



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

PAISAJES DE ENERGÍA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Tesis que presenta:

RAFAEL PACHECO CONTRERAS

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Física)

Director: Dr. Alvaro Posada Amarillas

Codirector: Prof. Dr. J. Christian Schön

Junio de 2010

Hermosillo, Sonora, México

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física



“Paisajes de Energía de Nanopartículas Bimetálicas”

Tesis que presenta:

Rafael Pacheco Contreras

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Física)

Jurado del Examen

Dr. Alvaro Posada Amarillas
Presidente

Dr. Andreas M. Köster
Vocal

Dr. Abraham F. Jalbout
Vocal

Dr. Jorge Alberto Gaspar Armenta
Vocal

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales
Secretario

Tesis Sustentada Por

Rafael Pacheco Contreras

Como requisito parcial para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Física)

Aceptada por el Departamento de Investigación en Física

Dr. Alvaro Posada Amarillas
Presidente

Dr. Andreas M. Köster
Vocal

Dr. Abraham F. Jalbout
Vocal

Dr. Jorge Alberto Gaspar Armenta
Vocal

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales
Secretario

Dr. Julio César Saucedo Morales
Jefe del Departamento

*A mi Esposa Maribel
Y a mis Hijos Victoria y Mauricio...*

Agradecimientos

Al Dr. Alvaro Posada Amarillas por la dirección y el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto de Tesis.

Al Dr. J. Christian Schön por su codirección y el apoyo durante la estancia de investigación en Max Planck Institute for Solid State Research en Stuttgart Alemania.

Al Dr. Roy L. Johnston por sus valiosas sugerencias al trabajo y por compartir generosamente su código de algoritmos genéticos.

A los Drs: Abraham Jalbout, Andreas M. Köster, Juan Martín Montejano Carrizales, Jorge A. Gaspar Armenta y Dora Julia Borbón González por formar parte del comité de evaluación y por sus valiosas aportaciones durante la revisión de esta tesis.

Al Laboratorio de Simulación de Materiales del DIFUS por facilitar tiempo de cómputo para esta investigación.

Al DIFUS por proveer los recursos computacionales para llevar a cabo este proyecto.

A la División de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Sonora por las diferentes becas de investigación otorgadas durante la realización de mis estudios de doctorado.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado.

Al CONACYT por el apoyo financiero a través del proyecto 24060.

A mi familia, amigos y compañeros del departamento así como al personal del DIFUS por hacer más agradable la estancia en el posgrado.

Lista de abreviaturas

BH	Basin-Hopping
BCGA	Birmingham Cluster Genetic Algorithm
CN	Common Neighbor
CNA	Common Neighbor Analysis
CNI	Common Neighbor Index
DFT	Density Functional Theory
DFT-BH	Density Functional Theory Basin-Hopping
DFT-GA	Density Functional Theory Genetic Algorithm
DOS	Density of States
GA	Genetic Algorithm
HF	Hartree-Fock
MD	Molecular Dynamics
MC	Monte Carlo
PES	Potential Energy Hypersurface or Potential Energy Surface
QMC	Quantum Monte Carlo
RDF	Radial Distribution Function
RA	Relative Abundance
SMA	Second Moment Approximation
TB	Tight Binding
TB-SMA	Tight Binding Second Moment Approximation
TR	Threshold Run
XRD	X Ray Diffraction

Índice

Capítulo 1	9
Introducción	9
Capítulo 2	16
Antecedentes Históricos	16
2.1.- Antecedentes Históricos y Sistema de Estudio	16
2.2.- Potencial de Interacción de Gupta	21
2.3.- Algoritmo Genético	24
2.3.1.- Algoritmo Genético para Cúmulos de Birmingham	25
2.4.- Algoritmo de Umbrales de Energía	30
2.5.- Gráficas de Desconectividad	34
2.6.- Mapas de Transición	38
2.7.- Propiedades Estructurales	39
2.7.1.- Funciones de Distribución de Átomos	39
2.7.2.- Dispersión de Rayos X y Electrones por Cúmulos	41
2.8.- Energía de Exceso	43
Capítulo 3	44
Metodología Computacional	44
3.1.- Potencial de Gupta	44
3.2.- Implementación del Algoritmo Genético	45
3.3.- Implementación del Algoritmo de Umbrales de Energía	47
3.4.- Propiedades Estructurales y Energéticas	51
3.4.1.- Función de Distribución Radial de Partículas $n(r)$	51

3.4.2.- Análisis de Vecinos Comunes	52
3.4.3.- Espectro de Dispersión de Rayos X	54
3.4.4.- Energía de Exceso	54
Capítulo 4	55
Resultados y Discusiones	55
4.1.- Análisis Estructural	55
4.1.1.- Pd _m Pt _{102-m}	56
4.1.2.- Pd _m Pt _{19-m}	63
4.1.3.- Pd _m Pt _{13-m}	69
4.2.- Análisis del Paisaje de Energía para la Composición Pd ₁₂ Pt ₁	75
4.2.1.- Gráficas de Desconectividad y Probabilidad de Transición	79
Capítulo 5	90
Conclusiones y Perspectivas	90
5.1.- Pd _m Pt _{102-m}	90
5.2.- Pd _m Pt _{19-m}	90
5.3.- Pd _m Pt _{13-m}	91
5.4.- Perspectivas	92
Apéndice 1	94
Apéndice 2	98
Apéndice 3	101
Trabajos Citados	111

Capítulo 1

Introducción

La nanociencia y la nanotecnología han llegado a ser campos importantes dentro de la investigación científica debido principalmente a las grandes expectativas que presentan las nanopartículas en el desarrollo y creación de nuevos materiales que muestren incremento y/o mejoras en propiedades físicas y químicas con potenciales aplicaciones en campos como la medicina, biología, catálisis y electrónica^{1,2}. La posibilidad de extender el rango de las propiedades de las nanopartículas bimetálicas en comparación con nanopartículas monoelementales, ha llevado a sumar una segunda componente metálica que aumenta la complejidad del sistema para formar nanopartículas heteroatómicas. Esto constituye una de las principales razones del incremento del interés científico en nanoaleaciones binarias ya que proporcionan una oportunidad de mejorar propiedades físicas y químicas específicas³. Así, las nanoaleaciones hechas a la medida se han vuelto una realidad resultando en nuevos materiales extraordinarios para aplicación en catálisis heterogénea y sensores biológicos⁴⁻⁶. Las nanopartículas de metales nobles y de transición ha recibido mucha atención por sus posibles aplicaciones en campos tales como óptica^{7,8}, catálisis⁹, y en dispositivos de almacenamiento de hidrógeno¹⁰, entre otras.

Muchos métodos tanto físicos como químicos han sido utilizados en la preparación de nanomateriales bimetálicos tales como co-reducción, soluciones coloidales y deposición de vapor. En la actualidad, los métodos de síntesis de química húmeda han adquirido gran relevancia en la preparación de nanomateriales bimetálicos,

usualmente iniciando con la reducción de ion metálico a átomo metálico, tal como lo hace la reducción sucesiva de sales metálicas^{11,12}. Este método es muy importante debido a que es ampliamente utilizado para preparar nanopartículas bimetalicas de tipo núcleo-cáscara (core-shell) donde el ordenamiento atómico (ordenamiento químico) es una característica esencial en nanopartículas catalíticas (aunado a una alta relación superficie/volumen) debido a que muchas de las reacciones químicas tienen lugar en sitios de la superficie de la nanopartícula¹³.

En particular, se ha realizado un esfuerzo considerable en cuanto a la preparación de nanopartículas bimetalicas de PdPt, principalmente debido a recientes estudios experimentales que reportan una alta actividad catalítica, estabilidad a largo plazo y buena calidad como catalizador para algunas reacciones químicas importantes, tales como hidro-decloración de diclorodifluorometano y combustión de metano¹⁴. En la actualidad, el uso de nanoaleaciones de PdPt en convertidores catalíticos es de gran importancia en la reducción de CO, NO e hidrocarburos aromáticos, para control de contaminación en emisiones gaseosas¹⁵. Estas nanoaleaciones han demostrado trabajar mejor como catalizadores en las reacciones mencionadas anteriormente que los catalizadores monometálicos (ejemplo: Pd)¹⁶.

Por otra parte, estudios experimentales de nanopartículas binarias de metales de transición han mostrado fascinantes características morfológicas. Ellas exhiben una variedad de motivos estructurales no cristalinos desde icosaedros o empaquetamiento decaedro hasta motivos mostrados por estructuras cristalinas, por ejemplo: estructuras de empaquetamiento denso tipo fcc y hcp¹⁷. Se han llevado a cabo estudios experimentales exhaustivos de nanoaleaciones de PdPt a fin de revelar sus detalles intrínsecos

estructurales. Mediante una combinación de técnicas experimentales se han encontrado nanopartículas que muestran estructuras del tipo de octaedros truncados de PdPt de dimensiones 1~5 nm de diámetro con un núcleo rico en Pt encerrado en un cascarón rico en Pd. Este tipo de segregación fue también encontrado por Bazin *et al.*^{15,18}, combinando espectroscopia de absorción de rayos X con TEM y análisis volumétrico de moléculas H₂-O₂ para caracterizar pequeñas nanopartículas de PdPt depositadas en γ -alúmina. Su método de producción genera nanopartículas tipo cereza con átomos de Pd segregados en la superficie¹⁵. Este mismo hecho fue corroborado teóricamente por Paz-Borbón *et al.* utilizando una combinación de Algoritmo Genético (GA) y Basin-Hopping (BH) basada en el potencial de muchos cuerpos de Gupta para cúmulos bimetálicos de Pd_mPt_{98-m} en función de la composición m encontrando como mínimos globales para muchas composiciones estructuras basadas en decaedros de Marks con defectos, tetraedros de Leary, estructuras tipo FCC y FCC-HCP donde los decaedros de Leary fueron considerados las estructuras más estables basándose en el criterio de análisis de energía de exeso¹⁹.

Por otro lado las aplicaciones tecnológicas han incrementado su interés en relación a la caracterización y síntesis de nanopartículas, por lo que investigación teórica básica resulta de vital importancia cuando el desarrollo de nuevos materiales involucra el uso de costosos componentes o sofisticadas herramientas experimentales. Incluso, aunque se hayan desarrollado métodos simples para preparar nanoaleaciones, hoy en día el incremento en costo causado por el uso de metales nobles y de transición le dan relevancia a herramientas predictivas antes que al trabajo en el laboratorio.

Los métodos *ab-initio* proporcionan una descripción teórica del comportamiento electrónico al encontrársele representada la energía cinética (E_K) y potencia (E_V) del sistema en el hamiltoniano (H). Donde, para la búsqueda de la solución numérica, desde el punto de vista cuántico, se encuentra que han sido desarrollados los métodos: Hartree-Fock (HF), Montecarlo cuántico (QMC) y teoría de funcionales de la densidad (DFT). HF es una aproximación análoga a la de orbitales moleculares y a través de este método se puede calcular la energía de intercambio pero esta omite el efecto de la correlación electrónica²⁰. QMC permite encontrar la solución al problema de varios cuerpos escogiendo la forma de la función de onda mas su principal desventaja es que en ocasiones la forma de la función de onda a utilizar puede llegar a ser muy complicada²¹. DFT tiene como principal característica, que se establece a través del teorema de Hohenberg-Kohn, que la energía de un sistema de N_e electrones es un funcional de su densidad electrónica y que la densidad del estado base minimiza este funcional, lo que nos permitiría en principio obtener las propiedades del sistema²². DFT tiene como principales inconvenientes que el teorema de Hohenberg-Kohn no presenta la expresión exacta para dicho funcional, además, de que este solo funciona para el estado base. Los métodos *ab-initio* han sido aplicados a numerosas nanopartículas metálicas, frecuentemente incorporando agentes dopantes que no solo alteran la forma sino también las propiedades estructurales y electrónicas de la partículas huésped. En esta dirección se ha utilizando DFT combinado con GA para modelar cúmulos bimetálicos de metales de transición implementando en GA el potencial semiempírico de Gupta y posteriormente reoptimizando localmente las estructuras con DFT²³⁻²⁵. Sin embargo, métodos *ab-initio* tienen la desventaja de requerir grandes recursos computacionales y solamente ha sido

posible estudiar nanoaleaciones en el rango de 2 a 40 átomos. Métodos teóricos como Monte Carlo (MC), Dinámica Molecular (MD), Algoritmo de Umbrales (TR), GA, etc. requieren potenciales semiempíricos para el modelado de las interacciones interatómicas de muchos cuerpos de los átomos metálicos. Ya que los potenciales semiempíricos no son computacionalmente costosos, como las aproximaciones de primeros principios, pueden ser utilizados para modelar cúmulos de diferentes tamaños durante la exploración del paisaje de energía potencial. De entre los diferentes potenciales que se encuentran en la literatura el potencial semiempírico de Gupta basado en la aproximación de segundo momento (SMA) de la teoría de enlace fuerte (TB) se encuentra que ofrece una buena aproximación fenomenológica en cuanto a la descripción de la interacción de muchos cuerpos que tiene lugar tanto en sistemas discretos como continuos²⁶.

En este trabajo se proporcionan perspectivas teóricas y computacionales para realizar el análisis de las características estructurales de cúmulos de PdPt de 13, 19 y 102 átomos, considerando todas las posibles composiciones, y sólo para la composición Pd₁₂Pt₁ se realizará la exploración de su hipersuperficie de energía potencial (PES). Se ha dado énfasis a la caracterización estructural dado que las propiedades físicas y químicas varían con la topología del isómero y las diferencias entre sus homótopos. Entiéndase por isómero todos aquellos compuestos con la misma fórmula molecular pero diferente forma geométrica y por homótopo a aquellas estructuras con la misma geometría que difieren entre sí solamente por la distribución de los átomos. El significado del término es, literalmente, mismo lugar. El término cobra importancia en el estudio de sistemas heterogéneos, en cuya composición intervienen más de un elemento químico, por ejemplo sistemas binarios del tipo de los aquí estudiados. Para llevar a cabo este trabajo

se ha utilizado un GA y un algoritmo TR que incorpora el potencial de Gupta, como fue formulado por Cleri y Rosato para explorar la hipersuperficie de energía potencial (PES)²⁷⁻³⁰.

El cúmulo de 19 átomos es particularmente interesante porque su estructura de doble icosaedro es muy estable para cúmulos monoelementales^{31,32} y la aparición de diferentes estructuras al variar la composición lo hace accesible para el análisis de la relación entre estructura y composición³³. De este sistema se presenta también la huella digital para cada estructura predicha a través de la intensidad simulada del patrón de difracción de rayos X (XRD)³².

El cúmulo de 102 átomos es de especial interés porque se ha determinado como una estructura muy estable para cúmulos monoatómicos³¹⁻³². La energía de exceso³⁴ es utilizada para encontrar el cúmulo más estable y la evolución estructural del ordenamiento atómico como función del número de átomos de Pd. Para este caso también se analiza la función de distribución radial de átomos, $n(r)$, para algunas composiciones seleccionadas.

El caso de 13 átomos es importante debido a la gran estabilidad estructural y a que es el primer número mágico del modelo de capas geométricas. Por otro lado TR ha sido probado exitosamente en múltiples aplicaciones para sistemas sólidos cristalinos y vítreos³⁵⁻³⁷ pero no había sido utilizado en la descripción de sistemas no extendidos como nanopartículas, siendo ésta la primera vez que es aplicado en la exploración de la hipersuperficie de energía de cúmulos bimetálicos. La técnica de caracterización utilizada para los diferentes cúmulos obtenidos fue Análisis de Vecinos Comunes (CNA)^{38,39}.

La tesis se organizó de la siguiente manera. En el capítulo 2 se muestran los fundamentos teóricos para la realización de este trabajo, en el capítulo 3 se muestra la metodología computacional, en el capítulo 4 se muestran los resultados y discusiones y en el capítulo 5 se resumen las conclusiones.

Capítulo 2

Antecedentes Históricos

2.1.- Antecedentes Históricos y Sistema de Estudio

Los materiales pueden ser formados por elementos como cobre, plata, fierro, aluminio, metales alcalinos y metales de transición. Particularmente las nanopartículas son consideradas materiales novedosos cuyas nuevas, sobresalientes y distintivas propiedades las hacen elemento indispensable de múltiples aplicaciones. De los elementos de la tabla periódica, los metales de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central de la tabla periódica, en el bloque d, cuya principal característica es incluir en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones. Esta definición corresponde a los grupos 3 al 11 de la tabla periódica y los conforman cuarenta elementos químicos mostrados en la tabla 2.1 y van del 21 al 30, del 39 al 48, del 71 al 80 y del 103 al 112. El nombre de "transición" proviene de una característica que presentan estos elementos de poder ser estables por sí mismos sin necesidad de una reacción con otro elemento. Cuando a su última capa de valencia le faltan electrones para estar completa, los extrae de capas internas para estabilizarse, pero le faltarían electrones en la capa de donde los extrajo, así que los completa con otros electrones propios de otra capa. Y así sucesivamente; a este fenómeno se le conoce como "transición electrónica"⁴⁰. Lo anterior está relacionado con el hecho de que estos elementos sean tan estables y difíciles de hacer reaccionar con otros. Sin embargo muchas propiedades interesantes de los elementos de transición, como grupo, son el resultado de su subcapa d parcialmente completa y a la capacidad de los electrones del orbital d de localizarse dentro de la red metálica.

Grupo	3 (III B)	4 (IV B)	5 (V B)	6 (VI B)	7 (VII B)	8 (VIII B)	9 (VIII B)	10 (VIII B)	11 (I B)	12 (II B)
Periodo 4	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
Periodo 5	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
Periodo 6	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
Periodo 7	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Uub 112

Tabla 2.1.- Elementos de transición de la tabla periódica. En las columnas encontramos los grupos a los que pertenecen los elementos y en los renglones denotamos los periodos. El Pd y Pt se encuentran en el grupo 10 en los periodos 5 y 6 respectivamente.

Los metales de transición se caracterizan por mostrar algunas de las siguientes propiedades:

- Pueden formar aleaciones entre ellos.
- Son en general buenos catalizadores.
- Son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio)
- Forman complejos iónicos.

Entre las principales aplicaciones de los metales de transición está la formación de buenos catalizadores homogéneos y heterogéneos; por ejemplo el hierro es el catalizador para el proceso de Haber y tanto el níquel como el platino son utilizados para la hidrogenación de alquenos⁴¹. Esto es porque son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia de ello formar nuevos compuestos proveyendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación baja⁴¹.

Por otro lado, identificar los estados de mínima energía en cúmulos de diferente composición es de crucial importancia puesto que ayuda en la determinación de diferentes estructuras que son elusivas bajo ciertas condiciones experimentales.

Tradicionalmente la cristalografía ha desarrollado criterios de clasificación para nuevos materiales basándose en su relación con algunas otras ramas de la ciencia como la física, mineralogía, química, matemáticas o más recientemente biología⁴². Es decir, se han desarrollado elementos matemáticos abstractos que nos permiten obtener información de las simetrías de sistemas químicos y modelado estructuras complejas. Lo anterior permite efectuar mediciones físicas como difracción de rayos X, experimentos ópticos y de RMN, infrarrojo y espectroscopia Raman, difracción de neutrones, entre otros. De estos datos se ha deducido la posición atómica dentro del compuesto, inferido su textura, defectos y microestructura, analizado su dinámica y estudiado varios aspectos de transformación^{35,43}. Sin embargo, en décadas pasadas han aparecido múltiples limitaciones y nuevos retos ya que para muchos sistemas químicos la cantidad de información obtenida de los resultados experimentales es insuficiente para permitir la identificación de las estructuras de los compuestos y más aún para poder predecir la estructura de compuestos aun no sintetizados^{35,43}. En respuesta a estos retos tenemos que si el análisis de los resultados experimentales ha incluido sofisticadas técnicas estadísticas para el tratamiento de la información obtenida, también es necesario contar con herramientas teóricas de modelado y predicción.

Desde el punto de vista teórico, la cantidad fundamental para la adecuada descripción de muchos sistemas químicos y su dinámica es la energía como función de los grados de libertad iónicos y electrónicos^{35,43}. Si tratamos de determinar estructuras a

partir de datos experimentales insuficientes, el rol de los grados de libertad electrónicos tiende a ser secundario en el sentido en que los electrones relajan muy rápido a su estado base para algunas configuraciones atómicas dadas y su contribución a la energía del sistema es un valor fijo $E_{\text{elec}}^{(0)}(\vec{r})$ ^{35,43}. Además se asume que la energía de vibración del punto cero no contribuye sustancialmente a la energía total del sistema, excepto para cierto tipo de interacción entre la sonda y la muestra (dispersión inelástica de rayos X)^{35,43}. Así el sistema se encuentra predominantemente en su estado base y puede ser tratado en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, siendo la cantidad de interés la energía como función de los grados de libertad iónicos que pueden ser tratados esencialmente como partículas clásicas asociando a cada estado una energía que consiste de la suma de dos términos: la energía cinética E_K y potencial E_V ^{35,43}. De aquí se puede suprimir el término E_K en la descripción del estado del sistema y se analiza únicamente la PES como función de $3N$ dimensiones en el espacio de configuración debido a que las N partículas poseen 3 grados de libertad y no cuentan con constricciones entre sí. De este modo, asociando a cada una de las configuraciones atómicas un valor de la energía, se puede construir la PES del sistema.

Desde el punto de vista clásico, la dinámica de este sistema está dada por las leyes de Newton donde la fuerza está directamente relacionada al negativo del gradiente del potencial de interacción entre átomos. En general, este paisaje de energía ó PES posee una multitud de mínimos locales y una complicada estructura de barreras, donde los mínimos representan configuraciones estables y la altura de las barreras que la rodean son una medida de la estabilidad de estas configuraciones. Por otro lado, para la predicción de estructuras es necesario que estas pertenezcan realmente a regiones localmente ergódicas

y que puedan ser consideradas para ser sintetizadas químicamente^{35,43}. Así, la exploración de la hipersuperficie nos indicará cuales configuraciones están asociadas a compuestos estables o metaestables del sistema en consideración^{35,43}.

Entender la cristalización, la dinámica y transformación de sólidos o grandes moléculas es complicado y los avances han sido modestos en esta área de desarrollo hasta hoy. Sin embargo, la disponibilidad de equipo de cómputo de alta velocidad y algoritmos sofisticados ha colocado esta tarea dentro de nuestras capacidades de investigación. Los diferentes algoritmos de análisis de paisajes de energía han llegado a ser muy comunes en la investigación de estructuras y propiedades de materiales amorfos, polímeros, vidrios de espín, proteínas y cúmulos; siendo este último un campo realmente fértil para la aplicación de técnicas de hipersuperficies de energía en el estudio teórico de nanopartículas^{35,43}.

En general, el desarrollo de la nanotecnología ha fomentado un creciente aumento en el número de posibles aplicaciones en el campo de las nanopartículas de metales nobles y de transición que han recibido mucha atención por sus posibles aplicaciones en campos tales como óptica⁷⁻⁸, catálisis⁹, y en dispositivos de almacenamiento de hidrógeno¹⁰. Por otro lado, las aplicaciones tecnológicas han incrementado su interés en relación a la caracterización y síntesis de nanopartículas. Debido a lo anterior la investigación teórica básica resulta de vital importancia. En este trabajo se han aplicado métodos teóricos como GA y TR incorporando el potencial de Gupta para explorar la PES en el estudio de cúmulos atómicos para lo cual se realizaron análisis exhaustivos de la estructura y energía para diferentes tamaños de cúmulos considerando todas las posibles composiciones para nanoaleaciones de PdPt en la búsqueda de los cúmulos más

estables o metaestables de esta combinación de metales de transición. El análisis en función de la composición resulta relevante debido a que el arreglo geométrico mostrado por una combinación de metales de transición en un cúmulo de N átomos con m átomos de una especie distinta no sería necesariamente topológica y energéticamente idéntico al variar m como un parámetro ($m=0,1,\dots,N$). Lo anterior resulta de gran importancia ya que para nanoaleaciones de este tipo se puede tener una gran cantidad de homótopos como combinaciones de m en N obteniendo un máximo para $m=N/2$ ⁴⁴.

La aparición de diferentes estructuras en función de la composición vuelve estos tamaños de cúmulos buenos candidatos para el análisis de sus propiedades estructurales a través de la función de distribución radial de átomos $n(r)$ y el patrón de dispersión de rayos X, para los cúmulos de $N=102$ y 19 átomos. Para el cúmulo de $N=13$ átomos se implementó el CNA, el análisis de $n(r)$, el patrón de dispersión de XRD ($I(k)$), la función de distribución radial de pares de partículas $g(r)$ y la descripción de la PES. Siendo el potencial de interacción de muchos cuerpos de Gupta uno de los componentes más importantes en el desarrollo de esta investigación es conveniente hacer una pequeña descripción de sus fundamentos teóricos.

2.2.- Potencial de Interacción de Gupta

Originalmente el potencial de Gupta²⁶ fue diseñado para tratar un problema de inconsistencia entre los datos experimentales y la simulación computacional que no podía ser descrito de manera satisfactoria por el potencial de Lennard-Jones. El problema consistía en que datos experimentales de superficies metálicas mostraban una contracción

en la separación entre los primeros planos de la superficie en una red cristalina cúbica centrada en cara. Presentándose la mayor contracción para el plano superior y decreciendo rápidamente para los planos internos. Entre los tres planos de superficie (100), (110) y (111) del cristal la mayor contracción ocurría para la superficie (110); las contracciones en las superficies (100) y especialmente en (111) eran pequeñas. Además, la menor separación entre planos era para la superficie (110) en lugar de la (100) y (111). Sin embargo todos los datos calculados basados en potenciales aditivos por pares mostraban un incremento en la separación entre planos para las tres superficies siendo de 14.9, 8.6 y 4.5% de la distancia de separación entre placas para las superficies (110), (100) y (111) respectivamente para el Cu²⁶.

En la actualidad existe un gran interés en el estudio de propiedades de defectos atómicos en superficies²⁶, propiedades de defectos puntuales, dinámica de redes³⁰ y optimización geométrica de cúmulos²⁷⁻²⁹ debido a que los potenciales interatómicos proveen una herramienta conveniente para simulaciones computacionales. La principal ventaja de los potenciales de muchos cuerpos respecto de las descripciones de potenciales aditivos por pares es la facultad de poder reproducir algunas características básicas de los sistemas metálicos. Por ejemplo tenemos que el uso de potenciales aditivos por pares resulta en la estimación incorrecta de la energía de formación de vacancias, cuyo valor calculado así resulta muy cercano a la energía de cohesión, mientras que los resultados experimentales indican que es alrededor de un tercio de la energía de cohesión. Un potencial de muchos cuerpos evade esas dificultades e incluye, a un nivel fenomenológico, el carácter esencial de la banda de enlace metálico. Un esquema relativamente simple para relacionar la estructura atómica y electrónica, sin resolver el

tratamiento complejo de los cálculos de primeros principios, es el método TB en el que la interacción entre iones es descrita por un término de banda efectiva más un término de un potencial par repulsivo de corto alcance. La aproximación de segundo momento del esquema de enlace fuerte (TB-SMA) está basada en un pequeño conjunto de parámetros ajustables y es apropiada para las aproximaciones por extensión a momentos de orden superior de la densidad electrónica de estados (DOS)³⁰.

La descripción de la DOS en términos de sus momentos es una herramienta que relaciona la estructura electrónica con la topología de la red. Cada momento μ_k puede ser interpretado como la contribución de la DOS que resulta de todas las posibles trayectorias electrónicas cerradas. Un resultado básico de la teoría de TB para metales de transición se obtiene bajo la restricción de neutralidad de carga local y despreciando los efectos del acoplamiento espín-orbita así como contribuciones relativistas, se puede escribir una expresión analítica para los primeros momentos si la suma es restringida a los primeros vecinos en fcc o hcp y a segundos vecinos en estructuras bcc. La banda de energía es proporcional a la raíz cuadrada de μ_2^i y puede ser escrita como^{26,30}

$$V^m(\mathbf{r}_{ij}) = \left(\sum_{i'j'} \zeta_{\alpha\beta} e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right)^{1/2}, \quad 2.1$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia de primeros vecinos en la red $\alpha\beta$, $\zeta_{\alpha\beta}$ es la energía de cohesión y $q_{\alpha\beta}$ describe la dependencia de la distancia interatómica relativa²⁶. $\zeta_{\alpha\beta}$ y $q_{\alpha\beta}$ se asume que dependen solo de las especies atómicas interactuantes α y β . Para poder asegurar la estabilidad cristalina es necesario incluir un término de interacción repulsiva. Se asume que este representa una interacción

aditiva por pares y es descrito por una suma de términos repulsivos de tipo ion-ion de Born-Mayer^{26,30,45-47}

$$V^r = \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} . \quad 2.2$$

El parámetro $p_{\alpha\beta}$ depende solamente de las especies interactuantes y puede ser relacionado con la compresibilidad del metal en bulto. De este modo se puede escribir la energía de cohesión del sistema como^{26,30}

$$V = \sum_{i=1}^N \{ V^r - V^m \} . \quad 2.3$$

Los parámetros A , ζ , p , q y r_0 del esquema SMA se ajustan a valores experimentales de la energía de cohesión parámetros de red y constantes elásticas independientes para los sistemas puros y aleaciones en una estructura cristalina dada a $T = 0$ K (30). Para una descripción mas completa véase el apéndice I.

2.3.- Algoritmo Genético

GA es una técnica de búsqueda basada en los principios de la evolución natural²⁹. Éste utiliza operadores que son análogos de los procesos evolutivos de apareamiento, mutación y selección natural para explorar parámetros espaciales multidimensionales. El uso de GA para optimizar geometrías de cúmulos fue pionero a principios de 1990 por Hartke para pequeños cúmulos de silicio⁴⁸ y Xiao y Williams en cúmulos moleculares⁴⁹. En ambos casos las geometrías de cúmulos fueron codificados binariamente, con el operador genético actuando sobre los bits sobre el arreglo binario. Hartke publicó subsecuentemente los resultados de optimizaciones geométricas con GA para un número de diferentes tipos de cúmulos incluyendo cúmulos de silicio⁵⁰, agua⁵¹ y mercurio⁵². Zeiri

realizó una contribución importante en la evolución de la optimización de cúmulos obtenidos por GA al introducir operaciones para valores reales de coordenadas cartesianas en la descripción de las posiciones de los cúmulos⁵³. Este adelanto permitió la representación de cúmulos en términos de variables continuas. A partir de entonces se han desarrollado un gran número de programas del tipo GA incluyendo notables mejoras en el desarrollo de nuevos pseudo operadores genéticos como el operador de cruza y mutación así como la representación de estrategias de manejo de poblaciones que permiten estudiar un amplio rango de tipos de cúmulos²⁹.

2.3.1.- Algoritmo Genético para Cúmulos de Birmingham

El diagrama de flujo mostrado en la fig. 2.1 representa la operación de optimización sobre la geometría de los cúmulos efectuadas con GA. El primer paso consiste en generar la población inicial de cúmulos donde, para un tamaño de cúmulo dado, un número de cúmulos son generados aleatoriamente para formar dicha población inicial (generación Cero). Las coordenadas de los átomos son escogidas aleatoriamente en el rango de $[0, N^{1/3}]$. Lo anterior asegura que el volumen del cúmulo sea escalado correctamente con el tamaño del cúmulo (es decir, linealmente con N). Todos los cúmulos en su población inicial son relajados a su mínimo local más cercano, minimizando la energía potencial del cúmulo como una función de sus coordenadas, utilizando la subrutina L-BFGS⁵⁴ (esta subrutina utiliza la primera derivada analítica del potencial). Los operadores de cruza, mutación y selección son efectuados para evolucionar de una generación a la siguiente. Como GA es utilizado para minimizar la energía potencial del cúmulo E_v , a la menor energía del cúmulo medida le corresponde

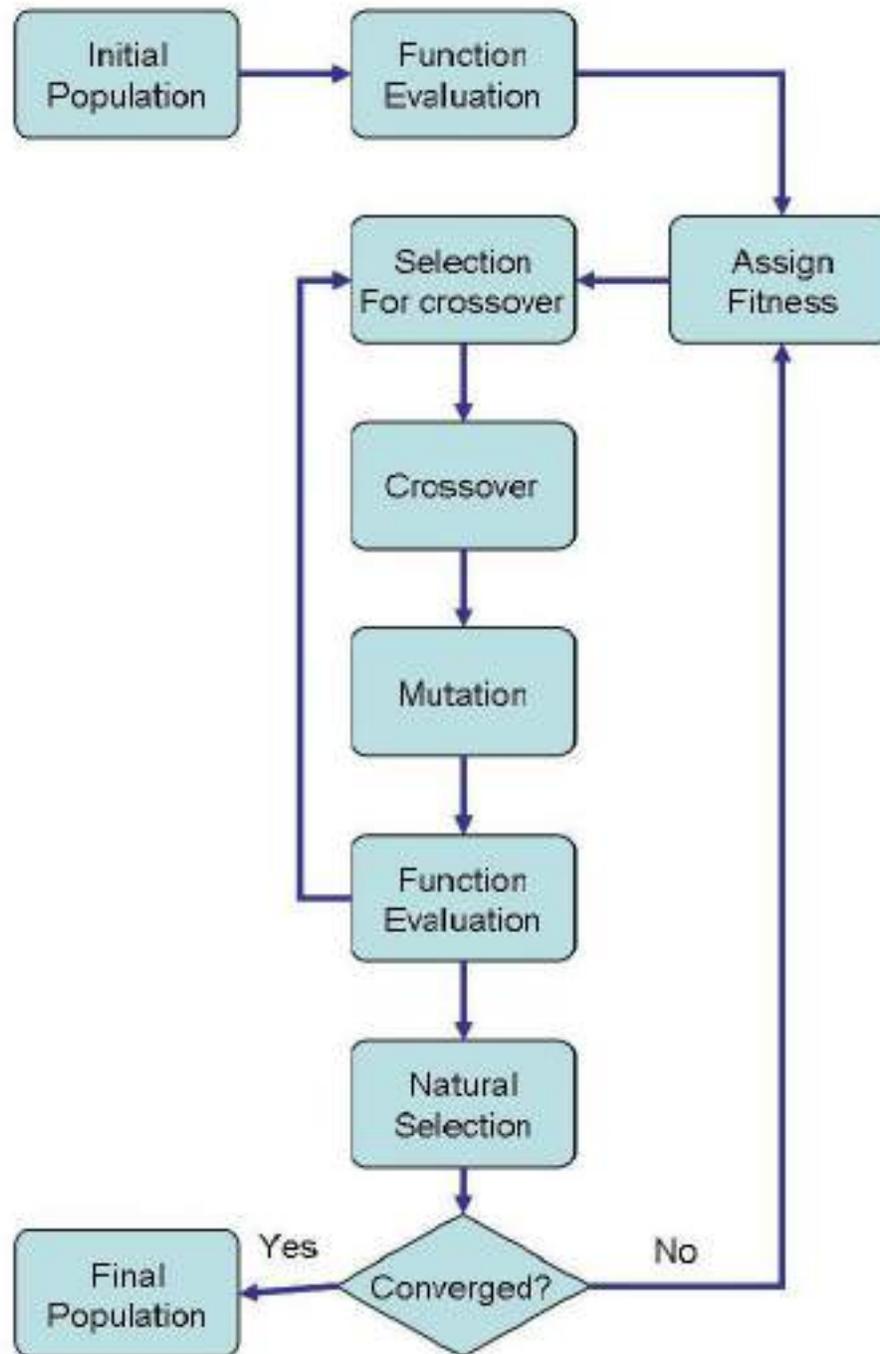


Fig. 2.1.- Diagrama de flujo que representa las operaciones de optimización sobre la geometría de los cúmulos por Algoritmo Genético para Cúmulos de Birmingham (BCGA)²⁹. Se genera una población aleatoriamente, se asigna el grado de aptitud de cada individuo, se hace la selección de cruce en función de la aptitud de cada individuo, se cruzan los individuos, en cada nuevo vástago es posible que se manifiesten nuevas características derivadas de mutaciones genéticas y se calcula su aptitud. Los pasos anteriores se realizan sucesivamente por un número definido de generaciones hasta que los nuevos individuos no varían y podamos decir que se encontró el individuo de mayor aptitud.

la aptitud más alta, y a la menor aptitud la energía más alta. GA utiliza un escalamiento de aptitud dinámica: la aptitud del cúmulo de menor energía en la población actual es igual a uno y el cúmulo de mayor energía tiene aptitud igual a cero²⁹. El escalamiento dinámico es obtenido utilizando un valor normalizado de la energía, ρ , en los cálculos de aptitud:

$$\rho_i = (E_{V_i} - E_{V_{\min}}) / (E_{V_{\max}} - E_{V_{\min}}), \quad 2.4$$

donde $E_{V_{\min}}$ y $E_{V_{\max}}$ son la menor y mayor energías de los cúmulos en la población actual respectivamente. Las funciones de aptitud más comunes son²⁹:

Exponencial	$f_i = \exp(-\alpha \rho_i),$	2.5
-------------	-------------------------------	-----

donde α es típicamente escogido igual a 3.

Lineal	$f_i = 1 - 0.7 \rho_i,$	2.6
--------	-------------------------	-----

Tangente hiperbólica	$f_i = 1/2 [1 - \tanh(2\rho_i - 1)].$	2.7
----------------------	---------------------------------------	-----

La elección de la función de aptitud controla qué tan rápidamente cae la aptitud con el incremento en la energía del cúmulo dando un peso relativo en cuanto a una buena o mediocre estructura.

La selección de los padres se realiza utilizando dos posibilidades: ruleta o selección por torneo. En ambos esquemas de selección, el cúmulo de menor energía tiene mayor probabilidad de ser seleccionado para la cruce y por lo tanto de pasar sus características estructurales a la siguiente generación. Una vez que un par de padres han sido seleccionados, estarán sujetos a la operación de cruce. La cruce se lleva a cabo usando una variante de corte y unión del operador de cruce de Deaven y Ho⁵⁵. En la implementación del algoritmo se realiza una rotación aleatoria en los cúmulos padres

involucrados y así ambos cúmulos son cortados horizontalmente más o menos una o dos porciones paralelo al plano xy y los fragmentos complementarios son unidos. El corte del plano puede ser escogido aleatoriamente y puede definirse que pase a través de la mitad del cúmulo o ponderado de acuerdo a la aptitud relativa de los dos padres tomando la mayor proporción de átomos del padre con mayor aptitud. Para el método del doble corte los planos cortados son escogidos aleatoriamente²⁹. Es necesario hacer notar que en el GA que se ha utilizado, se ha producido solo un vástago en cada evento de cruce aunque en principio podrían producirse dos vástagos por cruce. La cruce continúa hasta que un número predeterminado de vástagos (N_{off}) ha sido generado. El número de vástagos es generalmente escogido para constituir aproximadamente el 80% del tamaño de la población. Cada cúmulo vástago es subsecuentemente relajado hacia su mínimo local más cercano. El paso de la minimización local puede cambiar la estructura de los cúmulos vástagos, y este arreglo estructural puede cambiar en mayor medida en la región de enlace entre los dos fragmentos donados por los padres. A medida que el cúmulo crece, la perturbación debida a la minimización local puede llegar a ser relativamente pequeña y confinarse a la región del enlace. De esta manera el principio de esquema puede ser aplicado a los padres con mayor aptitud y mayor probabilidad de tener vástagos y pasar sus fragmentos con ordenamiento atómico de menor energía. Para evadir el proceso de estancamiento y mantener la diversidad en la población se introduce un operador de mutación a través de cada individuo con una probabilidad (P_{mut}) de sufrir una mutación. La mutación perturba a alguno o a todos los átomos o moléculas dentro del cúmulo, produciendo desplazamientos atómicos que consiste en que el cúmulo puede ser mutado reemplazando coordenadas atómicas de un cierto número de átomos con valores

generados aleatoriamente. Los giros que se presentan en los cúmulos son mutaciones inducidas por rotación de la mitad superior del cúmulo alrededor del eje z por un ángulo aleatorio relativo a la mitad inferior. El reemplazo de los cúmulos se da cuando un cúmulo completo es removido y reemplazado por otro cúmulo generado aleatoriamente, donde dicho cúmulo es obtenido de igual forma que los cúmulos en la población inicial. La mutación también incluye un operador de permutación de átomos; este operador aplica intercambio de tipo de átomos de uno a más pares de átomos sin perturbar la estructura del cúmulo. Este tipo de mutación es utilizada para cúmulos heteroatómicos tales como los cúmulos iónicos o los cúmulos bimetálicos. Posteriormente a cada mutación el cúmulo mutante es relajado a su mínimo local más cercano utilizando la subrutina de minimización L-BFGS⁵⁴ como fue descrito anteriormente²⁹. GA cuenta además la opción de remover cúmulos de la población que muestren una diferencia de energía menor que el valor δE (típicamente de 10^{-6} eV). Si dos o más de los cúmulos tienen energías menores a δE entonces el cúmulo de menor energía es retenido y el otro cúmulo es descartado. El uso de este operador asegura que se mantenga la diversidad de población. La siguiente generación, es seleccionada de los N_{pop} cúmulos de menor energía escogidos del conjunto que contenía la población anterior, los vástagos nuevos y los cúmulos mutantes. La inclusión de cúmulos de la generación anterior hacen a GA elitista asegurando que los mejores miembros de la población no puedan ser los peores de la siguiente generación. Una vez que la nueva generación ha sido formada, los valores de la energía de los mejores ($E_{V_{\text{min}}}$) y los peores ($E_{V_{\text{max}}}$) miembros de la población son almacenados y subsecuentemente los valores de la energía del resto de la población son calculados. El proceso total de cruce, mutación y selección es repetido por un número de

generaciones (N_{gen}) o hasta que se haya estimado que la población haya convergido. Se considera que la población ha convergido si el rango de energía de los cúmulos en la población no presenta cambios para un número determinado de generaciones²⁹.

Se ha realizado un gran esfuerzo en la optimización de las operaciones y parámetros de GA del cual puede apreciarse fuertemente su naturaleza estocástica en muchos de los procesos que involucran toma de decisiones. El algoritmo GA se corre varias veces para cada tamaño de cúmulo y para cada conjunto de operaciones y parámetros. Se tiene que, generalmente, no existe una gran dependencia de la razón de éxito (de encontrar la estructura característica del mínimo global) del tipo de función de aptitud utilizada, aunque se considere que pequeñas mejoras son útiles especialmente para cúmulos de gran tamaño. Los mejores operadores de cruce y mutación dependen del tipo de sistema y las velocidades absoluta y relativa de cruce y mutación pueden ser críticas en la determinación de la frecuencia con la que el mínimo global es encontrado y el número promedio de generaciones requeridas. Similarmente, para cúmulos de gran tamaño son generalmente requeridos una gran población y número máximo de generaciones²⁹.

2.4.- Algoritmo de Umbrales de Energía

En el campo de la física, química u optimización combinatoria la energía, o función de costo, es la cantidad central que generalmente se expresa como una función de los estados de un sistema o solución de algún problema de optimización. El conocimiento de esta función de energía permite la aplicación de la mecánica estadística de equilibrio para la evaluación de propiedades de equilibrio global del sistema. Sin embargo, el

comportamiento detallado de un sistema dado, como función del tiempo, depende de manera crucial de la dinámica que describen las trayectorias a través del espacio fase. La dinámica es reflejada en las estructuras vecinas del espacio fase, estando usualmente implícitas las leyes y suposiciones de la mecánica clásica o cuántica³⁶.

Si estas PES son lo bastante simples para que las trayectorias típicas del sistema puedan alcanzar una muestra representativa de la totalidad del espacio fase dentro de un intervalo definido, el promedio temporal de las propiedades termodinámicas a lo largo de cada trayectoria puede ser igual al promedio en el ensamble sobre la totalidad del espacio de estados, es decir, el sistema es ergódico. Por otro lado, muchos sistemas exhiben hipersuperficies de energía no triviales, por lo que para poder entenderlos y predecir sus propiedades con respecto al equilibrio local y dinámico es necesario conocer la estructura de barreras del paisaje de energía, así como las densidades de estados para las regiones accesibles del espacio de configuración. Tratando de cubrir esa necesidad, en años recientes se han introducido algunos métodos para el estudio de PES en sistemas complejos como cúmulos⁵⁶⁻⁶¹, vidrios de espín⁶²⁻⁶⁴ y plegado de proteínas⁶⁵.

Para algunos sistemas que exhiben un espacio de configuración discreto Sibani⁶⁶ introdujo el llamado “método de tapas”. Iniciando la exploración en la región más profunda de un mínimo, la cuenca en el espacio de configuración que puede ser alcanzada desde el punto inicial sin cruzar una tapa de energía prescrita, es inspeccionada exhaustivamente, detectando todas las conexiones entre los estados dentro de la cuenca. De este modo pueden ser determinados la densidad local de estados, es decir la densidad de estados restringidos de esa cuenca en el espacio de estados y la energía de barreras entre los mínimos locales dentro de la cuenca. Teniendo estos resultados como base se

pueden estudiar las propiedades estadísticas del sistema, así como el resto de la región prescrita del espacio fase. En resumen, el conocimiento detallado de la hipersuperficie de energía cerca de la región más profunda del mínimo permite el cálculo del comportamiento de relajación dentro de la cuenca. Los detalles y el poder de este algoritmo dependen de que tan discreto sea el espacio de configuración con la clara definición de la vecindad de un estado dado.

En contraste con sistemas discretos, los materiales amorfos exhiben una hipersuperficie de energía constante. Algunos modelos simples basados en una determinada suposición acerca de la estructura de barreras de la hipersuperficie son empleados para explorar algunos aspectos de tales sistemas^{67,68}, aunque un conocimiento más detallado y directo acerca de la hipersuperficie podría ser altamente útil. Sin embargo cualquier discretización directa de su espacio de configuración tiende a ser prohibitivamente costoso en recursos computacionales, o muy burdo en las conclusiones que podrían extraerse acerca de la distribución de mínimos y su conectividad.

En general, el TR resulta de una adaptación del método de tapas para estudiar PES continuas. De nuevo se localiza la región más profunda utilizando métodos de optimización global. Esos mínimos sirven como punto de inicio para el caminante aleatorio que se mueve por debajo de una secuencia de tapas de energía, explorando las regiones accesibles del espacio de configuración de la cual se toman las energías de los estados visitados por el caminante aleatorio, muestreando la densidad local de estados³⁶.

El primer paso para la exploración de la hipersuperficie de energía es la determinación de uno o más mínimos de la hipersuperficie de energía, x_i . Cada uno de esos mínimos sirve como punto de partida para una secuencia de corridas de TR. Al igual

que en el método de tapas, se escoge un conjunto de tapas de energía estando éstas por encima de la energía del mínimo en consideración. Ya que, para todo propósito práctico, en sistemas continuos el número de estados por debajo de cualquier tapa de energía es infinito, el procedimiento de la búsqueda exhaustiva puede no ser aplicado directamente. Así, en lugar de tratar de completar la información acerca de la hipersuperficie de energía dentro de la cuenca, deberá proseguirse en pasos enfocándose en la determinación de las barreras de energía y en la densidad local de estados, por lo que se reemplaza la búsqueda exhaustiva por una búsqueda estadística de la siguiente manera: iniciando en el mínimo local en consideración, x_0 , se corre una caminata aleatoria con un razonablemente buen movimiento de clase (criterio de selección que permita evaluar si el candidato es aceptado o rechazado) donde cada paso es aceptado siempre que el umbral L de energía prescrito no sea rebasado. Durante esta caminata la hipersuperficie de energía es muestreada y con el número de estados $n_s(E;L,x_0)$ con energía E accesibles a x_0 utilizando el camino por debajo de la tapa, puede estimarse un factor de escala. En el límite cuando $L \rightarrow \infty$ la densidad local de estados es igual a la densidad global de estados, $g_l(E;L \rightarrow \infty, x_0) \rightarrow g_g(E)$, ya que así la cuenca podría abarcar la totalidad del espacio de estados. El muestreo puede realizarse en grandes intervalos con el propósito de excluir la correlación tanto como sea posible. Tal caminante aleatorio podría ser ejecutado en una sola corrida de TR³⁶.

En resumen, al final de la corrida el sistema es enfriado dentro de su mínimo local más cercano. Enfriamientos adicionales pueden ser realizados durante la corrida de TR si así se desea. Para valores de tapas de energía justo por encima de la energía del punto de inicio, es posible que el enfriamiento regrese al sistema a la configuración original. Esto

puede cambiarse incrementando el umbral de energía y en algún punto un enfriamiento puede finalizar en un mínimo x_1 diferente del punto inicial x_0 . El valor de la tapa de energía más baja donde lo anterior ocurre es el enlace para la altura de la barrera de energía entre esos dos mínimos³⁶.

Deben realizarse corridas de TR para todos los valores de las tapas de energía utilizando como punto de inicio todos los mínimos locales encontrados durante la minimización original o cualquiera de las corridas precedentes TR. Lo anterior es de relevancia para la adecuada determinación de la altura de barreras, ya que generalmente se consiguen mejores enlaces al iniciar en un mínimo local de mayor energía que comúnmente tiene una pequeña cuenca en el espacio fase, es decir, una pequeña región alrededor de su mínimo antes de que el primer punto de transición sea alcanzado³⁶.

2.5.- Gráficas de Desconectividad

El análisis de las gráficas de desconectividad se enfoca en los mínimos y los estados de transición que los conectan⁶⁹. A una energía total dada, E , los mínimos pueden ser clasificados en conjuntos discontinuos llamados “supercuencas” mostrando distintos mínimos locales accesibles. Dos mínimos locales están en el mismo conjunto si ellos están conectados por caminos donde la energía nunca excede E . Dos mínimos locales están en conjuntos diferentes si la altura de las barreras de energía de los estados de transición sobre los caminos de energía más bajos que conectan a los dos mínimos locales está por debajo de ese umbral de energía. Cuando dos mínimos locales están conectados por más de un camino, la ruta de menor energía es considerada en la construcción de la supercuenca. Cuando E está entre las energías de dos mínimos

locales, hay solo una supercuenca y esta corresponde al mínimo global. Para energías más altas, aparecen más supercuencas como nuevos mínimos accesibles y ellas pueden fusionarse cuando E excede la barrera de energía entre ellos. Si la energía alcanzada esta fuera del límite, eventualmente solo una supercuenca puede permanecer conteniendo todos los mínimos a menos que el sistema incluya algunas barreras infinitas⁴⁴.

Para construir una gráfica de desconectividad el análisis de la supercuenca es realizado para una serie de energías discretas $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_{N_L}$ (donde N_L representa la última tapa de energía considerada) y cada supercuenca es representada por un punto o nodo sobre el eje horizontal en tanto que el eje vertical corresponde al incremento de energía. Se dibujan líneas entre nodos a energías E_L y E_{L+1} si ellas corresponden a la misma supercuenca o a las supercuencas que se fusionan a dicha altura de energía. Los espaciamentos horizontales de los mínimos son arbitrarios, y son escogidos por claridad de la gráfica. El espaciamiento entre las energías a las que es analizada la supercuenca es un parámetro ajustable. Por consiguiente hay un grado de libertad adicional de características fijas de la PES. Si el espaciamiento es muy grande entonces se puede omitir información topológica; pero si es muy pequeño, entonces los efectos para todas las transiciones de estado pueden aparecer como un brazo con nodos y el resto de las estructuras podrían permanecer ocultas. La energía más baja para la cual dos mínimos particulares podrían aparecer en la misma supercuenca puede encontrarse siguiendo las líneas hasta que los mínimos comunes alcancen un punto en común⁴⁴. Aunque las gráficas de desconectividad pueden ser aplicadas a problemas con arbitrariamente muchos grados de libertad, generalmente no es incluida la información

acerca de las densidades de estados asociados con los estados de transición o los mínimos locales⁴⁴.

Algunos ejemplos de funciones de energía potencial unidimensional y sus correspondientes gráficas de desconectividad se muestran en la fig. 2.2. Las gráficas de desconectividad también son conocidas como diagramas de árbol por su apariencia. El primer ejemplo en la fig. 2.2(a) corresponde a una función con un muy bien definido mínimo global y barreras relativamente pequeñas. En la fig. 2.2(b) se muestra claramente el mínimo correspondiente a la energía potencial global pero las barreras que separan los mínimos adyacentes son mayores que la diferencia de energía entre ellos. Finalmente en la fig. 2.2(c) las energías de barrera exceden ampliamente la energía entre los mínimos y no es tan obvio el reconocimiento del mínimo global a esta escala de energía.

Las gráficas de desconectividad tienen mucho en común con los métodos de “tapas de energía” y “umbrales de energía” de Sibani, Schön y colaboradores^{36, 66, 70,71}, donde las regiones del espacio fase conectadas pertenecen a una energía fija bajo consideración. En esta aproximación las cuencas son definidas como regiones de la PES que pueden ser alcanzadas desde un mínimo local dado sin cruzar ciertas barreras o “tapas”. Como fue discutido por Becker y Karplus⁶⁹ es también posible la construcción de gráficas de desconectividad utilizando criterios basados en la temperatura pero este tipo de aplicaciones en cuanto a la predicción y caracterización de hipersuperficies de energía en metales de transición serán abordadas en investigaciones subsecuentes.

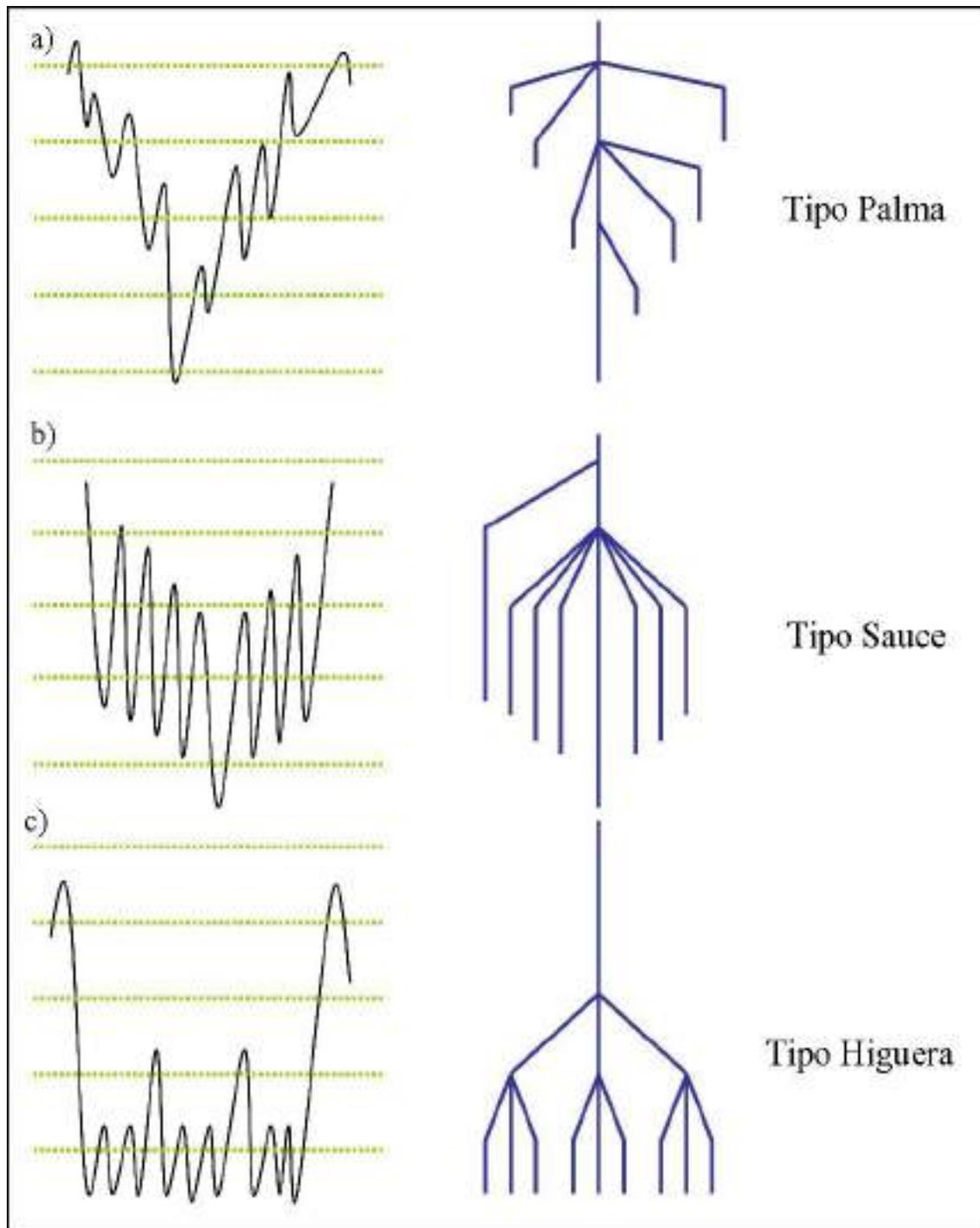


Fig. 2.2. Función de energía potencial unidimensional (izquierda) y su correspondiente gráfica de desconectividad (derecha). Las líneas rojas punteadas indican las energías a las que el análisis de la superfrecuencia ha sido realizado. (a) En el diagrama de árbol tipo palma se muestran pequeñas barreras y un mínimo global bien definido producido por relativamente grandes cambios en la energía potencial entre mínimos sucesivos. (b) El diagrama de árbol tipo sauce muestra una alta estructura de barreras y un mínimo absoluto relativamente pequeño en comparación de los mínimos contiguos. (c) En el diagrama de árbol tipo higuera se muestra una PES con alta estructura de barreras; en este caso es difícil la identificación del mínimo absoluto entre los mínimos sucesivos⁴⁴.

2.6.- Mapas de Transición

Considerando la naturaleza estocástica de los métodos de simulación mostrados anteriormente y del hecho de que el número de pasos empleados l_r por los caminantes aleatorios es finito, para propósitos prácticos en simulación computacional existe una probabilidad de que no pueda ser alcanzado un cierto mínimo x_j incluso si existiera un camino por debajo de la tapa entre los mínimos x_i y x_j . Considerando lo anterior la probabilidad de transición $t_{ij}(L_k; l_r)$ es aproximadamente dada por el número de transiciones exitosas de x_i a x_j . Debido a la necesidad de representar visualmente estas probabilidades de transición se construyen los llamados mapas de transición donde cada región de los mínimos es representado por círculos, y con flechas los flujos de probabilidad. El inicio de las flechas indica la estructura inicial y la punta de flecha indica los estados de mínima energía alcanzados. Debido a que el número de estados accesibles al caminante aleatorio crece exponencialmente con el aumento en la energía, solo se consideran los estados más relevantes para cada corrida de TR marcándolos de diferentes colores para una mejor identificación³⁷.

Como es evidente, es bastante la cantidad de trabajo requerida para la identificación de cada una de las estructuras de mínima energía así como para la identificación de la altura de las barreras de energía y se hace necesario el uso de metodologías estructurales que nos auxilien en la determinación y clasificación estructural implicando forzosamente una reducción priorizada en la estructura de mínimos mostrados en las gráficas de desconectividad; donde solo los mínimos más

importantes serán mostrados, así como la omisión de las estructuras de mínimos locales secundarios que muestren características pertenecientes a las supercuenca seleccionadas.

2.7.- Propiedades Estructurales

La determinación de la estructura de un material desordenado es más complicada que para un cristal, donde sólo es necesario resolver la estructura para una subunidad que puede ser repetida periódicamente para producir la estructura total. Por ejemplo la XRD o dispersión de electrones por un cristal permite la interferencia constructiva si las condiciones de Bragg y von Laue son satisfechas; es decir, el cambio en el vector de onda \vec{k} puede ser el recíproco de los vectores de red. De entre las diferentes funciones de dispersión, la intensidad de dispersión elástica de un material monoatómico isotrópico puede ser descrita en términos de $g(\vec{r})$ ⁴⁴ ó del patrón de XRD⁷².

2.7.1.- Funciones de Distribución de Átomos

La estructura de sólidos y líquidos puede ser caracterizada por un conjunto de funciones de distribución para las posiciones atómicas; de entre las funciones de distribución más simples tenemos la RDF de partículas o átomos para un sistema en equilibrio⁷³

$$n(\vec{r}) = \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) \Delta V, \quad 2.8$$

donde $\rho_N^{(1)}(\vec{r}_1)$ es la funciones de densidad de equilibrio de bulto y ΔV es el diferencial de volumen ocupado por un cascarón esférico ubicado entre r y $r + \Delta r$ ⁷⁴. $n(\vec{r})$ es la función de distribución radial más sencilla, más no por eso carece de importancia pues al aplicarla al estudio y caracterización de cúmulos atómicos nos proporciona una firma característica

del cúmulo en cuanto al ordenamiento espacial mostrado por los átomos y su integral en el espacio es proporcional al número de átomos que constituyen la nanopartícula⁷³⁻⁷⁴,

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad 2.9$$

Por otro lado la función de distribución de pares $g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $g_N^2(\vec{r}_{12})$ o simplemente $g(\vec{r})$ nos proporciona la probabilidad de encontrar un par de átomos a una distancia \vec{r} . Para definir $g(\vec{r})$ se debe integrar las funciones de distribución sobre las posiciones de todos los átomos excepto dos incorporando los apropiados factores de normalización. Refiriéndonos a un conjunto de átomos descritos bajo las condiciones del ensamble canónico se puede obtener⁷³⁻⁷⁵

$$g_N^2(\vec{r}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int \exp\{-\beta E_{V_N}(\mathbf{R}^N)\} d\mathbf{R}^{(N-2)}}{Q_N(V, T)}, \quad 2.10$$

donde N es el número de átomos, ρ es la densidad del sistema, $\mathbf{R}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ son las posiciones de los átomos en la nanopartículas, $E_{V_N}(\mathbf{R}^N)$ es la energía potencial debida a la interacción entre átomos y $Q_N(V, T)$ es la integral de configuración para el ensamble canónico^{73,74}

$$Q_N(V, T) = \int \dots \int \exp[-\beta E_{V_N}(\mathbf{R}^N)] d\mathbf{R}^N. \quad 2.11$$

Una definición equivalente toma los promedios sobre pares de átomos en el ensamble⁷⁵

$$g(\mathbf{r}) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle. \quad 2.12$$

Esta última forma puede ser utilizada al evaluar $g(\vec{r})$ en simulaciones computacionales⁷⁵.

$g(\vec{r})$ se vuelve de particular importancia debido a que es la base para la implementación del método de CNA, el cual a primera vista se puede imaginar como una descomposición

de la RDF de pares de partículas $g(\vec{r})$ de acuerdo con el ambiente de los pares en el sistema en cuestión^{38,39}. Siendo r_m el primer máximo en r de RDF, representa la distancia a la que se encuentran los primeros vecinos. r_m se utiliza para calcular los índices de vecinos comunes (CNI) que definen el ambiente local de los pares de átomos seleccionados representando el número de vecinos comunes (CN) al par de átomos, el número de enlaces entre los CN al par de átomos y el número de enlaces de la cadena mas larga formada por los enlaces entre los CN. Al final se hace un conteo y promedio de índices encontrados y se obtiene la abundancia relativa (RA) de CNI³⁸⁻³⁹ y un cálculo de la energía de enlace por átomo (E_t) asociada al cúmulo bajo consideración. En función de CNI, RA y E_t se realiza la identificación de las diferentes estructuras que caracterizan la PES. Para una descripción mas completa véase el apéndice II.

2.7.2.- Dispersión de Rayos X y Electrones por Cúmulos

Para la adecuada descripción de estos fenómenos es necesaria una expresión analítica que describa los efectos de interferencia entre los electrones dispersados por varios átomos en una molécula. Para el caso de dispersión elástica es necesario analizar el efecto de dispersión de un sólo átomo y subsecuentemente grupos de átomos pudiendo así hacer la descripción de los patrones de dispersión de moléculas o cúmulos considerando su posición relativa fija⁷². El sistema bajo estudio consiste de un haz de electrones o rayos X viajando libremente a velocidad uniforme en una dirección dada en el espacio. El haz es dispersado por un átomo que es representado por una pequeña región dentro de un campo de fuerza central, y esta distribución del haz dispersado es observado a gran distancia del átomo. La difracción por moléculas en un gas es observada bajo

condiciones experimentales tal que el haz incidente cae sobre un gran número de moléculas que tienen orientación completamente aleatoria unas con respecto a otras. La concentración del gas de moléculas es suficientemente pequeña para que cada molécula disperse independientemente de las demás. La dispersión es tratada calculando los efectos para una sola molécula en orientación fija y promediando el resultado sobre todas las posibles orientaciones. El movimiento de las moléculas durante el proceso de dispersión puede ser despreciado⁷².

Aplicando lo anterior al caso de cúmulos de dimensiones nanométricas en estado gaseoso se puede tratar el problema de cada cúmulo de N átomos obteniendo el patrón de intensidad de dispersión y cuya expresión tiene la forma⁷²

$$I(\theta) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad 2.13$$

donde f_i es dada por $f_i = (8\pi^2 m_e \epsilon^2 / h^2) ((Z - F(\theta))_i / s^2)$ y es asociada a la onda dispersada por el átomo en el que ésta incide, $s = 4\pi (\text{sen}(\theta/2)) / \lambda$, \vec{r}_{ij} es la distancia de separación entre los átomos i y j , m_e es la masa del electrón, λ es la longitud de onda del haz incidente, Z es la carga eléctrica del núcleo, ϵ es la permisividad eléctrica en el vacío y

$F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty |\varphi(\vec{r})|^2 ((\text{sen} sr) / sr)^2 dr$ es asociada a la onda dispersada por una distribución

esférica de electrones alrededor del núcleo y $\varphi(\vec{r})$ es la solución a la ec. de Schrödinger para un átomo con una distribución esférica de carga. Esta fórmula con excepción del factor f_i fue derivada por Debye e independientemente por Ehrenfest en 1915 para dispersión de rayos X por moléculas. De manera indistinta podemos utilizarla para el cálculo del patrón de dispersión de rayos X por cúmulos bimetalicos⁷².

Además de la energía y temperatura existe un gran número de criterios que nos permiten determinar la estabilidad de cúmulos de mezclas binarias de metales de transición. Uno de ellos es la energía de exceso de los cúmulos encontrados en función de la composición. A continuación se explicará brevemente en qué consiste la implementación de este cálculo. Para una descripción mas completa véase el apéndice III.

2.8.- Energía de Exceso

Al analizar los cambios morfológicos en función de la composición, la energía del cúmulo también se modifica dando paso al análisis de la energía de exceso³⁴, herramienta que nos ayuda a comparar la estabilidad relativa de los cúmulos con diferente número de átomos con respecto a su valor de bulto, dividido por $N^{2/3}$. Cuando nos referimos a cúmulos bimetalicos podemos escribir la energía de exceso de la forma:

$$\Delta = \frac{E^{N_1, N_2} - N_1 \epsilon_1^{\text{coh}} - N_2 \epsilon_2^{\text{coh}}}{N^{2/3}}, \quad 2.14$$

Donde N es el número de partículas de bulto, N_1 y ϵ_1^{coh} son el número de partículas y la energía de cohesión de bulto de la especie metálica 1, mientras $N_2 = N - N_1$ y ϵ_2^{coh} son el número de partículas y la energía de cohesión de bulto de la especie metálica 2. E^{N_1, N_2} es la energía de enlace para el cúmulo dado identificado por su tamaño y composición. Las estructuras más estables son identificadas por los bajos valores en Δ donde se considera a Δ una cantidad imparcial que es cero para cúmulos de elementos puros y menor que cero para cúmulos de elementos mezclados que sean favorablemente estables³⁴.

Capítulo 3

Metodología Computacional

3.1.- Potencial de Gupta

Las diferentes configuraciones fueron obtenidas por optimización global de las posiciones atómicas utilizando el potencial de Gupta con los parámetros de Massen *et al.*⁷⁶ para modelar las interacciones interatómicas entre los átomos metálicos. Este ha probado satisfactoriamente ser una buena función semiempírica de energía potencial en la descripción de los enlaces interatómicos en metales nobles y de transición. Este potencial se obtiene a partir de la aproximación de segundo momento de la densidad de estados para los electrones de la capa d con parámetros ajustados a datos experimentales tales como la energía de cohesión, parámetros de red y constante elástica para la estructura cristalina de referencia a 0 K. Su expresión analítica en términos de las coordenadas atómicas es:

$$V_{\text{clust}} = \sum_{i=1}^N \{V^r(i) - V^m(i)\}, \quad 3.1$$

donde en la ec. 3.1 la parte repulsiva está dada por:

$$V^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A(a,b) \exp \left(-p(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1 \right) \right), \quad 3.2$$

y el término atractivo de muchos cuerpos es dado por:

$$V^m(i) = \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta(a,b) \exp \left(-2q(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1 \right) \right) \right]^{1/2}. \quad 3.3$$

Parámetros	Pt-Pt	Pd-Pd	Pt-Pd
-------------------	--------------	--------------	--------------

A(eV)/eV	0.2975	0.1746	0.23
ζ (eV)/eV	2.695	1.718	2.2
p	10.612	10.867	10.74
q	4.004	3.742	3.87
$r_0/\text{Å}$	2.7747	2.7485	2.76

Tabla 3.1.- Parámetros utilizados en el potencial de Gupta^{29,76}

En las expresiones 3.2 y 3.3, a y b son el tipo de átomos i y j, respectivamente, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j y el conjunto de parámetros $A(a,b)$, $r_0(a,b)$, $p(a,b)$, $q(a,b)$ y $\zeta(a,b)$ son ajustados a los valores de la energía de cohesión, parámetros de red y constante elástica para la estructura cristalina de referencia a 0 K. Para las nanoaleaciones de PdPt los parámetros a utilizar asumen diferentes valores de acuerdo al tipo de interacción: PdPd, PtPt y PdPt. En la tabla 3.1 se encuentran los diferentes valores de los parámetros utilizados en este trabajo⁷⁶.

3.2.- Implementación del Algoritmo Genético

El algoritmo genético como método de optimización global trata de imitar los procesos de evolución biológica. Un conjunto de configuraciones es seleccionado en el sentido de que sólo las configuraciones de menor energía sobreviven de generación en generación. Los criterios de selección pueden variar, pero debido a la presencia de muchas configuraciones distintas al mismo tiempo los diferentes criterios de selección pueden incluir movimientos en la población de individuos. Por ejemplo, una nueva generación puede ser generada escogiendo partes de las coordenadas atómicas de una generación de padres y se genera una nueva estructura a la que denominamos vástago,

hijos o descendencia. A este movimiento de cruza corresponde la mezcla de genes de los padres en una estructura hija, donde ésta hereda los cambios de cada uno de los individuos (frecuentemente llamado mutaciones). El uso de un conjunto interactuante de estructuras candidatas, la disponibilidad de movimientos potencialmente muy efectivos y los criterios de selección son la base de este método²⁹.

El algoritmo genético que hemos utilizado es un método de búsqueda global que localiza la configuración de mínima energía (ver fig. 3.1) después de que una serie de operadores son aplicados a una población inicial de individuos, en nuestro caso los cúmulos atómicos. Las coordenadas de los cúmulos son inicialmente generadas aleatoriamente y son subsecuentemente relajadas utilizando procedimientos de minimización local. La energía potencial total del cúmulo es utilizada para asignar un valor de aptitud, tal que un cúmulo de energía mínima tiene alta aptitud y viceversa. Los operadores genéticos de apareamiento y mutación son repetidos sobre un número específico de generaciones, obteniendo al final del proceso el cúmulo de mínima energía. En este trabajo, el código de algoritmo genético para cúmulos de Birmingham (BCGA)²⁹ fue utilizado en el proceso de optimización con un número de configuraciones iniciales aleatorias. Típicamente se llevaron a cabo cientos de optimizaciones para cada composición con el propósito de realizar una exploración confiable de la hipersuperficie de energía.

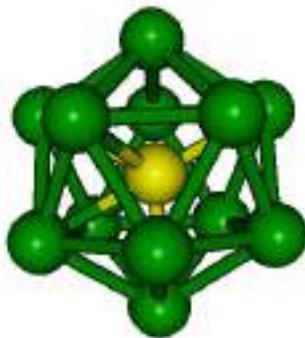


Fig. 3.1.- Cúmulo de composición Pt_1Pd_{12} obtenido por optimización global en las posiciones de los átomos utilizando GA. La esfera central amarilla representa el átomo de Pt y las esferas verdes los átomos de Pd²³.

Este algoritmo ha sido descrito en detalle en las referencias^{19,27-29,76} por lo tanto nosotros solo mencionamos los parámetros empleados en este estudio: tamaño de población = 40, razón de cruza = 0.8, tipo de cruza = 1 - punto ponderado, selección = ruleta, razón de mutación = 0.1, tipo de mutación = movimiento de mutación, número de generaciones = 500, número de corridas de GA para cada composición = 100. Este número de corridas de GA es necesario debido al hecho de que el número de homótopos depende combinatoriamente de la composición⁷⁷ alcanzando al mayor número de homótopos para Pd_mPt_n con $m=n$. Así, es llevado a cabo un gran esfuerzo computacional para localizar los mínimos aumentando el tiempo de cómputo en función del incremento en el tamaño del cúmulo. De esta manera uno puede notar que no sólo el tiempo de cómputo aumenta para el cálculo de la energía, sino también el número de estructuras candidatas crece exponencialmente.

3.3.- Implementación del Algoritmo de Umbrales de Energía

En esta aproximación estocástica se aplica una caminata aleatoria en un mínimo local. El movimiento de clase puede sólo contener movimientos físicamente aceptables,

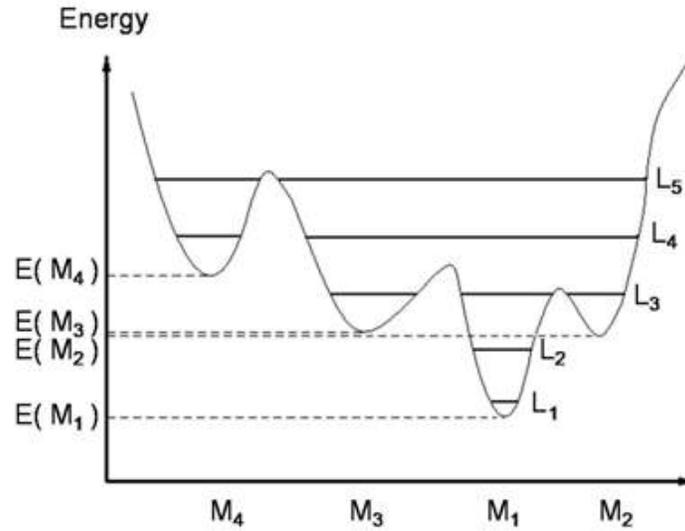


Fig. 3.2.- Ejemplo de paisaje de energía que muestra cuatro mínimos locales y cinco tapas de energía para el algoritmo de umbrales de energía.

donde cada movimiento es aceptado siempre que alguna tapa de energía prescrita no sea rebasada. Periódicamente se aplican enfriamientos (haciendo $T=0$ K) para estudiar si el caminante ha alcanzado algún otro mínimo local como se muestra en las figs. 3.2 y 3.3. En resumen, la densidad local de estados accesibles es muestreada durante la corrida. Este tipo de corrida de umbral es repetida para muchas secuencias de diferentes números aleatorios con el propósito de obtener información estadística. Posteriormente el valor de la tapa superior de energía es incrementada y el procedimiento es repetido para cada nuevo valor de las tapas en cada umbral de energía. Finalmente todos los nuevos mínimos locales que han sido identificados para el sistema son escogidos como puntos de inicio para el caminante aleatorio. Como resultado, se pueden identificar aquellos valores de las diferentes tapas de energía a los que ocurre una transición entre dos mínimos locales aportando así un valor estimado de la energía a la que la transición puede ocurrir; además, se puede medir la probabilidad de que un caminante aleatorio pueda dejar un mínimo local con un valor determinado para una tapa de energía dando así una medida

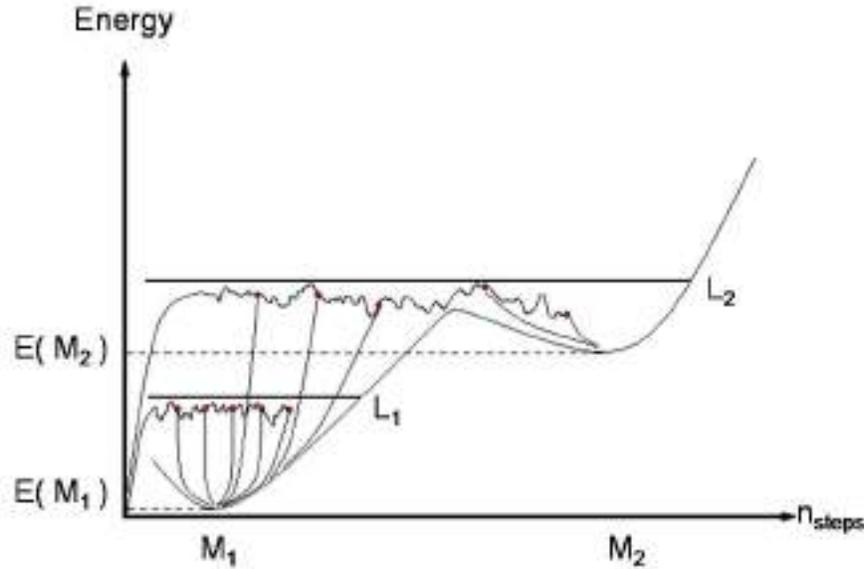


Fig. 3.3.- Corrida umbral del paisaje de energía de la fig. 3.2 para valores de las tapas L_1 y L_2 con n_h pasos entre enfriamientos a lo largo del camino de umbral.

del tiempo de escape y de las barreras entrópicas que pueden estabilizar un mínimo hasta que la barrera de energía sea bastante baja^{35,43}. Finalmente la densidad local de estados puede ser muestreada, dando idea del peso estadístico que puede tener la cuenca alrededor del mínimo local.

En trabajos previos se ha utilizado el algoritmo de umbrales de energía (TR) para construir gráficas de desconectividad, donde los mínimos o cuencas de la hipersuperficie de energía son representados por una secuencia de nodos pesados por el número de estados dentro de la capa de energía³⁶. En nuestro caso se ha utilizado TR para determinar las barreras energéticas así como la probabilidad de transición entre los diferentes mínimos locales para diferentes secuencias prescritas de tapas de energía donde estas pueden ser representadas por los conocidos mapas de transición y gráficas de desconectividad.

La configuración inicial a utilizar en TR fue obtenida por optimización global de las posiciones de los átomos utilizando GA y el potencial semiempírico de Gupta con los parámetros ya mencionados para la combinación $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$ seleccionada por la influencia sobre la hipersuperficie de energía de los agentes dopantes respecto de los compuestos puros así como por los diferentes isómeros y homótopos a la configuración inicial que en nuestro caso es una estructura icosaédrica simétrica como se muestra en la fig. 3.1.

Partiendo de la configuración inicial obtenida por GA se implementó una corrida de TR. Iniciando en el mínimo x_i fueron realizados múltiples caminantes aleatorios donde sólo fueron aceptados movimientos que no excedan una secuencia de tapas de energía prescritas L_k (de 0.1 eV/átomo desde - 3.5 eV/átomo hasta -1.0 eV/átomo y de - 0.8 eV/átomo a - 0.2 eV/átomo). Durante cada caminante aleatorio se efectuaron periódicamente enfriamientos al sistema (tres semillas diferentes para cada caminante aleatorio de 5×10^4 pasos para cada una de las 30 tapas de energía dadas, 5 piezas por cada semilla y 15 enfriamientos de 1.5×10^5 pasos en longitud) para verificar si alguna barrera de alguno de los mínimos había sido alcanzada; constituyendo esta tapa de energía una barrera superior entre dos mínimos adyacentes. Al final se aplicó el algoritmo de optimización a gran escala L-BFGS-B de Nocedal⁷⁸ con el fin de ubicar cada nueva estructura encontrada en la región más profunda de cada mínimo local. Con esta información se construyeron las gráficas de desconectividad aproximando la hipersuperficie de energía; donde la altura relativa de las barreras $L_{\text{rel}}(x_i \rightarrow x_j) = L(x_i \rightarrow x_j) - E_0(x_i)$ para las transiciones más pequeñas de x_i a x_j es dibujada en colores para una mejor identificación de los diferentes cúmulos encontrados y sus homótopos.

3.4.- Propiedades Estructurales y Energéticas

3.4.1.- Función de Distribución Radial de Partículas $n(r)$

Como se mencionó al inicio del capítulo 2, la cristalografía ha desarrollado sofisticadas metodologías para la caracterización de nuevos compuestos basándose en su relación con algunas otras ramas de la ciencia. En la actualidad existen muchos formalismos teóricos pero nos referiremos en particular a los formalismos basados en las llamadas funciones de distribución de partículas que nos permiten describir el ordenamiento a corta distancia y los fenómenos colectivos de correlación. De las funciones de distribución existentes, la función de distribución radial de átomos es de particular importancia debido a que nos proporciona una firma característica de la distribución atómica para cada estructura, lo que nos permite en principio agrupar un gran número de estructuras en un número reducido de familias.

Habiendo obtenido las configuraciones de mínima energía utilizando GA y TR procedemos de la siguiente manera para el cálculo de la función de distribución radial. Ubicando en el origen del sistema de referencia donde se encuentra la estructura candidata formamos cascarones esféricos concéntricos donde el grosor de cada uno es escogido para ofrecer más detalle al momento de efectuar el conteo de átomos. Para el desarrollo de nuestro algoritmo consideramos suficiente escoger cascarones esféricos de 0.1Å de espesor. Después de formados los cascarones se cuentan el número de partículas cuyos centros se localizan entre las diferentes cascarones, finalmente se construye el histograma asociado a $n(\vec{r})$. La implementación del algoritmo de $n(\vec{r})$ en el código de simulación es determinada por la relación $n(\vec{r}) = \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) \Delta V$ proporcionándonos el número

de partículas encerradas en un cascarón esférico de volumen ΔV donde $\rho_N^{(i)}$ es la densidad de bulto del sistema

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N N(\vec{r}), \quad 3.4$$

donde \vec{r} es la distancia de separación entre el centro de masa del cúmulo y el i -ésimo átomo y $N(r)$ es el número de partículas encontradas entre los cascarones esféricos localizados entre \vec{r} y $\vec{r} + \Delta\vec{r}$.

3.4.2.- Análisis de vecinos comunes

Para la implementación del método de CNA se consideraron varios aspectos que a continuación enunciaremos. A primera vista el método CNA se puede imaginar como una descomposición de la RDF de pares de partículas $g(r)$ de acuerdo con el ambiente de los pares en el cúmulo. Siendo r_m el primer máximo en r de RDF, representa la distancia a la que se encuentran los primeros vecinos y debe cumplir la condición $r_m < r_c$ donde r_c es la posición del primer mínimo de RDF. Los pares de átomos dentro de esta región son denominados “pares unidos”, y fueron analizados de la siguiente manera: considerando como punto de partida el conjunto de posiciones de un cúmulo candidato se calculó RDF así como r_m y r_c ; posteriormente se calculan los CNI definiendo un conjunto de tres índices, $ijkl$ estos índices definen el ambiente local de los pares de átomos seleccionados en el que el índice j representa el número de CN al par de átomos, el índice k es el número de enlaces entre los CN al par de átomos. El índice l es el número de enlaces de la cadena más larga formada por los k enlaces entre los CN.

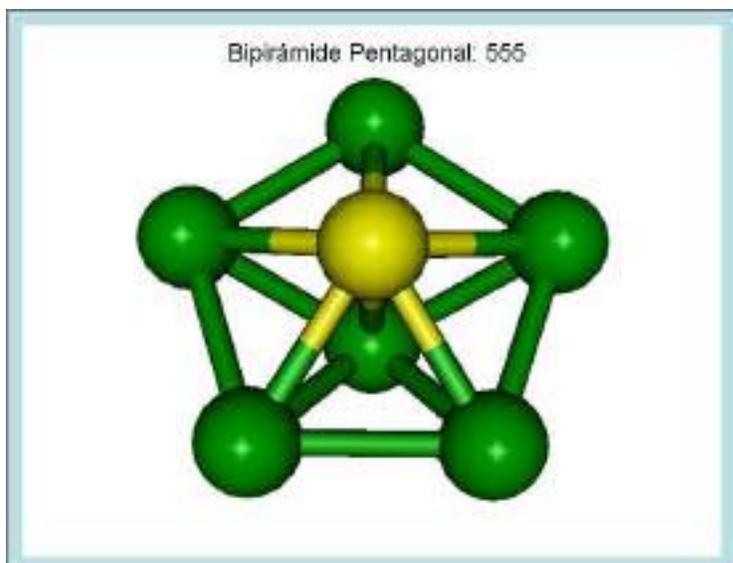


Fig. 3.4.- Bipirámide pentagonal con CNI 555 característicos de este tipo de ordenamiento. Es necesario puntualizar que este índice no es el más abundante pero sí el que define la estructura como bipirámidal pentagonal.

Es necesario puntualizar que desde la selección del par de átomos hasta el cálculo de la longitud de la cadena más larga están pesados por la condición $r_m < r_c$. Al final se hace un conteo y promedio de índices encontrados y se obtiene la RA de CNI y un cálculo de la energía de enlace por átomo (E_t) asociada al cúmulo en consideración. En función de CNI, RA y E_t hacemos la identificación de las diferentes estructuras puesto que las dos primeras son insuficientes cuando se trata de cúmulos y más aun en hipersuperficies de energía. En la fig. 3.4 se muestra una bipirámide pentagonal en la que el CNI que caracteriza la estructura es el 555 característico además del ordenamiento icosaédrico. En esta figura consideramos como el par base a los átomos de Pt y Pd fuera del plano pentagonal. Como podemos ver este par cuenta con 5 CN, el número de enlaces entre los CN es 5 y la longitud de la cadena más larga es de 5 unidades.

3.4.3.- Espectro de Dispersión de Rayos X

Como se mencionó anteriormente el cúmulo de 19 átomos es particularmente interesante por la alta estabilidad mostrada por su estructura doble icosaédrica de compuestos puros^{30,31} y la aparición de diferentes estructuras al variar la concentración lo hacen un candidato accesible para el análisis de las relaciones entre estructura y composición a través de la intensidad simulada de los patrones de XRD que constituyen la huella digital para las estructuras predichas. Por consiguiente utilizamos la expresión de Debye-Ehrenfest para mostrar los efectos de interferencia entre los rayos X dispersados elásticamente por los átomos en un cúmulo⁷², dada por la ec. :

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad 3.5$$

donde I , s , r , $f_i f_j$ y r_{ij} están definidos en el Capítulo 2. Tomando $f_i f_j$ como la unidad calculamos los patrones de XRD⁷².

3.4.4.- Energía de Exceso

La energía de exceso es una herramienta que nos ayuda a comparar la estabilidad relativa de los cúmulos de $Pt_{102-m}Pd_m$ para encontrar las estructuras de mínima energía más estables en función de su composición. La expresión para calcular la energía de exceso está dada por la ec. 2.14¹⁹:

$$\Delta_{102}^{\text{Gupta}} = E_{\text{Total}}^{\text{Gupta}}(Pd_m Pt_n) - m \frac{E_{\text{Total}}^{\text{Gupta}}(Pd_{102})}{102} - n \frac{E_{\text{Total}}^{\text{Gupta}}(Pt_{102})}{102}, \quad 3.6$$

donde aparece en lugar de la energía de cohesión de bulto la energía de enlace por átomo del cúmulo puro del mismo tamaño.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del análisis de la estructura y energía para diferentes tamaños de cúmulo considerando todas las posibles composiciones utilizando GA y TR. Estos dos algoritmos incorporan el potencial de Gupta como fue formulado por Cleri y Rosato³⁰ para explorar la hipersuperficie de energía potencial para nanoaleaciones de PdPt para tamaños de cúmulos de $N=13, 19, 102$ átomos, explorando todas las composiciones con GA, y solo para el caso de 13 átomos a la composición $Pd_{12}Pt_1$ se realizó el cálculo de la hipersuperficie de energía con TR para la búsqueda de los cúmulos más estables o metaestables de esta combinación de metales de transición. En la primera sección se mostrarán los resultados del análisis estructural y energético de nanopartículas de 102 átomos de PdPt en función de la composición, en la segunda sección se mostrarán los resultados del análisis estructural en nanopartículas de 19 átomos de PdPt, en la tercera sección se analizarán los resultados del análisis estructural y la hipersuperficie de energía para nanopartículas de 13 átomos a la composición $Pd_{12}Pt_1$.

4.1.- Análisis Estructural

En esta sección se hace uso del término homótopo, acuñado recientemente para describir estructuras con la misma geometría (forma) que difieren entre sí solamente por la distribución de los átomos. El significado del término es, literalmente, mismo lugar. El término cobra importancia en el estudio de sistemas heterogéneos, en cuya composición

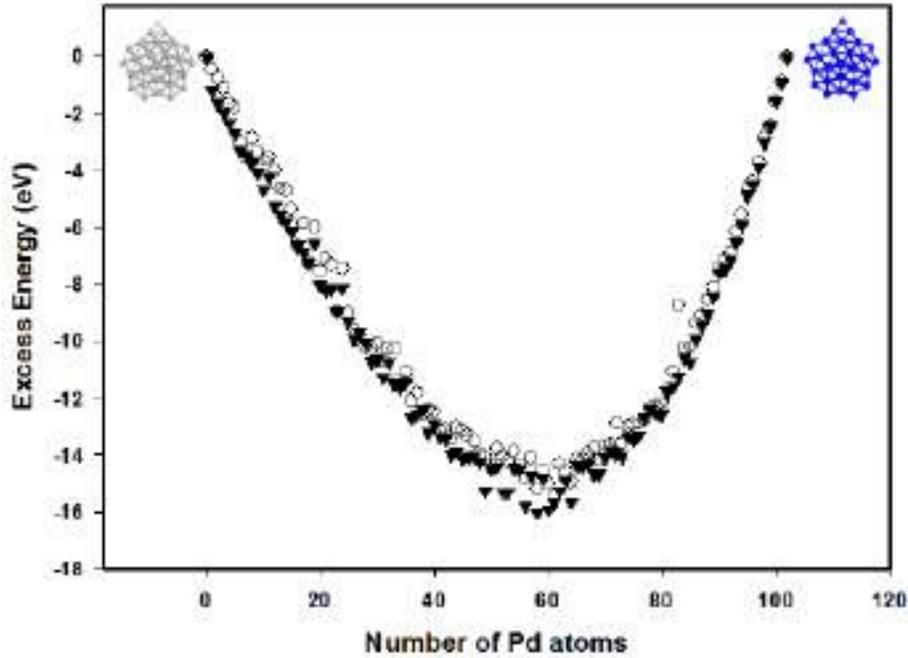


Fig. 4.1.- Gráfica de la energía de exceso $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ para cúmulos de 102 átomos. Los círculos blancos corresponden a configuraciones optimizadas con GA y los triángulos negros son asignados a los homótopos de menor energía de exceso. La composición del cúmulo de menor energía es el $\text{Pd}_{58}\text{Pt}_{44}$. Las figuras en los extremos Pt_{102} y Pd_{102} son decaedros de Marks decorados⁷⁹.

intervienen más de un elemento químico, por ejemplo sistemas binarios del tipo de los aquí estudiados y que a continuación se presentan.

4.1.1.- $\text{Pd}_m\text{Pt}_{102-m}$

La fig. 4.1 muestra la energía de exceso $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ graficada en función de la concentración de Pd. El comportamiento observado para $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ es correlacionado con la diferencia de energía entre composiciones vecinas mayormente notable para las composiciones en las que existe un alto grado de mezclado entre Pd y Pt cercano a composiciones 1:1; en la parte más profunda de la curva de $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ que es donde se maximiza el número posible de homótopos, es decir para composiciones cercanas a $\text{Pd}_{51}\text{Pt}_{51}$ ⁷⁹.

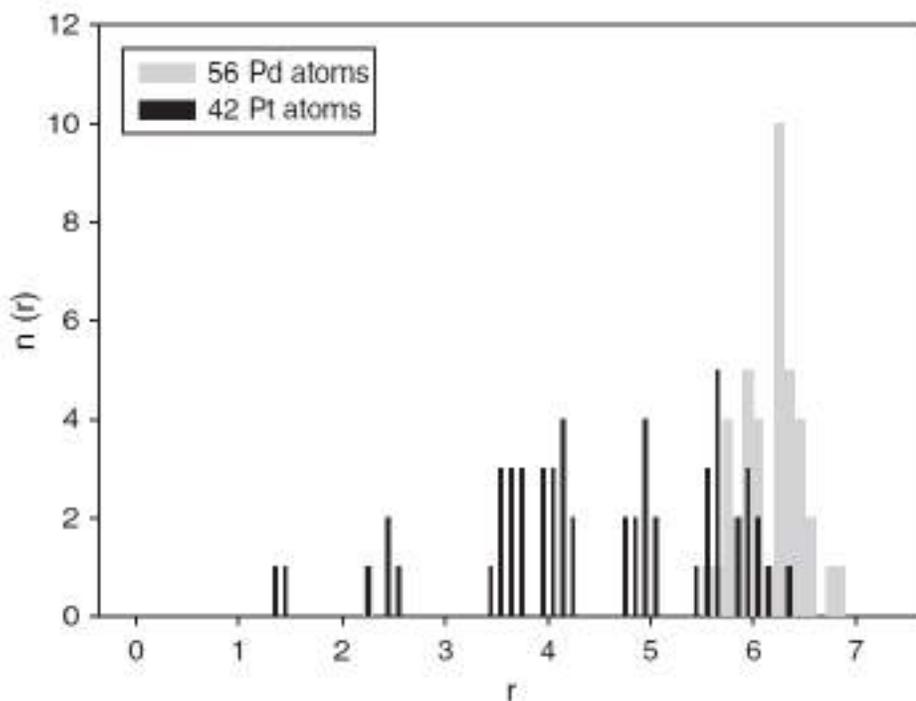


Fig. 4.2.- Función de distribución radial de átomos, $n(r)$, del tetraedro de Leary obtenido previamente para el cúmulo de 98 átomos de composición $\text{Pd}_{56}\text{Pt}_{42}$. La distancia radial, r , está en angstroms⁷⁹.

Los círculos en blanco corresponden a valores en $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ de estructuras optimizadas con GA. Se aplicó una operación de intercambio a la estructura final de GA a cada composición con el fin de buscar homótopos de menor energía que pudieran no haber sido encontrados durante la búsqueda de GA. Los triángulos negros denotan valores de $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ para esas configuraciones. En muchos de los casos el intercambio ayuda a encontrar homótopos de menor energía; es decir nanopartículas con misma estructura, diferente ordenamiento químico, especialmente para aquellas composiciones encontradas en la parte más baja de la curva de $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ ⁷⁹.

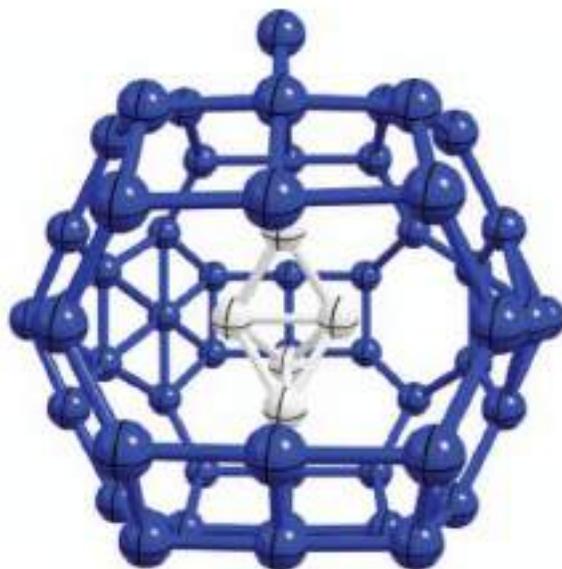


Fig. 4.3.- Nanopartícula bimetalica con estructura de decaedro de Marks decorado en la cintura para la composición $\text{Pd}_{58}\text{Pt}_{44}$. Los átomos de Pt de la Nanopartícula fueron omitidos. Los 5 átomos de Pd en el interior son mostrados como esferas blancas y los 53 átomos que forman el cascarón externo son representados por las esferas azul oscuro⁷⁹.

De la fig. 4.1 es posible identificar la composición de menor energía correspondiente a la composición $\text{Pd}_{58}\text{Pt}_{44}$ como la más energéticamente favorable (Triángulos invertidos negros). En la fig. 4.2 se muestra la función de distribución radial de átomos del tetraedro de Leary obtenido previamente para el cúmulo de 98 átomos $\text{Pd}_{56}\text{Pt}_{42}$ y que también fue encontrado en este estudio sin ligeras distorsiones. La distancia radial está en angstroms. En la fig. 4.3 un átomo de Pd se localiza decorando la cintura de un decaedro de Marks y la segregación de los átomos de Pd es evidente ya que solo 5 átomos de Pd permanecen dentro de la nanopartícula, es decir aproximadamente el 91% de los átomos de Pd de la nanopartícula se encuentran en la superficie⁷⁹.

El análisis morfológico de la simulaciones muestra que los sitios en la superficie del cúmulo son ocupados principalmente por átomos de Pd. Un comportamiento similar

fue encontrado experimentalmente, donde los átomos de Pd tienden a encontrarse en la superficie de las nanoaleaciones de PdPt^{15,18} en un arreglo atómico tipo Pd_{shell}Pt_{core}. Nanopartículas grandes de PdPt de 147 y 309 átomos han sido estudiadas por Cheng *et al.*¹⁴ utilizando métodos de MC, encontrando motivos icosaédricos y decaedrales respectivamente a tres temperaturas diferentes: 100, 300 y 500 K. Ellos reportaron información estructural detallada, revelando la existencia de estructuras tipo cebolla⁷⁹.

La escasez de datos experimentales y la dificultad de observar el ordenamiento atómico de pequeñas nanopartículas experimentalmente convierte a la simulación computacional en una herramienta esencial para explorar la estructura interna del cúmulo. En este sentido hemos realizado una optimización global combinada con minimización local de homótopos en nanopartículas de 102 átomos de PdPt con el propósito de determinar el ordenamiento de las configuraciones de menor energía. Para la optimización global se utilizó el código BCGA, realizando muestreos con 100 semillas distintas en una implementación tipo MC. Esto con el fin de dar certidumbre estadística en el proceso de búsqueda de estructuras de mínima energía, así como para buscar estructuras que aparecieran raramente, como anteriormente fue el caso del tetraedro de Leary en nanopartículas de 98 átomos, que apareció solamente en el ~ 1% de las corridas realizadas⁷⁹.

En la tabla 4.1 se muestran la energías y características morfológicas de algunas de las configuraciones de más baja energía en $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ para un amplio rango de composiciones. La columna de Morfología muestra aquellas que corresponden a estructuras obtenidas alrededor del mínimo de la energía de exceso (Figura 4.1)⁷⁹.

La fig. 4.4 muestra la función de distribución radial de átomos, $n(r)$ graficada para algunas de las composiciones de mayor simetría (ver tabla 4.1), para aquellas estructuras en capas que fueron encontradas. Las configuraciones de mínima energía que corresponden a la composición $\text{Pd}_{58}\text{Pt}_{44}$ tiene un núcleo interno que consiste de un dímero de Pd rodeado por un cascarón interno de átomos de Pt y una capa externa de átomos de Pd. Es conveniente resaltar la existencia de una región donde átomos de Pd y Pt están mezclados (en aleación) que se observa entre la capa intermedia y la mas externa. Los resultados computacionales concuerdan con experimentos de XAS que concluyen que unos pocos átomos de Pd están localizados en el centro de la nanopartícula y que las aleaciones de PdPt prefieren la región interna⁸⁰ y son similares a las estructuras icosaédricas y decaedrales investigadas por Chen *et al.*⁸¹. Comportamiento idéntico es presentado por las estructuras vecinas en la región de menor energía en $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ ⁷⁹.

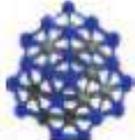
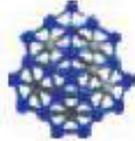
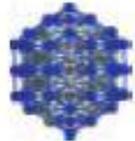
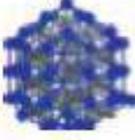
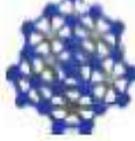
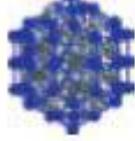
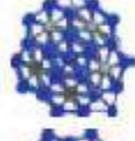
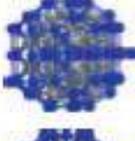
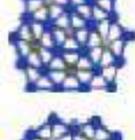
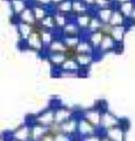
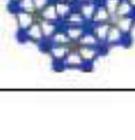
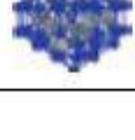
Composition	Excess energy (eV)	Morphology	
		Top view	Side view
Pd ₄₀ Pt ₅₃	-14.1268		
Pd ₅₂ Pt ₅₀	-14.0358		
Pd ₅₃ Pt ₄₉	-14.2370		
Pd ₅₆ Pt ₄₆	-14.8407		
Pd ₅₈ Pt ₄₄	-15.2134		
Pd ₆₀ Pt ₄₂	-15.0185		
Pd ₆₁ Pt ₄₁	-15.4503		
Pd ₆₂ Pt ₄₀	-14.3150		
Pd ₆₄ Pt ₃₈	-14.9134		

Tabla 4.1.- Principales características estructurales y energéticas para nanopartículas de PdPt. Las esferas azul oscuro representan los átomos de Pd mientras las esferas grises corresponden a los átomos de Pt. Las energías mostradas para cada composición son las obtenidas con GA previo a aplicarse BH⁷⁹.

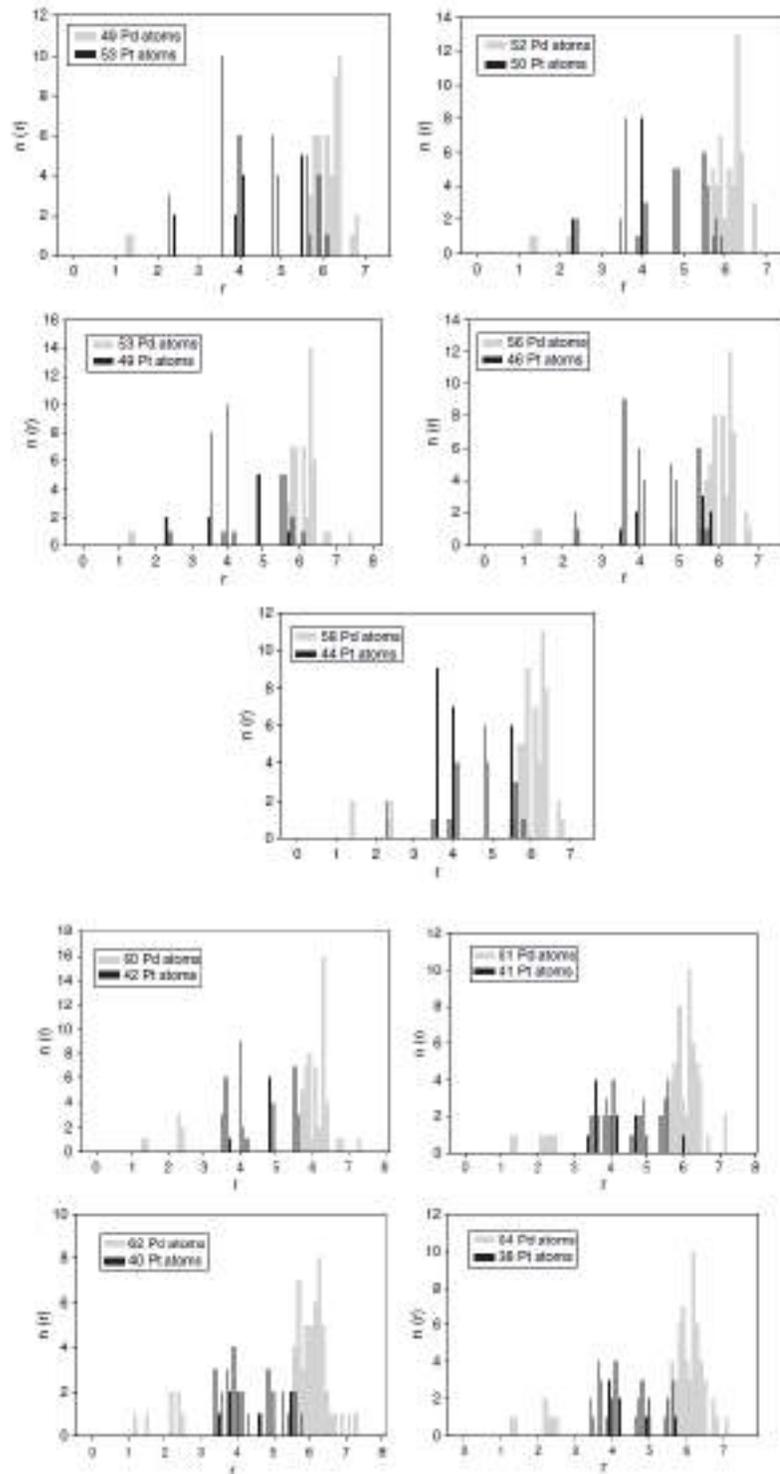


Fig. 4.4.- Gráfica de la función de distribución radial de átomos para composiciones seleccionadas de las nanopartículas de menor energía en función de la composición Pd_mPt_{102-m} . Las capas de segregación son evidentes como una pequeña región de sub superficie de aleación. La distancia radial, r , está en angstroms⁷⁹.

4.1.2.- Pd_mPt_{19-m}

En estudios previos de nanoaleaciones de PdPt⁸² se ha demostrado la fuerte dependencia de la estructura con la composición. Para nanoaleaciones de 19 átomos de PdPt se encontró que aparece la estructura de doble icosaedro (DI) para las concentraciones Pd₁₉, Pd₁₈Pt₁, Pd₁₇Pt₂, Pd₁₆Pt₃ y Pd₁₅Pt₄ (DI tipo I). También se encontró que la estructura de menor simetría fue el decaedro de Ino de composición Pt₁₉, Pd₈Pt₁₁, Pd₇Pt₁₂, Pd₅Pt₁₄ hasta Pd₁Pt₁₈. El cúmulo Pd₆Pt₁₃ exhibe un empaquetamiento tipo hcp, correspondiente a un Pt₁₃ centrado anticuboctaedro decorado en sus 6 esquinas de las caras por átomos de Pd (tipo hcp). Las composiciones restantes se asemejan a icosaedros o estructuras de DI, entre los que figuran los decorados en la cintura. Hemos clasificado las nanopartículas obtenidas en 6 familias estructurales; para cada una es mostrada una figura representativa en la fig. 4.5. En estas se puede notar que, aparte de la estructura basada en una hcp, todas las estructuras tienen seudosisimetría quíntuple. En la fig. 4.5(a) la estructura DI es etiquetada como DI-I (DI tipo I). Este tiene dos átomos internos, uno como diadema, uno en la base, cinco ecuatoriales y dos conjuntos de cinco átomos en la cintura, con 68 enlaces M-M, donde M-M denota el número total de enlaces entre átomos de Pd ó Pt. En la fig. 4.5(b) se muestra la estructura del DI-II (tipo II). Ésta estructura es basada en el DI pero el átomo de la base es movido hacia el ecuador, decorando las dos caras formadas por dos átomos ecuatoriales y dos en la cintura, con 66 enlaces M-M. En la fig. 4.5(c) y 4.5(d) se presentan las dos estructuras basadas en el icosaedro regular (I_h), uno con 6 átomos decorando 6 caras ecuatoriales adyacentes (I_h-w) átomos azules en la fig. 4.5(c) y otro

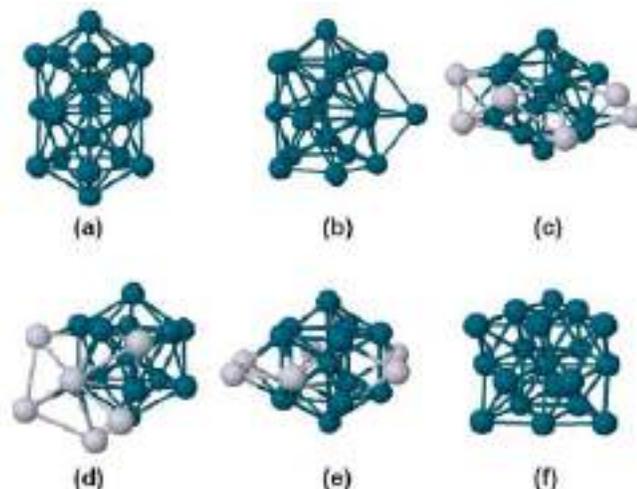


Fig. 4.5.- Estructura ideal de nanopartículas de Pd-Pt . (a) Doble icosaedro tipo I (DI-I). (b) Doble icosaedro tipo II (DI-II). (c) Icosaedro con 6 caras ecuatoriales adyacentes decoradas (I_h -w) y (d) con 4 caras adyacentes decoradas mas dos átomos (I_h -v). (e) Decaedro de Ino con caras ecuatoriales decoradas (Dh-Ino). (f) Estructura basada en un fragmento de la estructura infinita tipo hcp³³.

que puede ser descrito como un I_h con 4 átomos decorando 4 caras adyacentes formando un tetraedro irregular y dos más decorando caras formadas por tres de esos y una de el original I_h (I_h -v), la fig. 4.5(d). Ambos cúmulos tienen 65 enlaces M-M. La estructura basada en el decaedro de Ino (Dh-Ino) es mostrada en la figura 4.5(e), que es un Dh-Ino con 5 átomos decorando las 5 caras ecuatoriales uno más en el ecuador decorando las caras formadas por dos de esos y dos de los originales Dh-Ino, con 60 enlaces M-M. Finalmente en la figura 4.5(f) se muestra la estructura de 19 átomos tipo hcp con 60 enlaces. En las figuras 4.6(a) a la 4.6(f) se muestran las estructuras del estado base de Pd_mPt_{19-m} para $m=0,\dots,19$ agrupados en 6 familias estructurales. El trabajo computacional es usual e importante para el análisis de los detalles estructurales de este tipo de nanopartículas. En las figs. 4.7(a) a la 4.7(f) se muestra el patrón de XRD para cada estructura predicha del estado base. No hay diferencias significativas entre esas estructuras donde el I_h forma el motivo base (figs. 4.7(a) a 4.7(d)) excepto para valores de

s de 2.5 Å donde los picos se parten aparentemente cuando aumenta el número de Pt. La fig. 4.7(f) corresponde a la estructura tipo hcp y la gráfica muestra un primer pico suave mientras un hombro aparece en el segundo pico. Un tercer comportamiento es claramente visto en la fig. 4.7(e) correspondiente a la simetría del Dh-Ino. En esta figura, la mayor diferencia se observa especialmente para grandes valores de s , sugiriendo la existencia de discrepancias con variación en la composición. Las diferencias en la curva de la fig. 4.7(e) puede ser entendidas analizando la fig.4.6. Hay dos conjuntos de estructuras, la primera donde el Dh-Ino está bien definido (fig. 4.6(a) y 4.6(b)) y la segunda donde una combinación de Dh-Ino y motivos I_h están presentes en la estructura de las nanoaleaciones (fig. 4.6(c) a la 4.6(f)). Conforme el número de átomos de Pd crece, la simetría estructural también aumenta hasta que se tiene una bien definida estructura Dh-Ino ($n=8$ en la fig. 4.6(e)) como la estructura con motivos básicos. El ordenamiento atómico de las configuraciones de menor energía para las familias estructurales fue explorado sistemáticamente, junto con la distancia radial de los átomos en las nanopartículas bimetálicas como se muestran en la tabla 4.2 y figuras de la 4.8(a) a la 4.8(f). Las tendencias estructurales de las geometrías predichas son similares a las estructuras ideales para las familias del DI-I y tipo hcp como se muestran en las figs. 4.8(a) y 4.8(e). Los ICO tipo I y II muestran un comportamiento oscilatorio, que es más pronunciado para la estructura tipo I (figs. 4.8(b) y 4.8(d)). El DI-II y el Dh-Ino son las estructuras con evidentes discrepancias con respecto a sus estructuras ideales. Para estructura DI-II, hay un salto brusco a concentraciones donde el número de Pt anda en los rangos de 13 a 19 átomos. La descripción anterior puede ser vista en la fig. 4.8(c)³³.

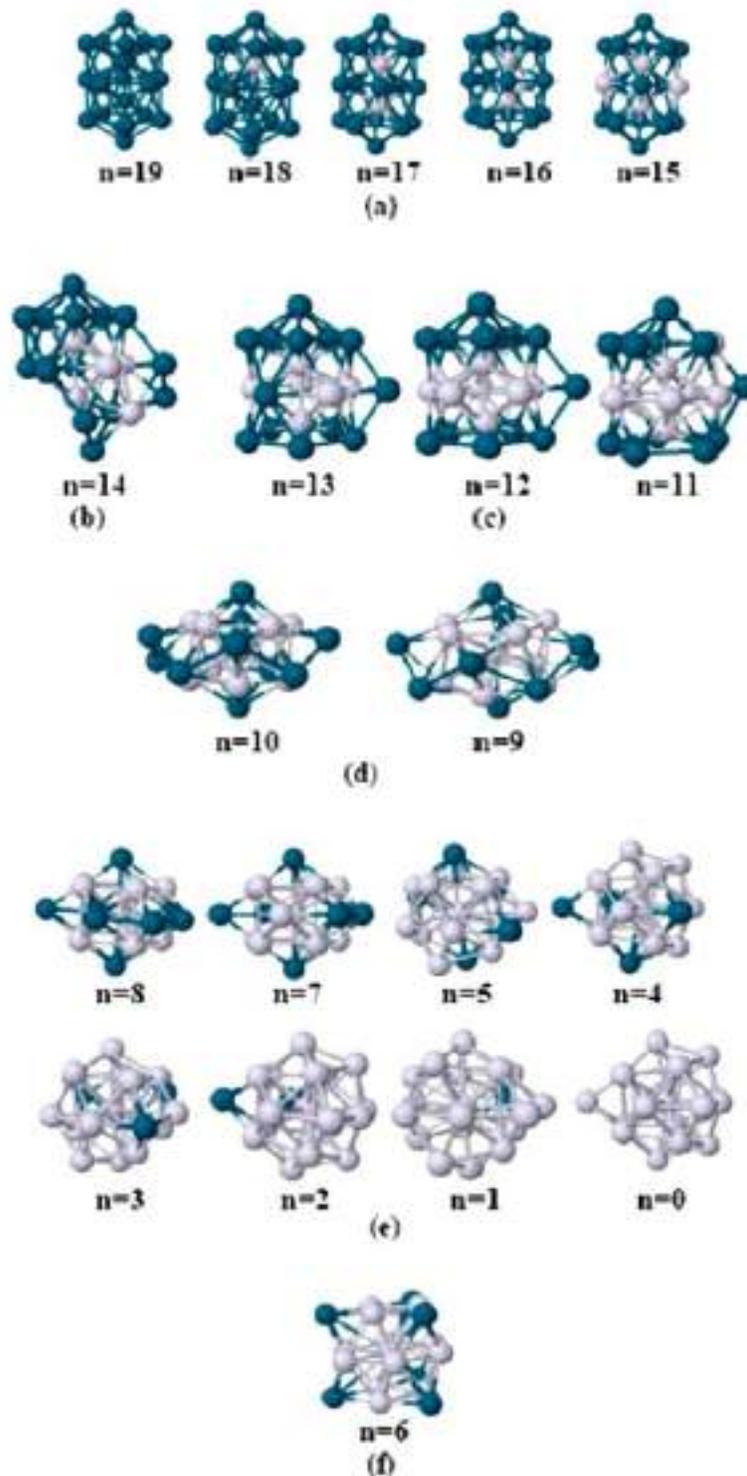


Fig. 4.6.- Familias estructurales obtenidas en el estudio de nanopartículas de 19 átomos de $\text{Pd}_m\text{Pt}_{19-m}$ en función de la variación en la composición m de los átomos de Pt. (a) Estructura tipo DI-I para $m = 19, 18, 17, 16$ y 15 . (b) Estructura tipo I_h -v para $m = 14$. (c) Estructura tipo DI-II para $m = 13, 12$ y 11 . (d) Estructura tipo I_h -w para $m = 10$ y 9 . (e) Estructura tipo Dh-Ino para $m = 8, 7, 5, 4, 3, 2, 1$ y 0 . (f) Estructura basada en una geometría tipo hcp para $m = 6$ ³³.

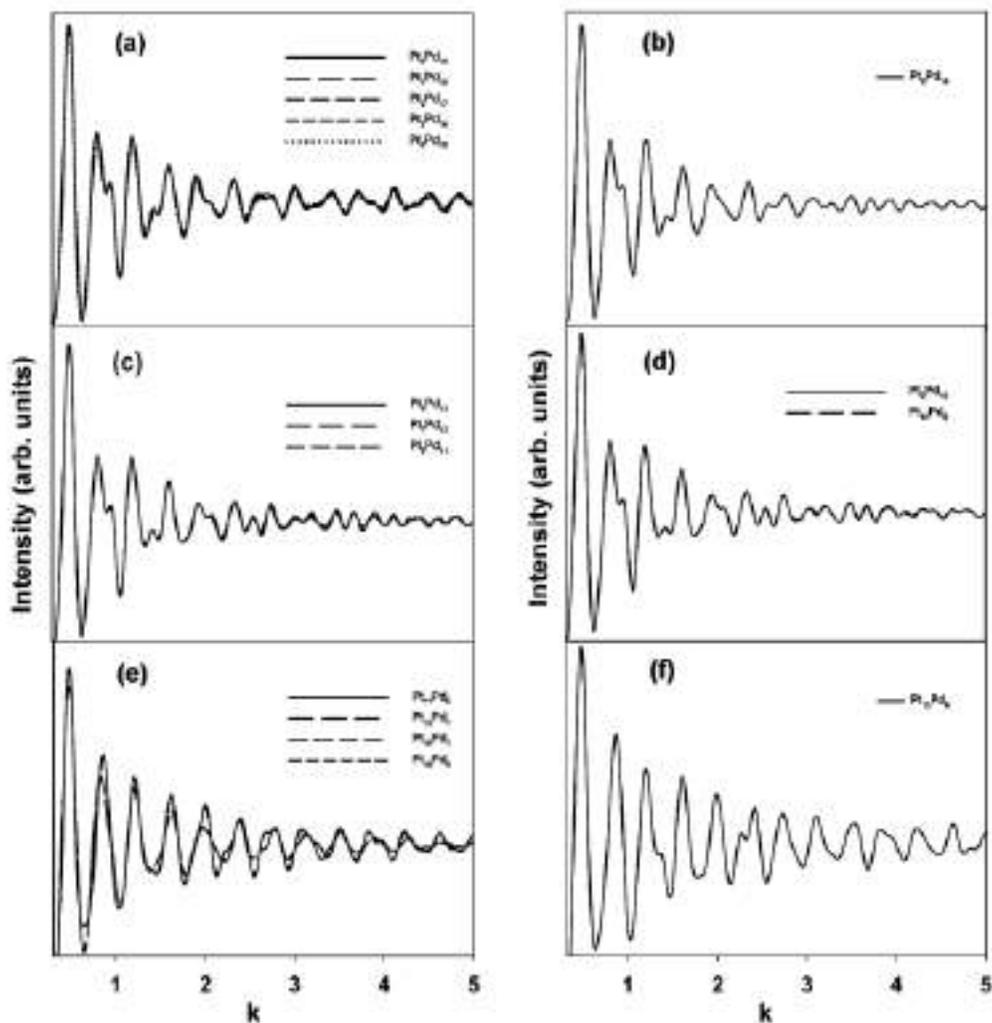


Fig. 4.7.- Factor de estructura de XRD simulado para las estructuras encontradas para nanoaleaciones de 19 átomos $\text{Pd}_m\text{Pt}_{19-m}$. El vector de onda k está en unidades de Å^{-1} .³³

En la tabla 4.2 se listan los números de los diferentes enlaces en los cúmulos, la longitud de enlace y también su longitud promedio, así como la distancia promedio intraatómica. Puede verse que en las nanopartículas de $\text{Pd}_m\text{Pt}_{19-m}$ para $0 < m < 9$ el número de enlaces de PtPt aumenta conforme la concentración de Pt aumenta, pero simultáneamente el número de enlaces PdPd decrece y el número de enlaces PdPt incrementa. Lo que indica que los átomos de Pt tienden a agregarse en el centro del cúmulo³³.

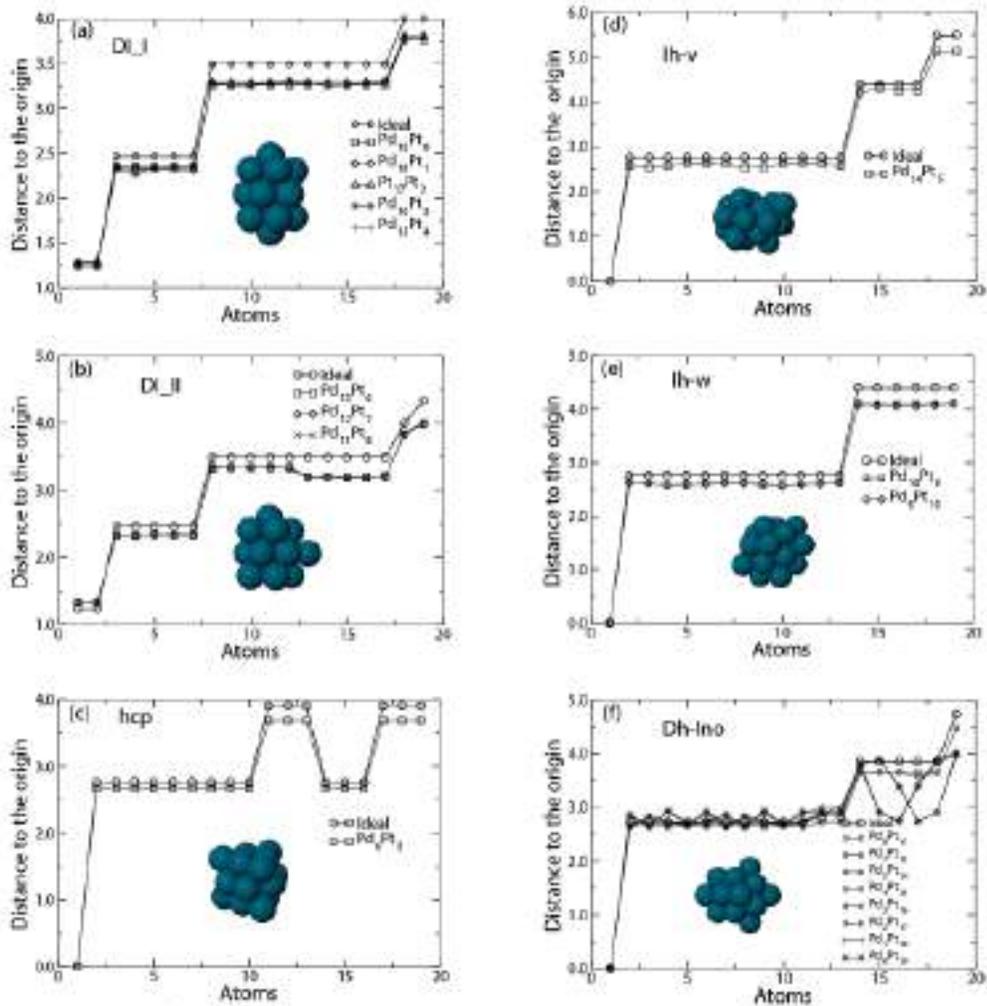


Fig. 4.8.- Gráfica de la distancia radial (Å) de los átomos en las familias de estructuras obtenidas. (a) DI-I, (b) I_h-v , (c) DI-II, (d) I_h-v , (e) hcp y (f) Dh-Ino³³.

Pd atoms	Pt atoms	structure type	No. of Pd-Pd bonds	No. of Pt-Pt bonds	No. of Pd-Pt bonds	Pd-Pd bond length	Pt-Pt bond length	Pd-Pt bond length	average interatomic distance
19	0	DI_I	68	0	0	2.673		2.583	2.673
18	1	DI_I	56	0	12	2.696		2.590	2.677
17	2	DI_I	45	1	22	2.731	2.556	2.590	2.682
16	3	DI_I	39	3	26	2.741	2.614	2.608	2.685
15	4	DI_I	33	5	30	2.750	2.624	2.625	2.686
14	5	Ih-v	25	9	31	2.741	2.700	2.609	2.672
13	6	DI_II	21	12	33	2.776	2.693	2.618	2.682
12	7	DI_II	17	16	33	2.806	2.699	2.612	2.683
11	8	DI_II	13	19	34	2.840	2.696	2.619	2.685
10	9	Ih-w	8	21	36	2.763	2.691	2.644	2.675
9	10	Ih-w	6	25	34	2.777	2.695	2.641	2.674
8	11	Dh-Ino	2	25	34	2.658	2.659	2.635	2.646
7	12	Dh-Ino	1	29	31	2.706	2.657	2.637	2.648
6	13	hcp	0	36	24		2.666	2.609	2.643
5	14	Dh-Ino	0	38	24		2.666	2.659	2.663
4	15	Dh-Ino	0	44	18		2.672	2.644	2.649
3	16	Dh-Ino	0	50	12		2.677	2.644	2.665
2	17	Dh-Ino	0	54	8		2.673	2.614	2.665
1	18	Dh-Ino	0	58	4		2.670	2.617	2.666
0	19	Dh-Ino	0	62	0		2.668		2.668

Tabla 4.2.- Características geométricas obtenidas en este estudio³³.

Para $n > 13$, no hay enlaces tipo PdPd, lo que significa que los átomos de Pd tienden a ocupar sitios que no son vecinos cercanos. Por otro lado para $n = 1, 2$ la distancia de los enlaces tipo PdPd son menores a los correspondientes valores para el potencial de Gupta (2.7485 Å). Sin embargo el número de enlaces PdPd es alto. Esto es debido a la interacción efectiva multipartícula mediada por los átomos de Pt forzando a los átomos de Pd a quedar incrustados en una estructura rica en átomos de Pt. Las distancias de PtPt y PtPd también son menores a las distancias respectivas para los parámetros del potencial de Gupta para todos los valores de n (2.7747 Å y 2.76 Å respectivamente)³³.

4.1.3.- Pd_mPt_{13-m}

En investigaciones anteriores Dessens *et al.*²³ realizaron el estudio de propiedades estructurales y electrónicas mediante el método Kohn-Sham DFT para nanoaleaciones de 13 átomos de Pd_mPt_{13-m} y compararon los resultados con los obtenidos por GA. En las fig. 4.9 y 4.10 se muestran las diferentes geometrías para nanopartículas de 13 átomos como función de la composición Pd_mPt_{13-m}. En la fig. 4.9 se muestran las estructuras de mínima energía obtenidas con GA. Se puede apreciar la existencia de dos familias estructurales diferentes; la familia más abundante es la de tipo I_h que se presenta para composiciones en Pd = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13; la segunda familia muestra indicios de estructura tipo DI-II y se presentan para las composiciones Pd = 6, 7, 8, 9. Para las estructuras obtenidas por DFT (fig 4.10) se observa de nuevo que aparecen dos familias caracterizadas por la misma relación de composición para Pd, pero en este caso se aprecia el efecto de distorsión en todas las composiciones, y que tiene como origen la

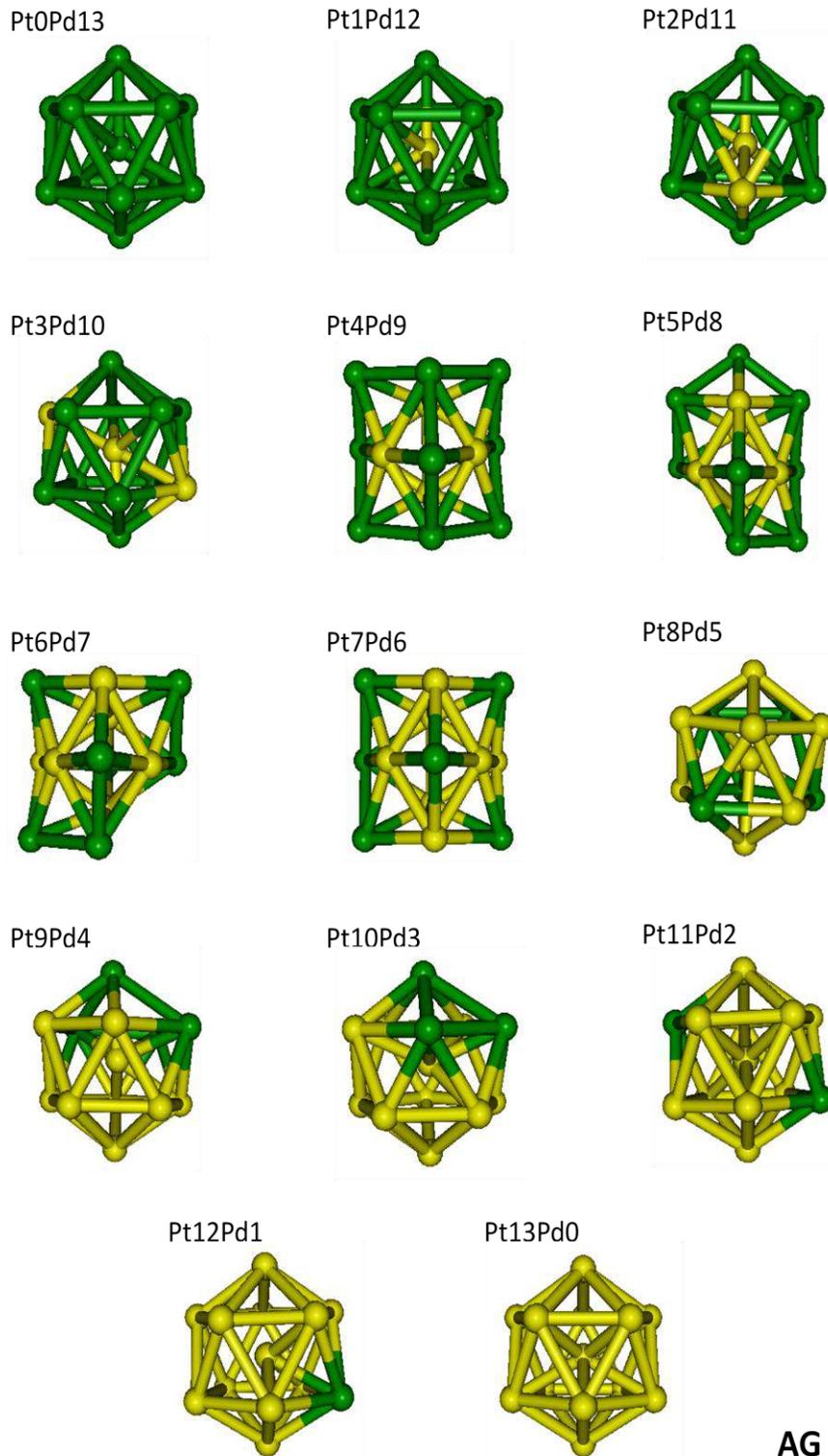


Fig. 4.9.- Configuraciones estructurales obtenidas con GA en función de la composición Pd_mPt_{13-m} . Se puede distinguir la existencia de dos familias estructurales. Para composiciones $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13$ se distingue la familia I_h y para $m = 6, 7, 8, 9$ se distingue una estructura tipo DI-II incompleta²³.

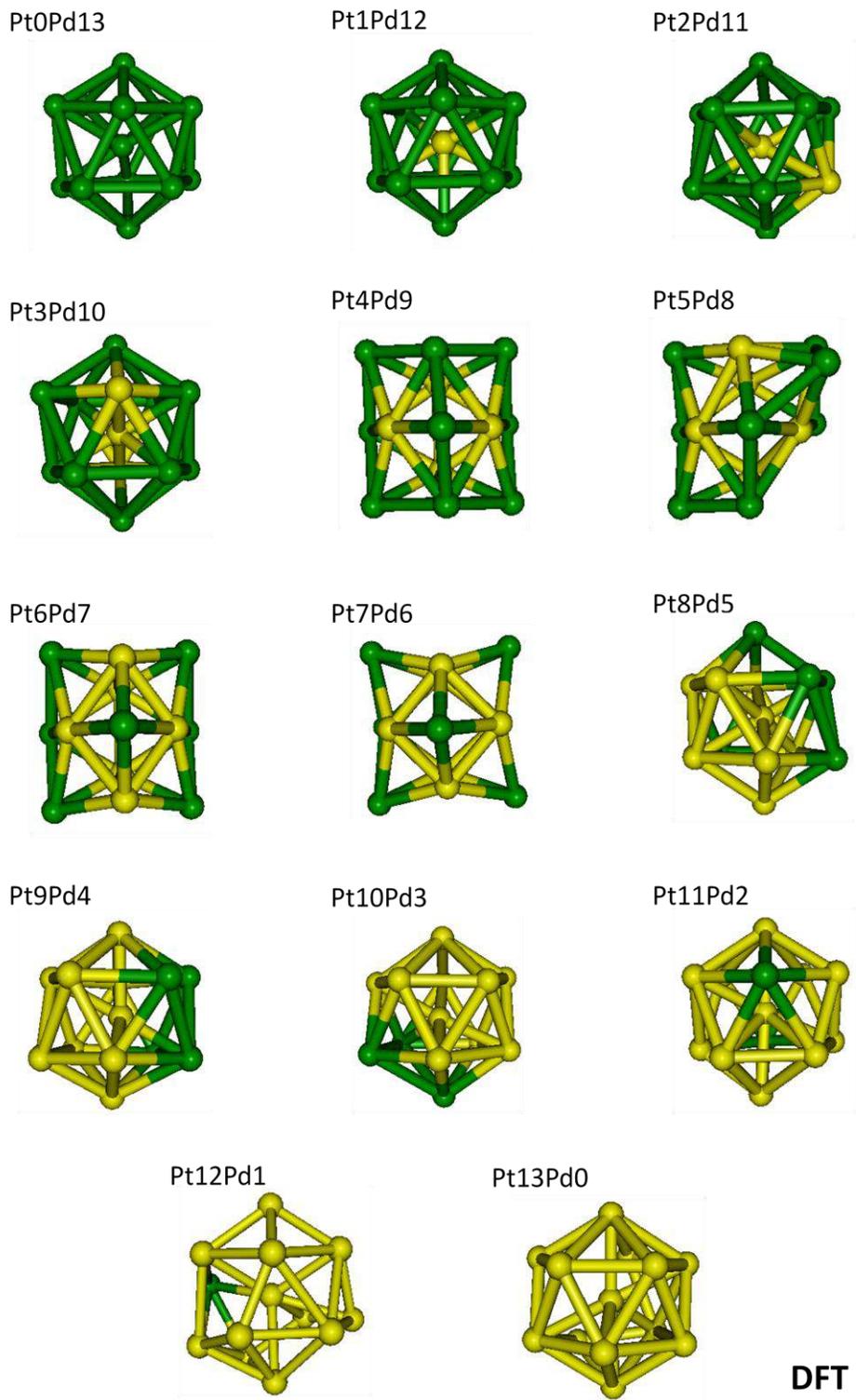


Fig. 4.10.- Configuraciones obtenidas con DFT en función de la composición Pd_mPt_{13-m} . Se distingue la existencia de dos familias estructurales, para las composiciones $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13$ se distingue la familia I_h y para $m = 7, 8, 9$ se distingue una estructura tipo DI-II incompleta. Para $m = 6$ es difícil identificar el tipo de simetría. Puede observarse una ligera distorsión estructural en comparación con los arreglos geométricos obtenidos con GA²³.

naturaleza de los compuestos de coordinación de metales de transición en los que hay varios niveles de energía degenerados no igualmente ocupados. En estos casos, el teorema de Jahn-Teller (JT) predice que el sistema experimentará una distorsión al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los niveles mas desocupados serán los más desestabilizados y el sistema tendrá una ganancia neta de energía. El teorema no predice cuán intenso será el efecto en cada caso pero se sabe que se manifiesta de manera notoria al estudiar cúmulos con número de átomos reducidos⁸³. Del conjunto de configuraciones reoptimizadas con DFT la composición Pd₁₂Pt₁ no presentó modos vibracionales negativos lo que es interpretado como una característica de aquellas estructuras que pueden presentar un mínimo de energía estable. En la fig. 4.11 se muestra la distribución radial de átomos de este cúmulo en particular. La estructura de barras generada para el cúmulo Pd₁₂Pt₁ obtenida con DFT representa las 9 estructuras de mínima energía para la familia I_h sobre la hipersuperficie de energía potencial que se obtuvieron posteriormente a la reoptimización de las estructuras inicialmente obtenidas con GA. Aparentemente para ambos cúmulos predichos con GA (SA1) y DFT (SA2) muestran una estructura tipo núcleo-cascarón, localizándose el átomo de Pt en el centro y los 12 átomos de Pd en la capa externa. Se observó que la capa externa está localizada aproximadamente a 2.6 Å para la estructura SA2 mientras que para la estructura SA1 la capa externa se localiza a 2.5 Å, en ambos casos con respecto al átomo central de Pt. El análisis estructural indica que para la configuración SA1 se encuentran 4 diferentes valores de distancias interatómicas, 12 correspondientes a enlaces tipo PdPt de 2.56 Å mientras que el resto corresponden a los enlaces PdPd, 30 de 2.692 Å, 30 de 4.356 Å y 6 de 5.12 Å. SA1 pertenece al grupo icosaédrico y muestra simetría I_h.

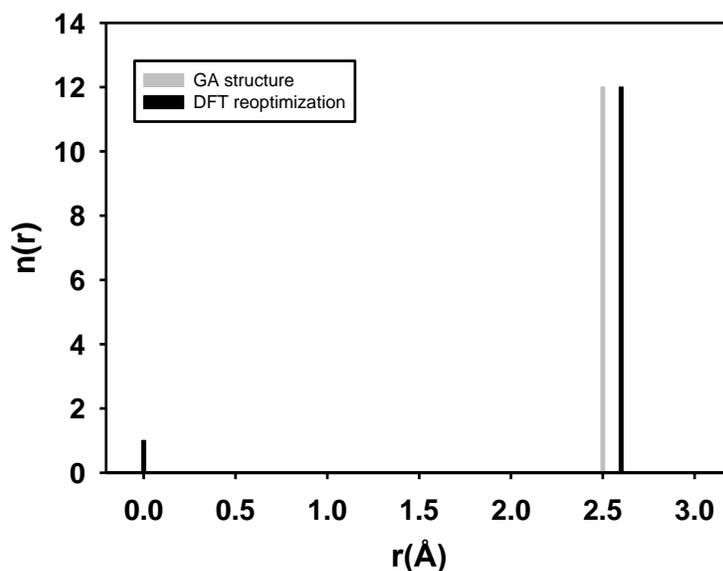


Fig. 4.11.- Función de distribución radial de átomos $n(r)$ para ambas nanopartículas de $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$ optimizadas con GA (SA1) y estructura reoptimizada con DFT (SA2). La esfera central representa el átomo de Pt (centro) y la esfera superficial corresponde a los 12 átomos de Pd (cascarón). Para la estructura SA1 la distancia de enlace mas corta es de 2.5601 Å (enlace tipo PdPt) mientras que la longitud de enlace mas larga es de 5.1203 Å, correspondiente a un enlace tipo PdPd. La estructura SA2 tiene su distancia mas corta de 2.6536 Å (enlace tipo PdPt) y el enlace mas largo de 5.329 Å (enlace tipo PdPd)²³.

Todo el estudio da consistentemente la misma configuración de distribución de distancias. En el caso de la estructura SA2, hay una amplia distribución de distancias. Este es un indicador de la distorsión producida por consideración de los efectos electrónicos inherentes.

Las interacciones interatómicas se reflejan en los detalles estructurales de las estructuras reoptimizadas, exhibiendo diferencias cualitativas con respecto a los resultados con GA. Surge una amplia distribución de distancias y la simetría del grupo puntual decrece. En la grafica de $g(r)$ pueden notarse diferencias significativas, las distancias interatómicas son mas pequeñas en la estructura SA1 y es apreciada la

aparición de un doble pico por debajo de los 3 Å (fig. 4.12). Este aspecto merece ser puntualizado por que el ordenamiento perturbado de corto alcance es reflejado en la

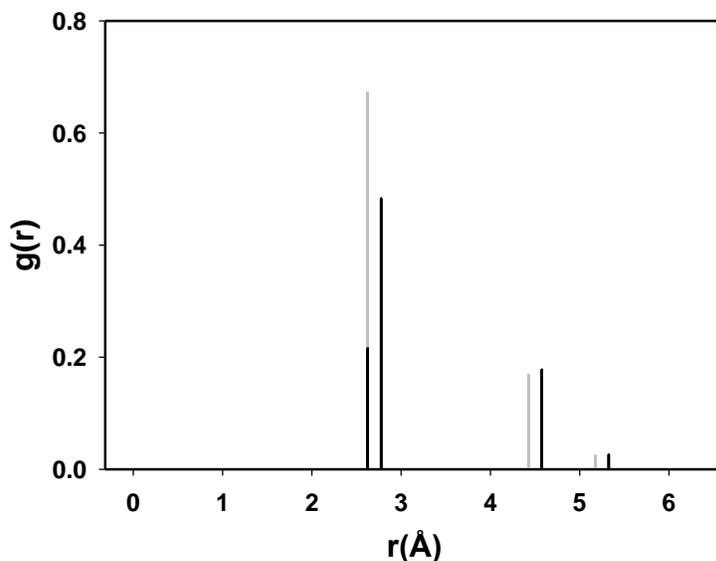


Fig. 4.12.- Comparación de la función de distribución de pares $g(r)$ para ambas estructuras SA1 y SA2. La distorsión de la estructura SA2 es claramente observada a través de el desdoblamiento de un primer doble pico (líneas negras) entre 2.6 y 2.8 Å. Las líneas en gris corresponden a la de la estructura SA1²³.

aparición de las estructuras distorsionadas después de utilizar herramientas de química cuántica. La distorsión estructural resultante, como lo mencionamos anteriormente, puede ser relacionada a un posible efecto JT, que es conocido por hacerse presente en pequeñas nanopartículas⁸⁴. La alta simetría de la configuración inicial (I_h) puede inducir orbitales degenerados de los estados electrónicos ocupados más altos, que son removidos vía una distorsión estructural que crea una degeneración vibracional pero al mismo tiempo disminuye la energía total del sistema⁸⁵. De esta manera la estructura icosaédrica puede no ser estable para $Pd_{12}Pt_1$ y puede sufrir una distorsión JT a un ordenamiento estructural de menor simetría.

En orden de confirmar estos resultados se calculó el espectro de intensidad de XRS para obtener mayor evidencia de la distorsión estructural del cúmulo SA2. En la fig.

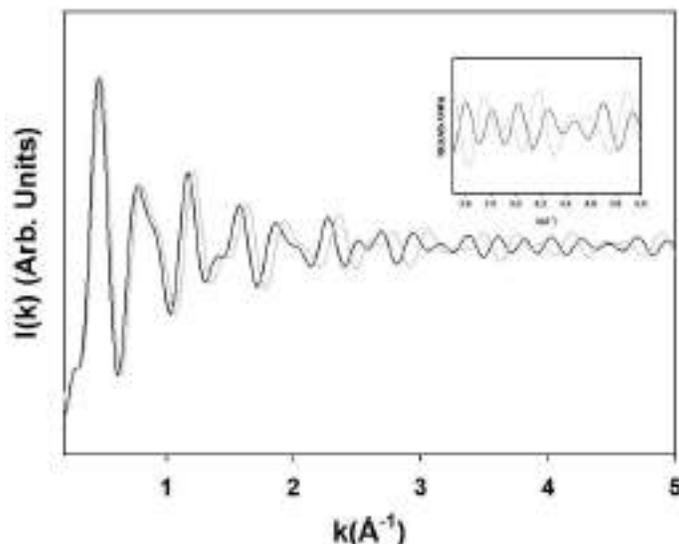


Fig. 4.13.- Patrón de intensidad de XRS calculado para las estructuras SA1 (línea gris) y SA2 (línea negra). Es confirmada la distorsión a corto alcance para las regiones de grandes k ²³.

4.13 se muestran los patrones calculados para las estructuras SA1 y SA2. Para grandes valores de \vec{k} , es evidente la distorsión estructural. La figura insertada se enfoca en la región donde es notoria una clara diferencia entre las estructuras similares SA1 y SA2 por cálculos directos.

4.2.- Análisis del Paisaje de Energía para la Composición Pd₁₂Pt₁

Durante el análisis de las estructuras obtenidas por TR nuevos mínimos fueron encontrados y debido a lo arduo del trabajo que el análisis de la PES implica las 6750 estructuras inicialmente encontradas fueron clasificadas en 463 estructuras diferentes por el método de análisis de vecinos comunes, encontrando 1.1703% de estructuras amorfas. Las 463 estructuras encontradas se agruparon en nueve familias de acuerdo a sus

características topológicas para construir la gráfica global de desconectividad; estas nueve familias engloban al 82.47% de las estructuras encontradas. Posteriormente se tomaron de la familia icosaédrica los miembros más prominentes (en términos de su abundancia relativa en el índice 555 mayor a 15%) para considerarlos como candidatos para un nuevo análisis con TR con el propósito de muestrear lo mejor posible el espacio fase.

La tabla 4.3 muestra las familias estructurales a las que pertenecen los cúmulos seleccionados. La identificación visual fue consistente al análisis de CNI y RA, y concuerda con el criterio seguido por Faken³⁹ y Honeycutt³⁸ donde describen pares unidos con CNI del tipo 555 que son característicos del ordenamiento icosaédrico mientras que los CNI 421 son pares unidos que caracterizan la estructura tipo FCC y HCP. En la fig. 4.14 se muestran las 9 estructuras representativas encontradas como resultado de la exploración de la hipersuperficie de energía para la composición $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$ donde la interacción entre átomos fue descrita en términos del potencial de Gupta cuyos parámetros se describieron con anterioridad en el Capítulo 3. De las estructuras mostradas en la fig. 4.14, el mínimo global fue el icosaédro (F5), seguido por el decaedro de Ino truncado decorado en la cintura (F4), fragmentos de una red infinita de una estructura biplanar tipo FCC (F1), doble icosaedro truncado a la mitad (F6), decaedro de Marks en crecimiento (F3), un fragmento de una red infinita biplanar monoclinica (F8) y algunas otras estructuras que no son clasificables de manera sencilla por lo que la tabla 4.3 incluye el grupo puntual de la estructura (symmetry), la energía total del cúmulo (E. Total), la energía de enlace por átomo del cúmulo (Eb/Atom), la población promedio de individuos pertenecientes a cada familia (Pop. Average), los índices de vecinos comunes

asociados a cada familia (CNI) y su abundancia relativa (RA) para poder realizar una mejor caracterización. También se encontraron estructuras amorfas y un gran número de otras estructuras mostrando motivos icosaédricos, decaédricos, y biplanares con mayor grado de distorsión las cuales no se incluyeron en el estudio por estar bien representadas dentro de las 9 familias aquí mostradas. De las nueve estructuras candidatas para construir la gráfica global de desconectividad se consideró tomar, de la familia F5, los miembros más prominentes (en términos de su abundancia relativa en el índice 555 mayor a 0.15) para tomarlos como candidatos para un nuevo análisis con TR con el propósito de mostrar la abundancia, estabilidad y variedad de algunos de los isómeros y homótopos que constituyen a F5. En la fig. 4.15 mostramos los miembros de la familia icosaédrica que se consideraron para una nueva exploración con TR. Las 9 estructuras seleccionadas se pueden describir siguiendo el orden de menor energía de la siguiente manera: icosaedro (S1), icosaedro truncado con un átomo de Pd decorando en la cintura abajo (S2), icosaedro truncado con átomo de Pd decorando en la cintura arriba (S5), icosaedro truncado con un átomo de Pd decorándolo como diadema (S4), homótopo de S1 con el átomo de Pt en el ápice (S9), homótopo de S2 con el átomo de Pt al exterior en el plano pentagonal superior (S3), homótopo de S5 con el átomo de Pt al exterior en el plano pentagonal superior (S8), homótopo de S5 con el átomo de Pt en el decorado (S6), homótopo de S4 con el átomo de Pt en el plano pentagonal superior (S7). En la fig. 4.15 se muestran las 4 estructuras encontradas y sus diferentes homótopos iniciando con S4, S7, S2, S3, S1, S9, S5, S8 y S6. en la tabla 4.3 se encuentra la estructura del punto de inicio para la corrida de TR (Start), el grupo puntual al que pertenece la estructura (Symmetry), principales estructuras encontradas con iguales CNI, RA y diferente energía

(Structure), energía total del cúmulo (E. Total), energía de enlace (E.bond), porcentaje de la corrida de TR en los diferentes mínimos alcanzados (% Structure), porcentaje total de cada estructura alcanzada para CNI y RA iguales (% Total), CNI y RA. En la tabla 4.4 podemos ver que esencialmente encontramos una terna de CNI y RA representados principalmente por los CNI 322 y 555 característicos del ordenamiento icosaédrico, 4 conjuntos distintos de homótopos y 9 valores diferentes para las energías de enlace de los cúmulos. Correlacionando la fig. 4.15 y la tabla 4.5 se puede ver que la energía de los cúmulos fluctúa con el número de enlaces y las posiciones relativas de los enlaces del tipo PdPt y PdPd favoreciendo a aquellas en que se presenta un mayor número de enlaces tipo PdPt minimizando el número de enlaces PdPd. Lo anterior puede ser visto analizando la estructura de los homótopos S1 y S9; en S1 se encuentran 12 enlaces tipo PdPt a primeros vecinos lo que minimiza el número de enlaces tipo PdPd mientras que en S9 solo se encuentran 6 enlaces tipo PdPt reflejándose en el incremento del número de enlaces tipo PdPd. Similarmente ocurre para los homótopos S5, S8 y S6 donde S5 tiene 11 enlaces tipo PdPt, S8 tiene 6 y S6 tiene 3 maximizando este último junto a S9 el número de enlaces PdPd a primeros vecinos, igual ocurre para los homótopos S4, S7 y S2, S3. Cuando analizamos los isómeros encontrados con igual número de primeros vecinos para los enlaces PdPd y PdPd, lo más relevante es la posición relativa de los átomos que diferencian la estructura y su influencia sobre los átomos restantes. Muestra de lo anterior lo dan las estructuras S2, S5 y S4 que son tres icosaedros truncados con un átomo de Pt en el centro, S2 decorado con un átomo de Pd en la cintura abajo, S5 decorado con un átomo de Pd en la cintura arriba y S4 decorado con un átomo de Pd de diadema para los cuales se encontraron distancias relativas del átomo de Pt al átomo de

Pd del decorado de $r_{S2}=4.0083 \text{ \AA}$, $r_{S5}=4.041 \text{ \AA}$ y $r_{S4}=4.063 \text{ \AA}$. De resultados anteriores sabemos que para el enlace PdPd el mínimo del potencial de Gupta para los parámetros mencionados anteriormente está en 2.76 \AA de lo que podemos esperar que siendo Gupta un potencial con parámetros fijos para este tipo de estructuras la posición relativa de los átomos sea la cantidad que defina la energía de cada uno de los cúmulos. De este modo se considera que entre mayor sea el número de interacciones a primeros vecinos del tipo PdPd el átomo de Pt se encontrará mas al interior del cúmulo favoreciendo la formación de las capas, el entremezclado y la disminución de las interacciones tipo PdPd así como la energía de enlace del cúmulo⁸⁶.

4.2.1.- Gráficas de Desconectividad y Probabilidades de Transición

La fig.4.16 muestra la gráfica global de desconectividad y en la fig. 4.17 muestra la gráfica de desconectividad para la familia icosaédrica como resultado del análisis de la PES para el sistema formado por el cúmulo de composición $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$ ⁸⁶.

Para este sistema el mínimo local más importante fue el correspondiente a F5 seguido de F4 y F1 encontrando para ellos una altura de barrera de 0.1685 eV/átomo ; posteriormente tenemos a F6 y F3 mostrando una altura de barrera de 0.2685 eV/átomo y al final tenemos a F8, F2, F7 y F9 con una altura de barrera de 0.3685 eV/átomo . De las estructuras anteriores se encontraron varios de sus homótopos así como estructuras distorsionadas con iguales CNI sin coincidir exactamente en RA, de modo que fueron clasificadas en otras familias que no se incluyeron en este análisis⁸⁶.

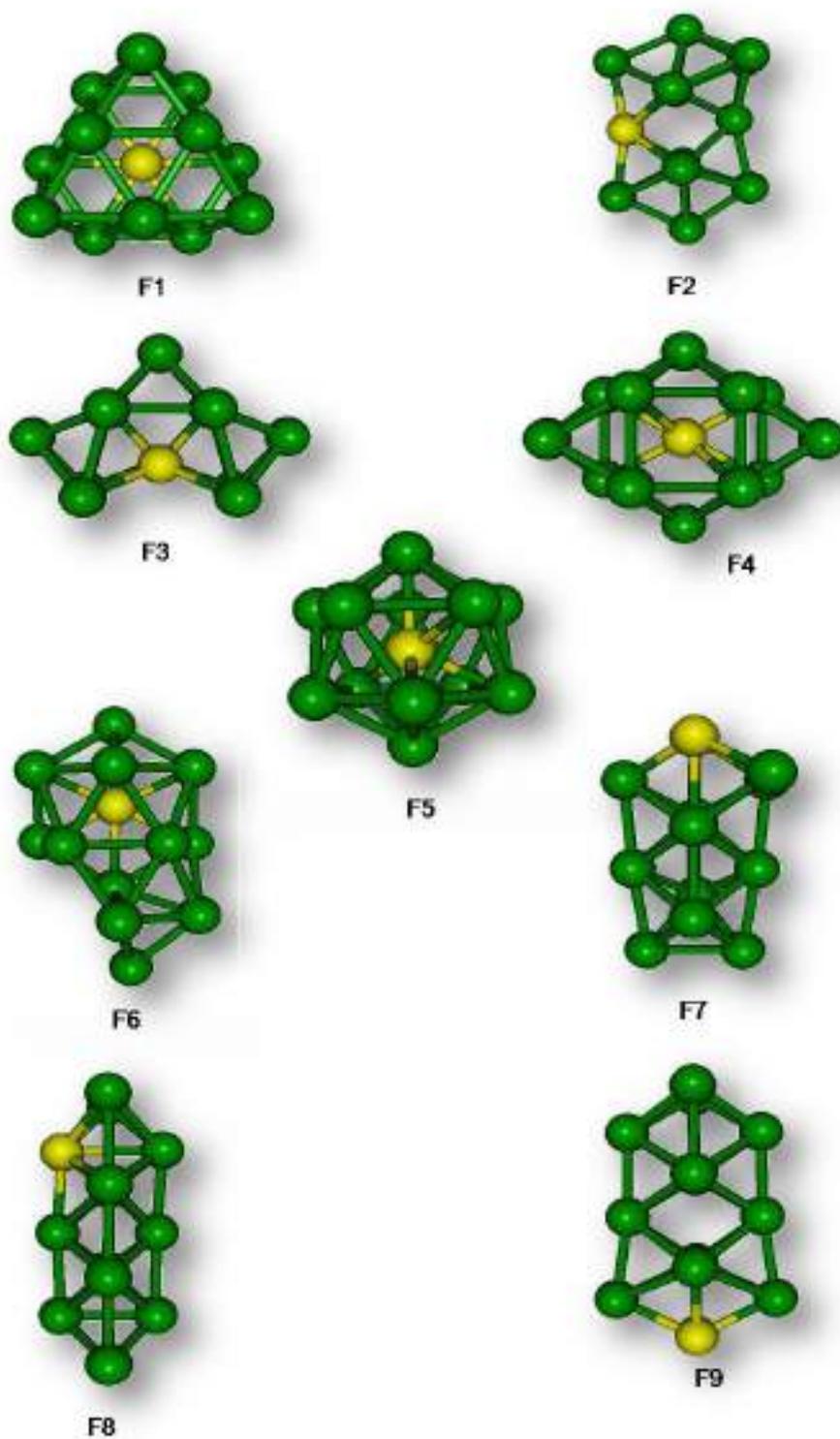


Fig. 4.14. Familias de estructuras de mínima energía como resultado de la exploración de la hipersuperficie de energía potencial, clasificadas de acuerdo a sus CNI, RA y energía de enlace para el cúmulo $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$.⁸⁶

Family	Symmetry	E.Total (eV)	Eb/atom (eV)	Population Average	CNI	RA
F5	I _h	-46.0017	3.53859231	37.18	322	0.71429
					555	0.28571
F4	C3v	-44.6759	3.43660769	0.78	211	0.25
					311	0.333
					322	0.166
					422	0.166
					432	0.083
F6	C2v	-44.3393	3.41071538	13.87	211	0.27
					322	0.4054
					432	0.216
					555	0.1081
F3	D3h	-44.2811	3.40623846	0.71	211	0.166
					311	0.4166
					322	0.166
					422	0.166
					432	0.083
F7	C2v	-43.3897	3.33766923	11.32	211	0.3125
					311	0.5625
					421	0.125
F2	C _s	-43.5164	3.34741538	14.98	211	0.25
					311	0.333
					322	0.333
					422	0.0416
					543	0.0416
F8	C _s	-43.5317	3.34859231	0.59	211	0.2758
					311	0.5172
					322	0.1379
					421	0.034
					432	0.034
F1	C3v	-44.4894	3.42226154	1.74	211	0.1428
					311	0.7142
					421	0.1428
F9	C4v	-43.2531	3.32716154	1.3	211	0.2307
					311	0.4615
					322	0.2307
					421	0.0384
					543	0.0384

Tabla 4.3.- CNI y RA de las 9 familias encontradas durante la exploración de la hipersuperficie de energía para el cúmulo Pd₁₂Pt₁⁸⁶.

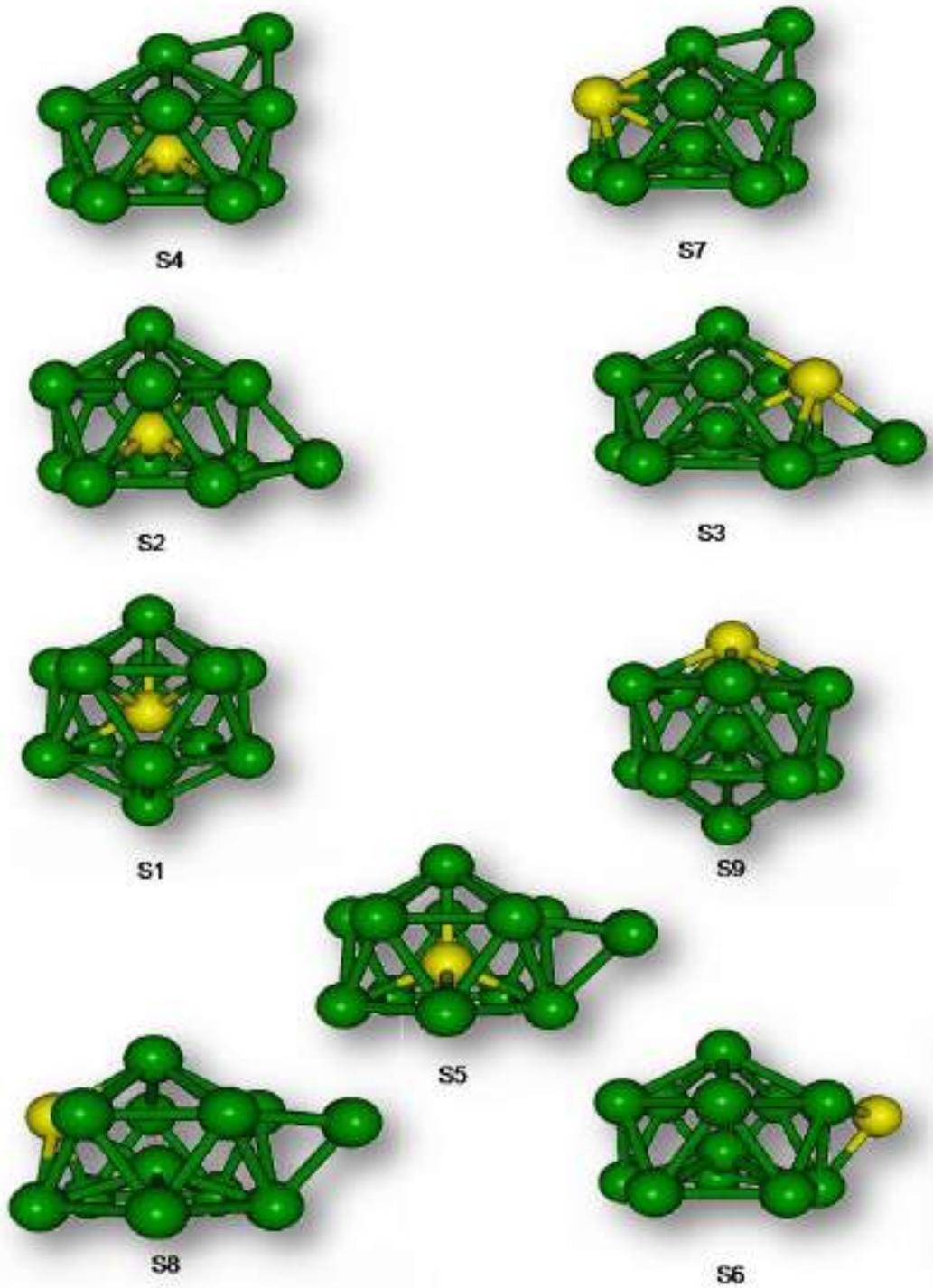


Fig. 4.15.- Estructuras de mínima energía de la familia F5 agrupadas por homótopos⁸⁶.

Start	Symmetry	Structure	E.Total (eV)	Eb/atom (eV)	%Structure	Pop. Average	CNI	Rel. Ab.
S1	I _h	S1	-46.002	3.53859231	82.10	82.10	322	0.714285
							555	0.285714
		S5	-45.059	3.46607692	3.99	5.76	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	1.77		322	0.435897
							432	0.205128
							555	0.153846
		S2	-45.081	3.46776923	3.31	3.31	211	0.179487
							322	0.487179
							432	0.179487
							555	0.153846
S2	I _h	S2	-45.081	3.46776923	60.49	60.49	211	0.179487
							322	0.487179
							432	0.179487
							555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	18.81	18.81	322	0.714285
							555	0.285714
		S5	-45.059	3.46607692	9.03	10.81	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	1.77		322	0.435897
							432	0.205128
							555	0.153846
S5	I _h	S5	-45.059	3.46607692	46.96	48.1	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	1.13		322	0.435897
							432	0.205128
							555	0.153846
		S2	-45.081	3.46776923	20.64	20.64	211	0.179487
							322	0.487179
							432	0.179487
							555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	18.96	18.96	322	0.714285
							555	0.285714
S4	I _h	S5	-45.059	3.46607692	2.66	58.91	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	56.28		322	0.435897
							432	0.205128
							555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	18.56	18.56	322	0.714285
							555	0.285714
		S2	-45.081	3.46776923	4.88	4.88	211	0.179487
							322	0.487179
							432	0.179487
							555	0.153846

Tabla 4.4.- Probabilidades de transición, CNI y RA de los cúmulos seleccionados de F5 para la exploración de la hipersuperficie de energía⁸⁶.

Start	Symmetry	Structure	E.Total (eV)	Eb/atom (eV)	%Structure	Pop. Average	CNI	Rel. Ab.	
S6	C3v	S5	-45.059	3.46607692	6.41	53.97	211	0.205128	
		S4	-45.034	3.46415385	3.11		322	0.435897	
		S6	-43.303	3.33098462	44.44		432	0.205128	
								555	0.153846
		S2	-45.081	3.46776923	4.64		4.64	211	0.179487
								322	0.487179
								432	0.179487
								555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	10.81		10.81	322	0.714285
								555	0.285714
S7	C3v	S5	-45.059	3.46607692	3.01	62.4	211	0.205128	
		S4	-45.034	3.46415385	3.16		322	0.435897	
		S8	-43.82	3.37076923	3.6		432	0.205128	
		S7	-43.74	3.36461538	52.57		555	0.153846	
		S1	-46.002	3.53859231	6.17		6.17	322	0.714285
								555	0.285714
		S2	-45.081	3.46776923	2.56		2.56	211	0.179487
								322	0.487179
								432	0.179487
								555	0.153846
S9	I _h	S1	-46.002	3.53859231	13.06	51.73	322	0.714285	
		S9	-44.406	3.41583846	38.66		555	0.285714	
		S5	-45.059	3.46607692	1.42		3.022	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	1.49		322	0.435897	
		S8	-43.82	3.37076923	0.088		432	0.205128	
								555	0.153846
		S2	-45.081	3.46776923	4.08		4.08	211	0.179487
								322	0.487179
								432	0.179487
								555	0.153846
S8	Cs	S5	-45.059	3.46607692	2.86	50.88	211	0.205128	
		S4	-45.034	3.46415385	2.71		322	0.435897	
	C3v	S8	-43.82	3.37076923	45.89		432	0.205128	
								555	0.153846
		S2	-45.081	3.46776923	3.67		6.669	211	0.179487
		S3	-44.077	3.39053846	2.96		322	0.487179	
								432	0.179487
								555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	9.48		10.57	322	0.714285
		S9	-44.406	3.41583846	1.08		555	0.285714	

Continuación tabla 4.4 ⁸⁶.

Start	Symmetry	Structure	E.Total (eV)	Eb/atom (eV)	%Structure	Pop. Average	CNI	Rel. Ab.
S3	I _h	S2	-45.081	3.46776923	1.9258	58.22	211	0.179487
		S3	-44.077	3.39053846	56.29		322	0.487179
							432	0.179487
							555	0.153846
		S1	-46.002	3.53859231	10.61	12.14	322	0.714285
		S9	-44.406	3.41583846	1.53		555	0.285714
		S5	-45.059	3.46607692	3.75	6.12	211	0.205128
		S4	-45.034	3.46415385	2.37		322	0.435897
							432	0.205128
							555	0.153846

Continuación tabla 4.4 ⁸⁶.

De la familia de F5 se exploró la PES para la familia icosaédrica obteniendo los mínimos locales mostrados en la fig. 4.17 de las que se obtuvieron 9 estructuras candidatas para posterior exploración de la hipersuperficie de energía potencial, divididas en 3 subconjuntos de CNI y RA, 4 estructuras con sus respectivos homótopos y 9 energías diferentes las cuales son mostradas en mayor detalle en las figs. 4.17 y 4.18 donde notamos que, como era de esperarse, S1 se localiza de nuevo en el mínimo global de la gráfica de desconectividad para F5. Utilizando la información de la tabla 4.4 podemos hacer una descripción bastante completa de las probabilidades de transición de cada estructura de la familia F5. La información presentada muestra como, partiendo de una estructura candidata y barriendo las 9 tapas de energía correspondientes para cada cúmulo, obtendremos la probabilidad de transición para cada estructura y podremos formar el mapa de transición de F5 (fig. 4.18)⁸⁶. El porcentaje restante se descarta teniendo en cuenta que pertenece a estructuras clasificadas previamente en la gráfica de desconectividad global (fig. 4.17). Iniciando en S1, encontramos que el 82.1% de las estructuras regresan a la estructura inicial, 1.77% a S4, 3.99% a S5 y 3.31% a S2.

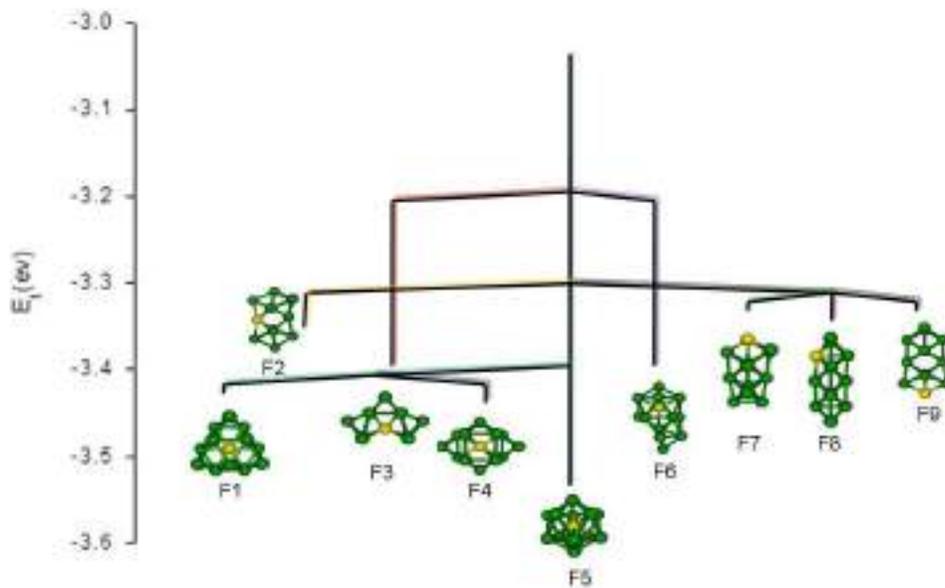


Fig. 4.16.- Gráfica de desconectividad para la descripción de las estructuras de mínima energía de la tabla 4.3 donde los valores de las líneas indican el valor de la tapa a la que tuvo lugar la transición estructural por primera vez⁸⁶.

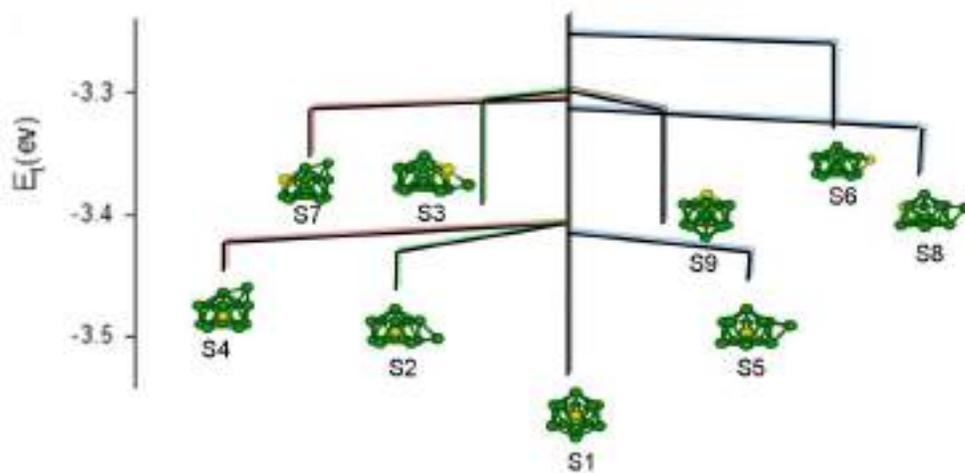


Fig. 4.17.- Gráfica de desconectividad para la descripción de las estructuras de mínima energía de F5 para los valores mostrados en la tabla 4.4 donde los valores de las líneas marcan el valor de la tapa a la que tuvo lugar la transición estructural por primera vez. Se puede notar cómo la posición central del átomo de Pt favorece en el cálculo de la energía asociada al cúmulo⁸⁶.

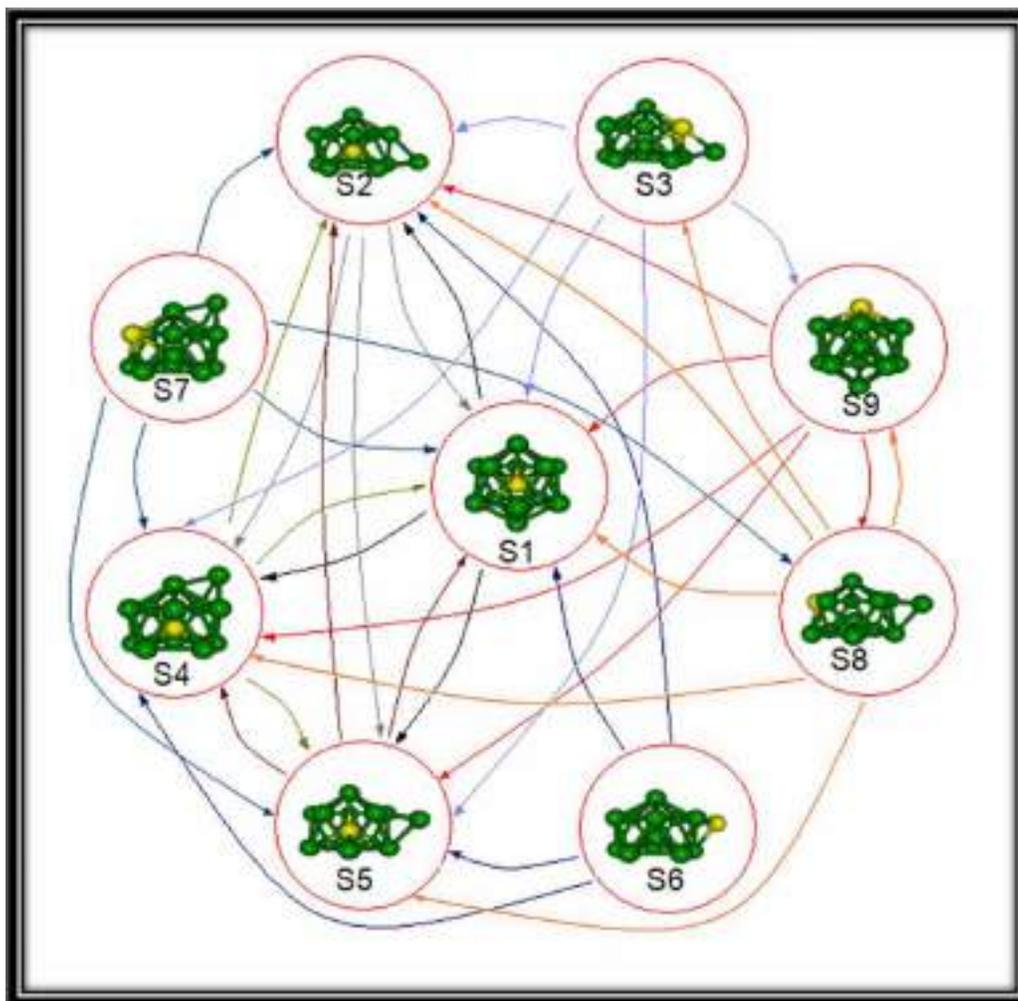


Fig. 4.18.- Mapa de transición. Las transiciones del mínimo **A** al mínimo **B** son mostradas por flechas de diferentes colores donde el inicio de la flecha y el color indica la estructura de inicio y el extremo, la estructura alcanzada. Las estructuras con mayor probabilidad de ser encontradas son S1, S2, S5 y S4⁸⁶.

Partiendo de S2 encontramos que el 60.49% regresa al mínimo de inicio, el 18.81% regresa a S1, el 9.03% a S5 y el 1.77% a S4. Partiendo de S5 encontramos que el 46.96% regresa a S5, 1.13% cae en S4, 20.64% en S2 y 18.90% en S1. Partiendo de S4 encontramos que el 56.28% regresa a S4, el 2.66% en S5, el 18.56% en S1 y el 4.88% en S2. Lo anterior nos indica que S3, S6, S7, S8 y S9 se encuentran en regiones con altas

barreras energéticas en la hipersuperficie de energía, con regiones de interconexión muy estrechas y de difícil acceso al caminante aleatorio⁸⁶.

De las estructuras S1, S2, S4 y S5, la más probable de encontrar es S1; la menos probable es S4 y se favorece a S2 sobre S5. El porcentaje restante de las estructuras encontradas incluyendo amorfas ya habían sido clasificadas durante la búsqueda global de la hipersuperficie de energía. Como puede notarse, las estructuras predominantes en la región inferior del paisaje de energía muestran el átomo de *Pt* al interior maximizando el número de enlaces del tipo PdPt y minimizando los enlaces tipo PdPd⁸⁶.

Partiendo de S9 encontramos que el 38.66% de las estructuras regresan al punto de inicio, 13.06% vuelve a S1, 1.42% a S5, 1.49% a S4, 0.088% a S8 y 4.08% a S2. Partiendo de S3 tenemos que el 56.29% regresa a la estructura inicial, el 1.92% cae en S2, 10.61% en S1, 1.53% en S9, 3.75% en S5 y 2.37% en S4. Partiendo de S8 encontramos que el 45.89% regresa a la estructura inicial, 2.86% a S5, 2.71% a S4, 3.67% a S2, 2.96% a S3, 9.48% a S1 y 1.08% a S9. Partiendo de S7 encontramos que el 52.57% regresa a la estructura inicial, 3.01% a S5, 3.16% a S4, 3.6% a S8, 6.17% a S1 y 2.56% a S2. Partiendo de S6, existe 44.44% de probabilidades de que la estructura regrese al cúmulo inicial, 6.41% a S5, 3.11% a S4, 4.64% a S2 y 10.81% a S1. Como era de esperarse la probabilidad de regresar al mínimo inicial disminuyó, lo cual es consistente con el aumento exponencial de mínimos locales al incrementar las tapas de energía en relación a las estructuras con un átomo de *Pt* al interior; sin embargo, el mínimo con mayor probabilidad de ser alcanzado sigue siendo S1 y el que presenta menor probabilidad de ser encontrado es S6. Lo que es razonablemente consistente debido a que presenta la barrera energética más alta. También se aprecia que el número

de estructuras permitidas al aumentar el umbral de energía crece enormemente pues durante las corridas de TR para las estructuras S1, S2, S5 y S4, las estructuras alcanzadas eran las mismas 4 estructuras (S1, S2, S5, S4) mientras que para las estructuras S3, S6, S7, S8 y S9, el número de estructuras aumentó pues de los nueve cúmulos estudiados, S8 alcanzó 7 de ellos sin poder alcanzar a S6 y S7 ⁸⁶.

Un hecho interesante es que, independientemente del punto de inicio, las estructuras con mayor probabilidad de ser encontradas son las que favorecen en mayor medida las interacciones tipo PdPt. De este modo S1, S2, S5, S4 son alcanzadas con mayor frecuencia que S3, S6, S7, S8, S9 es decir, aparentemente se favorece energéticamente la formación de estructuras tipo cebolla con el átomo de Pt al interior en nanoaleaciones de PdPt con interacciones interatómicas modeladas con el potencial de Gupta y con el conjunto de parámetros utilizados en este estudio ⁸⁶.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

5.1.- Pd_mPt_{102-m}

Hemos obtenido las estructuras y energías de nanopartículas de PdPt de 102-átomos en función de la composición, empleando métodos de búsqueda global para encontrar las estructuras de energía mínima para todas las composiciones posibles. El criterio de la energía de exceso indica que la composición más estable corresponde al cúmulo Pd₅₈Pt₄₄, aunque un número de nanopartículas de composiciones vecinas difieren por solo una pequeña cantidad en la energía de exceso $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$. Este conjunto particular de cúmulos exhibe una secuencia de crecimiento tipo anillos en una cebolla para sus estados base, que concuerda con los resultados de estudios a temperatura finita. Son necesarias un mayor número de investigaciones que nos permitan encontrar las características esenciales que realcen su estabilidad; muchas de las estructuras de mínima energía aquí obtenidas son potenciales candidatos para servir como configuraciones iniciales en cálculos de primeros principios. La existencia de homótopos que muestran bajos valores de $\Delta_{102}^{\text{Gupta}}$ son indicio de complejidad de la hipersuperficie de energía potencial; esta complejidad puede ser elucidada por el análisis del paisaje de energía de la superficie de energía potencial⁷⁹.

5.2.- Pd_mPt_{19-m}

Se obtuvo una descripción estructural dependiente de la composición de nanopartículas de 19 átomos de PdPt utilizando el método de búsqueda global de GA

para encontrar las estructuras de mínima energía para todas las composiciones posibles. Se presentó el análisis de la morfología con información estructural, dando detalle del ordenamiento atómico y de la distancia interatómica para la estructura ideal así como para las estructuras predichas. Se encontró que para composiciones ricas en Pd los átomos de Pt tienden a segregarse, incrementando el número de enlaces PdPt. Sin embargo para cúmulos ricos en Pd los átomos de Pd tienden a estar separados. También se observó que para composiciones Pd₉Pt₁₀ a Pd₁₉ la geometría icosaédrica es dominante sobre la estructura tipo decaédrica. Los patrones simulados de XRD presentan comportamientos característicos y discrepancias estructurales para nanoaleaciones del Dh-Ino revelando que el incremento en el número de átomos de Pd en el rango de $n = 0, \dots, 8$, producen estructuras de alta simetría. La distancia interatómica en las estructuras predichas son generalmente tan pequeñas como las correspondientes estructuras ideales (Tabla 4.2 y fig. 4.8), excepto para la estructura del Dh-Ino³³.

5.3.- Pd_mPt_{13-m}

En este estudio teórico han sido calculadas las propiedades estructurales del cúmulo Pd₁₂Pt₁. Las aproximaciones semiempíricas dan como resultado una estructura icosaédrica con ordenamiento atómico tipo core-shell con grupo puntual I_h. Diferentes resultados son observados cuando métodos DFT de química cuántica son utilizados para reoptimizar la estructura de los cúmulos. Mientras que las potenciales semiempíricas aproximan generalmente estructuras con alta simetría, los métodos de reoptimización *ab-initio* dan lugar a una estructura icosaédrica distorsionada donde dicha distorsión es atribuida a un posible efecto JT²³.

Por otro lado durante el desarrollo de este trabajo se han establecido esquemas de optimización combinados (Algoritmo Genético y Algoritmo de Umbrales) con el fin de explorar la compleja PES de nanoaleaciones de $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$. Un análisis riguroso de la PES del cúmulo permitió localizar e identificar 9 familias estructurales, donde una estructura icosaédrica fue encontrada sin ambigüedades como la correspondiente configuración mínima global, para este tamaño de cúmulo y esta composición en específico. Más sin embargo, la construcción de las gráficas de desconectividad tipo árbol y los cálculos de las correspondientes probabilidades de transición facilitan el entendimiento de la interconversión estructural de los homótopos de $\text{Pd}_{12}\text{Pt}_1$. Nuestros resultados ofrecen una descripción energética completa de esa estructura de mínimos locales, así como las configuraciones vecinas conectadas a la estructura icosaédrica del mínimo global. Considerando que el modelado de las interacciones interatómicas entre los átomos constituyentes es una tarea compleja, tener potenciales modelo realistas acoplados con cálculos teóricos de alto nivel puede facilitar la exploración de la PES de grandes nanopartículas bimetálicas (también mostrando variaciones en la concentración de los átomos de Pd y Pt); permitiendo la correcta predicción de su correspondiente configuración de estado base. En este contexto la combinación de aproximaciones teóricas y herramientas computacionales poderosas son cruciales en el desarrollo de nuevos materiales a escala nanométrica, como se ha mostrado en esta tesis⁸⁶.

5.4.- Perspectivas

Por mencionar solamente algunas perspectivas tenemos que en la actualidad es relativamente reciente el estudio teórico de cúmulos bimetálicos a través de técnicas

combinadas incluyendo potenciales semiempíricos de muchos cuerpos para lograr una descripción completa de su hipersuperficie de energía. Por consiguiente, es necesaria la descripción de otros sistemas involucrando diferentes elementos atómicos, composición y tamaño así como incluir e implementar nuevas técnicas de caracterización para dichos sistemas bajo estudio.

Por otro lado el uso e implementación de nuevos algoritmos toma relevancia en cuanto al nivel de descripción y exactitud que se desea presentar. En este sentido estamos concientes de la necesidad de implementar técnicas *ab-initio* entre las que podemos destacar DFT, DFT-GA, DFT-BH, MD Born-Oppenheimer, etc. para sistemas del orden de 2-40 átomos así como la extensión de GA y BH para cúmulos de entre 40 y 1200 átomos utilizando algoritmos incluyendo potenciales semiempíricos.

Apéndice I

A.1.- El Modelo de Bandas para Metales de Transición

En el modelo de bandas las propiedades de cohesión de los metales de transición y la densidad de estados $n_d^{(i)}$ son representados por la función de paso rectangular de anchura W y altura $10/W$, donde el factor 10 es asociado al número máximo de electrones de la banda d . La energía de Fermi E_F para metales con Z electrones en la capa d está relacionada a la anchura de la banda W por la relación $E_F = W(Z-5)/10$. La energía para el caso $Z=0$ está en el centro de la banda y coincide en este modelo con la posición de los niveles atómicos d . La energía de cohesión V^m debida a los electrones d es dada por²⁶:

$$V^m = \frac{W}{20} Z(10-Z). \quad \text{A.1}$$

La tendencia parabólica en la energía de cohesión en la serie de metales de transición predicha por el modelo es generalmente observada experimentalmente⁸⁷ y la anchura de la banda puede ser calculada utilizando la aproximación del segundo momento para la densidad de estados a través de la relación⁸⁷

$$\mu_p = \sum_{n_e} \varepsilon_{n_e}^p, \quad \text{A.2}$$

donde μ_p es el p -ésimo momento y es función de la distancia de separación entre electrones, $\varepsilon_{n_e} = E_n - E_d$ es la energía de eigenvalor E_n con respecto al nivel de energía E_d de los electrones de la capa d , n_e corre sobre todos los N estados electrónicos ocupados o desocupados por electrones. Siendo H la matriz hamiltoniana diagonal con respecto a la base de eigen funciones $\Psi^{(n)}$ se puede escribir⁸⁷

$$H_{n_e m} = \varepsilon_{n_e} \delta_{n_e m} . \quad \text{A.3}$$

La energía de enlace de la capa d depende de la magnitud de las integrales de enlace $dd\sigma$, $dd\pi$ y $dd\delta$ que determina la densidad de estados TB. Se puede relacionar la anchura de la banda con la integral de enlace considerando el segundo momento de la densidad de estados asociada al átomo i pudiendo escribir⁸⁷

$$\mu_2^i = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 n_d^{(i)}(\varepsilon) d\varepsilon = \sum_j \sum_{\alpha, \beta} H_{i\alpha, j\beta} H_{j\beta, i\alpha} , \quad \text{A.4}$$

donde $\varepsilon = E - E_d$ y $n_d^{(i)}$ es la densidad de estados de la banda d dada por TB. Realizando los saltos del átomo i al átomo j , la matriz $H_{i\alpha, j\beta}$ es diagonal con elementos $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\pi$, $dd\delta$ y $dd\delta$. Si el eje z es colocado a lo largo de \vec{r}_{ij} se obtiene para la red con coordinación z_c la expresión^{26, 87}

$$\mu_2^i = \frac{W^2}{12} = z_c (5h^2) , \quad \text{A.5}$$

donde $h^2 = 1/5 (dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2)$. Considerando solamente interacciones a primeros vecinos se puede escribir μ_2^i como²⁶:

$$\mu_2^i = \sum_{i \neq j} \varepsilon^2(r_{ij}) , \quad \text{A.6}$$

donde sustituyendo la ec. A.6 en la ec. A.5, despejando W de la ec. A.5 y sustituyendo en la ec. A.1 tenemos²⁶

$$V^m(r_{ij}) = \frac{\sqrt{3}}{10} Z(10-Z) \left(\sum_{i \neq j} \varepsilon^2(r_{ij}) \right)^{1/2} . \quad \text{A.7}$$

Escribiendo $\xi_{\alpha\beta} = (\sqrt{3}/10) Z(10-Z) \varepsilon_{0\alpha\beta}$, donde ε_0 es el valor de $\varepsilon(r_{ij})$ en r_0 , siendo r_0 la separación interatómica de bulto se puede escribir

$$V^m(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\xi_{\alpha\beta}}{\epsilon_{0\alpha\beta}} \left(\sum_{i \neq j} \epsilon^2(\mathbf{r}_{ij}) \right)^{1/2}. \quad \text{A.8}$$

Citando a Friedel y Ducastelle (88) (89) (90) se puede asumir que la integral de transferencia varía exponencialmente en las vecindades de r_0 ²⁶

$$\epsilon(\mathbf{r}_{ij}) = \epsilon_{0\alpha\beta} e^{-\kappa_{\alpha\beta}(r_{ij}-r_0)}. \quad \text{A.9}$$

Multiplicando y dividiendo en el factor exponencial por r_0/r_0 y haciendo $\kappa_{\alpha\beta}r_0 = q_{\alpha\beta}$ tenemos

$$\epsilon(\mathbf{r}_{ij}) = \epsilon_{0\alpha\beta} e^{-q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}. \quad \text{A.10}$$

Sustituyendo la ec. A.10 en la ec. A.8 y haciendo $\xi_{\alpha\beta}^2 = \zeta_{\alpha\beta}$ se obtiene

$$V^m(\mathbf{r}_{ij}) = \left(\sum_{i \neq j} \zeta_{\alpha\beta} e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right)^{1/2}, \quad \text{A.11}$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia de primeros vecinos en la red $\alpha\beta$, $\xi_{\alpha\beta}$ es una integral de traslape y $q_{\alpha\beta}$ describe la dependencia de la distancia interatómica relativa²⁶.

La ec. A.11 proporciona sólo la contribución de la energía de cohesión de la banda d aumentando conforme la separación decrece. Por otro lado la hibridación $s-d$ es más difícil de tratar. Sin embargo citando a Gelatt, Ehrenreich y Watson (GEW)⁹¹ que asumían que la hibridación $s-d$ tiene cualitativamente el mismo comportamiento que la contribución de la banda d , los elementos de la matriz de hibridación incrementan con la anchura de la banda d y la contribución de la hibridación a la energía de cohesión es casi la mitad de la contribución de la banda d , excepto que ésta no se desvanece para la banda

d llena como se puede ver en la ec. 1 para $Z=10$. La información detallada del comportamiento de la contribución $s-d$ a la energía de cohesión como una función de la distancia interatómica no es fácil de obtener por eso se asumirá que su contribución puede estar incluida en la ec. A.11 vía una adecuada modificación de los parámetros. La interacción atractiva entre la capa d en sitios vecinos resulta en una reducción de la separación interatómica y por lo tanto en una compresión del gas de electrones libres. La estabilidad de la red requiere que se incluya una contribución repulsiva de corto alcance²⁶.

La contribución repulsiva a la energía de cohesión en metales de transición surge de los electrones s y es descrita por el término V^r . En la vecindad de la separación interatómica de equilibrio se puede asumir que esta varíe exponencialmente de la forma $e^{-p_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)}$ ya que V^r es una integral interatómica de traslape y es de esperarse que varíe aproximadamente en la forma dada²⁶. Así, el potencial repulsivo es:

$$V^r = \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)}, \quad \text{A.12}$$

donde A depende la integral de salto. Se asume normalmente que el potencial es aditivo por pares, descrito por una suma de repulsión ion-ion de Born-Mayer originando el incremento en la energía cinética la conducción de electrones constreñidos dentro de dos iones aproximados; así, el parámetro $p_{\alpha\beta}$ depende solo de las especies interactuantes y está relacionado a la compresibilidad del metal en bulto³⁰. La ec. A.12 debería contener la interacción electrostática más los términos de correlación e intercambio que, de hecho, pueden ser aproximadamente representados por formas aditivas a pares. Sin embargo se ha sugerido que el término de Born-Mayer pueda acumular la suma de los términos del

campo cristalino que son sustraídos en la construcción de la integral de traslape. De este modo la energía potencial del sistema puede ser expresada en la forma³⁰:

$$V = \sum_{i=1}^N \{V^r - V^m\}. \quad \text{A.13}$$

La forma analítica del potencial de Gupta mostrado en la ec. A.13 fue obtenido para modelar materiales cristalinos que mostraban contracción entre planos vecinos en superficies metálicas. Sin embargo, debido a que fue diseñado para modelar las interacciones interatómicas entre los átomos metálicos, su rango de aplicación se ha extendido satisfactoriamente como una buena función semiempírica de energía potencial en la descripción de los enlaces interatómicos en metales nobles y de transición. En lo sucesivo se mencionarán sólo algunas de las técnicas de simulación computacional en las que se implementará el potencial de Gupta con los parámetros de Massen *et al.*⁷⁶ para modelar las interacciones interatómicas entre los átomos metálicos.

Apéndice II

A.2.- Funciones de Distribución de Átomos

Desde el punto de vista teórico, la cantidad fundamental para la adecuada descripción de muchos sistemas químicos y su dinámica es la energía como función de los grados de libertad iónicos y electrónicos²³. Los grados de libertad electrónicos contribuyen a la energía con un valor fijo $E_{\text{elec}}^{(0)}(\vec{r})$, además se asume que la energía de vibración del punto cero no contribuye a la energía total del sistema, así la cantidad de interés es la energía como función de los grados de libertad iónicos que pueden ser

tratados esencialmente como partículas clásicas asociando a cada estado una energía que consiste de la suma de dos términos: la energía cinética E_K y potencial E_V ^{35,43}.

Siendo $\mathbf{R}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ y $\mathbf{P}^N = \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$ las posiciones y los momentos de las partículas en el ensamble canónico, escribimos el hamiltoniano del sistema como ⁷⁴:

$$H_N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N) = E_{K_N}(\mathbf{P}^N) + E_{V_N}(\mathbf{R}^N), \quad \text{A.14}$$

donde $E_{K_N}(\mathbf{P}^N)$ es la energía cinética y $E_{V_N}(\mathbf{R}^N)$ es la energía potencial debida a la interacción entre partículas. Analizando al sistema desde el marco teórico del formalismo del ensamble canónico, se puede encontrar la densidad de probabilidad de equilibrio de un sistema de N partículas esféricas idénticas ⁷⁴:

$$f_0^N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N)]}{Z_N(V, T)}, \quad \text{A.15}$$

donde h es la constante de Planck, $N!$ es el factor asociado a la indistinguibilidad de las partículas y el factor de normalización $Z_N(V, T)$ es la función de partición del ensamble canónico

$$Z_N(V, T) = \int \dots \int \exp\{-\beta H_N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N)\} d\mathbf{P}^N d\mathbf{R}^N. \quad \text{A.16}$$

Para propósitos prácticos la descripción completa de la densidad de probabilidad proporciona información innecesariamente detallada. Si se está solamente interesado en el comportamiento de un subconjunto de n partículas, se puede eliminar la información irrelevante integrando sobre las coordenadas y momentos restantes de las $N-n$ partículas. Lo anterior conduce a definir funciones de distribución reducidas en el espacio fase $f_0^n(\mathbf{P}^n, \mathbf{R}^n)$ como ⁷⁴:

$$f_0^n(\mathbf{P}^n, \mathbf{R}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int f_0^{(N)}(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N) d\mathbf{P}^{(N-n)} d\mathbf{R}^{(N-n)}, \quad \text{A.17}$$

donde se ha utilizado la notación $d\mathbf{P}^{(N-n)} = \{\vec{p}_{n+1}, \dots, \vec{p}_N\}$ y $d\mathbf{R}^{(N-n)} = \{\vec{r}_{n+1}, \dots, \vec{r}_N\}$. El factor $N!/(N-n)!$ nos proporciona las diferentes combinaciones que se pueden hacer al tomar n partículas de N . Para un sistema en equilibrio, la integración de las funciones de distribución reducidas sobre los momentos restantes conduce a las funciones de densidad de equilibrio de partículas $\rho^{(n)}(\mathbf{R}^n)^{74}$. Estas funciones son tales que podemos escribir $\rho^{(n)}(\mathbf{R}^n) d\mathbf{R}^n$, que es $N!/(N-n)!$, la probabilidad de encontrar n partículas en el elemento de volumen $d\mathbf{R}^n$, independientemente de las posiciones de las partículas restantes y de los momentos. Las funciones de densidad de partículas y las funciones de distribución de partículas dan una completa y compacta descripción de la estructura de sólidos, líquidos y, en nuestro caso, cúmulos.

Dada la forma funcional de f_0^n , se puede escribir la función de densidad de n partículas como⁷⁴:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{R}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp\{-\beta H_N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N)\} d\mathbf{P}^N d\mathbf{R}^{(N-n)}}{Z_N(V, T)}. \quad \text{A.18}$$

Integrando los términos dependientes de \mathbf{P}^N en $H_N(\mathbf{P}^N, \mathbf{R}^N)$ y $Z_N(V, T)$ obtenemos

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{R}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp\{-\beta E_{V_N}(\mathbf{R}^N)\} d\mathbf{R}^{(N-n)}}{Q_N(V, T)}, \quad \text{A.19}$$

donde definimos la integral de configuración $Q_N(V, T)$ como

$$Q_N(V, T) = \int \dots \int \exp[-\beta E_{V_N}(\mathbf{R}^N)] d\mathbf{R}^N. \quad \text{A.20}$$

La función de distribución radial de partículas o átomos $n(\vec{r})=\rho_N^{(1)}(\vec{r}_1)$ es la más sencilla, mas no por eso carece de importancia pues nos proporciona una firma característica del cúmulo en cuanto al ordenamiento espacial mostrado por los átomos y su integral en el espacio es proporcional al número de partículas o átomos en el cúmulo⁷⁴

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad \text{A.21}$$

Por otro lado, la función de distribución de n partículas $g_N^{(n)}(\mathbf{R}^N)$ es definida en términos de la correspondiente densidad de partículas como:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{R}^N) = \rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) / \prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\vec{r}_i). \quad \text{A.22}$$

La función de distribución mide el exceso de lo que se desvía la estructura de la fase sólida, líquida o gaseosa siendo la naturaleza de las interacciones aproximadas por potenciales dependientes únicamente de la distancia de separación atómica $\vec{r}_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$.

Apéndice III

A.3.- Dispersión de Electrones y Rayos X

A.3.1.- Dispersión de Electrones por Átomos

Para la adecuada descripción de estos fenómenos es necesaria una expresión analítica que describa los efectos de interferencia entre los electrones dispersados por varios átomos en una molécula. Para el caso de dispersión elástica es necesario analizar el efecto de dispersión de un solo átomo y subsecuentemente grupos de átomos pudiendo así hacer la descripción de los patrones de dispersión de moléculas o cúmulos considerando su posición relativa fija⁷². El sistema bajo estudio consiste de un haz de

electrones o rayos X viajando libremente a velocidad uniforme en una dirección dada en el espacio. El haz es dispersado por un átomo que es representado por una pequeña región dentro de un campo de fuerza central, y esta distribución del haz dispersado es observado a gran distancia del átomo. Si \vec{r} es la distancia del punto de observación del átomo, θ es el ángulo de la dirección del haz dispersado con la dirección del haz incidente y N es el número de electrones en el haz incidente cruzando por unidad de área por unidad de tiempo, así el número de electrones cayendo sobre una pequeña área dS por unidad de tiempo es dado por⁷²:

$$NI(\theta) \left(\frac{dS}{r^2} \right) \equiv NI(\theta) d\omega, \quad \text{A.23}$$

donde $I(\theta)$ es la función a ser calculada y $d\omega$ es el diferencial de ángulo solido. El problema es tratado empleando la ecuación de Schrödinger escrita de la forma:

$$\nabla^2 \Psi(x,y,z) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - E_v(x,y,z)) \Psi(x,y,z) = 0. \quad \text{A.24}$$

La solución de Ψ para el caso estacionario es una función de las coordenadas x , y y z con el origen ubicado en el centro del átomo y $|\Psi|^2$ puede representar la distribución de electrones en el haz incidente y dispersado. W es la energía cinética de los electrones en el haz y permanece constante antes y después de la colisión, y es determinada por el potencial de aceleración utilizado para producir el haz. E_v es la energía potencial de las interacciones de los electrones con la partícula cargada

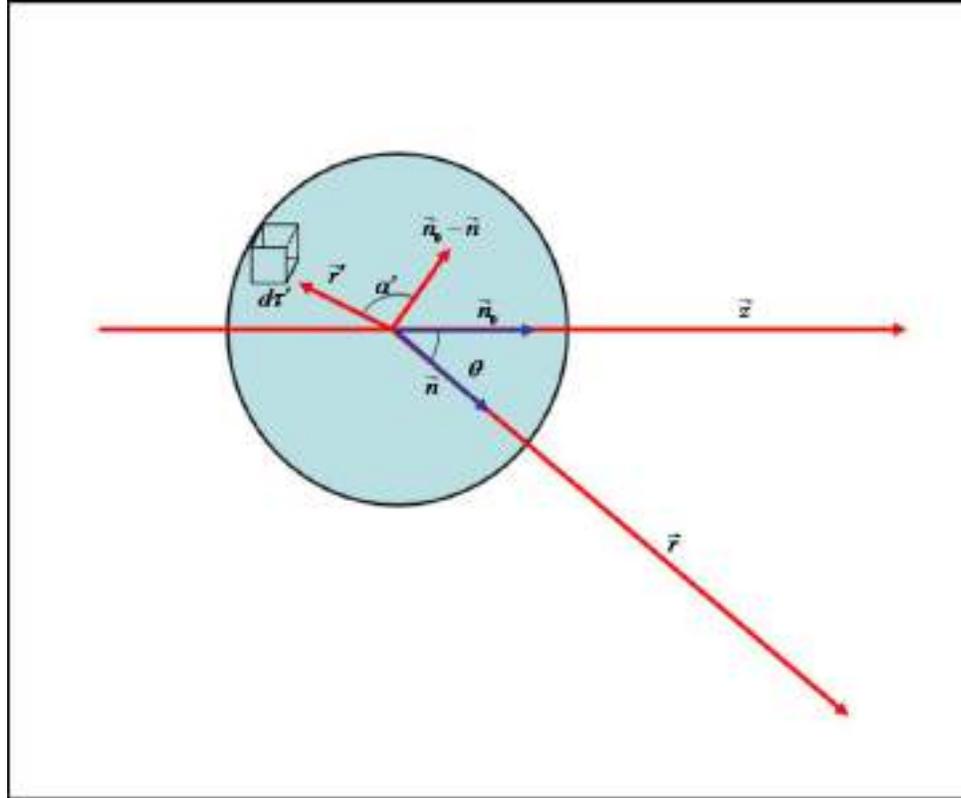


Fig.A1.- Coordenadas en la dispersión atómica⁷².

compuesta de átomos y que se asume es una función de r , es decir que el átomo es tratado como una partícula esféricamente simétrica⁷².

La solución de la ecuación A.24 para r grandes debe ser de la forma

$$\Psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{z}} + \left(\frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \right) f(\theta), \quad \text{A.25}$$

el primer término representa la onda plana incidente viajando a través del eje z y es una solución del electrón libre

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + k^2 \Psi(\vec{r}) = 0. \quad \text{A.26}$$

La constante k^2 es función de W y está relacionada con la longitud de onda por

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}. \quad \text{A.27}$$

Expresando la energía cinética en términos del momento se obtiene la relación de de Broglie $\lambda=h/p$. El segundo término en A.25 es asociado a la onda dispersada de la siguiente manera⁷²:

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2. \quad \text{A.28}$$

Escribiendo la ec. A.24 en la forma

$$\nabla^2\Psi(\vec{r}) + k^2\Psi(\vec{r}) = (8\pi^2 m/h^2) E_v\Psi(\vec{r}), \quad \text{A.29}$$

entonces la solución más general puede ser de la forma⁷²

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(i\vec{k} \times |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{8\pi^2 m}{h^2} E'_v(\vec{r}') \Psi'(\vec{r}') d\tau', \quad \text{A.30}$$

siendo $\Psi_0(\vec{r})$ la solución general de la ec. A.26. El vector \vec{r} se extiende al elemento de volumen $d\tau'$ que contiene el material dispersor. Se puede decir que la integral representa la amplitud y fase en un punto \vec{r} de la onda dispersada en el punto $d\tau'$ y de amplitud $(8\pi^2 m/h^2) E'_v(\vec{r}') \Psi'(\vec{r}') d\tau'$. La integral es la suma de todas las ondas producidas por toda la materia dispersante. Las coordenadas primadas se refieren al átomo y las no primadas a la onda dispersada. La fig. A1 muestra la relación del sistema coordenado⁷².

El primer término en la ec. A.30 representa la onda incidente. Lo anterior es compatible con la definición de $\Psi_0(\vec{r})$ y escogiendo una onda plana infinita moviéndose en dirección del eje z tal que:

$$\Psi_0(\vec{z}) = e^{i\vec{k} \times \vec{z}}. \quad \text{A.31}$$

La condición sobre la cual la ec. A.30 es una solución aceptable es que la integral tenga la forma asintótica propia como es mostrada por el segundo término de la ec. A.25. Considerando que la distancia del átomo al punto de observación es muy grande, $r \gg r'$, lo que permite escribir $|\vec{r}-\vec{r}'| \sim r - (\vec{r}/r) \times \vec{r}'$ y la integral toma la forma⁷²:

$$-\frac{2\pi m}{h^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int \exp\left(i\vec{k} \times (\vec{r}/r) \times \vec{r}'\right) E'_v(\vec{r}') \Psi'(\vec{r}') dt'. \quad \text{A.32}$$

De acuerdo con la forma asintótica de la ec. A.30 para grandes r toma la forma de la ec. A.25 con:

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int \exp\left(i\vec{k} \times (\vec{r}/r) \times \vec{r}'\right) E'_v(\vec{r}') \Psi'(\vec{r}') dt', \quad \text{A.33}$$

la integral es sólo función de θ ya que la coordenada primada aparece en la forma \vec{r}/r , un vector unitario a un ángulo θ en la dirección del haz incidente. Para evaluar la ec. A.33 se requiere de la aproximación de Born, $\Psi'(\vec{r}')$ es compuesta de dos partes, $\Psi'_0(\vec{r}')$ y la integral correspondiente a la integral en la ec. A.30. La aproximación consiste en despreciar la expresión de la integral de donde se obtiene⁷²:

$$\Psi'(\vec{r}') - \Psi'_0(\vec{r}') \sim e^{ikz'}, \quad \text{A.34}$$

lo que es equivalente a decir que dentro del átomo la amplitud de la onda incidente es mucho mayor que la onda dispersada, o que la onda dispersada por una parte del átomo puede no ser dispersada de nuevo por otra parte del átomo. Además no hay cambio de fase durante el proceso de dispersión. Por otro lado si se escoge $z' = \vec{n}_0 \times \vec{r}'$ donde \vec{n}_0 es el vector unitario a lo largo del eje z y \vec{n} representa el vector unitario \vec{r}/r , la sustitución de la ec. A.34 en la ec. A.33 da⁷²:

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int \exp(ik \times (\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}') E'_v(\vec{r}') d\tau'. \quad A.35$$

Para realizar la integración se debe describir la exponencial ya que θ es el ángulo entre \vec{n}_0 y \vec{n} , el valor absoluto de $\vec{n}_0 - \vec{n}$ es igual a $2\text{sen}\theta/2$ lo que permite escribir:

$$k \times (\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}' = 2k \text{sen}(\theta/2) r' \cos\alpha', \quad A.36$$

donde α' es el ángulo entre r' y el vector $(\vec{n}_0 - \vec{n})$. Tomando este vector como el eje polar y dejando las primas se integra la ec. A.35 para obtener⁷²:

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \text{sen}\alpha d\alpha \int_0^\infty e^{i2k \text{sen}(\theta/2) r \cos\alpha} E_v(r) r^2 dr, \quad A.37$$

$$f(\theta) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\text{sen}(sr)}{sr} E_v(r) r^2 dr,$$

en el que $s = 2k \text{sen}(\theta/2) = 4\pi \text{sen}(\theta/2)/\lambda$. Ya que $E_v(r)$ es el potencial debido al campo atómico, este puede ser expresado en términos de la densidad de carga del átomo⁷²

$$E_v(r) = -\frac{Z\varepsilon^2}{r} + \varepsilon^2 \int \frac{|\Phi(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau', \quad A.38$$

el primer término es debido al núcleo con carga $Z\varepsilon$ y el segundo es debido a la distribución de electrones en el átomo; $\Phi(r')$ es la solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo con una distribución de carga esférica⁷².

La ec. A.38 puede sustituirse en la ec. A.37 y el resultado se obtiene integrando por partes:

$$f(\theta) = \frac{8\pi^2 m \varepsilon^2}{h^2} \frac{1}{s^2} \left[Z - 4\pi \int_0^\infty |\Phi(r')|^2 \frac{\text{sen}(sr)}{sr} r^2 dr \right], \quad A.39$$

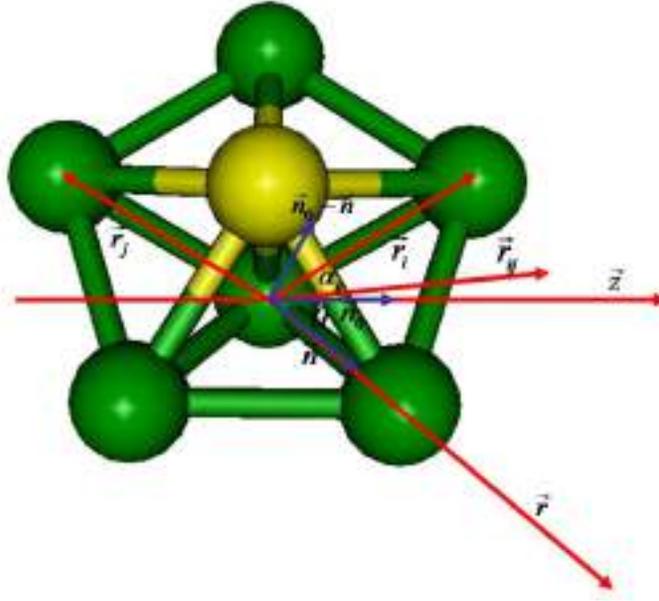


Fig. A2.- Sistema coordinado que ilustra la dispersión de rayos X y electrones por moléculas. Mitad superior del cúmulo icosaédrico de Pd₁₂Pt₁.

$$f(\theta) = \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{h^2} \frac{Z-F(\theta)}{s^2},$$

donde

$$F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty |\Phi(r')|^2 \frac{\text{sen}(sr)}{sr} r^2 dr. \quad \text{A.40}$$

La solución completa al problema se puede escribir de la forma⁷²

$$\Psi(\vec{r}) = e^{ikz} + \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{h^2} \frac{e^{ikr}}{r} \left(\frac{Z-F(\theta)}{s^2} \right), \quad \text{A.41}$$

$F(\theta)$ tiene la misma expresión para el factor de dispersión atómica de rayos X. Nótese que $F(\theta)$ tiende a cero cuando incrementa s , al igual que para longitudes de onda pequeñas⁷².

A.3.2.- Dispersión de Electrones por Moléculas

La difracción por moléculas en un gas es observada bajo condiciones experimentales tal que el haz incidente cae sobre un gran número de moléculas que tienen orientación completamente aleatoria unas con respecto a otras. La concentración del gas de moléculas es suficientemente pequeña para que cada molécula disperse independientemente de las demás. La dispersión es tratada calculando los efectos para una sola molécula en orientación fija y promediando el resultado sobre todas las posibles orientaciones. El movimiento de las moléculas durante el proceso de dispersión puede ser despreciado⁷².

Aplicando lo anterior al caso de cúmulos de dimensiones manométricas en estado gaseoso podemos tratar el problema de cada cúmulo de m átomos, cada uno de los cuales dispersa electrones de acuerdo con la ec. A.41. Lo anterior requiere la suposición de que el potencial $E_v(\vec{r})$ es independiente para cada átomo sin mostrar contribuciones entre ellos y se mantienen esféricamente simétricos⁷².

De acuerdo con la ec. A.41, la amplitud y fase de la onda dispersada es dada por $(e^{ikr}/r)f(\theta)$. Tomando el origen del sistema coordenado en el centro de la molécula como se muestra en la fig. A2, que en general puede no estar en el centro de un átomo, y denotando la coordenada del i -ésimo átomo con el subíndice i , entonces la onda dispersada por este átomo es⁷²

$$\Psi(\vec{r}_i) = \left[\frac{\exp(ik|\vec{r}-\vec{r}_i|)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \right] e^{ikz_i} f_i(\theta), \quad \text{A.42}$$

donde \vec{r} es el vector del punto de observación y \vec{r}_i es el centro del i -ésimo átomo. Ya que la fase de la onda dispersada depende solamente de la fase de la onda incidente, es

requerido el factor e^{ikz_i} y utilizando de nueva cuenta que $r \gg r'$ y la aproximación $|\vec{r}-\vec{r}_i| \sim r-\vec{n} \times \vec{r}_i$ se escribe $\Psi(\vec{r}_i)$ de la forma⁷²:

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = (e^{ikr}/r) \exp(ik(z_i - \vec{n} \times \vec{r}_i)) f_i(\theta), \quad \text{A.43}$$

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = (e^{ikr}/r) \exp(ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}_i) f_i(\theta).$$

La suma de las ondas dispersadas debidas a los átomos puede representar la onda dispersada por la molécula:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i(\vec{r}_i) = (e^{ikr}/r) \sum_i \exp(ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}_i) f_i(\theta). \quad \text{A.44}$$

Existen relaciones de fase aleatorias entre las ondas dispersadas por diferentes moléculas de manera que tomando el promedio sobre todas las posibles orientaciones y obteniendo el cuadrado de la amplitud por una sola molécula se obtiene la expresión para $|\Psi(\vec{r})|$ como⁷²:

$$I = \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r})^* = \frac{1}{r^2} \left[\sum_i \exp(ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}_i) f_i(\theta) \right]^2, \quad \text{A.45}$$

$$I = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \times \vec{r}_{ij}),$$

donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es la separación entre el i-ésimo y j-ésimo átomo en el cúmulo. La orientación del cúmulo puede ser designada por solo uno de los vectores \vec{r}_{ij} y el promedio es obtenido integrando cada uno de los miembros de la doble suma sobre las variables angulares referidas al vector $\vec{n}_0 - \vec{n}$ como el eje polar⁷²

$$I(\theta) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta_{ij} \int_0^\pi \exp(isr_{ij} \cos \alpha_{ij}) d\alpha_{ij}, \quad \text{A.46}$$

$$I(\theta) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad \text{A.47}$$

f_i es dada por la ec. A39 asociada a la onda dispersada por el átomo en el que ésta incide.

Esta fórmula con excepción del factor f_i fue derivada por Debye e independientemente por Ehrenfest en 1915 para dispersión de rayos X por moléculas. De manera indistinta podemos utilizarla para el cálculo del patrón de dispersión de rayos X por cúmulos bimetalicos⁷².

Trabajos Citados

1. **Templeton, A. C., Welfing, W. P. and Murray, R. W.** 2000, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 33, p. 27.
2. **Elghanian, R., Storhoff, J. J., Mucic, R. C. Letsinger, R. L. and Mirkin, C. A.** 1997, *Science*, Vol. 277, p. 1078.
3. **Seminario, J. M., Agapito, L. A. Yang, L. and Balbuena, P. B.** 2005, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 410, p. 275.
4. **Ferrando, R., Jellinek, J. and Johnston, R. L.** 2008, *Chem. Rev.*, Vol. 108, p. 845.
5. **Coq, B. and Figueras, F.** 2001, *J. Mol. Catal. A*, Vol. 173, p. 117.
6. **Ching, S.-H., et al.** 2005, *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, p. 10R101.
7. **Joswig, J., Seifert, G., Niehaus, T. A., and Springborg, J.** 2003, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 2897.
8. **Rooney, P., et al.** 2008, *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 235446.
9. **J. Gavnholt, J. and Schiotz, J.** 2008, *J. Phys. Rev. B.*, Vol. 77, p. 035404.
10. **Kobayashi, H., Yamauchi, M., Kitagawa, H., Kubota, Y., Kato, K., and Takata, M.** 2008, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, p. 1818.
11. **Burda, C., Chen, X. Narayanan, R., and El-Sayed, M. A.** 2005, *Chem. Rev.*, Vol. 105, p. 1025.
12. **Toshima, N. and Yonezawa, T.** 1998, *New J. Chem.*, Vol. 21, p. 1179.
13. **Calvo, F., Cottancin, E. and Boyer, M.** 2008, *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 121406(R).
14. **Cheng, D., Huang, S. and Wang, W.** 2006, *Chem. Phys.*, Vol. 330, p. 423.
15. **Bazin, D., Guillaume, D. and Pichon, Ch. Uzio, D. Lopez, S.** 2005, *Oil Gas Sci. Tec.*, Vol. 60, p. 801.
16. **Stanislaus, A. and Cooper, B. H.** 1994, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. 36, p. 75.
17. **Balleto, F. and Ferrando, R.** 2005, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 77, p. 371. and references therein.
18. **Renouprez, A. J., Rousset, J. L., Cadrot, A. M., Solde, Y., and Stievano, L.** 2001, *J. Alloys Compd.*, Vol. 328, p. 50.
19. **Paz-Borbón, L. O., Montimer-Jones, T. V., Johnston, R. L., Posada-Amarillas, A., Barcaro, G., and Fortunelli, A.** 2007, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 9, p. 5202.
20. **Friesner, R.** 2005, *PNAS*, Vol. 102, p. 6648.
21. **Parr, R. G.** *Density Functional Theory of Atoms and Molecules.* [ed.] Oxford Science Publications. 2006.
22. **Hohenberg, P. and Kohn, W.** 1964, *Phys. Rev.*, Vol. 136, p. B864.
23. **Dessens-Félix, M., Pacheco-Contreras, R., Cruz-Vazquez, C., Posada-Amarillas, A. and Köster, A.** 2010, *Journal of computational and theoretical nanoscience*, Vol. 7, pp. 1-6.
24. **Paz-Borbón, L.O., Johnston, R. L., Barcaro, G., and Fortunelli, A.** 2007, *J. Chem. Phys. C*, Vol. 111, pp. 2936-2941.
25. **Fernández, E. M., Balbás, L. C., Pérez, L. A., Michaelian, K., and Garzón, I. L.** 2005, *International Journal of Modern Physocs B*, Vol. 19, pp. 2339-2344.
26. **Gupta, R. P.** 1985, *Phys. Rev. B*, Vol. 23, p. 571.
27. **Johnston, R. L. and Roberts, C.** *Clusters Geometry Optimization Genetic Algorithm Program.* s.l. : University of Birmingham, 1999.
28. **Roberts, C.** *Genetic Algorithms for Clusters Optimization, PhD Thesis.* s.l. : University of Birmingham, 2001.

29. **Johnston, R. L.** 2003, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 4193.
30. **Cleri, F. and Rosato, V.** 1993, *Phys. Rev. B*, Vol. 48, p. 22.
31. **Jadzinsky, P. D., Calero, G., Ackerson, C. J., Bushnell, D. A., and Kornberg, R. D.** 2007, *Science*, Vol. 318, p. 430.
32. **Manninen, K., Akola, J. and Manninen, M.** 2003, *Phys. Rev. B*, Vol. 68, p. 235412.
33. **Borbón-González, D. J., Pacheco-Contreras, R., Posada-Amarillas, A. Schön, J. C., Johnston, R. L., and Montejano-Carrizales, J. M.** 2009, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, p. 15904.
34. **Ferrando, R., Fortunelli, A. and Rossi, G.** 2005, *Phys. Rev. B*, Vol. 72, p. 085449.
35. **Schön, J. C. and Jansen, M.** 2001, *Z. Kristallogr*, Vol. 216, p. 307.
36. **Schön, J. C., Putz, H. and M., Jansen.** 1996, *J. Phys. Condens Matter*, Vol. 8, p. 143.
37. **Wevers, M. A. C., Schön, J. C. and Jansen, M.** 1999, *J. Phys. Condens Matter*, p. 6487.
38. **Honeycutt, J. D. and Andersen, H.C.** 1987, *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, p. 4950.
39. **Faken, D. and H., Jónsson.** 1994, *Computational Materials Science*, Vol. 2, p. 279.
40. **Matsumoto, P. S.** 2005, *J. Chem. Educ.*, Vol. 82, p. 1660.
41. **Atkins, P.** *The Elements of Physical Chemistry.* [ed.] W.H. Freeman and Company. New York : s.n. p. 259.
42. **Hus, J. C., Marion, D. and Blackledge, M.** 2000, *J. Mol. Biol.*, Vol. 298, p. 927.
43. **Schön, J. C. and Jansen, M.** 2001, *Z. Kristallogr*, Vol. 216, p. 361.
44. **Wales, David J.** *Energy Landscape.* s.l. : Cambridge University Press, 2003.
45. **Born, M. and Mayer, J. E.** 1932, *Z. Physik*, Vol. 75, p. 1.
46. **Abrahamson, A. A.** 1963, *Physical Review*, Vol. 130, p. 693.
47. **Douglas, T. B.** 1963, *J. Chem. Phys.*, Vol. 38, p. 2461.
48. **Hartke, B.** 1993, *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, p. 9973.
49. **Xiao, Y. and Williams, D. E.** 1993, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 215, p. 17.
50. **Hartke, B.** 1996, *Chem. Phys. Lett*, Vol. 258, p. 144.
51. **Hartke, B.** 2003, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 5, p. 275.
52. **Hartke, B., Flad, H. J. and Dolg, M.** 2001, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 3, p. 5121.
53. **Zeiri.** 1995, *Phys. Rev. E*, Vol. 51, p. 2769.
54. **Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J., and Zhu, C.** 1995, *SIAM J. Sci. Comput.*, Vol. 16, p. 1190.
55. **Deaven, D. M. and Ho, K. M.** 1995, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, p. 288.
56. **Berry, R. S.** 1993, *Chem. Rev.*, Vol. 93, p. 2379.
57. **Berry, R. S.** 1994, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p. 6910.
58. **Kunz, R. E. and Berry, R. S.** 1994, *Phys. Rev. E*, Vol. 49, p. 1895.
59. **Rose, J. P. and Berry, S. R.** 1993, *J. Chem. Phys.*, Vol. 98, p. 3246.
60. **Wales, D. J. and Berry, R. S.** 1990, *J. Chem. Phys*, Vol. 92, p. 4473.
61. **Wales, D. J.** 1990, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 166, p. 419.
62. **Sibani, P. and Schriver, P.** 1994, *Phys. Rev. B*, Vol. 49, p. 6667.
63. **Klotz, T. and Kobe, S.** 1994, *Acta Phys. Slovaca*, Vol. 44, p. 347.
64. **Sibani, P. and Andersson, J. O.** 1994, *Physica A*, Vol. 2006, p. 1.

65. **Shakhnovich, E. Farztdinov, G., Gutin, A. M. and Karplus, M.** 1991, Phys. Rev. Lett., Vol. 67, p. 1665.
66. **Sibani, P., Schön, J. C., Salamon, P., and Anderson, J. O.** 1993, EuroPhys. Lett. , Vol. 22, p. 479.
67. **Anderson, P. W., Halperin, B. I. and Varma, C. M.** 1972, Phil. Mag., Vol. 25, p. 1.
68. **Buchenau, U., Galperin, M., Gurevich, V. L., Parshin, D. A., Ramos, M. A., and Schober, H. R.** 1992, Phys. Rev. B, Vol. 46, p. 2798.
69. **Becker, O. M. and Karplus, M.** 1997, J. Chem. Phys., Vol. 74, p. 3951.
70. **Schön, J. C.** 1996, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 100, p. 1388.
71. **Schön, J. C.** 2002, J. Phys. Chem. A, Vol. 106, p. 10886.
72. **Brockway, L. O.** 1936, Rev. of Modern Phys., Vol. 8, p. 231.
73. **Hansen, J. P. and McDonald, I. R.** *Theory of simple liquids*. s.l. : Academic Press, New York., 1986. p. 54.
74. **Pacheco-Contreras, R.** Adsorción y Desorción Inducida por Flujo: Dinámica Browniana de no Equilibrio. Tesis de Maestría en Polímeros y materiales. 2006.
75. **Allen, M. P. and Tildesley, D. J.** *Computer Simulation of Liquids*. s.l. : Oxford Science Publications, 1987. p. 54.
76. **Massen, C., Mortimer-Jones, T. V. and Johnston, R. L.** 2002, J. Chem. Soc. Dalton Trans, p. 4375.
77. **Jellinek, J. and Krissinel, E. B.** *Theory of Atomic and Molecular Clusters*. s.l. : Springer-Verlag, Berlin, 1999, p. 277.
78. **Zhu, C., H., Byrd R. and Nocedal, J.** 1997, ACM Transactions on Mathematical Software, Vol. 23, p. 550.
79. **Pacheco-Contreras, R., Arteaga-Guerrero, A., Borbón-González, D. J., Posada-Amarillas, A., Schön, J. C., and Johnston, R. L.** 2010, J. Comput. Theor. Nanosci., Vol. 7, p. 205.
80. **Chen, C., et al.** 2005, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, p. 21566.
81. **Cheng, D., Wang, W. and Huang, S.** 2006, J. Phys. Chem. B, Vol. 110, p. 16193.
82. **Lloyd, L. D., Johnston, R. L., Salhi, S., and Wilson, N. T.** 2004, J. Mater. Chem., Vol. 14, p. 1691.
83. *No diabaticidad en moléculas y el efecto Jahn Teller.* **Castro, J.J.** 2004, Rev. Mex. Fís., Vol. 50, p. 123.
84. **Castro, J. J., Yépez, E. and Soto, J. R.** 2004, Rev. Mex. Fis., Vol. 50, p. 123.
85. **Eberhart, M. E., Johnson, K. H., Handley, D. O., Adler, R. C., and McHenry, M. E.** 1985, J. Non-Cryst. Sol., Vol. 75, p. 97.
86. **Pacheco-Contreras, R., Borbón-González, D. J., Dessens-Félix, M., Paz-Borbón, L. O., Johnston, R. L., Schön, J. C., and Posada-Amarillas, A.** 2010, Por Publicar.
87. **Pettifor, David.** *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. s.l. : Clarendon Press. Oxford, 1996.
88. *In Electrons.* **Friedel, J.** [ed.] J. M. Ziman. s.l. : Pergamon, London, 1969, Vol. I of Physics of Metals.