875$  Mientras que si tenemos  $10^{23}$  esferas formando un cubo, en cada una de las caras tendremos del orden de  $10^{16}$  esferas en la superficie, y la fracción de esferas superficiales con respecto al total es:  $\frac{10^{16}}{10^{23}} = 10^{-7}$ , un número muy

---

<sup>1</sup>O más grandes.

<sup>2</sup>Las condiciones de frontera periódicas son una aproximación muy importante para el desarrollo de la teoría cristalina.

<sup>3</sup>En realidad, una nanopartícula no se define por la cantidad de átomos que la forman, más bien una nanopartícula se caracteriza por tener un comportamiento intermedio entre las moléculas y los materiales en bulto.

pequeño comparado con el anterior para el cubo de 64 esferas. Ahora, si pensamos que en vez de esferas tenemos átomos, podemos comprender las diferencias entre los materiales nanométricos y los materiales en bulto, ya que el tamaño de un átomo es del orden de 0.1 nanómetros(nm), un cubo nanométrico formado por 64 átomos tendría una arista de aproximadamente 0.5 nm, mientras que la arista de un cubo con  $10^{23}$  átomos mide 1 centímetro, es decir, un material macroscópico. Sin embargo, las diferencias no se deben sólo al tamaño y el número de partículas que componen a un material, sino a los efectos cuánticos que se presentan a estas escalas.

Un ejemplo de estas diferencias es la plata que nosotros conocemos con su color característico al verla en una esclava o en una moneda, no obstante, si aislamos unos cuantos átomos de plata el color dependerá del número de átomos y la estructura que forman al enlazarse, siendo posible obtener plata de diferentes colores según el tamaño y la forma de la partícula. Ya en la Edad Media sin saber que usaban nanopartículas controlaban este tipo de técnicas al hacer un recocido con una mezcla de vidrio y sales de metal para variar los colores de los vitrales que adornan las catedrales góticas.

Un sinnúmero de propiedades pueden variar en las nanopartículas debido al cambio en su tamaño, entre ellas están: la capacidad de reacción de un material con otros materiales, su elasticidad, dureza, color, y todas aquellas que se relacionan con sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, y químicas.

**Nanociencia y nanotecnología.** Erróneamente, en ocasiones, se utiliza la palabra “Nanociencia” como sinónimo de “Nanotecnología”, en este pequeño apartado resaltamos las diferencias:

El prefijo nano proviene del griego “nanos” [1], (enano), que en ciencia significa: la milmillonésima parte de algo.

La nanociencia, se dedica a estudiar todas las propiedades fundamentales (ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y químicas) de los materiales a partir de las interacciones que hay entre los átomos <sup>4</sup> y moléculas que los conforman, los investigadores en nanociencia se encargan de generar todo el conocimiento necesario, sentando así las bases para el desarrollo de nuevas tecnologías y futuras investigaciones.

La nanotecnología es el conjunto de teorías y técnicas así como las habilidades requeridas para crear y controlar objetos de escalas nanométricas con el propósito de crear nuevos materiales con propiedades específicas, es decir, la nanotecnología es la aplicación de los sistemas nanométricos en la resolución de problemas cotidianos de nuestras necesidades actuales. Estas tecnologías dependen fuertemente de las investigaciones realizadas en la nanociencia que le provee algunas herramientas.

Con el fin de preservar las propiedades nanoscópicas en materiales macroscópicos, los ingenieros persiguen la idea de formar unidades básicas con una o varias nanopartículas, y ensamblarlas a manera de tabiques en un muro y fabricar nuevos materiales macroscópicos con propiedades que optimicen sus funciones. En la ingeniería química se aprovechan las capacidades de reacción de las nanopartículas para crear catalizadores que hagan más eficientes los procesos de producción en la industria.

En los últimos 20 años se han logrado desarrollar varias herramientas que nos permiten formar imágenes de los objetos nanométricos, o incluso tener control sobre ellos para su estudio. Actualmente, la nanociencia y la nanotecnología promueven la relación interdisciplinaria entre varias ciencias: física, biología, medicina, química, ciencia de materiales, entre otras. Las aplicaciones que pueden obtenerse a partir de estos estudios son numerosas, y

---

<sup>4</sup>Un átomo tiene un tamaño aproximado de una décima de nanómetro

revolucionarias desde un punto de vista científico y tecnológico, y representan el éxito de este gran paradigma que es la nanociencia, y dado que tienen un gran impacto en nuestra vida diaria, los estudios en nanociencia tienen una gran importancia.



## RESUMEN

A través de una simulación de dinámica molecular, realizamos una exploración de algunas estructuras de mínima energía que presentan los cúmulos de plata que tienen entre 7 y 561 átomos. Exploramos en particular, sistemas formados por un número de átomos igual a los números mágicos icosaédricos 13, 55, 147, 309 y 561, además de otros sistemas con número de átomos cercano a estos.

Realizamos un recocido simulado a través de una dinámica molecular siguiendo el algoritmo de Verlet, donde utilizamos la aproximación a segundo momento de la densidad electrónica en el modelo de amarre fuerte para modelar las interacciones entre átomos.

Comparamos algunas de estas estructuras con las obtenidas por otros métodos (algoritmos genéticos) tomando en cuenta sus propiedades geométricas y el valor de sus energías. Así comprobamos que las estructuras de los cúmulos, en su mayoría tienen simetrías de orden 5, y forman icosaedros y decaedros de Marks. También encontramos cuboctaedros, que son característicos de las redes cristalinas fcc.

Además exploramos diferentes isómeros correspondientes a los números 39 y 116, cúmulos en los que encontramos una estructura característica conocida como icosaedro truncado. Esta estructura es muy estable y presenta alta simetría.

## CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

### 1.1. CÚMULOS ATÓMICOS

Un cúmulo <sup>1</sup> atómico es un agregado de partículas, ya sean átomos o moléculas, que se mantienen unidas entre sí por distintas fuerzas. Las partículas que lo constituyen pueden ser idénticas, formando un cúmulo *homo-atómico* u *homo-molecular*  $A_a$ , o pueden ser de diferentes especies dando lugar a un cúmulo *hetero-atómico* o *hetero-molecular*  $A_aB_bC_c\dots$

Los cúmulos atómicos son materiales que tienen propiedades fundamentalmente diferentes a las moléculas y a los materiales en bulto, además pueden ser consideradas como un nuevo tipo de material con un comportamiento intermedio entre éstos.



Figura 1.1: Un elemento esencial en las construcciones góticas son los vitrales que tuvieron su época de esplendor entre los siglos XIII y XIV en Europa. [2]

El estudio de materiales a escala nanométrica inicia en las últimas décadas del siglo XX con el descubrimiento de la estructura del ADN, y la famosa plática que Feynmann <sup>2</sup> dictó en 1959, exhortando a la comunidad científica a estudiar sistemas de escala nanométrica. Sin embargo, sin tener consciencia de ello, las antiguas civilizaciones ya utilizaban nanopartículas. Desde el siglo IV D.C. por los romanos en la “Copa de Licurgo<sup>3</sup> [3, 4]”, en los jeroglíficos mayas con sus pinturas color índigo [5, 6] y por las culturas europeas medievales en las pinturas de los vitrales góticos (Ver fig. 1.1) Además se han utilizado desde los inicios de

---

<sup>1</sup>En inglés llamado “cluster”.

<sup>2</sup>“There’s plenty of room at the bottom”

<sup>3</sup>Lycurgus Cup

la fotografía en las películas fotográficas [7, 8] para plasmar imágenes. También los podemos encontrar en la naturaleza en cualquier vapor de gas donde las moléculas libres forman conjuntos de  $n$  partículas. Algunos de estos cúmulos se encuentran en la atmósfera, como aquéllos formados por moléculas de agua, o partículas de ollín.

Los cúmulos atómicos pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de átomos que los componen y a la naturaleza de sus enlaces [9]:

### Cúmulos metálicos

Los metales de la tabla periódica forman una gran variedad de cúmulos. Los metales del bloque  $s$ , y los metales alcalinos y los alcalino térreos, en los que el enlace es metálico, no-localizado y no-direccional, en el que están involucrados principalmente los orbitales de valencia  $s$ ; los metales  $sp$ , como el aluminio, donde el enlace involucra los orbitales  $s$  y  $p$ , y tiene también características de enlace covalente; en los metales de transición el grado de covalencia es mayor y hay una mayor direccionalidad en el enlace, y están involucrados los orbitales  $d$ .

Los cúmulos metálicos pueden estar constituidos por un sólo elemento metálico o por diferentes especies metálicas formando cúmulos intermetálicos o nanoalaciones. En este trabajo, el objeto de estudio son algunos cúmulos metálicos de plata formados por 7 y hasta 561 átomos.

### Cúmulos semiconductores

Están formados por los elementos que en su estado sólido son semiconductores (carbón, germanio, silicio). El enlace en estos cúmulos es covalente, y es fuerte y direccional. Este tipo de cúmulos también incluye a los cúmulos de compuestos de semiconductores, con enlaces polares covalentes, como los que se forman entre el galio y el arsénico,  $Ga_xAs_y$ .

### Cúmulos iónicos

Al crecer la diferencia de electronegatividad entre dos elementos en un cúmulo compuesto semiconductor, la polaridad de los enlaces aumenta hasta que alcanza un límite donde el enlace es iónico, o de naturaleza electrostática, entre los cúmulos iónicos tenemos por ejemplo, los que se forman entre el cloro y el sodio.  $[Na_xCl_y]^{(x-y)+}$  (Ver fig. 1.3).

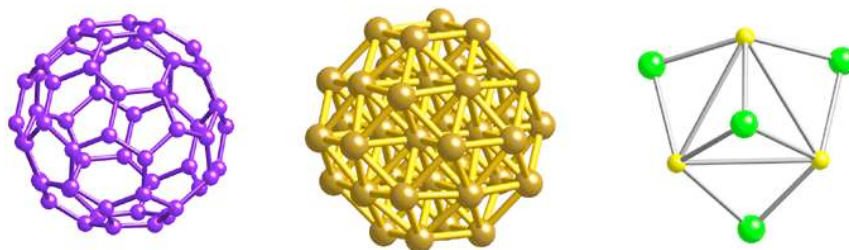


Figura 1.2: De izquierda a derecha:  $C_{60}$ (cúmulo-molécula),  $Au_{38}$ (metálico),  $(Na_3Cl_4)^{-1}$ (iónico).

### Cúmulos de gases raros

A bajas temperaturas, se pueden formar cúmulos de gases raros (o inertes) (*helio al radón*). Éstos están unidos por fuerzas de dispersión débiles de Van der Waals, con una atracción interatómica que crece con la masa atómica.

### Cúmulos moleculares

Pueden ser fabricados al expandir vapor molecular a velocidades supersónicas. Los enlaces que presentan este tipo de cúmulos incluyen las fuerzas de Van der Waals, interacción dipolar, interacciones multipolares de alto orden y enlaces de hidrógeno.

### Cúmulos-Moléculas

Son cúmulos moleculares que son cinéticamente o termodinámicamente estables, y existen en las fases sólida, líquida y gaseosa. Su nombre se debe a que son muy populares y son cúmulos que pueden ser vistos como moléculas. Algunos ejemplos son:  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ,  $C_{60}$ ,  $P_4$  (Ver fig. 1.3).

## 1.2. ESTRUCTURAS

Una de las características más notables de los cúmulos es la variedad de estructuras que estos presentan para un mismo número de partículas y especies que la componen, ya que es un sistema de  $n$  partículas que genera una superficie de potencial de  $3n - 3$  dimensiones, y puede tener una cantidad enorme de mínimos locales, según la composición y el número de partículas del cúmulo. Cada uno de estos mínimos corresponde a un isómero con estructura estable o metaestable. Encontrar el mínimo global es una tarea importante ya que nos proporciona la información acerca de cuál es la estructura de mínima energía; pero es interesante conocer también las estructuras correspondientes a los diferentes mínimos locales ya que puede ser más probable encontrar estas estructuras. El número de isómeros que se pueden encontrar en un cúmulo de  $n$  partículas aumenta como  $\exp(n^\beta)$ , donde  $\beta$  es un número cercano a uno [10], esta expresión nos da una idea de cuántos mínimos podemos encontrar en la superficie de potencial según el número de partículas que componen un cúmulo, pero no nos da información acerca de esos mínimos, que corresponden a diferentes estructuras que pueden ser encontradas con una probabilidad mayor que la estructura correspondiente al mínimo global. Existen varios métodos computacionales para investigar estas estructuras y estimar un mínimo global, o las estructuras más probables para un cierto número de átomos y una composición específica, en este trabajo encontramos las estructuras más probables para algunos cúmulos de plata, utilizando un método de dinámica molecular que consiste en simular el movimiento de los átomos a partir de un potencial de interacción entre ellos. En la fig. 1.3 se muestran 3 isómeros  $Ag_{38}$  correspondientes a 3 diferentes mínimos en la superficie de potencial.

Es evidente que las estructuras de los cúmulos atómicos a diferencia de los materiales en bulto, no presentan una periodicidad translacional; sin embargo, se ha observado que tienen una especie de periodicidad por capas [37], debido a la forma en que crecen los cúmulos, por acreción de capas de átomos. Se ha encontrado que algunas figuras poliédricas aparecen en diversos nanocúmulos como las estructuras más estables. Entre los más comunes están el icosaedro, el decaedro y algunas morfologías características de la geometría del material

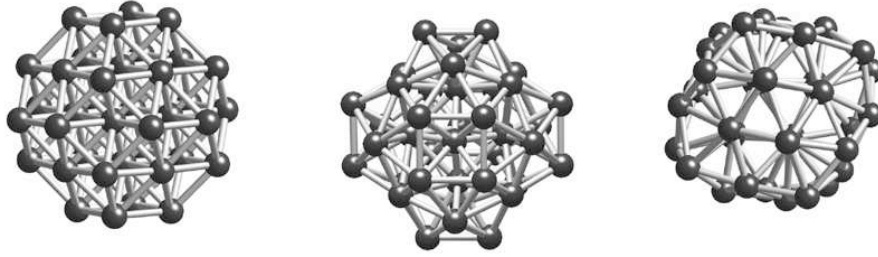


Figura 1.3: De izquierda a derecha, isómeros de  $\text{Ag}_{38}$  ordenados de menor a mayor energía.

en bulto, como son el octaedro, el cuboctaedro y todas las estructuras que aparecen en la fig. 1.4.

Algunos cúmulos de ciertos tamaños particulares que conforman estructuras con capa cerrada de átomos, son más estables que aquellos cuya capa carece de algunos átomos, y también que aquellos que forman capas cerradas pero tienen algunos átomos fuera de la capa cerrada. Los números de átomos (o moléculas) que conforman cúmulos con capas llenas o cerradas son conocidos como *números mágicos*. Existen dos tipos de números mágicos, uno que proviene de consideraciones geométricas en la estructura, y otro que proviene de consideraciones en la estructura electrónica.

Aquí solo hablaremos de los números mágicos geométricos. Es necesario introducir aquí los números mágicos de algunas geometrías que se han encontrado y que son características de los elementos cuyo material en bulto forma una red FCC [12] (Ver fig. 1.4).

- *Octaedro*(Oh): Estructura característica de los cristales, el octaedro está formado por dos pirámides de base cuadrada, y el número de átomos en un Octaedro está dado por:

$$N_{Oh}(n_l) = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l), \quad (1.1)$$

donde  $n_l$  es el número de átomos que hay en una de las orillas. La sucesión de números mágicos para esta morfología es: 6, 19, 44, 85, 146...

- *Octaedro truncado*(TO) Un octaedro truncado está caracterizado por dos parámetros:  $n_l$  que es el número de átomos en una orilla del octaedro completo, y  $n_c$  que es el número de capas que se cortan en cada uno de los vértices. El TO tiene un número de átomos:

$$N_{TO}(n_l, n_c) = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l) - 2n_c^3 - 3n_c^2 - n_c, \quad (1.2)$$

y tiene caras cuadradas con  $n_c + 1$  átomos. Tiene también caras hexagonales no regulares generalmente. Tres lados del hexágono se comparten con los de las caras cuadradas

compartiendo  $n_c + 1$  átomos entre ellos, mientras que los otros 3 lados del hexágono tienen  $n_l - 2n_c$  átomos así tendremos caras hexagonales regulares y TO regulares (rTO) si  $n_l = 3n_c + 1$ . La sucesión de números mágicos para rTO es: 38, 201, 586...

- *Icosaedros(Ih)* Los icosaedros están formados por 20 tetraedros que comparten un mismo vértice, Ino [13] observó que existen regiones vacías entre tetraedros, así que los tetraedros se deforman para llenar el espacio. Un icosaedro está formado por capas, con una estructura tipo cebolla. El número de átomos en un icosaedro con  $k$  capas es:

$$N_{Ih}(k) = \frac{10}{3}k^3 - 5k^2 + \frac{11}{3}k - 1. \quad (1.3)$$

El icosaedro es el que tiene más caras de todos los 5 poliedros regulares, 20 caras triangulares con  $k$  átomos. La distancia interatómica entre capas es más pequeña que entre átomos que están en la misma capa. Es por esto que las morfologías icosaédricas se encuentran en cúmulos pequeños en los que se tiene un cociente de  $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}$  alto.

- *Decaedros(Dh)* Un decaedro está formado por dos pirámides pentagonales que comparten su base. A partir del decaedro se han construido otras dos estructuras, el Decaedro de Ino, que consiste en cortar las 5 orillas del pentágono que se forma con las bases de las pirámides, dejando expuestas 5 caras rectangulares; y el Decaedro de Marks consiste en cortar las 5 orillas y generando 5 entradas que separan a las caras rectangulares. Podemos caracterizar a cualquier decaedro en términos del decaedro de Marks con tres parámetros  $(m, n, p)$  Donde  $m$  y  $n$  son respectivamente el número de átomos que tienen cada uno de los lados de las caras rectangulares, y  $p$  es la profundidad de las separaciones entre caras rectangulares en número de átomos. Si  $p = 1$  tenemos un Dh de Ino, mientras que si  $n = p = 1$  tenemos un Dh no truncado. El número de átomos que conforman un decaedro de Marks es:

$$N_{Dh}(m, n, p) = \frac{1}{6} \{ 30p^3 - 135p^2 + 207p - 102 + [5m^3 + (30p - 45)m^2 + (60(p^2 - 3p) + 136)m] + n [15m^2 + (60p - 75)m + 3(10p^2 - 30p) + 66] \} - 1$$

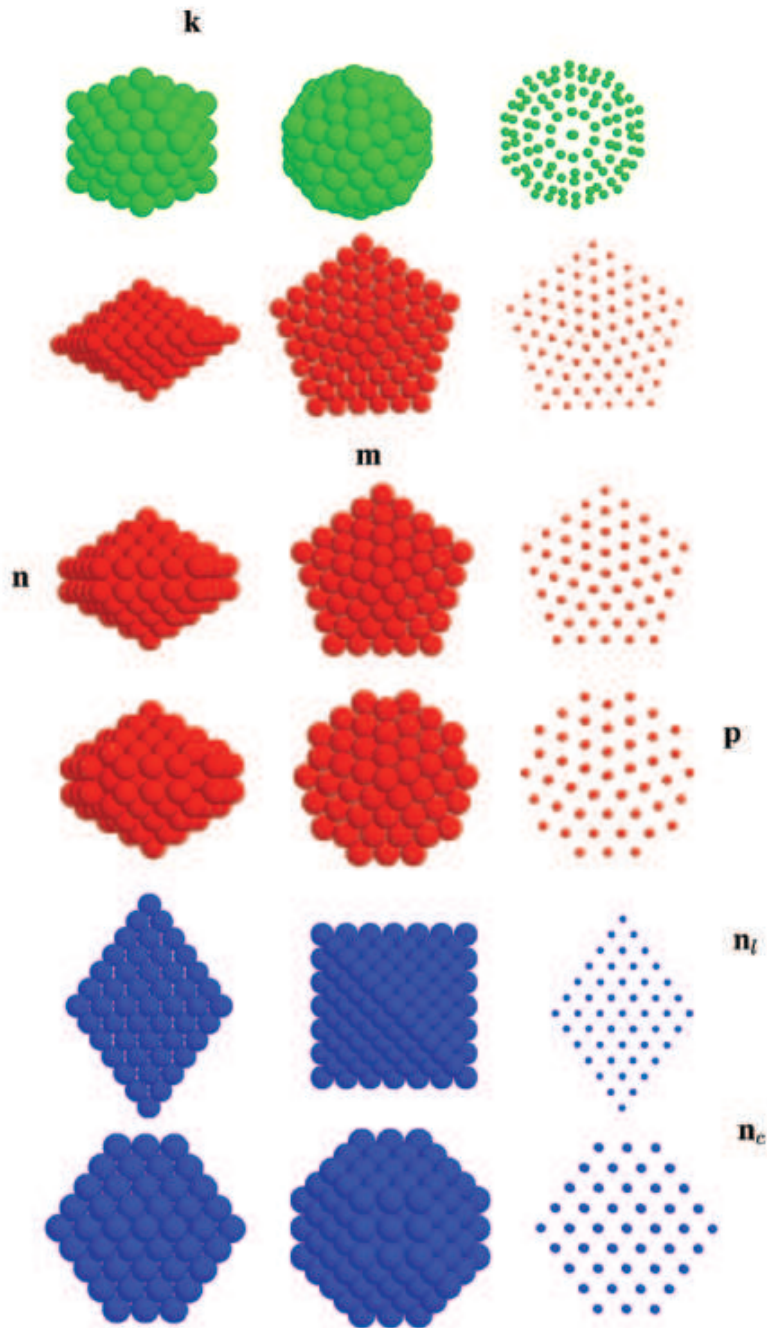


Figura 1.4: Se muestran las 6 estructuras características para cúmulos cuyo material en bulto tiene un arreglo fcc. De arriba hacia abajo tenemos el icosaedro, decaedro, decaedro de Ino, decaedro de Marks, octaedro y octaedro truncado. En la primera columna se muestra la estructura desde una orientación lateral, la segunda columna es una vista superior, y la tercera es también una vista superior pero representando los átomos con puntos para obtener una idea de el orden de los átomos en el interior de la estructura. La imagen fue tomada de la referencia [14].

## 1.2.1. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE ESTRUCTURAS.

La estructura más favorable para un sistema de  $N$  partículas es aquella en la que se minimiza la energía total  $E_{tot} = E_k + U$ , donde  $E_k$  es la energía cinética y  $U$  la potencial. A temperaturas bajas, podemos despreciar la energía cinética y la energía total es aproximadamente igual a la energía potencial  $E_{tot} \approx U$ . En los cúmulos de átomos, por ejemplo, la estructura más favorable (sin considerar interacciones magnéticas) es la que corresponde a un mínimo global en la energía potencial como función de las coordenadas de los núcleos atómicos  $\{\mathbf{R}_i\}$  y los electrones  $\{\mathbf{r}_i\}$ , es decir  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_n, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_n)$ . Durante muchos años se ha trabajado en la búsqueda de diferentes métodos que nos permitan calcular la energía total de un sistema y encontrar los mínimos globales en las hipersuperficies de energía, que corresponden a una estructura atómica estable.

Los procesos importantes que se realizan en estos métodos se pueden resumir en dos pasos [12]:

- Construcción de un modelo que describa las interacciones entre los elementos que constituyen el cúmulo; esto se puede lograr resolviendo la ecuación de Schrödinger, o construyendo potenciales semiempíricos.
- Una búsqueda de isómeros que correspondan a los de mínima energía a través de un algoritmo de optimización global.

Para realizar el primer proceso tenemos que encontrar un buen modelo que represente de manera precisa las interacciones atómicas.

## 1.2.2. MODELOS DE INTERACCIÓN

Las interacciones entre átomos o moléculas se modelan con métodos clásicos o cuánticos y pueden llegar a ser muy complicados, según las interacciones que se consideren en el modelo.

**Métodos clásicos**

También conocidos como métodos atomísticos, consisten en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las partículas utilizando un potencial de interacción entre ellas. Existen diversos potenciales que simulan estas interacciones, entre ellos están los llamados potenciales semiempíricos, éstos son funciones que contienen parámetros ajustados para reproducir las propiedades de los materiales en bulto que se han obtenido experimentalmente, o por métodos cuánticos computacionales. Quizás el potencial empírico más conocido es el potencial por pares de “Lennard-Jones”, que fue uno de los potenciales pioneros en la simulación computacional, y aunque se ha utilizado en diversos sistemas, los resultados más favorables se han obtenido para cúmulos de gases raros [12, 15, 16].

Los potenciales por pares sólo consideran la interacción entre pares de átomos o moléculas sin considerar explícitamente las contribuciones electrónicas, e ignoran los efectos causados por las partículas que están en el entorno. Sin embargo, en la modelación de metales es muy importante el efecto de otras partículas, y además de considerar interacciones entre pares, se considera el efecto promedio del volumen que forma todo el conjunto de partículas. A esta interacción se le conoce como interacción de *muchos cuerpos*. Existen varios potenciales para simular sistemas metálicos, entre ellos están los potenciales de *átomo embebido* (*embedded-atom*) [17], *Gupta* [18], *Sutton-Chen* [19] y el de *medio efectivo* [20].



Las ventajas de estos potenciales es que permiten una optimización global para cúmulos atómicos de cientos de partículas, y para tamaños mayores permite obtener estructuras relajadas cercanas a los mínimos que después pueden mejorarse con métodos cuánticos, en los que sí se consideran las interacciones electrónicas de manera explícita.

En este trabajo utilizamos un potencial semiempírico para describir las interacciones interatómicas e hicimos una simulación de recocido (que describiremos más adelante) para obtener estructuras sólidas relajadas.

### Métodos cuánticos

Éstos son aproximaciones que consisten principalmente en encontrar la función de onda para el sistema de partículas y son conocidos como métodos *ab initio*. La ventaja es que no dependen de ningún parámetro que deba ajustarse a resultados anteriores, sin embargo dado que en el Hamiltoniano se consideran explícitamente todas las interacciones (neutrón-neutrón, neutrón-electrón, electrón-electrón), se deben hacer aproximaciones ya que es un problema de "muchos cuerpos".

Entre los métodos cuánticos se encuentran el método de *orbitales moleculares*, en el que los orbitales del sistema se escriben como combinación lineal de los orbitales atómicos, y se agrega un término de corrección de Hartree-Fock que toma en cuenta las interacciones electrón-electrón y electrón núcleo; sin embargo, no incluye los efectos de correlación electrónica.

Otro método *ab initio* es la Teoría del Funcional de Densidad que tiene su base en dos teoremas, el primero dice que para cada material existe un potencial único que modela todas las interacciones entre las partículas que componen al sistema, y el segundo expresa que usando un funcional y el potencial de interacción del sistema, se puede obtener la función de onda para su estado base.

#### 1.2.3. ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

El objetivo de estos algoritmos es encontrar el mínimo absoluto en la superficie de potencial; sin embargo, para poder estar seguros de que el mínimo global se ha alcanzado es necesario un tiempo de simulación "infinito" <sup>4</sup>, aunque ninguno de estos métodos puede garantizar que se tiene el mínimo absoluto, sí se pueden encontrar estructuras de mínima energía y designar un mínimo global estimado a partir de una comparación entre diferentes mínimos.

Entre los más populares están:

#### Algoritmos genéticos

Este método [12] está inspirado en la evolución de las especies y la teoría de la selección natural. Consiste en optimizar un parámetro: la *aptitud*, que en el caso de los cúmulos equivale a minimizar la energía potencial. Las coordenadas de varios cúmulos se codifican en una cadena de bits llamada  *cromosoma*. En cada paso de la simulación se crea una nueva generación de cúmulos. A partir de una generación anterior, los cúmulos *hijos* son formados por una mezcla de cromosomas de los cúmulos *padres*, o haciendo una mutación sobre los cromosomas de los mismos. Posteriormente utilizando una regla de selección basada en la optimización de la aptitud, se escogen a los individuos más aptos de entre los *padres* e

<sup>4</sup>Computacionalmente se puede tener un tiempo "infinito" para números muy pequeños de partículas y obtener el mínimo absoluto.

*hijos* y con ellos se crea una nueva generación, varias poblaciones evolucionan en paralelo e intercambian individuos para determinados tiempos. Después de varias generaciones se optimiza la aptitud, de tal forma que se puede encontrar un mínimo global para los cúmulos. En la referencia [21] podemos encontrar resultados usando algoritmos genéticos aplicados a cúmulos de plata.

### Recocido simulado(Simulated Annealing)

El recocido es una técnica que se utiliza en materiales metálicos macroscópicos. Consiste en elevar la temperatura de un metal hasta fundirlo y mantenerla constante permitiendo un cambio en la estructura microscópica del material para lograr cambios en sus propiedades, como su dureza o ductilidad.

En los sistemas nanométricos, el recocido simulado [12] imita la técnica en metales. El sistema evoluciona a una alta temperatura  $T$  constante sobre la superficie de energía potencial. Después, ya sea utilizando dinámica molecular o métodos de Monte Carlo<sup>5</sup>, se enfría lentamente el sistema hasta llegar a un mínimo en el potencial; la ventaja de este método es que recrea el fenómeno físico de recocido, y se puede obtener la configuración más estable siempre que el enfriamiento sea lo suficientemente lento. La desventaja es que, dado que tiene una optimización local muy eficiente, el sistema puede quedar confinado en una cuenca de atracción que no es la del mínimo global mientras la temperatura se va disminuyendo. Por lo tanto, para hacer confiable este algoritmo, es necesario dejar evolucionar el sistema a una temperatura alta, y enfriarlo desde diferentes posiciones iniciales asegurando así que el sistema no se encuentra atrapado en una cuenca.

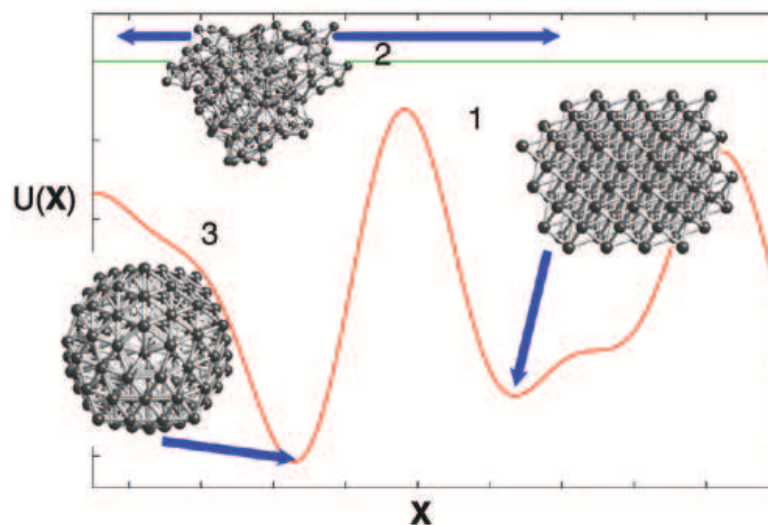


Figura 1.5: **Simulación de recocido.** Este esquema representa la superficie de energía potencial, en función de  $X$ , el vector que representa las coordenadas de todos los átomos formando una estructura.

<sup>5</sup>Métodos de carácter aleatorio

Partiendo de una estructura atómica inicial con energía cinética nula, en la que la disposición de los átomos forma una estructura alrededor del equilibrio fig. 1.5 (1), <sup>6</sup> se calienta el sistema suministrando energía cinética a cada una de las partículas. La evolución del sistema se hace a través de un método de dinámica molecular hasta llegar a su fase líquida(2), donde el sistema es capaz de visitar cualquier mínimo local en el potencial, posteriormente se enfría de manera cuasiestática utilizando el mismo método de dinámica molecular hasta obtener una estructura estable (3) sin grandes variaciones de energía.

### Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica computacional que simula la evolución temporal de átomos o moléculas que interactúan entre sí. Básicamente consiste en integrar las ecuaciones clásicas de movimiento para cada una de las partículas en pequeños intervalos de tiempo. Para cada partícula del sistema tenemos  $\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$ , donde  $F_i$  es la fuerza que siente la partícula  $i$  debido a la interacción con otras partículas y  $m_i$  su masa,  $\mathbf{a}_i = \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i$  es su aceleración. La evolución de estas ecuaciones están completamente determinadas por las interacciones entre partículas, que generalmente son modeladas a partir de un potencial semiempírico. La dinámica molecular es un método estadístico en el que se obtienen un conjunto de configuraciones del sistema de acuerdo a una función de distribución estadística, o un ensamble estadístico, así podemos obtener diferentes propiedades del sistema tomando promedios de diferentes configuraciones, por lo tanto la dinámica molecular puede ser útil para encontrar propiedades termodinámicas y explorar el diagrama de fase de algún material; sin embargo, en este trabajo la utilizamos por ser una buena herramienta en la búsqueda de mínimos locales usando recocido simulado.

## 1.3. LA PLATA.

La plata es un metal de brillo blanquecino, maleable, dúctil y resistente. De todos los metales conocidos, a temperatura ambiente, la plata es el mejor conductor, y también es el mejor material reflejante de luz visible.

Miles de años antes de la era cristiana, las antiguas civilizaciones ya conocían la plata. La usaban en calidad de metal precioso como material para acuñar monedas, o para fabricar cualquier tipo de ornamentos que denotaran un estatus social. Los fenicios además la usaban como elemento antibacteriano ya que la introducían en vasijas con agua, vino o vinagre para evitar la descomposición de los alimentos.

Hoy en día la plata tiene numerosas aplicaciones. Se sigue utilizando como ornamento, y como metal precioso para acuñar monedas de alta denominación para inversionistas. En fotografía se utilizan compuestos de plata sensibles a la luz para la fabricación de películas fotográficas y materiales de impresión. Aprovechando también su alta conductividad eléctrica la plata se utiliza en ventanas de vidrio térmicas, y su alta reflectividad es útil en instrumentos ópticos de alta precisión.

Se espera encontrar nuevos usos de la plata gracias al desarrollo de las investigaciones a escalas nanométricas, que nos permiten encontrar diferencias en sus propiedades con respecto a materiales macroscópicos.

---

<sup>6</sup>Pedazos de estructuras fcc, y estructuras en la que los átomos están dispuestos en los vértices de un icosaedro. En ambas, la distancia interatómica mínima es la constante de red del material en bulto.

Aprovechando sus propiedades bactericidas, ahora se utilizan nanopartículas de plata en refrigeradores, lavadoras y sistemas de aire acondicionado con tecnología Nanosilver; sin embargo, no es una tecnología que difiera con aquella en la que se usa plata en forma macroscópica, sino que al utilizar nanopartículas se utiliza menos plata y más bien disminuye el costo de producción, pero el resultado es el mismo.

Actualmente se están haciendo diversas investigaciones en torno a la plata con el fin de encontrar aplicaciones tecnológicas en todos los campos de la ciencia. Por ejemplo el grupo de Robert Dickson [22] busca controlar los cambios en la estructura de un cúmulo al interactuar con fotones y aprovecharlos para guardar información con dispositivos ópticos, también Eisenstein [23] explica como estas investigaciones son útiles para obtener imágenes de componentes biológicos, como los órganos de animales.

En el área de la medicina hay muchas aplicaciones. Se han estudiado cúmulos de plata como una posible cura para el SIDA (Elechiguerra et al [24]), también la resonancia plasmónica <sup>7</sup> con nanopartículas de plata es un fenómeno que además de ayudar a la visualización de las células cancerígenas [25], es útil para erradicarlas en ratas [26]. Además la plata es bien conocida por sus propiedades bactericidas.

Existe una cantidad infinita de posibles aplicaciones. Para entender mejor el comportamiento es importante conocer las propiedades de estas partículas, y es trascendental continuar las investigaciones en este campo. En México la plata es abundante, y gracias a eso, nuestro país es el segundo mayor productor de plata en el mundo según las estadísticas de “The Silver Institute” en el 2006 [27]. Todas las aplicaciones novedosas que se puedan lograr con este metal precioso, gracias a la nanotecnología, le añaden un valor que se puede reflejar en el precio de metal y en la economía de nuestro país.

---

<sup>7</sup>Un plasmón es el movimiento colectivo de los electrones en un sistema sometido a la influencia de un campo electromagnético

## CAPÍTULO 2

# MÉTODO

### 2.1. EL PROBLEMA A RESOLVER

El objetivo del presente trabajo es explorar las diferentes estructuras de mínima energía que podemos obtener para algunos cúmulos de plata de pequeño tamaño, entre 7 y 561 átomos. Principalmente buscamos si existe una tendencia a formar estructuras poliédricas, en particular icosaedros. Es así que elegimos cúmulos con números mágicos icosaédricos 13, 55, 147, 309 y 561, y algunos otros números cercanos a éstos. Además, a partir de las estructuras resultantes, obtenemos información acerca de la energía cohesiva dependiendo del número de átomos que forman la estructura.

Como antecedentes tenemos diferentes trabajos donde se han explorado algunos de estos cúmulos utilizando el potencial de Gupta, con otros métodos como algoritmos genéticos [21], el método DLS (dynamic lattice searching) [28] también con Gupta y optimización de energía con dinámica de templado [29].

La estructura más favorable para un sistema de  $N$  partículas es aquella en la que se minimiza la energía total del sistema:  $E_{tot} = E_k + U$ , donde  $E_k$  es la energía cinética y  $U$  la potencial. A temperaturas bajas, la energía total es aproximadamente igual a la energía potencial. En los cúmulos de átomos sin considerar las interacciones electrónicas explícitamente, la estructura más favorable es la que corresponde a un mínimo global en la energía potencial  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{R}_n)$  como función de las coordenadas de los núcleos atómicos.

La principal tarea es encontrar entonces las coordenadas  $\{\mathbf{R}_i\}$  de la estructura que minimiza la función  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{R}_n)$ . En el capítulo anterior hablamos de diferentes métodos útiles para encontrar estas estructuras de mínima energía en un cúmulo atómico. El método que elegimos es un método clásico y consiste en hacer una simulación de recocido, para cada uno de los cúmulos, modelando las interacciones interatómicas con el potencial de Gupta, potencial semiempírico que ha probado ser útil en las simulaciones con metales nobles [12, 21, 29, 30].

### 2.2. SIMULACIÓN DE RECOCIDO

Partiendo de una estructura atómica inicial con energía cinética nula, en la que la disposición de los átomos forma una estructura alrededor del equilibrio,<sup>1</sup> se calienta el sistema suministrando energía cinética a cada una de las partículas, es decir, se aumenta la velocidad

---

<sup>1</sup>Se utilizaron pedazos de estructuras fcc, y estructuras en las que los átomos están dispuestos en los vértices de un icosaedro. En ambas, la distancia interatómica mínima es la constante de red del material en bulto

de cada una de las partículas. La evolución del sistema se hace a través de un método de dinámica molecular hasta llegar a su fase líquida, donde el sistema es capaz de visitar cualquier mínimo local en la superficie de potencial, después se enfría de manera cuasiestática utilizando el mismo método de dinámica molecular hasta obtener una estructura estable sin grandes variaciones de energía.

### 2.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR

En la dinámica simulada, el proceso mediante el cual los átomos del sistema evolucionan en el tiempo, es puramente clásico, es decir, simplemente se resuelven las ecuaciones de movimiento para cada una de las partículas. Lo que nos interesa conocer con ayuda de la dinámica es la energía potencial y cinética del sistema, por lo tanto, nos basta conocer la posición  $\vec{r}_i(t)$  y la velocidad  $\dot{\vec{r}}_i(t)$  de cada uno de los átomos, ya que la energía potencial depende sólo de la posición de los átomos y la energía cinética de su velocidad. Esta información podemos obtenerla para distintos tiempos durante la evolución del sistema utilizando el algoritmo de Verlet [30, 31].

#### 2.3.1. ALGORITMO DE VERLET

Este algoritmo se obtiene a partir del desarrollo en series de potencias de la posición en función del tiempo  $r(t)$  en términos de pequeños intervalos de tiempo  $\Delta t$  y  $-\Delta t$ :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i + \dot{\vec{r}}_i \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{\vec{r}}_i \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \dddot{\vec{r}}_i \Delta t^3 + \dots, \quad (2.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i - \dot{\vec{r}}_i \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{\vec{r}}_i \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \dddot{\vec{r}}_i \Delta t^3 + \dots, \quad (2.2)$$

Sumando las ecuaciones 2.1 y 2.2 y despejando  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  obtenemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\vec{r}}_i(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (2.3)$$

Si restamos las ecuaciones 2.1 y 2.2 y despejamos  $\dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t)$  obtenemos:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) \} + O(\Delta t^3), \quad (2.4)$$

Las ecuaciones 2.3 y 2.4 conforman el algoritmo de Verlet.

Para comenzar la dinámica necesitamos de las coordenadas del sistema al tiempo  $t - \Delta t$  y al tiempo  $t$ , en particular para estas simulaciones proporcionamos la primera estructura suficientemente estable donde cada una de las partículas tiene velocidad nula ( $\dot{\vec{r}}_i = 0$ ), y la siguiente estructura se obtiene al dejar evolucionar el sistema un tiempo  $\Delta t$  y utilizando la ecuación 2.1. Donde la aceleración  $\ddot{\vec{r}}_i$  la obtenemos de la segunda ley de Newton y del potencial de Gupta  $U_{coh}$ :

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{m} \vec{F}_i(t) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla}_i U_{coh} \quad (2.5)$$

Podemos así utilizar el algoritmo de Verlet y obtener información acerca de las coordenadas  $\vec{r}_i(t)$  y las velocidades  $\dot{\vec{r}}_i(t)$  del sistema para cualquier tiempo  $t$ .

## 2.3.2. POTENCIAL DE GUPTA

Los metales no pueden ser simulados utilizando un potencial por pares, necesitamos un potencial que considere las interacciones de “muchos cuerpos”. Éstos proveen una descripción más precisa de las propiedades de los metales usando métodos computacionales. En nuestras simulaciones utilizamos el potencial de Gupta que es un potencial semiempírico de muchos cuerpos y se obtiene a partir de la aproximación para el segundo momento de la densidad de estados electrónicos en el modelo de amarre fuerte [18, 21, 29, 32, 33]. El modelo de amarre fuerte considera que es posible escribir las funciones de onda de los electrones de valencia como una combinación de orbitales atómicos centrados en cada átomo. Es un buen método para el caso en el que los electrones de valencia no están localizados en el material sólido, mientras que los electrones del carozo permanecen localizados y los niveles de energía discretos del carozo se expanden ligeramente. Es apropiado cuando la distancia interatómica es grande comparada con la extensión de los orbitales atómicos, y por esto es que funciona para los metales de transición que tienen una estructura electrónica en la que la banda  $d$  es muy delgada y una banda  $s$  extendida que se traslapa con la  $d$ .

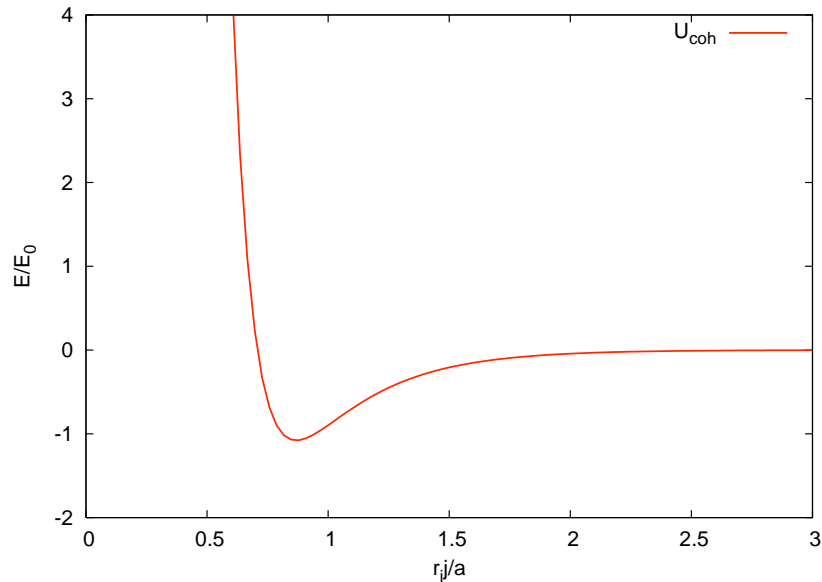


Figura 2.1: **Potencial de Gupta** Este potencial es un potencial semiempírico de muchos cuerpos, a grandes distancias, el potencial se anula, pues no hay interacción a grandes distancias. Es importante notar que el mínimo no está localizado en la distancia interatómica para el material en bulto ( $a$ ).

Este potencial ha sido probado en elementos como el oro, la plata, y el sodio, logrando reproducir resultados experimentales como el factor de estructura para cúmulos de oro y plata [21, 34].

La energía cohesiva que mantiene unidos a los átomos está compuesta por un término repulsivo  $E_r^i$  y un término atractivo  $E_b^i$

$$U_{coh} = \sum_i (E_b^i + E_r^i) \quad (2.6)$$

El término conocido como *repulsión de Born-Mayer* es:

$$E_r^i = A \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (2.7)$$

y un término atractivo de interacción de *muchos cuerpos* debido a la energía del enlace metálico de n-cuerpos.

$$E_b^i = -\zeta \left( \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Los parámetros  $p$  y  $q$  dependen del tipo de átomo y se obtienen ajustándolos a la distancia interatómica de equilibrio, y la constante elástica para el material en bulto respectivamente. El valor de  $A$  se obtiene minimizando la energía cohesiva del cristal fcc, mientras que  $\zeta$  se ajusta al módulo de bulto.

Los valores de los parámetros utilizados se muestran en el cuadro 2.1

$A$ (eV)	$\zeta$ (eV)	$p$	$q$
0.1028	1.178	10.928	3.139

Cuadro 2.1: Parámetros utilizados en la simulación [35]

## 2.4. SIMULACIÓN Y ALGORITMO

En la figura 2.2 se muestra el recocido de un pedazo de cristal fcc de 13 átomos. Inicialmente partimos de una estructura sólida, por ejemplo un pedazo de cristal fcc o un icosaedro, posteriormente por medio de una tasa de crecimiento constante  $\alpha_c$  de la velocidad aumentamos la energía cinética también con una tasa de crecimiento constante  $\alpha_c^2$ , así tenemos una curva exponencial para el aumento de energía cinética  $E_k$ , al llegar a la energía  $E_0$  el sistema llega al estado líquido, se deja evolucionar a energía cinética constante (no se muestra en la figura), y a partir de las coordenadas de una estructura líquida comenzamos el enfriado, la curva de enfriado también es una curva exponencial, ya que la velocidad de cada una de las partículas disminuye a una tasa constante por el factor  $\alpha_e$ . Enfriamos hasta llegar a una estructura estable, es decir, cuando la energía cinética es muy pequeña.

La ecuación que rige la curva de cambio en la energía cinética a través del tiempo  $\tau$  es:

$$\frac{d}{d\tau} E_k = -(1 - \alpha^2) \times E_k, \quad (2.9)$$

y la solución a esta ecuación es:

$$E_k(\tau) = E_{k0} \exp [-(1 - \alpha^2)\tau] \quad (2.10)$$



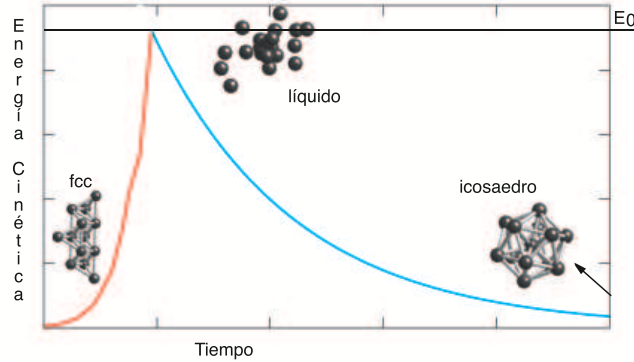


Figura 2.2: Las curvas de calentamiento y enfriamiento son exponenciales.

#### 2.4.1. ALGORITMO DE LA SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA

Antes de describir el algoritmo, es necesario definir un tiempo característico ( $t_0$ ) que determina el periodo de oscilación de un dímero alrededor del equilibrio, este tiempo es el mismo para cúmulos de  $N$  átomos<sup>2</sup>. Por lo tanto, para poder simular estas oscilaciones, necesitamos una unidad de tiempo  $\Delta t \ll t_0$ . El tiempo característico  $t_0$  se construye a partir de 3 cantidades mecánicas características de la plata en bulto, estas son  $r_0$ ,  $m_0$ ,  $E_0$ , y representan respectivamente, la distancia a primeros vecinos en una red fcc, la masa atómica de la plata y  $E_0 = 2\zeta$ , donde  $\zeta$  es el parámetro ajustado en el potencial semiempírico, relacionado con el módulo de bulto.

El tiempo característico  $t_0$  es:

$$t_0 \equiv r_0 \sqrt{\frac{m_0}{E_0}} \quad (2.11)$$

Para la plata tenemos  $r_0 = 2.888 \text{ \AA}$ ,  $m_0 = 107.868 \text{ uma}$ ,  $E_0 = 2.356 \text{ eV}$ . Los valores de  $r_0$  y  $m_0$  son los reportados por Kittel [36], mientras que el valor de  $E_0$  es el obtenido por Cleri y Rosato [35].

Utilizando estos valores se obtiene que el tiempo característico es:  $t_0 = 0.4686ps$

Para poder simular las oscilaciones alrededor del equilibrio utilizamos un intervalo de tiempo  $\Delta t = 0.01t_0$  en el algoritmo de Verlet.

Los siguientes pasos describen el algoritmo que se repitió  $M$  veces, donde  $M$  depende del tamaño del cúmulo y del proceso que se realiza, ya sea calentar, relajar o enfriar.

En la descripción de los pasos se incluyen los ordenes de magnitud utilizados para enfriar la estructura, pues es el enfriado el proceso más importante en la simulación.

- Se proporcionan las coordenadas y velocidades de la estructura inicial,  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ ,  $\dot{\vec{r}}_i(t - \Delta t)$ .
- A partir de la estructura inicial, se deja evolucionar al sistema sobre la superficie de potencial y se obtienen las coordenadas y velocidades de la siguiente estructura en un

<sup>2</sup>Reyes Nava [30] muestra que este argumento es válido para un cúmulo de  $N_{a147}$

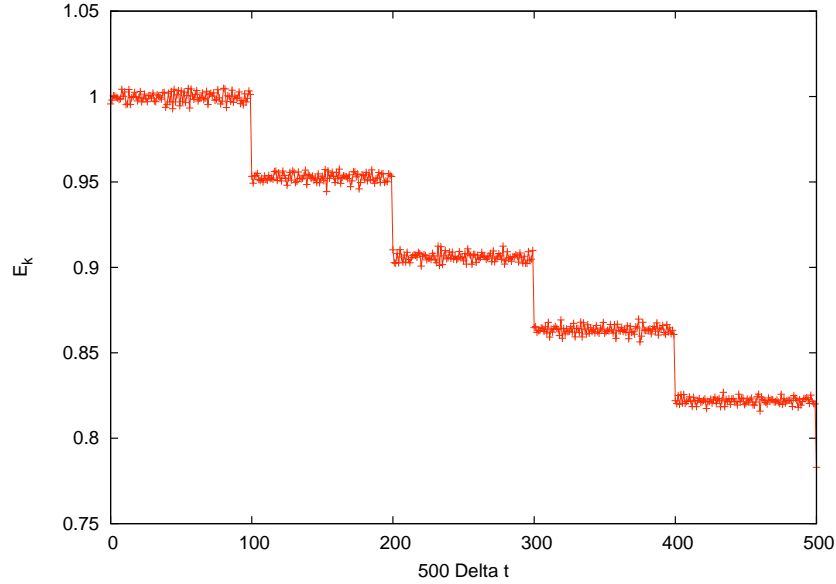


Figura 2.3: Enfriamiento: Energía cinética adimensional en función del tiempo. Cada punto representa el promedio de la energía cinética en una evolución de  $500\Delta t$ .

paso de tiempo posterior, datos necesarios para el uso del algoritmo de Verlet  $\vec{r}_i(t)$ ,  $\dot{\vec{r}}_i(t)$ .

- Se multiplican las velocidades de la estructura inicial por un factor  $\alpha$ , si  $\alpha > 1$ ,  $\alpha = \alpha_c$  y se está suministrando energía cinética, si  $\alpha < 1$ ,  $\alpha = \alpha_e$  y se absorbe energía, si el factor  $\alpha = 1$ ,  $\alpha = \alpha_r$  y el algoritmo permite que el sistema evolucione según la forma del potencial y sin modificar la energía cinética.
- El sistema evoluciona haciendo iteraciones del algoritmo de Verlet durante  $N_t$  pasos, permitiendo que el sistema se relaje. El tiempo de simulación es:  $t_s = N_t \times \Delta t$ . En nuestras simulaciones, durante el enfriado  $\Delta t \sim 10^{-15} s$  y  $N_t \sim 10^4$ , así tenemos que  $t_s \sim 10^{-11} s$ .
- Obtenemos las coordenadas y velocidades de la estructura final, éstas son las correspondientes a la estructura inicial para la repetición del algoritmo.

Para el enfriado  $M$  está entre  $\sim 10^2$  y  $\sim 10^3$  dependiendo del tamaño del cúmulo y la velocidad de enfriado,  $N_t = 50000$ ,  $\Delta t = 0.01t_0$ . Así tenemos un tiempo total de enfriamiento  $M \times t_s$  del orden de nanosegundos.

En la gráfica de la figura 2.3 se observa la forma escalonada del enfriamiento, cada  $50000\Delta t$  un nuevo escalón. En cada escalón el sistema evoluciona libremente en la superficie de la potencial conservando la energía, y después se disminuye la energía cinética, creando un nuevo escalón. Un escalón representa una iteración en nuestro algoritmo arriba explicado. También se observa que al evolucionar el sistema, la separación entre escalones es cada vez más pequeña, es decir, el enfriamiento es cada vez menor, esto se debe a que el

enfriamiento depende de la energía cinética de un escalón anterior. Este proceso de enfriamiento es una aproximación al proceso cuasiestático, ya que en un proceso cuasiestático no se tendrían enfriamientos tan bruscos como el que se muestra en los escalones de la figura 2.3, se obtendría una mejor aproximación si se suavizan estos escalones por medio de alguna función. Finalmente en las estructuras obtenidas, sí debe haber diferencias con el proceso cuasiestático, ya que se siguen diferentes trayectorias en la superficie de potencial, que a tiempos suficientemente largos nos pueden llevar a distintos mínimos, y por ende a encontrar diferentes isómeros.

La ecuación que rige la curva de enfriado es:

$$\frac{d}{d\tau} E_k = -(1 - \alpha_e^2) \times E_k, \quad (2.12)$$

y la solución a esta ecuación es:

$$E_k(\tau) = E_{k0} \exp [-(1 - \alpha_e^2)\tau] \quad (2.13)$$

#### 2.4.2. DETALLES SOBRE LA SIMULACIÓN

La dinámica molecular que realizamos corresponde a una simulación en el ensamble microcanónico, ya que nuestro sistema está confinado a un volumen  $V$  constante, número de átomos  $N$  también constante, y la energía total  $E_{tot}$  del sistema se conserva en cada paso de la simulación. La principal limitación que tenemos dentro de nuestro sistema microcanónico es que no podemos describir directamente el equilibrio térmico, ya que sólo podemos estudiar una región en el espacio fase del sistema.

Aplicamos el algoritmo a un conjunto de estructuras con diferentes números de átomos, y enfriamos las estructuras hasta formar una estructura sólida. Aunque no podemos simular el equilibrio termodinámico en nuestra simulación, sí podemos dar una temperatura para la estructura final con el fin de darnos una idea de la energía cinética de las partículas. Para esto utilizamos la expresión de la energía cinética en función de la temperatura:

$$\langle E_k \rangle \approx \frac{3}{2} K_B T \quad (2.14)$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle}{K_B}. \quad (2.15)$$

Donde  $\langle E_k \rangle$  es la energía cinética promedio de los átomos que conforman el cúmulo y  $K_B$  es la constante de Boltzmann.

En el siguiente capítulo mostramos más detalles sobre las estructuras que se utilizaron, y presentamos también los resultados de aplicar este algoritmo <sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Es importante comentar que el algoritmo utilizado fue creado por el Dr. Juan Andres Reyes Nava, y el Dr. Ignacio Garzón Sosa, bajo la plataforma de Fortran 77. Nosotros hicimos un par de cambios al algoritmo para aprovechar la memoria dinámica, y traducimos el algoritmo a la plataforma Fortran 90. Agradecemos al Dr. Garzón, y al Dr. Andrés por su valiosa colaboración y comentarios en el desarrollo de esta tesis.

## CAPÍTULO 3

# RESULTADOS

### 3.1. RESUMEN

Utilizamos el algoritmo de la sección 2.4.1 para realizar dos exploraciones:

Primero exploramos las diferentes estructuras que obtenemos al enfriar cúmulos constituidos por diferentes números de átomos  $N$ , que corresponden a tamaños entre 0.5 nm y 2.0 nm y tienen un número de entre 7 y 561 átomos. Encontramos que la mayoría de las estructuras tienen simetrías de orden 5, y obtenemos icosaedros en los números mágicos  $N = 13, 55, 147, 309, 561$ ; un octaedro truncado regular en  $N = 38$ ; e icosaedros truncados para  $N = 39$  y 116. También encontramos otro tipo de estructuras incompletas o deformadas, como decaedros de Marks incompletos e icosaedros con átomos sobrantes o vacantes.

Posteriormente exploramos las diferentes estructuras que se obtienen al enfriar cúmulos con un mismo número de átomos. En particular, elegimos los cúmulos de 39 y 116 átomos, ya que ambos presentan una geometría de icosaedro truncado que no se menciona con frecuencia en la literatura relacionada.

### 3.2. EXPLORACIÓN DE ESTRUCTURAS DE CÚMULOS DE $Ag$ .

Con el fin de ilustrar la variedad de estructuras que tienen los cúmulos atómicos, realizamos una exploración de las diferentes morfologías que se pueden obtener al enfriar cúmulos de plata, que previamente han sido sometidos a un recocido.

Los resultados que se muestran a continuación son los correspondientes a las estructuras encontradas aplicando el algoritmo de dinámica molecular clásica detallado en el capítulo anterior. Exploramos algunas estructuras de cúmulos con números de átomos entre 7 y 561. Elegimos los números mágicos icosaédricos: 13, 55, 147, 309 y 561. También elegimos el número 38, que es un número mágico para un octaedro truncado. A partir de estos números elegimos algunos números intermedios para explorar la energía y la estructura de estas partículas.

En la tabla 3.1 se reportan diversos parámetros, donde  $N$  es el número de átomos que conforman el cúmulo,  $\alpha_{cal}$  es la tasa de crecimiento de la energía cinética durante el calentamiento del cúmulo,  $N_{CAL}$  el número de pasos de simulación durante el calentamiento,  $T_{cal}$  la temperatura hasta la cuál se calentó la estructura inicial, y  $\alpha_{enf}$ ,  $N_{enf}$  y  $T_{enf}$ , son los correspondientes parámetros para el proceso de enfriado. Las unidades de las temperaturas  $T$  son Kelvin y están relacionadas con la energía cinética por la siguiente expresión  $T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle}{K_B}$ , donde  $\langle E_k \rangle$  es la energía cinética promedio de los átomos que conforman el cúmulo,  $T$  la temperatura del cúmulo en Kelvin y  $K_B$  es la constante de Boltzmann. Según Baletto [14] para que la simulación sea realista la razón de cambio en la temperatura con respecto al

tiempo debe ser del orden de  $1K/ns$  o menor, en nuestros enfriamientos tenemos tasas del orden de  $100K/ns$ , pero dado que el enfriamiento en cada paso depende de la energía cinética del sistema, esta razón disminuye alcanzando un valor de  $1K/ns$  cuando el sistema ha evolucionado durante 100 pasos del algoritmo.

Se hacen los enfriamientos hasta que la estructura llega a un estado estable y las variaciones en la energía son despreciables. Con la exploración de cúmulos de distintos tamaños obtuvimos también información acerca del comportamiento de algunas propiedades como la energía cohesiva y la distancia interatómica entre primeros vecinos con respecto al número de átomos.

Cuadro 3.1: Tabla de parámetros

N	$\alpha_{cal}$	$N_{CAL}$	$T_{cal}$ [K]	$\alpha_{enf}$	$N_{ENF}$	$T_{enf}$ [K]
7	1.1	4	1046.70	0.98	902	0.00
12	1.1	9	1264.43	0.96	3000	0.00
13	1.3	20	961.07	0.95	320	0.00
14	1.2	8	1181.44	0.98	447	0.35
16	1.2	8	931.24	0.98	3000	0.00
20	1.2	7	1059.39	0.98	2284	0.00
21	1.2	8	1347.43	0.98	592	0.03
23	1.2	7	998.47	0.98	3000	0.00
32	1.2	13	978.23	0.98	1922	0.00
37	1.2	15	831.26	0.98	975	0.00
38	1.2	12	1151.12	0.99	2357	0.00
39	1.2	11	1181.19	0.98	2110	0.00
48	1.2	11	783.15	0.98	713	0.00
54	1.3	11	1339.11	0.98	2695	0.00
55	1.3	24	927.04	0.98	1087	0.00
62	1.2	12	1069.31	0.98	683	0.01
64	1.2	10	794.54	0.98	969	0.00
72	1.2	15	1125.84	0.98	588	0.02
75	1.1	13	614.22	0.98	427	0.22
94	1.2	14	1081.93	0.98	417	0.63
101	1.2	14	1021.83	0.98	469	0.19
108	1.2	17	1023.95	0.98	1127	0.00
116	1.2	14	991.04	0.98	688	0.00
144	1.2	18	928.39	0.98	277	8.13
147	1.1	31	948.50	0.95	594	0.00
160	1.2	17	1247.35	0.98	342	2.53
180	1.2	18	949.27	0.98	666	0.01
192	1.2	18	747.55	0.98	293	3.98
256	1.2	22	1062.59	0.98	565	0.03
260	1.2	19	946.35	0.98	300	5.18
300	1.2	18	669.81	0.98	385	0.57
309	1.3	17	871.49	0.98	599	0.01
320	1.2	22	873.55	0.98	400	0.74
561	1.2	12	1029.08	0.98	344	243.65

Para cada una de las simulaciones graficamos el histograma de distancias interatómicas entre pares de átomos. Éste sirvió como apoyo cualitativo para determinar en que momento debíamos parar el proceso de calentamiento e iniciar el enfriado. Sin embargo, el enfriamiento se realizó hasta que las variaciones en la energía eran despreciables. En la figura 3.1 mostramos 3 imágenes del histograma de distancias interatómicas en las diferentes etapas de la simulación.

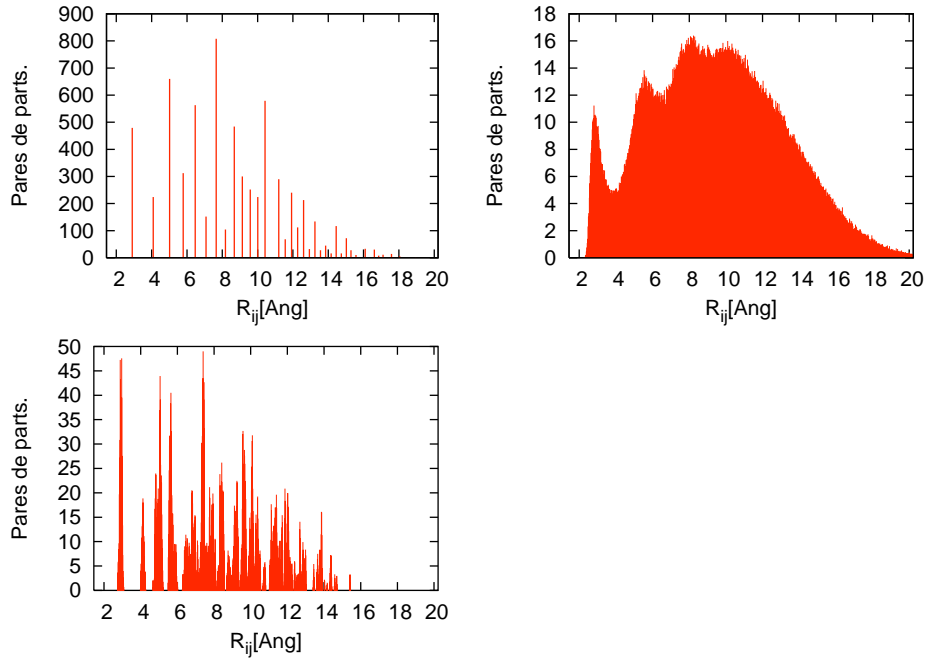


Figura 3.1: Se muestran en el histograma 3 distintas etapas de la simulación. Arriba a la izquierda, el histograma de 116 átomos de plata ordenados en una red fcc, a la derecha el histograma de los 116 átomos en forma líquida y abajo formando un icosaedro truncado.  $R_{ij}$  representa la distancia interatómica entre un par de átomos, mientras que en el eje vertical se muestra el número pares de partículas.

Inicialmente el histograma de distancias interatómicas es un espectro discreto, que corresponde a las estructuras fcc o icosaedros, que utilizamos como estructura inicial antes de calentar. Durante el proceso de calentamiento, el histograma deja de ser discreto para formar un espectro continuo, ya que los átomos comienzan a desordenarse; sin embargo mantienen una cohesión interatómica que los mantiene confinados a una cierta región (fase líquida), que se expande mientras se aumenta la energía cinética. Al seguir calentado se llega a un paso en la simulación en el que todos los átomos dejan de estar confinados, ya que uno o más átomos se escapan por evaporación.

El criterio utilizado para detener el proceso de calentamiento de la estructura es precisamente la evaporación de algún átomo. Es muy sencillo identificar este evento, ya que se expande bruscamente el dominio del histograma.

Así con nuestro criterio cualitativo, tomamos un paso de la simulación anterior a la evaporación de los átomos. Es por eso que en la tabla 3.1 las temperaturas para cada estructura

son tan distintas. Además, el paso en el que se tiene la evaporación está determinado por el factor  $\alpha_{calent}$ . Es importante señalar que no podemos determinar la temperatura de fusión por medio de este método, ya que el calentamiento se hizo de manera arbitraria sin ser un proceso cuasiestático.

El proceso de enfriado lo terminamos al observar que las variaciones de energía son menores a 0.005 eV.

La información obtenida después de enfriar cada cúmulo es la energía cohesiva  $U_{coh}$ , y la distancia interatómica promedio a primeros vecinos, además, visualizamos cada uno de los cúmulos con ayuda del programa Crystal Maker 6.3, y los clasificamos según la geometría de su estructura.

### 3.2.1. CLASIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS

En el conjunto de estructuras que exploramos aparecieron diferentes morfologías. Entre las más conocidas tenemos icosaedros(Ih) y decaedros de Marks(MD) [29]; sin embargo, encontramos otros casos interesantes, en particular, para los números 39 y 116, encontramos una estructura muy especial que también tiene simetría de orden 5. Esta estructura presenta características de un icosaedro, pero también de un decaedro, se conoce como icosaedro truncado [39]. Más adelante daremos una descripción más detallada.

En la tabla 3.2 mostramos los resultados correspondientes a la energía cohesiva  $U_{coh}$  de los diferentes cúmulos y comparamos con resultados obtenidos en la referencia [21] donde se utilizó también el potencial de Gupta, y se hizo una búsqueda de estructuras de mínima energía utilizando algoritmos genéticos para cúmulos pequeños de entre 7 y 75 átomos, además comparamos también con los resultados obtenidos en la referencia [28], por medio de otro método llamado DLS. En la figura 3.2 graficamos la energía cohesiva por átomo  $U_{coh}/N$ , en función del número de átomos  $N$  e incluimos los resultados de las refs. [21, 28]. Observamos que los datos de energía cohesiva por átomo tienen una misma tendencia; sin embargo, difieren debido a la elección de los parámetros utilizados en el potencial de Gupta. La energía cohesiva por átomo tiene la siguiente dependencia de  $N$  [12]:

$$\frac{E_{coh}}{N} = A + BN^{-1/3} + CN^{-2/3} + DN^{-1}, \quad (3.1)$$

donde  $A$  corresponde a la contribución del volumen del cúmulo, y  $B, C$  y  $D$  representan las contribuciones de las caras, las orillas y los vértices respectivamente. De la expresión 3.1 se observa que si  $N \rightarrow \infty$ , el parámetro  $A$  debe coincidir con la energía cohesiva por átomo del material en bulto.

Al hacer el ajuste con nuestros datos, encontramos el valor de los parámetros:  $A = -2.77\text{eV}$ ,  $B = 1.56\text{ eV}$ ,  $C = -0.92\text{ eV}$ ,  $D = 1.44\text{ eV}$ . La energía cohesiva por átomo para la plata en bulto es de  $2.96\text{eV}$  [36], observamos que  $A$  no coincide con la energía del material en bulto, y esto se debe a que los datos utilizados para nuestro ajuste no consideran los cúmulos de tamaños mayores a  $2\text{ \AA}$ , sin embargo, en la figura 3.2 podemos ver la alta dependencia que tiene el valor de la energía de los cúmulos según el número de átomos que lo componen. Debido a la construcción del potencial esta curva debe ser asintótica al valor de la energía cohesiva para la plata en bulto.

Para cada uno de los cúmulos medimos las distancias a primeros vecinos de cada átomo y obtuvimos un promedio. Los resultados se muestran en la figura 3.3. Observamos que la distancia promedio rebasa la distancia entre primeros vecinos de red fcc de plata que es de  $2.88\text{ \AA}$ , [36] llegando a ser mayor a  $2.90\text{ \AA}$ . Esto se debe a los átomos que hay

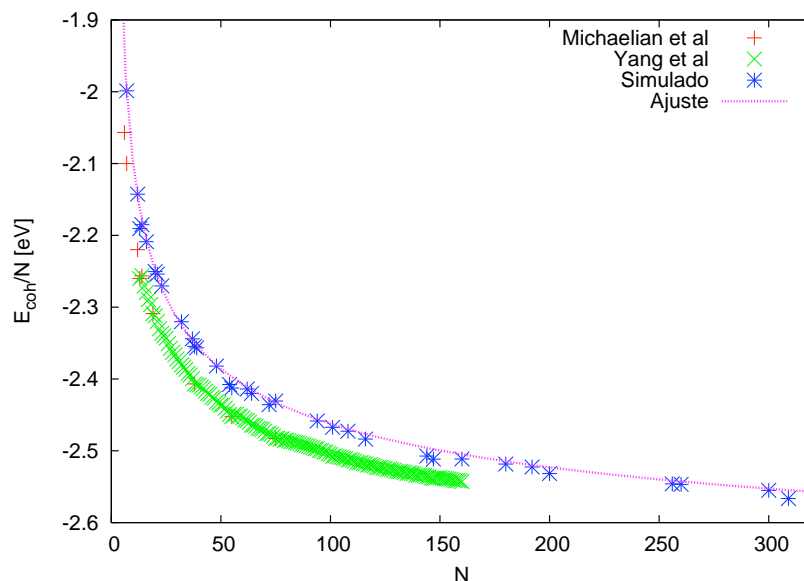


Figura 3.2: Energía cohesiva por átomo. Los puntos \* corresponden a los datos obtenidos en nuestras simulaciones, + representan los resultados obtenidos con algoritmos genéticos [21], × representan los resultados de Yang [28], la línea corresponde al ajuste de la curva dada por la ecuación 3.1.

en la superficie de la estructura que forman enlaces a distancias mayores que los átomos que se encuentran dentro de la estructura. Dada la construcción del potencial y el uso del parámetro de distancia a primeros vecinos en el potencial, la distancia entre enlaces debe ser en promedio de 2.88 Å para un número de átomos  $N$  muy grande, es decir, esperamos que el tamaño promedio de los enlaces tenga un máximo y después se haga asintótico al valor promedio en bulto. Para  $N$  pequeña la variación es muy grande, esto ilustra como a pequeñas escalas algunas propiedades de los cúmulos tienen una alta dependencia del número de partículas que lo componen.

Realizar el proceso de enfriamiento tan sólo con una repetición, para cada determinado número de átomos, no es suficiente para obtener una estructura que sea el mínimo global o un isómero cercano al mínimo global. Sin embargo, nos da una idea del orden de magnitud de la energía mínima, y podemos obtener una gráfica que describa el cambio en la energía cohesiva según el número de átomos de la estructura.

### Descripción de estructuras

En general, como ya se ha reportado antes [12, 21], encontramos que las estructuras más favorables para los cúmulos de plata son icosaedros y decaedros, también aparecen estructuras con propiedades de una red cristalina fcc y una estructura llamada icosaedro truncado. En las figuras 3.4 a 3.9 se muestran las estructuras finales de los cúmulos. Las imágenes representan la posición de los núcleos atómicos y los enlaces que se forman entre ellos. Agrupamos las imágenes según la similitud entre la estructura de los cúmulos.

Como se esperaba, en los números mágicos 13, 55, 147, 309 y 561 encontramos icosaedros



Cuadro 3.2: Tabla de energías

$N$	$E_{coh}$ (eV)	$E_{coh}$ (eV) [21]	$N$	$E_{coh}$ (eV)	$E_{coh}$ (eV) [21]
6	/	-12.34, /	72	-175.37	/, -178.25
7	-13.99	-14.7, /	75	-182.31	-186.21, -186.21
12	-25.71	-26.64, /	94	-231.09	/, -234.71
13	-28.48	-29.38, -29.38	101	-249.2	/, -253.27
14	-30.59	-31.59, -31.59	108	-267.05	/, -271.39
16	-35.34	/, -36.47	116	-288.11	/, -292.11
19	/	-43.87, -43.87	144	-361.06	/, -365.18
20	-45.01	/, -46.24	147	-369.21	/, -373.17
21	-47.33	/, -48.71	160	-401.83	/, -406.85
23	-52.22	/, -53.74	180	-453.33	/, /
32	-74.25	/, -76.17	192	-484.33	/, /
37	-86.73	/, -88.78	200	-506.35	/, /
38	-89.35	-91.46, -91.46	256	-651.80	/, /
39	-91.91	/, -93.91	260	-662.37	/, /
48	-114.34	/, -116.74	300	-766.52	/, /
54	-130.01	/, -132.27	309	-793.06	/, /
55	-132.69	-134.89, -134.89	320	-820.59	/, /
62	-149.66	/, -152.37	561	-1452.95	/, /
64	-154.89	/, -157.72			/, /

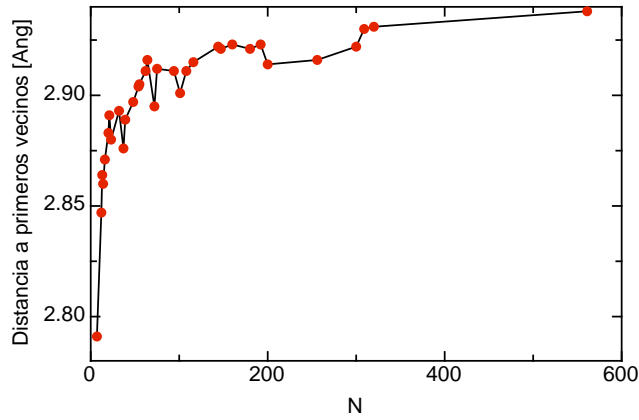


Figura 3.3: La distancia entre primeros vecinos para un cristal fcc de plata es de 2.88 Å, para números más grandes esperamos que la curva tenga un máximo y posteriormente disminuya su valor hasta ser asintótico a 2.88 Å [36]

regulares (fig. 3.4a.), con la excepción de la estructura de 561 átomos que no se relajó completamente. En los cúmulos con número de átomos cercano a un número mágico como 14, 16, 62, 160, y 320, (fig. 3.4b.) tenemos icosaedros con un agregado de partículas, es decir, se tienen los icosaedros de 13, 55, 147 y 309 respectivamente y en la superficie del icosaedro

un agregado de átomos que completa el número de átomos que conforman la estructura. Encontramos también icosaedros incompletos en los números: 12, 48, 54 y 144, (fig. 3.4c.) que son números cercanos a los números mágicos, 13, 55 y 147. Estas estructuras presentan la geometría de icosaedro pero carecen de algunos átomos que impiden que se complete la estructura.

Las estructuras encontradas para 39 y 116 átomos (fig. 3.5a.) son similares entre sí y una manera de describirlas, es que están formadas por una combinación entre un decaedro y un icosaedro, esta estructura es conocida como icosaedro truncado. También en los números 38, 64, y 108 (fig. 3.5b.) se encontró este tipo de estructura pero incompleta.

Las estructuras correspondientes a 20, 21, 23, 180 y 192 átomos (fig. 3.6) forman dos icosaedros que se traslapan compartiendo un conjunto de átomos.

Encontramos estructuras decaedrales en los números 7, 37, 72, 101, 200 y 260 (fig. 3.7), podemos notar que en la superficie de estas estructuras hay un átomo central alrededor del cual se forman enlaces que forman pentágonos. Estas geometrías son características de los decaedros y de los decaedros de Marks, sin embargo, dado que nuestros números no son números mágicos decaedrales, las estructuras están incompletas, sin embargo, en el cúmulo de 7 átomos forma un decaedro regular.

En los números 256 y 300 (fig. 3.8) las geometrías son las correspondientes a octaedros truncados propias de un cristal fcc, no tienen el número exacto de átomos necesarios y es por esto que no se forma la estructura completa.

Los cúmulos de 75 y 94 átomos (fig. 3.9) no se relajaron lo suficiente como se puede ver en la tabla 3.1, no tienen una estructura bien definida, sin embargo, presentan similitudes con los icosaedros y decaedros, debido a algunos átomos en su superficie que tienen simetrías de orden 5, si se dejan relajar más se espera que se llegue a una estructura icosaédrica bien definida.

Dado que nuestro objetivo principal es encontrar la estructura más probable de mínima energía, y son muchos los cálculos necesarios, elegimos tan solo un par de cúmulos con simetrías interesantes correspondientes a 39 y 116 números de átomos e hicimos repeticiones del algoritmo para encontrar los diferentes isómeros cercanos al de mínima energía.

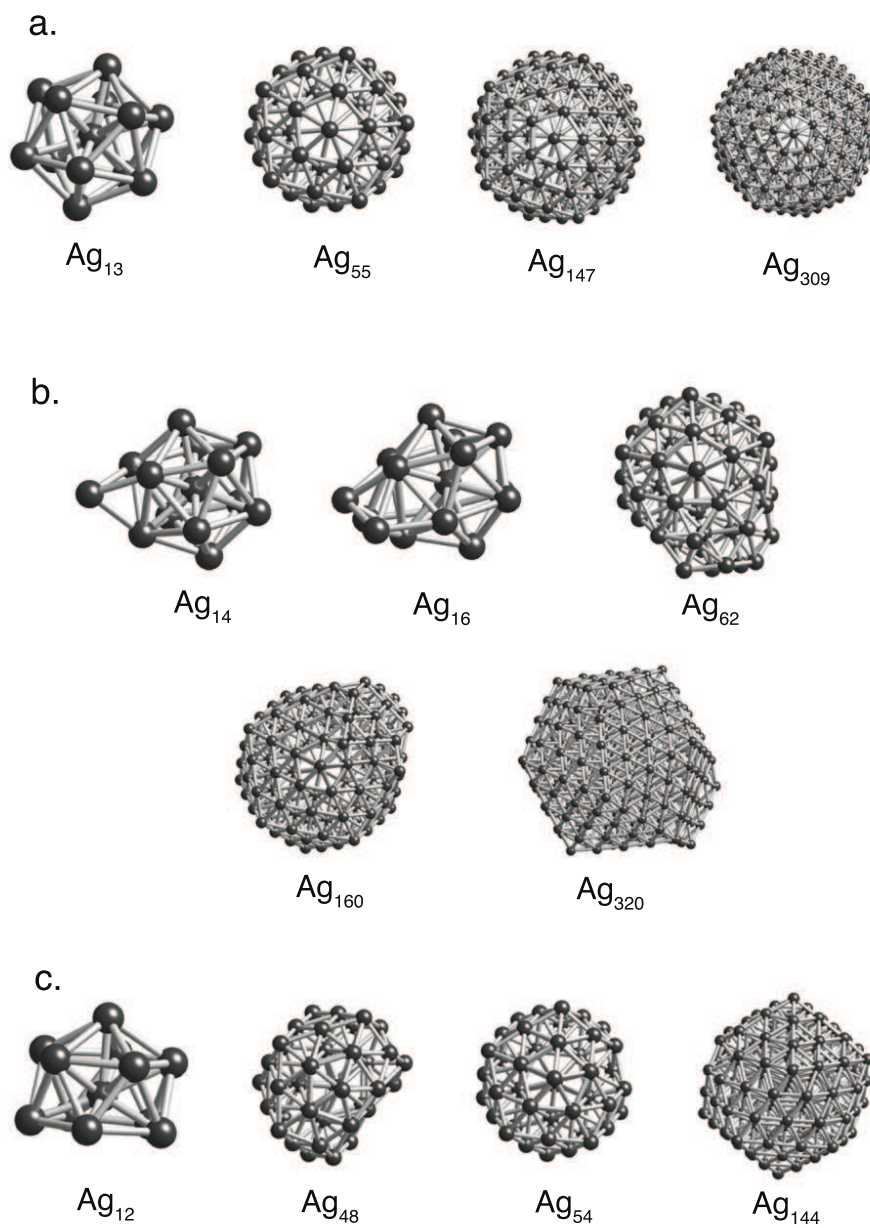


Figura 3.4: Estructuras icosaédricas, en (a) se muestran las estructuras encontradas para los números mágicos del icosaedro, en (b) los Icosaedros con átomos extra y en (c) los Icosaedros con átomos vacantes.

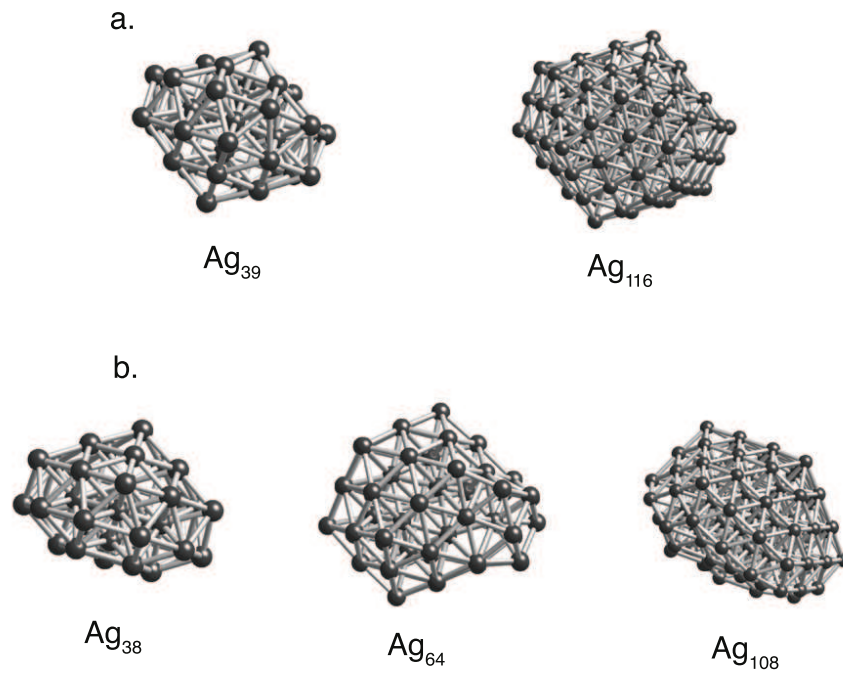


Figura 3.5: Icosaedros truncados. en (a) se muestra la estructura completa, y en la fig. (b) una estructura incompleta.

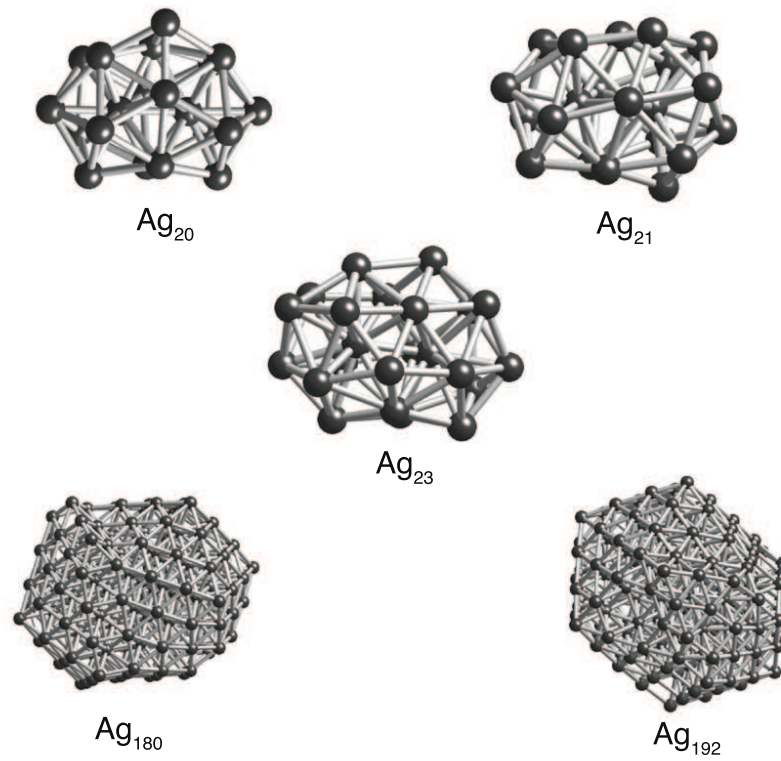


Figura 3.6: En la figura se muestran estructuras formadas por 2 icosaedros traslapados.

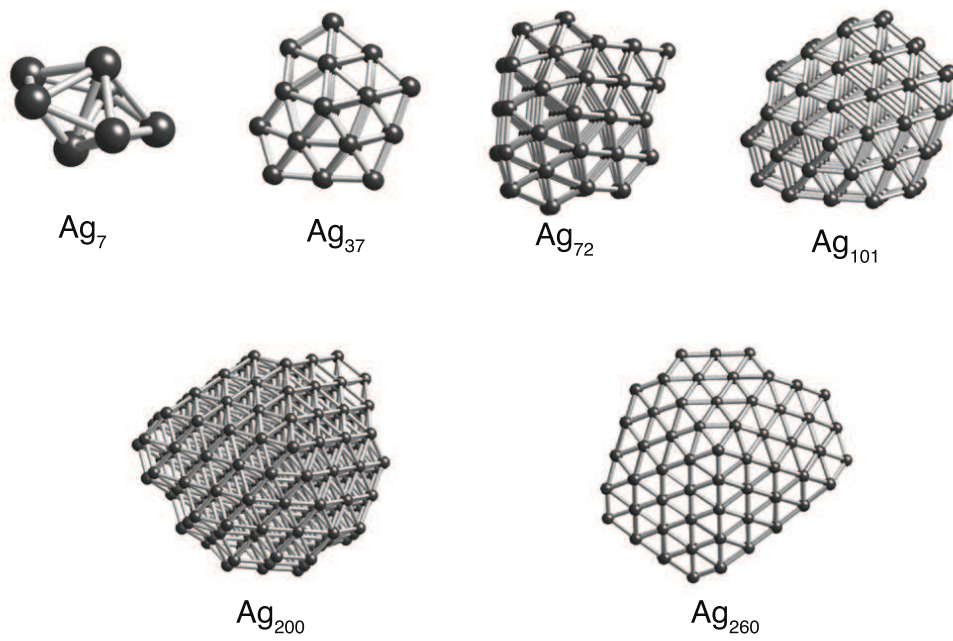


Figura 3.7: El único decaedro completo lo encontramos para  $N = 7$ , los demás son decaedros de Ino y decaedros de Marks incompletos o con átomos extra.

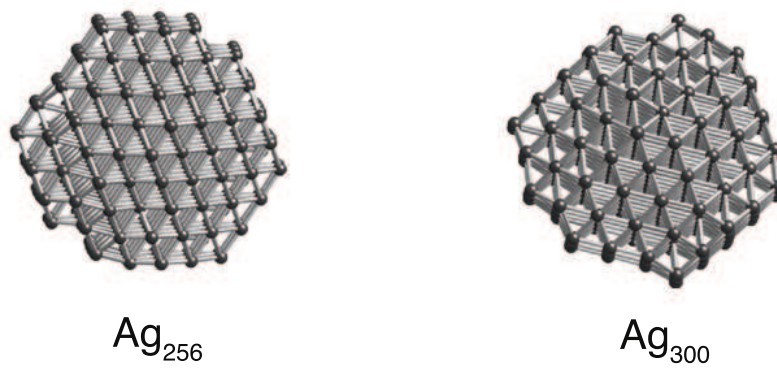


Figura 3.8: Octaedros truncados incompletos. Los octaedros truncados son característicos de una red cristalina fcc.

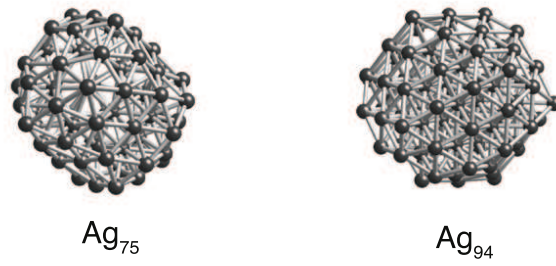


Figura 3.9: Estructuras no relajadas por completo, pero con tendencia icosaédrica y decaedral.

### 3.3. CÚMULOS DE 39 Y 116 ÁTOMOS.

En los cúmulos de plata de 39 y 116 átomos encontramos una estructura particular. Ésta es conocida como icosaedro truncado, y posee una alta simetría, pensamos que esta estructura es muy estable, por lo cuál la elegimos para explorar los isómeros de mínima energía. La estructura se puede pensar como un par de partículas más simples que se traslapan entre sí, ya sean dos decaedros o un icosaedro cubierto y un decaedro.

Exploramos también las estructuras formadas por números cercanos a los números 39 y 116, es por esto que elegimos también el número 38, que es un número mágico. Además exploramos el número 37 y el número 115.

Para cada uno de estos números se realizó primero el proceso de calentamiento hasta llegar a una estructura líquida, después se permitió que la estructura evolucionara a energía cinética constante y se generaron 30 distintas estructuras líquidas. A continuación se enfriaron cada una de estas estructuras con 3 distintos factores  $\alpha_{enf}$  de 0.99, 0.98 y 0.97, correspondiendo así a 10 enfriamientos para cada factor de enfriado.

Para el cúmulo de 115 átomos se generaron 10 estructuras líquidas mientras que para el cúmulo de 116 se generaron 30. Hicimos un conteo de las estructuras finales obtenidas. Al obtener varias veces una misma estructura y energía para diferentes condiciones iniciales, nos fue posible realizar un histograma que nos permite identificar entre las estructuras encontradas, cual es la más probable.

Se generaron diferentes estructuras líquidas iniciales, y además se enfriaron con distintos factores, con el objetivo de tener una buena exploración de los isómeros cercanos a la estructura de mínima energía, esto se puede entender mejor si pensamos en el esquema de la superficie de potencial que generan las diferentes posibles configuraciones de los átomos. Recordemos que cada uno de los mínimos de la superficie de potencial, representa un isómero. Al calentar el cúmulo hasta llevarlo a una temperatura suficientemente alta, el conjunto de átomos posee una energía que le permite visitar cualquier punto en la superficie de potencial. Al enfriar el cúmulo, disminuimos la energía cinética del sistema y lo restringimos de tal manera que las configuraciones posibles son solo aquellas para las que el valor de la energía potencial es menor o igual a la energía total del sistema. Es así que, el sistema puede quedar confinado a una zona en la superficie de potencial, y depende esencialmente de la configuración inicial del sistema en la que se comenzó a enfriar, y de la razón de enfriamiento. Por lo tanto, al utilizar diferentes condiciones iniciales, y diferentes factores de enfriamiento podemos visitar diferentes zonas en la superficie de potencial, y encontrar diferentes isómeros.

#### 3.3.1. CÚMULOS $Ag_{37}$ , $Ag_{38}$ , $Ag_{39}$

En este apartado se muestran los resultados de las repeticiones de los enfriamientos para 37, 38, y 39 átomos, mostramos las imágenes de los isómeros de menor energía, un histograma que muestra la frecuencia de aparición de los isómeros, y una tabla en la que se muestran los detalles que incluyen el valor del parámetro de enfriamiento ( $\alpha_{enf}$ ), y las frecuencias de aparición de los isómeros de menor energía. En las imágenes sólo aparecen los isómeros de menor energía que tienen una mayor frecuencia de aparición.

##### Isómeros de $Ag_{37}$

Encontramos 7 distintos isómeros con 37 átomos de plata, el que tiene una energía de  $-86.73$  eV es el que aparece con una frecuencia mayor a los otros y corresponde al 60 % de



nuestras repeticiones.

En la figura 3.10 observamos que el isómero 1, el de menor energía ( $-86.82$  eV), presenta una estructura que no es fácil de describir. Su geometría no es la de un poliedro regular, no obstante, podemos encontrar simetría especular a partir de un plano que parte por la mitad a la estructura. Otra característica que posee es su semejanza con una silla de montar. Su frecuencia de aparición es de 6 %.

El isómero 2 es particularmente interesante ya que su geometría es la de un octaedro truncado sin un átomo, es decir tiene la estructura de una red fcc; sin embargo, sólo aparece una vez, es decir en el 3 % de nuestras simulaciones.

El isómero 3, la estructura más probable (ver fig. 3.11) con una frecuencia de aparición de 60 %, se diferencia de un decaedro de Marks, ya que éste sólo tiene una muesca en lugar de las 5 muescas del decaedro de Marks. Es importante señalar que esto sucede para distintos factores de enfriamiento.

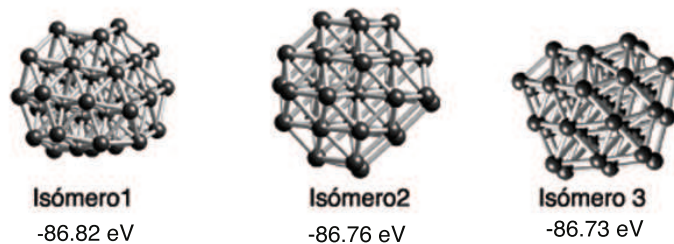


Figura 3.10: Isómeros de mínima energía  $Ag_{37}$

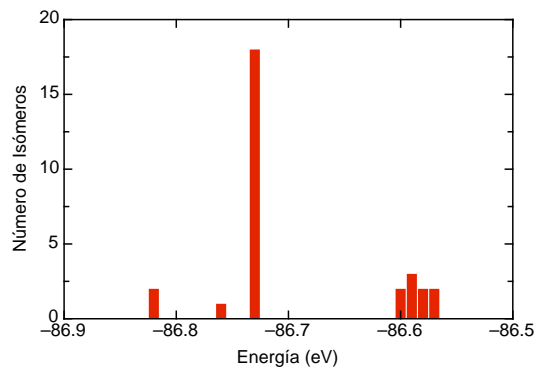


Figura 3.11: Histograma de isómeros  $Ag_{37}$

$\alpha_{enf}$	iso 1 -86.82eV	iso 2 -86.76eV	iso 3 -86.73eV	otros > -86.72eV
0.99	1	0	7	2
0.98	1	1	5	3
0.97	0	0	6	5

Cuadro 3.3: Isómeros  $Ag_{37}$ . Los intervalos de clase de la energía, tienen un ancho de 0.02 eV.

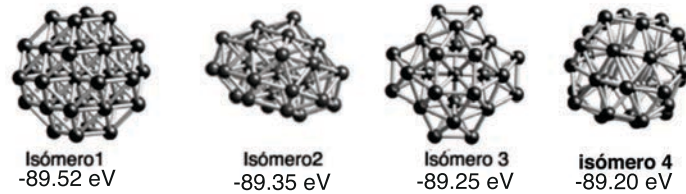
### Cúmulos de $Ag_{38}$

En los cúmulos de 38 átomos encontramos también 7 isómeros diferentes. El número 38 es un número mágico con el que se puede formar con precisión un octaedro truncado, el isómero 1, posee precisamente esta estructura característica de una red fcc, en nuestra simulación apareció en un 10 % de los isómeros y es el de menor energía.

El isómero 2 es precisamente el icosaedro truncado que encontramos en la exploración para los cúmulos de 39 y 116, sólo que falta agregar un átomo en la parte inferior para completar la estructura, su frecuencia de aparición es mínima ya que aparece en 3 % de las simulaciones.

El isómero 3 es una estructura de la cual no se ha hablado mucho en la literatura, tiene simetría con respecto al punto que coincide con su centro de masa y tiene 56 caras triangulares y 2 cuadradas en su superficie, su frecuencia de aparición es de 26 %.

El isómero 4 es una deformación del isómero 3, véase la fig. 3.12. Aunque no es el de menor energía, éste es el que más aparece en la simulación con un 46 % de frecuencia de aparición.

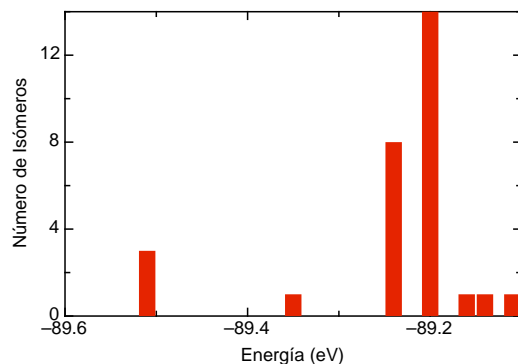
Figura 3.12: Isómeros de mínima energía de  $Ag_{38}$ 

$\alpha_{enf}$	iso 1 -89.52eV	iso 2 -89.35eV	iso 3 -89.25eV	iso4 -89.20eV	otros > -89.20eV
0.99	1	1	5	2	2
0.98	2	0	1	4	2
0.97	0	0	2	8	0

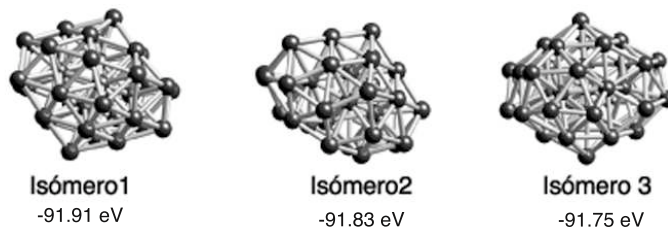
Cuadro 3.4: Isómeros  $Ag_{38}$  Los intervalos de clase de la energía, tienen un ancho de 0.02 eV.

### Isómeros de $Ag_{39}$

Encontramos 4 isómeros distintos con 39 átomos. Los 3 isómeros de menor energía de 39 átomos presentan una estructura de icosaedro truncado (ver fig. 3.14).

Figura 3.13: Histograma de isómeros  $Ag_{38}$ 

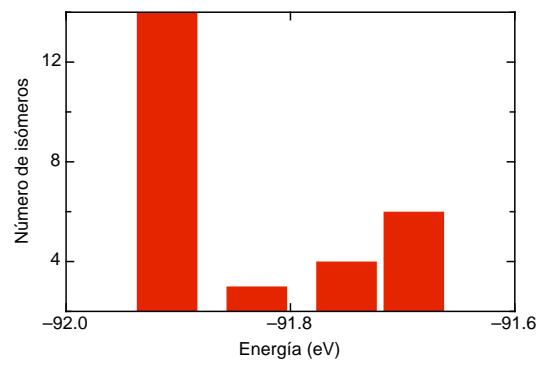
El isómero 1, es precisamente un icosaedro truncado que más adelante describiremos, mientras que los isómeros 2 y 3 tienen un átomo fuera de la estructura que se adhiere a la superficie. El isómero 1 corresponde al 46% de los isómeros encontrados, mientras que el isómero 2 un 10% y el isómero 3 un 13%. Es decir, con 39 átomos y los parámetros considerados en el algoritmo, el isómero de menor energía ( $-91.91\text{eV}$ ) es el que tiene una frecuencia de aparición mayor y corresponde a un icosaedro truncado.

Figura 3.14: Isómeros de mínima energía  $Ag_{39}$ 

$\alpha_{enf}$	iso 1 -91.91eV	iso 2 -91.83eV	iso 3 -91.75eV	otros > -91.69eV
0.99	4	3	1	2
0.98	3	0	1	3
0.97	7	0	2	1

Cuadro 3.5: Isómeros  $Ag_{39}$ . Los intervalos de clase de la energía, tienen un ancho de 0.02eV.

Encontramos que para los cúmulos de 37, 38 y 39 átomos su estructura más probable no es la misma, ya que con 37 átomos la estructura con mayor frecuencia es una figura decaédrica, con 38 átomos tenemos al isómero 4 (Ver fig. 3.12 estructura no poliédrica) mientras que con 39 átomos la estructura más estable es un icosaedro truncado.

Figura 3.15: Histograma de isómeros  $Ag_{39}$

### 3.3.2. CÚMULOS DE $Ag_{115}$ , $Ag_{116}$

Utilizando la misma metodología que para los cúmulos de 37, 38 y 39 átomos, hicimos enfriamientos para los cúmulos de 115 y 116 átomos. Debido a la gran cantidad de cálculos necesarios para obtener las estructuras, sólo calculamos 10 isómeros de 115 átomos, y 30 isómeros de 116.

#### Isómeros de $Ag_{115}$

En la simulación encontramos 6 isómeros distintos. El isómero 1 con 115 átomos es un decaedro de Marks de 101 átomos con 14 átomos extra que se acomodan en su parte lateral eliminando las muescas características de esta estructura. Los isómeros 1a y 1b (Ver cuadro 3.6) corresponden a dos formas distintas de acomodar los 14 átomos extra. La frecuencia de aparición de estos decaedros es de 20 %.

Los isómeros 2 y 3(1) (ver fig. 3.16) tienen la estructura de icosaedro truncado, el isómero 2 con un átomo fuera de la estructura y el isómero 3(1) con dos átomos fuera de la estructura.

La diferencia entre los isómeros 2a y 2b (cuadro 3.6, (no se muestran en la figura)), es que el átomo que está fuera de la estructura en 2a deja una vacante para un átomo que formaría 5 enlaces, mientras que en 2b en la vacante formaría 6 enlaces. Así tenemos icosaedros truncados en los isómeros 2a, 2b y 3(1), su frecuencia de aparición es del 50 %, encontramos que la estructura más probable es esta estructura.

Los isómeros 3(1) y 3(2), tienen la misma energía, sin embargo sus estructuras son muy distintas, el isómero 3(1) es un icosaedro truncado mientras que el isómero 3(2) presenta una geometría con propiedades cristalinas de una red fcc, aquí podemos concluir que hemos encontrado una degeneración en la superficie de potencial.

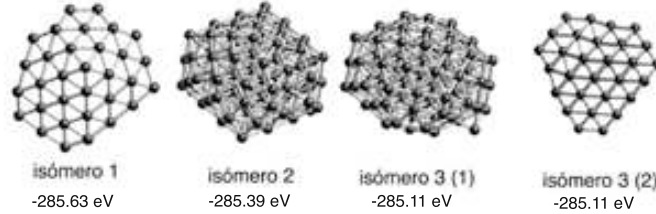
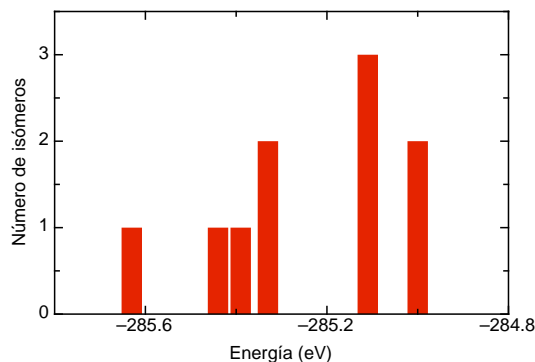


Figura 3.16: Isómeros de mínima energía  $Ag_{115}$

$\alpha_{enf}$	iso 1a -285.63eV	iso 1b -285.44eV	iso 2a -285.39eV	iso2b -285.33eV	iso3(1,2) -285.11eV	otros -285.00
0.99	1	1	0	2	0	0
0.98	0	0	0	0	2	2
0.97	0	0	1	0	1(iso3(2))	1

Cuadro 3.6: Isómeros  $Ag_{115}$ . Los intervalos de clase de la energía, tienen un ancho de 0.02eV.

Figura 3.17: Histograma de isómeros  $Ag_{115}$ 

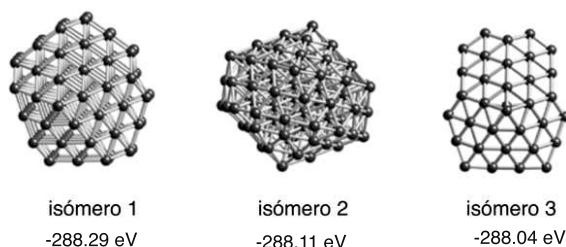
### Isómeros de $Ag_{116}$

Encontramos 11 estructuras diferentes con 116 átomos. Los isómeros de 116 átomos también presentan estructuras decaedrales, sin embargo, de las 30 estructuras, 13 son icosaedros truncados (isómeros 2a y 2b), sugiriendo que para  $N=116$ , ésta también es la estructura más probable.

Los isómeros 1a, 1b y 1c tienen una geometría de decaedro de Marks de 101 átomos envuelto con 15 átomos extra en su última capa, pero difieren en el valor de su energía debido al orden en que éstos se acomodan. La frecuencia de aparición de los decaedros es de 13 %

Los isómeros 2a y 2b presentan la misma estructura de icosaedro truncado, si observamos los valores del cuadro 3.7 podemos concluir que debido al factor de enfriamiento, las 5 estructuras con energía de  $-288.07\text{eV}$  no alcanzaron a relajarse hasta alcanzar una energía de  $-288.11\text{eV}$ . Esta estructura aparece en el 43 % de los isómeros.

El isómero 3 es también un decaedro de Marks, pero sólo aparece una vez entre los isómeros encontrados.

Figura 3.18: Isómeros de mínima energía  $Ag_{116}$ 

A diferencia de los cúmulos con 38 y 39 átomos, en los isómeros de 115 y 116 átomos encontramos que la tendencia es la misma, es decir, los cúmulos que tienen mayor frecuencia de aparición en la simulación son icosaedros truncados.

$\alpha_{enf}$	iso 1a -288.29eV	iso 1b -288.26eV	iso 1c -288.22eV	iso 2a -288.11eV	iso 2b -288.07eV	iso3 -288.04eV	otros > -287.83eV
0.99	1	0	2	0	5	0	2
0.98	0	1	0	7	0	0	2
0.97	0	0	0	1	0	1	8

Cuadro 3.7: Isómeros  $Ag_{116}$ . Los intervalos de clase de la Energía, tienen un ancho de 0.02eV.

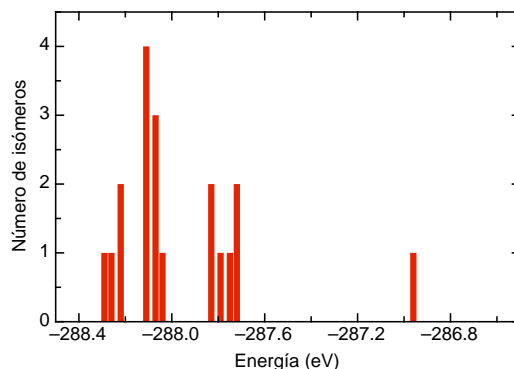


Figura 3.19: Histograma de isómeros  $Ag_{116}$

La estructura de icosaedro truncado fue vista por primera vez por Ascencio et al [39] con nanopartículas de oro en imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), y comprobaron su estabilidad por medio de algoritmos genéticos. Esta estructura representa una geometría con mayor estabilidad para cúmulos de ciertos tamaños, en el presente trabajo demostramos que es la estructura que prefieren los cúmulos de 39, 115 y 116 átomos de plata. Nosotros hemos encontrado un icosaedro truncado en particular, pero existen gran variedad de ellos y han sido descritos por J.L. Rodríguez-Lopez et al [40], ellos hacen un estudio de la estabilidad de estas estructuras para cúmulos de paladio [40, 41] utilizando el método de átomo embebido y concluyen que estas estructuras pueden competir en estabilidad con los icosaedros y con los cuboctaedros característicos de las redes fcc.

### 3.3.3. DESCRIPCIÓN DEL ICOSAEDRO TRUNCADO

Como se muestra en la figura 3.20 las estructuras más frecuentes de mínima energía con 39 y 116 átomos de plata tienen la misma geometría. Ambas tienen simetrías de orden 5. Tomando como referencia la figura 3.20, en la que se muestran 3 vistas del cúmulo de 39 (116) átomos, superior, inferior y lateral. Se observa que en la parte superior se alinean 10 (15) átomos de la última capa formando un decágono irregular con sus enlaces. En la parte inferior se ordenan 10 (15) átomos de la última capa formando un pentágono regular con sus enlaces. Si observamos la parte superior de la estructura tenemos el mismo perfil de un *decmon* propuesto por Montejano et al [40], mientras que la parte inferior de la estructura, podemos confundirla con un icosaedro.

La estructura tiene 30 caras, en la parte superior tenemos 10 triángulos isósceles, 5

formando un perfil icosaedro en la parte alta de la estructura, y otros 5 que comparten aristas con 5 caras rectangulares y juntos delinean un decágono irregular; en la parte lateral tenemos 5 triángulos isósceles compartiendo aristas con las 5 caras rectangulares de la parte superior y con 5 caras trapezoidales lateralmente; y en la parte inferior se forman 5 triángulos casi equiláteros que comparten un vértice formando la parte inferior icosaedro.

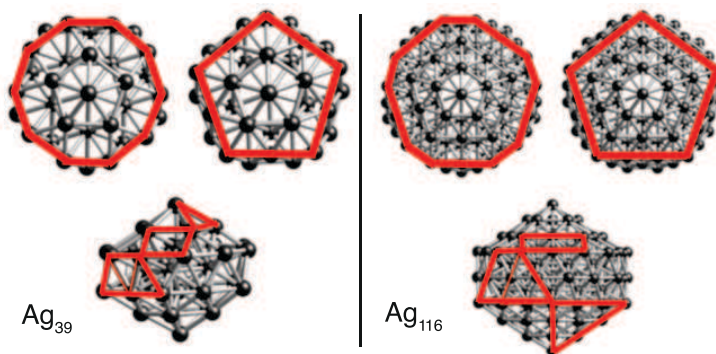


Figura 3.20: El isómero de más baja energía para  $n = 39$  está conformado por dos decaedros traslapados girados 36 grados entre sí, se puede observar por la parte superior que la silueta delinea un decágono, mientras que en la parte inferior tenemos un pentágono. El isómero de 116 puede ser descrito de una forma similar sólo que entre ambos decágonos se agrega un anillo de átomos formando un decágono irregular.

Podemos desarmar la estructura y pensar que está compuesta por un icosaedro y un decaedro. En la fig. 3.21 se muestra un ejemplo para el cúmulo de 116 átomos, en a) tenemos el icosaedro  $Ag_{55}$ , y en b) el decaedro  $Ag_{54}$ , en c) se observa que al traslapar a) y b) y hacerlos coincidir en 23 átomos se forma una nueva estructura, d) se agregan 15 átomos formando un decágono envolviendo al icosaedro y finalmente en e) se agregan otros 15 átomos formando un decágono y envolviendo al icosaedro para obtener nuestra estructura. Se puede hacer una descripción similar para el cúmulo de 39 átomos, en el que se traslapan el icosaedro  $Ag_{13}$  y el decaedro  $Ag_{23}$  compartiendo 7 átomos, y se agregan sólo 10 átomos alrededor del icosaedro para obtener la estructura .



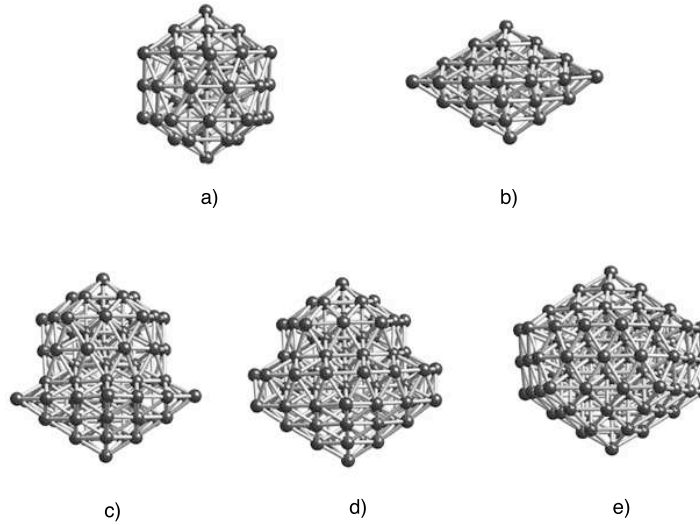


Figura 3.21: El isómero de más baja energía para  $n = 116$  está conformado por un decaedro de 54 átomos, y un icosaedro de 55 que se traslapan compartiendo 23 átomos.

### 3.4. DISCUSIÓN

Comparamos las estructuras obtenidas con las que se reportan en la referencia [28], que es un artículo reciente en el que los cálculos consisten en la optimización de las energías por medio de la reducción del espacio ocupado por la estructura, este método es conocido como DLS (Dynamic lattice searching). Ahí se estudiaron las estructuras correspondientes a todos los números de átomos entre 13 y 160.

Con respecto a las estructuras icosaédricas, coinciden nuestras estructuras con las reportadas por Yang [28], en todos los números mágicos 13, 55 y 147, también coincidimos en las estructuras icosaédricas con 14, 16 y 54 átomos. Las estructuras también coinciden para las morfologías decaédricas para los números 37, 72 y 101. Sin embargo, mientras nosotros tenemos una estructura icosaédrica en 62, 160 y 144, Yang encuentra morfologías de decaedro. Es importante señalar que nosotros encontramos la estructura de icosaedro truncado en 39, 116, 64 y 108, mientras que Yang no reporta una estructura de este tipo en sus resultados y en estos números encuentra estructuras de decaedro. Otra diferencia importante es que en nuestra exploración de los isómeros de 38 átomos encontramos que es más frecuente el icosaedro truncado, mientras que la estructura fcc de mínima energía, también encontrada por Yang es muy difícil de obtener.

Para darnos una idea de la estabilidad que tienen las estructuras, graficamos (Figura 3.22) las diferencias finitas  $\Delta E$  que tienen los cúmulos respecto a la energía dada por la energía cohesiva, dado por la expresión 3.1:  $E_{coh} = AN + BN^{2/3} + CN^{1/3} + D$ , es decir,  $\Delta E(N) = E(N) - E_{coh}(N)$ , comparamos también con los resultados de Yang [28].

En la figura 3.22 se observan las coincidencias para las estructuras más estables, ya que hay picos en  $N = 13, 38, 55, 101$  y  $147$ ; sin embargo difieren los picos en  $72$  y  $75$ , ya que en nuestros resultados para  $75$  átomos no logramos una estructura bien relajada, las diferencias entre estas dos curvas se deben básicamente a que el ajuste para  $E_{coh}$  es diferente y tienen

otros parámetros, además tenemos también las diferencias en las energías de los cúmulos.

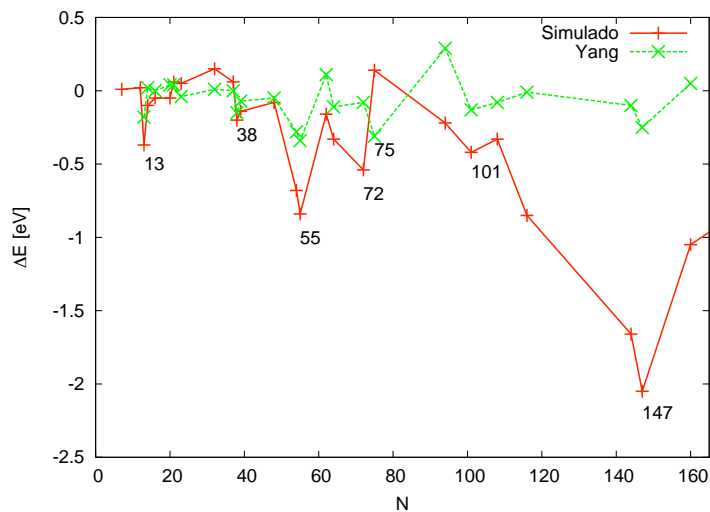


Figura 3.22: En la gráfica tenemos las diferencias finitas de la referencia [28] y los resultados obtenidos en nuestra simulación. Los picos negativos aparecen en las estructuras de mayor estabilidad, con respecto a los cúmulos vecinos. En la figura no se muestra el pico negativo que aparece también para el cúmulo de 309 átomos. En estos datos no se incluyen los datos obtenidos en la sección de exploración de isómeros de 39 y 116.

En la figura 3.23 observamos los resultados correspondientes a la exploración de isómeros de 37, 38 y 39 átomos. Se muestran las energías correspondientes a los isómeros más frecuentes, así notamos que la estructura de icosaedro truncado aparece como la más estable de entre estas.

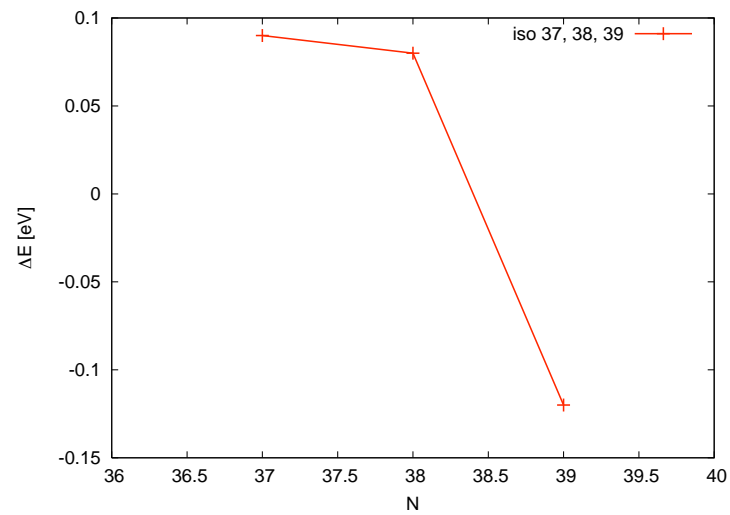


Figura 3.23: De entre las 3 estructuras más frecuentes para los átomos de 37, 38, y 39 átomos respectivamente, la de 39 átomos es la más estable y corresponde a un icosaedro truncado.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Con el cálculo de la energía cohesiva por átomo de todas estas estructuras, observamos que los cambios en la energía son muy sensibles al número de partículas, este comportamiento es característico de los sistemas nanométricos. Asimismo sucede con la longitud de enlace promedio.

Al obtener las diferencias finitas de energía  $\Delta E$  hemos comprobado que los cúmulos de 13, 38, 55, 101, 147 y 309 tienen estructuras muy estables.

Hemos observado en la exploración de isómeros de 37, 38, 39, 115, y 116 átomos que la velocidad de enfriamiento de los cúmulos es un factor importante que determina la estructura final. También comprobamos que en la mayoría de los casos la geometría de mínima energía y la geometría más frecuente, no coinciden, es decir, la geometría más favorable no necesariamente es la de mínima energía. Esto se debe a que algunas cuencas en los mínimos en la superficie de potencial, son más anchas que la cuenca del mínimo global, y por lo tanto, es más difícil visitar el mínimo global.

En los cúmulos de 39 y 116 átomos encontramos una “estructura icosaédrica truncada” que Ascencio et al [39] observaron por primera vez en cúmulos de oro por medio de algoritmos genéticos y presentan también evidencia experimental obtenida por métodos de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). Este tipo de estructuras se encuentra más frecuentemente en nuestras simulaciones que el isómero correspondiente de mínima energía.

La morfología de estas estructuras no se ha reportado antes para cúmulos de plata. Es interesante estudiar cúmulos más grandes con esta geometría y comprobar la estabilidad que poseen con respecto a otras. El siguiente paso a realizar es optimizar los cálculos aquí obtenidos utilizando otros métodos más refinados como la Teoría de Funcionales de la Densidad, que considera los efectos de correlación e intercambio electrónico que fueron despreciados en nuestra aproximación. Considerando este tipo de efectos esperamos cambios significativos para los cúmulos más pequeños, donde estos son más importantes.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Diccionario de la Real Academia Española* XXII edición, <http://www.rae.es/>
- [2] Cathedral of Chartres, Stained glass window detail (13thC), July 2006, Juan J. Rodriguez , 35mm color film, [http://es.wikipedia.org/wiki/Catedral\\_de\\_Chartres](http://es.wikipedia.org/wiki/Catedral_de_Chartres)
- [3] D. J. Barber, I. C. Freestone; “*An investigation of the origin of the color of the Lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy*”, *Archaeometry* **32**, 33 (1990).
- [4] <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/lycurguscup/sr-lycugus-p1.html>
- [5] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche; “*Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material*”, *Science* **273**, 223 (1996).
- [6] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suárez; “*Synthesis and acid resistance of maya blue*”, *Archaeometry* **48**, 115 (2006).
- [7] J. Belloni; “*The role of silver clusters in photography*”, *Comptes Rendus Physique* **3**, 381 (2002).
- [8] P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel, L. Wöste; “*The role of small silver clusters in photography*”, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **3**, 299 (1986).
- [9] Roy L. Johnston; “*Atomic and Molecular Clusters*”, Master’s Series in Physics and Astronomy, Taylor and Francis (2002).
- [10] R. S. Berry, R. D. Levine; “*Chapter one: Survey of structure, energetics and dynamics of clusters*”, *Progress in Experimental and theoretical studies of Clusters, Advanced Series in Physical Chemistry*, p. 8,9, World Scientific (2003).
- [11] M.P. Allen, D.J. Tildesley; “*Computer Simulation of Liquids*”, Oxford Science Publications, Clarendon Press (1994)
- [12] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet; “*Structural properties of Nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects*”, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [13] S. Ino; “*Stability of Multiple-Twinned Particles*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 941 (1969).
- [14] F. Baletto; “*Energetics, Thermodynamics and Growth Kinetics of Nanoclusters*”, *PhD Thesis in Physics, Università degli Studi di Genova*, (2003).

- [15] C.L. Cleveland, U. Landman; *The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence*, *J. Chem. Phys.* **94**, 7376 (1991).
- [16] J. Hernández-Rojas, D. J. Wales; “*Global minima for rare gas clusters containing one alkali metal ion*”, *J. Chem. Phys.* **119**, 7800 (2003).
- [17] M. S. Daw, M.I. Baskes; “*Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*”, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [18] R. P. Gupta; “*Lattice relaxation at a metal surface*”, *Phys. Rev. B.* **23**, 6265 (1981).
- [19] A.P. Sutton, J. Chen, *Philos. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990).
- [20] K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, M. J. Puska; “*Interatomic interactions in the effective-medium theory*”, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987).
- [21] K. Michaelian, N. Rendón, I. L. Garzón; “*Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters*”, *Phys. Rev. B* **60-3**, 2000 (1999).
- [22] L. A. Peyser, A. E. Vinson, P. A. Bartko, R.M. Dickson; “*Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters*”, *Science* **291**, 103 (2001).
- [23] M. Eisenstein; “*Helping cells to tell a colorful tale*”, *Nature Methods* **3**, 647 (2006).
- [24] J.L. Elechiguerra, J.L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, M. José Yacamán; “*Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*”, *J. Nanobiotechnology* **3**, 6 (2005).
- [25] Shih-Peng Tai, Shi-Wei Chu, Tsung-Han Tsai, Szu-Yu Chen, Xuan-Yu Shi, Chien-Huei Chang, Yana Wu, Dar-Bin Shieh, Lung-Jin Chen, Muppa Ramakrishna Prasad, Kuan-Jiuh Lin, Chi-Kuang Sun; “*Molecular imaging of cancer cells using plasmon-resonance-enhanced-third-harmonic-generation microscopy with silver nanoparticles*”, *Conference on Laser and Electroptics* **2**, 1521 (2005).
- [26] P. Schewe, B. Stein; “*Two dimensional light*” *Physics News Update* Number 770 no.1 (23 March 2006).
- [27] “*World Silver Survey 2006*”, The Silver Institute, GFMS Limited, 20 (2006)
- [28] Xiaoli Yang, Wensheng Cai, Xuegang Shao; “*Structural Variation of Silver Clusters from Ag<sub>13</sub> to Ag<sub>160</sub>*”, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5048 (2007).
- [29] F. Baletto, R. Ferrando; “*Crossover among structural motifs in transition and noble metal clusters*”, *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).
- [30] J. A. Reyes Nava; “*Fusión de Cúmulos de Sodio*”, Tesis doctoral, Posgrado en ciencias físicas, IF-UNAM, México D.F. (2005).
- [31] L. Verlet; “*Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*”, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [32] M. J. López, J. Jellinek; “*Free energy barriers to melting in atomic clusters*”, *J. Chem. Phys.* **101**, 1460 (1994)

- [33] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand; “*Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model*”, *Philos. Mag. A.*, **59**, 321 (1989)
- [34] X. Xing, R. M. Danell, I. L. Garzón, K. Michaelian, M. N. Blome, M. M. Burns, J. H. Parks; “*Size dependent fivefold and icosahedral symmetry in silver clusters*”, *Phys. Rev. B* **72**, 81405 (2005).
- [35] F. Cleri, V. Rosato; “*Tight binding potentials for transition metals and alloys*”, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [36] C. Kittel; *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York (1966).
- [37] T.P. Martin; “*Shells of Clusters*”, *Phys. Rep.* **273**,199 (1996).
- [38] A. P. Sutton; “*Electronic Structure of Materials*”, Oxford University Press (1994).
- [39] J.A. Ascencio, M. Pérez, M. José-Yacamán, “*A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles*”, *Surf. Sci* **447**, 73 (2000).
- [40] J.L. Rodríguez-López, J.M. Montejano-Carrizales, M. José-Yacamán, “*Low dimensional non-crystallographic metallic nanostructures:HRTEM simulation, models, and experimental results*”, *Modern Physics Letters B* **20**, 725 (2006).
- [41] J.M. Montejano-Carrizales, M. P. Iñiguez, J. A. Alonso; “*Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems*”, *Phys. Rev. B* **49**, 16649 (1994).