



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**“ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE CÚMULOS
METÁLICOS A TEMPERATURA FINITA”**

TESIS

Que para obtener el título de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

RAMÓN FERNANDO ORTEGA CAMPA

DIRECTOR:

ALVARO POSADA AMARILLAS

Hermosillo, Sonora

Octubre de 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



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

RESUMEN

En esta tesis se usó el método de dinámica molecular (DM) para realizar un estudio sobre la estabilidad térmica de estructuras de cúmulos metálicos y bimetálicos de $\text{Cu}_x\text{Co}_{N-x}$ ($x = 0, 1$ y $N = 13, 55, 147$ y 309), modelando las interacciones entre los átomos con el potencial de Gupta. Para obtener configuraciones iniciales para las simulaciones de DM, se obtuvieron las estructuras de mínima energía para cada cúmulo utilizando el programa “BHUoS”, el cual está basado en el método de basin hopping. Todas las estructuras resultaron ser icosaedros de capa cerrada, como se esperaba. Posteriormente se realizaron simulaciones de dinámica molecular a distintas temperaturas, cada una con tiempos de simulación del orden de 1 nanosegundo. Con los datos obtenidos para cada simulación, se calcularon las siguientes propiedades físicas: la función de distribución de pares, $g(r)$, la capacidad calorífica, C_v , ésta a partir de la construcción de la curva calórica y también a partir de las fluctuaciones de la energía. También se calculó el desplazamiento cuadrático medio, MSD. El comportamiento de todos los cúmulos atómicos a temperaturas cercanas a la zona de transición mostró que ocurren cambios abruptos en la energía durante la transición de fase. Con ayuda de la función de distribución de pares fue posible observar que el rango de temperatura donde ocurre la transición es pequeño, de pocos grados de diferencia en la mayoría de los casos. Mediante el monitoreo del cambio en la energía total del sistema en función de la temperatura, se identificaron las tres zonas típicas de la curva calórica de cada cúmulo atómico. Éstas se compararon con las curvas correspondientes de la capacidad calorífica. De este modo se definió el rango de temperatura donde tiene lugar la zona de transición para cada cúmulo. Así, se hizo una estimación de la temperatura de fusión y se encontró que ésta se incrementa conforme aumenta el tamaño del cúmulo atómico, excluyendo a los cúmulos de 13 átomos que presentaron los puntos de fusión más altos con relación a los otros cúmulos de este estudio. El desplazamiento de los átomos se estudió con el cálculo del desplazamiento cuadrático medio a temperaturas correspondientes al estado sólido, de transición y estado líquido, confirmando la existencia de estas fases en los cúmulos metálicos estudiados.

ABSTRACT

In this thesis, the molecular dynamics (MD) method is used to perform a study on the thermal stability of the $\text{Cu}_x\text{Co}_{N-x}$ ($x = 0, 1$ y $N = 13, 55, 147,$ and 309) metallic and bimetallic cluster structures, mimic the interactions between atoms with the Gupta potential. To obtain initial configurations for the MD simulations, the minimum energy structures for each cluster are obtained using the “BHUoS” program, which is based on the basin hopping method. All structures are closed-shell icosahedra, as expected. Subsequently, molecular dynamics simulations were performed at different temperatures, each with simulation times of the order of 1 nanosecond. From the data obtained, the following physical properties are calculated: the pair distribution function, $g(r)$, the heat capacity, C_v , this from caloric curve construction and with the calculation of the energy fluctuations. The mean-squared displacement, MSD, is also computed. The behavior of all clusters in temperatures close to the transition zone showed that abrupt changes in energy occur during the phase transition. With the help of the pair distribution function, it is possible to observe that the temperature range where the transition occurs is small, with a difference of a few degrees in most cases. By monitoring the change in the total energy of the system as a function of temperature, the three typical zones of caloric curves for each atomic cluster are identified. These caloric curves are compared with the corresponding heat capacity curves. In this way, the temperature range where the transition zone takes place for each atomic cluster is identified. Thus, an estimate of the melting temperature is obtained, finding that it increases as the atomic cluster size increases, excluding the 13-atom clusters, which presented the highest melting point in relation to the other atomic clusters in this study. The displacement of the atoms is studied by calculating the mean-square displacement at temperatures corresponding to solid-like state, transition, and liquid-like, confirming the existence of these phases in the metallic clusters studied.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis padres por todo el apoyo brindado durante este tiempo. A toda mi familia por creer en mí y animarme a cada momento. Agradecimiento a mis amigos, que atenuaron los momentos difíciles por los que llegué a pasar.

A mis maestros por enseñarme todo lo aprendido en estos años, además de instruirme siempre tanto en la vida como en el aspecto académico.

Gracias a la Universidad de Sonora, en especial al Departamento de Investigación en Física de la División de Ciencias Exactas y Naturales, por permitirme utilizar todas sus instalaciones para desarrollar este proyecto.

Agradecimiento eterno al Dr. Alvaro Posada Amarillas por creer en mí para este trabajo y por toda su paciencia. Sin duda el mejor director que podría haber tenido. También al Dr. Christian Schön por su ayuda en la discusión de resultados y sus útiles sugerencias hacia este proyecto.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo con la beca de postgrado recibida para realizar los estudios de Maestría en Ciencias (Física).

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
3. Métodos teóricos y computacionales	7
3.1. Aspectos teóricos de la mecánica clásica y mecánica estadística	7
3.2. Potenciales de interacción	9
3.2.1. Potencial de pares	10
3.2.2. Teorema de momentos	13
3.3. Potencial de Gupta	16
3.3.1. Generalización del potencial de Gupta	19
3.4. Métodos de optimización global	21
3.4.1. Método basin hopping	22
3.5. Métodos numéricos de integración	23
3.5.1. Algoritmo de Verlet	24
3.5.2. Forma de velocidad del algoritmo de Verlet	25
3.6. Propiedades físicas	26
3.6.1. Función de distribución de pares	26
3.6.2. Capacidad calorífica	27
3.6.3. Desplazamiento cuadrático medio	28
4. Metodología	29
5. Resultados y discusión	31
5.1. Caracterización estructural	31
5.2. Efectos térmicos	38
6. Conclusiones	48
7. Referencias	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros del potencial de Gupta utilizados en este trabajo	29
Tabla 2. Predicciones de la temperatura de fusión a partir de la curva calórica	39
Tabla 3. Capacidad calorífica en unidades de K_B deducida de la identificación de zonas de la curva calórica para cada cúmulo	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Trayectorias que aportan al segundo momento	15
Figura 2. Representación esquemática del algoritmo basin hopping	22
Figura 3. Esquema general del procedimiento llevado a cabo para la obtención de las propiedades físicas de cada cúmulo metálico y bimetalico	30
Figura 4. Estructuras de mínima energía de los cúmulos metálicos a) Co_{13} , b) Co_{55} , c) Co_{147} , y d) Co_{309}	32
Figura 5. Estructuras de mínima energía de los cúmulos bimetalicos a) Cu_1Co_{12} , b) Cu_1Co_{54} , c) Cu_1Co_{146} , y d) Cu_1Co_{308}	33
Figura 6. a) Estructura de mínima energía obtenida con la optimización de BHUoS y b) Estructura obtenida con la simulación de dinámica molecular del cúmulo de Co_{309}	34
Figura 7. Función de distribución de pares, $g(r)$, de los cúmulos puros a) Co_{55} , b) Co_{147} , y c) Co_{309}	36
Figura 8. Función de distribución de pares $g(r)$ de los cúmulos dopados a) Cu_1Co_{54} , b) Cu_1Co_{146} , y c) Cu_1Co_{308}	37
Figura 9. Curvas calóricas de cada cúmulo: a) Co_{13} , b) Cu_1Co_{12} , c) Co_{55} , d) Cu_1Co_{54} , e) Co_{147} , f) Cu_1Co_{146} , g) Co_{309} , h) Cu_1Co_{308}	40
Figura 10. Temperatura de fusión de los cúmulos de cobalto y cobre-cobalto en función del número de átomos	41
Figura 11. Curvas de capacidad calorífica, C_v , sobrepuesta en las curvas calóricas de cada cúmulo de cobalto con los tamaños a) 13, b) 55, c) 147, d) 309	44
Figura 12. Curvas de capacidad calorífica, C_v , sobrepuesta en las curvas calóricas de cada cúmulo dopado de cobre-cobalto con los tamaños a) 13, b) 55, c) 147, d) 309	45
Figura 13. Desplazamiento cuadrático medio de los cúmulos puros a) Co_{13} , b) Co_{55} , c) Co_{147} , d) Co_{309} a distintas temperaturas correspondientes a la fase sólida, de transición, y fase líquida, respectivamente	46
Figura 14. Desplazamiento cuadrático medio de los cúmulos dopados a) Cu_1Co_{13} , b) Cu_1Co_{55} , c) Cu_1Co_{147} , d) Cu_1Co_{309} a distintas temperaturas correspondientes a la fase sólida, de transición, y fase líquida, respectivamente	47

1. Introducción

El avance tecnológico que ha experimentado la humanidad ha sido posible por el desarrollo de nuevos materiales que facilitan las tareas necesarias para sobrevivir. Esta curiosidad innata del ser humano por ir más allá de lo que nos dicen nuestros sentidos ha sido un punto de inflexión para que este ocurra. En la antigua India y Grecia, ya había filósofos haciéndose preguntas muy profundas sobre diversos temas de interés. Ellos ya se preguntaban ¿Qué es lo que sucede cuando se divide un material? ¿Se convierten en fragmentos con las mismas propiedades que el original? ¿Hasta qué tamaño dejan de ser el mismo material? Estas preguntas pueden parecer normales en la actualidad, pero en esa época eran temas muy complicados y las reflexiones que se llevaban a cabo son los cimientos de la física actual.

La división sucesiva de los materiales es un fenómeno complejo e interesante. Es complejo por el hecho de que no es un proceso “lineal”. Podemos dividir en dos un material de tamaño normal y seguirá siendo el mismo. Podemos dividir esas dos mitades en dos y seguirán siendo pequeñas versiones del material original, pero lo interesante aquí es que este comportamiento no funciona siempre. Llega un cierto tamaño en el que las partículas constituyentes son del tamaño más pequeño posible, y es aquí donde se plantea una muy buena pregunta ¿Estos fragmentos se comportan como moléculas o como átomos? [1]. Para responder esta pregunta es necesario hablar de las nanopartículas. Como su nombre lo dice, son materiales en el orden de los nanómetros y constituyen sistemas intermedios entre las moléculas y la materia condensada [2].

Los materiales nanométricos tienen la característica de presentar propiedades distintas a las de su contraparte en su forma material masivo (bulk). Es por eso que es muy interesante estudiar cómo se desarrollan las propiedades del material en bulk a partir de materiales de tamaño nanométrico (nanomateriales). Los cúmulos atómicos son materiales compuestos por una cantidad finita de átomos, de tamaño nanométrico o menor, y son de gran interés porque en esta escala los efectos de tamaño son responsables de comportamientos notoriamente distintos a los de las moléculas y a la materia condensada [2]. Para explicar los fenómenos ocurridos en este rango de tamaño es necesario utilizar física que conecte el mundo de los materiales macroscópicos con el mundo microscópico de átomos, moléculas y cúmulos atómicos. Este tipo de física es la mecánica estadística, la cual nos da las herramientas adecuadas para realizar un análisis a través de los posibles microestados presentes en un sistema.

Se puede decir que los cúmulos atómicos son el puente entre los materiales bulk y las moléculas pequeñas. Es debatible la definición exacta de lo que es un cúmulo y para este trabajo se tomó la definición del libro “Atomic and Molecular Clusters” donde se define a los cúmulos atómicos como un agregado de un número contable de partículas. Los átomos constituyentes pueden ser iguales, dando lugar a los cúmulos monoatómicos, o pueden ser de dos o más especies diferentes [2]. Particularmente, los cúmulos metálicos son aquellos que pueden estar compuestos por un solo tipo de átomos metálicos o por más de uno, dando lugar a los cúmulos intermetálicos o nanoaleaciones.

Los cúmulos atómicos han sido estudiados desde décadas atrás. Se piensa que la clave para la comprensión de la formación de las estructuras cristalinas en estado bulk está en el desarrollo atómico de los cúmulos, incrementando progresivamente el tamaño hasta alcanzar la transición a su contraparte macroscópica. Hay estudios recientes en cúmulos metálicos sobre esfuerzos para realizar esta idea [3–5]. Sin embargo, existen muchas dificultades para alcanzar este objetivo. En principio, aunque podamos definir lo que es un cúmulo en la literatura, físicamente no se ha definido el tamaño exacto en el que los cúmulos atómicos dejan de ser pequeños sistemas para convertirse en sistemas bulk. Otra dificultad es que la mayor parte de los estudios teóricos realizados en esta área de investigación son llevados a cabo con cálculos computacionales, por lo que existe una limitante computacional para realizarlos cuando los sistemas se componen de una cantidad importante de átomos [6].

Los cúmulos metálicos tienen diversas aplicaciones en la industria. Especialmente en el sector de catálisis donde desde hace algunos años desempeñan un rol importante debido a las propiedades físicas y químicas que los caracterizan. Las diferencias mencionadas anteriormente entre los cúmulos metálicos y su contraparte en bulk son una gran oportunidad para seguir con el desarrollo tecnológico. Dos aspectos importantes que han sido estudiados en cúmulos metálicos son el análisis de la geometría estructural [7] y de la estructura electrónica [8]. Sin embargo, el comportamiento térmico es también una característica importante porque propiedades como la capacidad calorífica y el punto de fusión varían irregularmente con el tamaño y su composición en relación con el material en bulk [9]. Pero, sobre todo, la aplicación en catálisis los hace especialmente susceptibles a que sus propiedades se vean afectadas con la temperatura en el caso de que ésta provoque un cambio en su estructura. Muchas de las reacciones químicas donde

participan catalizadores son exotérmicas, de modo que el ambiente local alrededor del catalizador incrementará su temperatura. La magnitud de este incremento y la estabilidad térmica del catalizador habrán de determinar si estos se desactivan químicamente o no.

Así, el comportamiento térmico es un punto atractivo en el estudio y desarrollo de cúmulos metálicos [10]. Un número importante de estudios en esta área son basados en modelos teóricos que no toman en cuenta a la temperatura como una variable. A pesar de que dichas investigaciones son un buen punto de inicio, es necesario realizar estudios donde se tome a la temperatura como una variable a controlar si lo que se desea es sacar a los cúmulos atómicos del mundo teórico al mundo real y proponer posibles aplicaciones. Un ejemplo es la estabilidad térmica, la cual es una propiedad determinante para el rendimiento catalítico de un cúmulo atómico [11]. El estudio térmico de los cúmulos metálicos es de suma importancia para el entendimiento de las potenciales transformaciones estructurales de los catalizadores y de la evolución de los sitios activos que ocurren cuando cambia la temperatura [12].

En el presente trabajo de tesis se tiene como objeto de estudio la estabilidad térmica del conjunto de cúmulos metálicos puros y dopados $\text{Cu}_x\text{Co}_{\text{N}-x}$ ($x = 0,1$ y $\text{N} = 13, 55, 147, \text{ y } 309$), así como la estructura de cada uno de ellos. El efecto del cobre como dopante en los cúmulos de cobalto también es un punto importante para observar cómo cambian las propiedades físicas de un cúmulo metálico al incluir un átomo de distinta especie. Con ayuda del método de dinámica molecular ha sido posible analizar el comportamiento que presentan estos materiales en consecuencia de los cambios de temperatura mediante la función de distribución radial, la capacidad calorífica, y el desplazamiento cuadrático medio. Específicamente, ha sido posible hacer una estimación de la temperatura de fusión de cada uno de estos cúmulos metálicos.

2. Antecedentes

Muchos investigadores trabajan actualmente en estudios teóricos y experimentales sobre cúmulos metálicos. Especialmente en sistemas pequeños debido a que las investigaciones teóricas son relativamente menos costosas, dependiendo solamente del tiempo de cómputo. Durante décadas, los puntos más importantes han sido el estudio de estructura electrónica, las propiedades ópticas, y magnéticas, entre otras, con la finalidad de comparar el comportamiento de los cúmulos metálicos con resultados experimentales.

En este proyecto se trabaja con dos elementos químicos distintos como constituyentes de los cúmulos metálicos: cobre y cobalto. Se escogieron éstas por su relevancia tecnológica dado que ya se han encontrado diversas aplicaciones en distintas áreas de la industria. En su forma bulk, el cobalto es un metal muy interesante y sus propiedades permiten que se utilice en distintos sectores industriales; por ejemplo, en la preparación de aleaciones para su uso a temperaturas elevadas y en aleaciones magnéticas. En cuanto a los cúmulos de cobalto, estos han sido también utilizados en el sector comercial. En su forma pura, los cúmulos de cobalto tienen utilidad en el campo de catálisis y son utilizados en varias reacciones catalíticas. En conjunto con otros metales como el cobre, se ha encontrado que el cobalto es activo como un catalizador en la oxidación de sustratos [13]. Como ejemplo se tiene al cúmulo “Cobalt(III)-oxo cubane”, que se utiliza como catalizador para la oxidación de sustratos orgánicos [14]. Se ha observado también que nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) favorecen la oxidación del agua a oxígeno molecular proveyendo los electrones necesarios para la reducción de protones o dióxido de carbono a combustible [15].

Algunos artículos publicados se han enfocado en el análisis estructural de cúmulos pequeños de Co, desde 13 átomos [7], y otros en su estructura electrónica. Los métodos computacionales que se utilizan en estos trabajos son muy interesantes y diversos. Para llevar a cabo la dinámica molecular, en numerosos trabajos se han utilizado el potencial semiempírico de Gupta[16] y el método de “embedded atom” [17]. También se han realizado simulaciones con cálculos de primeros principios donde se utiliza la teoría de los funcionales de densidad (DFT) [8]. Al combinar con otros elementos también se encuentran distintas aplicaciones, ya sea con otro metal para crear una nanoaleación o con elementos no metálicos para potenciar propiedades como el magnetismo y la estabilidad química [18]. Una forma de mejorar las propiedades de los cúmulos metálicos es la de doparlos con un segundo elemento. La adición de un solo átomo en la

composición del cúmulo tiene como consecuencia un cambio en sus propiedades, lo cual hace que el estudio en cúmulos atómicos dopados sea otra área atractiva para investigar el efecto que tienen ciertos metales como impurezas sustitucionales (dopantes) [19].

Los cúmulos de cobre también han sido muy importantes en aplicaciones industriales, especialmente en nanocatálisis, donde en distintos estudios se ha encontrado que poseen una excelente actividad y selectividad catalítica [19]. En estudios teóricos con DFT se observó para cúmulos de Ni_nCu un comportamiento que predice posibles aplicaciones en catálisis, particularmente en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación [19]. Un estudio en cúmulos de aluminio de 31 átomos, donde se sustituyó un átomo de aluminio por uno de cobre, demostró que el dopante estabiliza el sistema en relación con el cúmulo puro y que la adición del dopante conduce a un debilitamiento de la energía del enlace del O-cúmulo [20]. La combinación de cobre-cobalto ha sido estudiada anteriormente con la finalidad de analizar cómo cambian las propiedades magnéticas al mezclar estos dos elementos [21].

Mediante dinámica molecular se han realizado una gran cantidad de estudios. Con la ayuda de esta herramienta es posible investigar aspectos que experimentalmente aún no son posibles o que con otras metodologías están limitadas por cuestiones de cómputo. Una de las características más importantes en las nanoaleaciones es la estructura de la superficie [22]. Los trabajos de Berry y Schmidt fueron también el punto de partida moderno para investigaciones considerando la temperatura [9, 23]. Estos trabajos mostraron que las propiedades estructurales y térmicas de los cúmulos atómicos cambian conforme se incrementa el tamaño de una manera irregular. El estudiar sistemas de tamaño finito es un mundo abierto hacia nuevas posibilidades, pues en los cúmulos atómicos es posible encontrar nuevas estructuras y comportamientos térmicos que sólo se observan a esta escala y que además ofrecen aplicaciones distintas a las de los materiales bulk [22]. López y Freeman investigaron las propiedades térmicas y estructurales del sistema Pd_6Ni_7 utilizando el método de Monte Carlo en conjunto con el potencial de Lennard-Jones. Ellos encontraron que la capacidad calorífica en función de la temperatura presenta peculiaridades que son interpretadas en términos de transiciones de fase [24].

En otro estudio con dinámica molecular, pero en este caso con el potencial de interacción de Gupta, se estudiaron cúmulos metálicos de 13, 55 y 147 átomos, encontrando que en las curvas de capacidad calorífica hay fluctuaciones debido a la fuerte competición estructural [10]. También

se reportó que los puntos de fusión varían conforme se incrementa el tamaño. En un estudio reciente se propuso un modelo termodinámico desde la perspectiva de la energía libre de Gibbs dependiente del tamaño [11]. El modelo es válido para la determinación de la temperatura de fusión en nanocristales o en nanoaleaciones binarias de distintos tamaños, dimensionalidades, y composiciones [11]. Estos y otros trabajos han demostrado que la temperatura de fusión de los cúmulos metálicos puede ser controlada manipulando el tamaño, dimensionalidad, interfaz, y composición.

Los beneficios que se obtienen al combinar dos elementos químicos, por ejemplo, dos átomos de metales como en este caso cobre con cobalto, son la razón de que se busque la mejora en las propiedades de los sistemas a estudiar. En este trabajo de tesis se hizo un estudio sistemático con dinámica molecular, donde se tuvo como objetivos particulares analizar la estabilidad estructural, así como la caracterización del efecto de la temperatura en propiedades físicas y químicas. En el presente trabajo se han estudiado los cambios en la temperatura de fusión de cúmulos de Co promovidos por el dopaje con un solo átomo de Cu.

3. Métodos teóricos y computacionales

a. Aspectos teóricos de la mecánica clásica y mecánica estadística

Los fundamentos de la mecánica clásica fueron publicados hace más de 300 años por el físico y matemático inglés Sir Isaac Newton. En la actualidad es normal que todos tengan algún conocimiento básico sobre la mecánica clásica, la cual tiene sus bases sentadas en las tres leyes de Newton. Sin embargo, es interesante pensar en cómo alguien de esa época logró realizar semejante obra pues, aunque estas leyes fueron primeramente pensadas para estudiar el movimiento de objetos grandes como planetas y estrellas, en la actualidad también tiene aplicaciones a nivel molecular con muy buenos resultados. Las leyes de movimiento de Newton son las siguientes [25]:

1. En la ausencia de fuerzas externas, un cuerpo permanecerá en reposo o se moverá a lo largo de una línea recta con velocidad constante v .
2. La acción de una fuerza externa F en un cuerpo produce una aceleración a igual a la fuerza dividida por la masa m del cuerpo

$$F = ma \quad (1)$$

3. Si un cuerpo A ejerce una fuerza a un cuerpo B, entonces el cuerpo B ejerce una fuerza de igual magnitud, pero en sentido opuesto al cuerpo A. Es decir, si F_{AB} es la fuerza del cuerpo A que se ejerce en el cuerpo B, entonces la fuerza F_{BA} ejercida por el cuerpo B al cuerpo A satisface

$$F_{BA} = -F_{AB} \quad (2)$$

En el método de dinámica molecular (DM), las ecuaciones de movimiento se aplican a sistemas atómicos. Este es un método computacional con raíces en la mecánica estadística, como se verá más adelante. De este modo, su uso permite predecir propiedades estructurales y dinámicas para una gran variedad de sistemas siempre que se cuente con un modelo de interacción entre átomos que sea realista. Muchas de estas aplicaciones abordan problemas muy importantes en la física de nanomateriales, como en catálisis de superficie, estructura y dinámica de cristales, y en el área de la nanotecnología, entre otras.

La herramienta principal de este trabajo es la simulación con dinámica molecular. Las simulaciones computacionales nos ayudan a estudiar propiedades de muchos sistemas, sin embargo, no todas las propiedades medidas con dinámica molecular son medidas experimentalmente para compararlas. Es por lo que este método debe tener bases teóricas sólidas y así tener la confianza de que los resultados son buenas aproximaciones. Como se dijo anteriormente, se utilizan las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica junto con los fundamentos de la mecánica estadística, lo cual hace posible estudiar sistemas pequeños como cúmulos atómicos con sólidos fundamentos físicos.

La mecánica clásica nos permite obtener toda la información necesaria para la predicción de las propiedades de un sistema en cualquier instante de tiempo [25]. Pero a partir de esta información proporcionada por las ecuaciones de movimiento, es necesario aplicar los fundamentos necesarios para el análisis sobre otras propiedades derivadas de la conservación de la energía. Las leyes de la termodinámica están basadas en observaciones experimentales, por lo que se entiende que la termodinámica es una teoría fenomenológica de sistemas macroscópicos [25]. Sin embargo, para darle un sentido racional, atomístico, a las bases de la termodinámica, es necesario aplicar leyes microscópicas para describir sistemas macroscópicos. El problema es que un sistema macroscópico consta de un enorme número de partículas, por lo que aplicar las ecuaciones de movimiento para obtener la información de cada una de ellas en cada instante de tiempo requiere de un gran consumo de memoria en computadora. Mediante la mecánica estadística es posible comprender que las propiedades observables en sistemas macroscópicos no dependen en su totalidad de la dinámica de cada partícula, sino más bien de promedios que en gran medida enmascaran los detalles microscópicos. Entonces, el puente que se crea con la aplicación de los principios de la mecánica estadística provee tanto la base de la termodinámica como la posibilidad de realizar cálculos computacionales.

Partiendo desde el punto de vista de la mecánica estadística, se supone que para cada estado cuántico de un sistema de muchos cuerpos con energía E hay una misma probabilidad de estar ocupado. Este promedio de todos los estados cuánticos posibles de un sistema se denomina promedio de ensamble [26]. El término de ensamble se refiere a una colección de sistemas que comparten propiedades macroscópicas en común. Cada sistema tiene un único estado microscópico, debido a que cada uno evoluciona bajo las leyes del movimiento desde una

condición inicial distinta en cada paso temporal. En la teoría clásica de ensamble, cada observable macroscópica está directamente relacionada con una función microscópica de las coordenadas y momentos del sistema [25]. En general, si se define como A a una observable macroscópica en equilibrio y a $a(x)$ como una función de espacio fase microscópica que puede ser utilizada para calcular A . De acuerdo con la idea de ensamble, si el ensamble contiene Z elementos, entonces la conexión entre A y $a(x)$ es proveída por un procedimiento de promedio, que se puede escribir como

$$A = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda=1}^Z a(x_{\lambda}) \equiv \langle a \rangle \quad (3)$$

Es posible darse cuenta de que el principal postulado de la mecánica estadística es entonces el “postulado de igual probabilidad a priori”. Aquí se dice que un sistema termodinámico, que está aislado y en estado de equilibrio, tiene la misma probabilidad de estar en cualquiera de los estados microscópicos accesibles.

Al momento de realizar una medición experimental, lo que se hace es tomar una medición durante un intervalo de tiempo. Sin embargo, durante ese intervalo de tiempo suceden diversos fenómenos que no logramos percibir. Es decir que el sistema experimenta fluctuaciones microscópicas en el momento de la medición, pasando por una serie de microestados. El resultado entonces de la medición hecha es un promedio temporal sobre todos los microestados por los que pasa el sistema. El método de dinámica molecular tiene su respaldo precisamente en esta idea, donde se puede calcular numéricamente la evolución temporal de un sistema para obtener el valor promedio de alguna propiedad en especial sobre un intervalo de tiempo. La hipótesis ergódica es básicamente lo anterior y dice que un sistema evoluciona con el tiempo a través de todos los microestados accesibles que son compatibles con su estado termodinámico en el equilibrio, esto es, en el límite de tiempos muy largos, los promedios temporales son iguales a los promedios sobre ensamble [27].

3.2. Potenciales de interacción

Ya se mencionó la importancia de la física clásica y estadística al momento de comprender cómo funciona el método computacional de dinámica molecular. Si bien, se sabe que de las ecuaciones de Newton se toma la ecuación (1) de movimiento para resolverlas y calcular las propiedades

deseadas, también es necesario resaltar un punto clave para este procedimiento. Es necesario conocer y definir matemáticamente cómo interactúan los átomos. Es decir, se debe modelar la fuerza que actúa sobre cada átomo debido a las interacciones con los átomos vecinos. El potencial interatómico se basa en la aproximación Born-Oppenheimer y describe cómo la energía potencial de un sistema clásico depende de las coordenadas de los átomos [28]. En general, se busca que las interacciones interatómicas sean descritas por funciones matemáticas con términos dependientes de las coordenadas de dos cuerpos, y términos adicionales en función de tres o muchos cuerpos. Es así como se pueden clasificar en dos tipos de potenciales, los de pares y los de muchos cuerpos.

Teóricamente no puede parecer complicado incluir muchos cuerpos, sin embargo, en el momento de manejar la expansión de n-cuerpos en los cálculos es cuando se encuentran las dificultades. Generalmente se trunca la expansión de n-cuerpos después del tercer término y la contribución de los términos truncados puede ser incluida con la adición de parámetros en los términos restantes [28].

3.2.1. Potenciales de pares

Una manera simple de describir la energía total de un sistema es haciéndolo en términos de potenciales de pares, los cuales son dependientes de las coordenadas radiales de dos cuerpos

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_2(|r_i - r_j|) \quad (4)$$

Donde V_2 es el potencial de pares y depende de la posición relativa entre los átomos i y j . Además de simplificar el formalismo matemático que puede tener la mecánica estadística utilizada en algunos cálculos de propiedades termodinámicas también hace posible realizar simulaciones que en principio son más difíciles. Los potenciales más utilizados de este tipo son los de Lennard-Jones [29], Morse [30], Buckingham, y el de Born-Mayer.

El potencial de Lennard-Jones es también utilizado en sistemas constituidos por agregados de átomos de dos especies distintas. La expresión que representa este potencial es la siguiente

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

Los parámetros ϵ y σ deben de considerar tanto las interacciones homogéneas como las heterogéneas. Si no es posible realizar ajustes a datos teóricos o experimentales, se pueden construir aplicando reglas matemáticas de mezclado, por ejemplo, la de Lorentz-Berthelot. Esta regla permite obtener, mediante el cálculo del promedio, los parámetros del potencial.

Otro potencial que ha sido muy utilizado en mecánica cuántica, especialmente para describir los modos vibracionales de una molécula ha sido el potencial de Morse, que se define como

$$V(x) = D(e^{-a(x-x_0)} - 1)^2 - D. \quad (6)$$

Donde D , a y x_0 son los parámetros ajustados del potencial. D es la profundidad del pozo, x la distancia entre átomos y a es una variable que controla el ancho del potencial. La característica de este potencial es que ofrece una mejor aproximación para la estructura vibracional que el oscilador armónico cuántico. También puede ser utilizado para modelar interacciones entre un átomo y una superficie.

Existen dos tipos de potenciales por pares que se diferencian por su contribución a la energía total. Por un lado, están aquellos potenciales asumidos para determinar completamente la energía total del sistema, ejemplos de este tipo son los sistemas en los que dominan las interacciones de tipo Van Der Waals. Y en la otra categoría se encuentran los potenciales que describen los cambios energéticos asociados con la variación de configuraciones atómicas a densidad promedio del material. La diferencia es que en los de segundo tipo no se determina la energía total [31]. Ejemplos de estos tipos de potenciales son los que se utilizan en sistemas metálicos, los cuales son derivados de cálculos de primeros principios [32].

A la ecuación (4) se le puede añadir un término para describir la energía total de un sistema compuesto por N partículas para ambos potenciales por pares [33]

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_2(|r_i - r_j|) + U(\Omega), \quad (7)$$

U es la contribución cohesiva a la energía para potenciales de la segunda categoría y depende del volumen promedio por átomo Ω o la densidad promedio del material [33]. $U = 0$ para potenciales del primer tipo. Sin embargo, incluso incluyendo el término adicional dependiente de la densidad,

los potenciales por pares no proporcionan una descripción de los sistemas metálicos. Durante las últimas décadas se ha buscado solución a esto incorporando la característica de muchos cuerpos en los potenciales de interacción atómica.

Existen actualmente varios modelos que incorporan los efectos de muchos cuerpos en los potenciales interatómicos. Por ejemplo, para semiconductores se ha utilizado el potencial de Stillinger-Weber [34], la ecuación (8) representa el primer intento de modelar un semiconductor de silicio

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} g(r_{ij})g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2. \quad (8)$$

donde θ_{ijk} representa el ángulo formado por los enlaces ij e ik , $g(r_{ik})$ es la función de decaimiento con un corte entre el primero y segundo vecinos. Este potencial ofrece una descripción realista de la estructura en equilibrio en cristales de silicio. Sin embargo, este potencial tiene problemas al modificar las condiciones de inicio, por ejemplo, cuando se somete un sistema bajo alta presión el potencial es incapaz de predecir correctamente la energía del sistema. Otros modelos interatómicos similares son el “shell model” con aplicaciones en cerámicos [35], y el potencial de Tersoff, que es parte de los potenciales de “bond-order”, con aplicaciones en hidrocarburos [36].

Para sistemas metálicos se ha buscado la incorporación del efecto de muchos cuerpos a los potenciales por pares de muchos cuerpos, dichos efectos son incluidos implícitamente a través de una dependencia ambiental de los términos de dos cuerpos [31]. Algunos modelos que se han implementado son el de “Embedded Atom”, “Effective Medium Theory”, el potencial de Finnis-Sinclair [37], y el potencial basado en la segunda aproximación del modelo “Tight-Binding”. La mayoría de estos potenciales mencionados comparten la idea principal de que la energía de cohesión de un átomo es determinada por la densidad electrónica local en el sitio donde el átomo está ubicado y en que la contribución a la densidad electrónica en ese sitio es debido a los átomos vecinos [28].

En este trabajo se utilizó un potencial basado en la segunda aproximación del método tight-binding. Este método fue utilizado por F. Cyrot-Lackmann para realizar el cálculo de la energía de cohesión y la tensión superficial de un cristal cúbico. Demostró que el conocimiento de los primeros momentos fue suficiente para obtener una expresión válida de la energía de cohesión y

la tensión superficial en función del llenado de la banda. También obtuvo, para una banda semillena, una expansión exacta y convergente en función de los momentos de la densidad de estados, conduciendo a valores numéricos razonables [38]. Desde el punto de vista de la estadística descriptiva, los momentos representan la distribución de los valores observados de un conjunto de datos. El primer momento respecto al origen es la media aritmética del conjunto de datos, el segundo momento respecto a la media es la varianza, el tercer momento con respecto a la media mide la asimetría de la distribución, es decir, el sesgo hacia la izquierda o hacia la derecha, y el cuarto momento mide la forma de la distribución. Esta fue la idea que se trasladó a la densidad de estados mediante el teorema de momentos [38].

3.2.2. Teorema de momentos

De acuerdo con lo establecido por Cyrot-Lackmann, el teorema de momentos relaciona los momentos de la densidad local de estados con la topología del entorno atómico del átomo. El n -ésimo momento en términos de la densidad de estados es

$$\mu_i^n = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^n d_i(E) dE, \quad (9)$$

donde μ_i^n es la representación del número de momentos. E son los valores de energía del electrón y H_{ii} los elementos de matriz asociados a la energía del electrón. Mientras que $d_i(E)$ es la densidad local de estados para el i -ésimo átomo, la cual se expresa como

$$d_i(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k) \langle i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | i \rangle. \quad (10)$$

De este modo

$$\mu_i^n = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^n \sum_{E_k} \delta(E - E_k) \langle i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | i \rangle dE, \quad (11)$$

debido a que el factor $(E - H_{ii})^n$ no depende de E_k , se puede reescribir la ecuación (11) como

$$\mu_i^n = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{E_k} (E - H_{ii})^n \delta(E - E_k) \langle i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | i \rangle dE, \quad (12)$$

Realizando una expansión en serie de Taylor alrededor de E_k , se reduce a

$$\mu_i^n = \sum_{E_k} \langle i | \psi_k \rangle (E - H_{ii})^n \langle \psi_k | i \rangle \quad (13)$$

y como el Hamiltoniano es

$$H = \sum_{E_k} |\psi_k\rangle E_k \langle E_k|, \quad (14)$$

la expresión para el n-ésimo momento es de la siguiente forma

$$\mu_i^n = \langle i | (H - H_{ii})^n | i \rangle \quad (15)$$

si aplicamos el momento con $n = 0$, obtenemos

$$\mu_i^0 = \langle i | (H - H_{ii})^0 | i \rangle = \langle i | i \rangle = 1, \quad (16)$$

El momento con $n = 0$ resulta en 1 debido a la condición de normalización de la densidad local de estados. Ahora aplicando el momento con $n = 1$

$$\mu_i^1 = \langle i | (H - H_{ii})^1 | i \rangle = H_{ii} - H_{ii} \langle i | i \rangle = 0, \quad (17)$$

se obtiene el centro de gravedad de la densidad de estados relacionado a H_{ii} . Si se aplica el momento $n = 2$, entonces

$$\mu_i^2 = \langle i | (H - H_{ii})^2 | i \rangle = \langle i | (H - H_{ii})(H - H_{ii}) | i \rangle, \quad (18)$$

utilizando la completez del conjunto base

$$\mu_i^2 = \sum_{i'} \langle i | (H - H_{ii}) | i' \rangle \langle i' | (H - H_{ii}) | i \rangle, \quad (19)$$

resulta en

$$\mu_i^2 = \sum_{i'} (\langle i | H | i' \rangle - \langle i | H_{ii} | i' \rangle) (\langle i' | H | i \rangle - \langle i' | H_{ii} | i \rangle). \quad (20)$$

Considerando únicamente a los primeros vecinos, se tiene que solamente los átomos i' son vecinos del átomo i y tienen elementos de matriz distintos de cero. Si $i = i'$: $\langle i | (H - H_{ii}) | i' \rangle = 0$, y si $i \neq i'$: $\langle i | (H - H_{ii'}) | i' \rangle = H_{ii'}$. Por lo tanto, el segundo momento queda expresado como

$$\mu_i^2 = \sum_{i' \neq i} H_{ii'} H_{i'i}. \quad (21)$$

El segundo momento es el momento de inercia de la densidad local de estados relacionado al centro de gravedad, μ nos proporciona la medida de anchura de la densidad local de estados. Debido a que los elementos de matriz que sobreviven a este Hamiltoniano representan integrales de salto, cada término $H_{ii'} H_{i'i}$ describe a un electrón iniciando en el sitio i , y brincando al primer vecino del sitio i' y regresando del sitio i' al sitio original i . Entonces, el segundo momento de la densidad local de estados es la suma de todos los 2 saltos de caminos. En la Fig. 1 se puede observar gráficamente esto para entender el resultado.

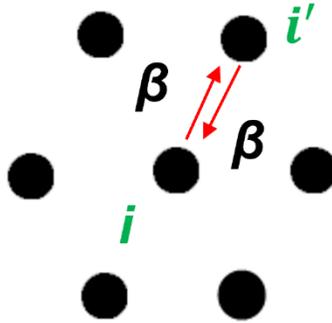


Figura 1. Trayectorias que aportan al segundo momento.

Para momentos mayores, por ejemplo, para el tercero

$$\mu_i^3 = \sum_{i' \neq i} \sum_{i'' \neq i' \text{ o } i} H_{ii'} H_{i'i''} H_{i''i}, \quad (22)$$

lo que representa la sumatoria de todas las integrales de salto β que inician y terminan en el sitio i . Con los resultados anteriores es posible generalizar el teorema de momentos como:

“El n -ésimo momento de la densidad local de estados sobre el átomo i es la suma de todas las trayectorias de n saltos de longitud que empiezan y terminan en el sitio i ”.

3.3. Potencial de Gupta

Existe un gran interés en la actualidad por el estudio de las propiedades de los defectos atómicos en superficies. Los potenciales interatómicos son la pieza clave para realizar simulaciones, por lo que es importante que el potencial a utilizar lleve también a una correcta descripción de la relajación de superficie, de no ser así, las propiedades de defectos calculadas podrían ser erróneas. Hace algunas décadas atrás se realizaron experimentos con difracción de electrones de baja energía (LEED) en superficies metálicas limpias descubriéndose una contracción de la separación de las primeras capas superficiales [39]. La contracción es mayor para la capa superior y disminuye rápidamente para las capas internas. Fue Gupta quien demostró que todos los potenciales interatómicos del tipo clásico, como los de Lennard-Jones, Morse, etc., modelan, por naturaleza, una expansión de la separación de capas intermedias y no la contracción observada experimentalmente. Para corregir este comportamiento erróneo modeló un potencial interatómico utilizando un procedimiento simple para calcular las relajaciones atómicas, y así propuso utilizar un modelo que considerara la estructura electrónica. Gupta no propone un potencial que produce las relajaciones correctas en la superficie ni pone en discusión la validez del concepto de potenciales de pares para superficies. Lo que se asume es que se necesita un potencial interatómico o un simple modelo analítico de estructura electrónica de un metal que esté disponible para estimar tales relajaciones y así evitar los cálculos elaborados que conlleva la relajación. Con esta idea se facilita la selección de un potencial de pares para utilizar en el trabajo de simulación.

En la superficie, un átomo en una capa justo debajo de la superficie experimenta una fuerza neta atractiva normal a la superficie y esta normal apunta hacia el cristal [40]. Esto puede corregirse dejando que los átomos se muevan hacia fuera en la superficie, provocando un incremento correspondiente en la fuerza neta repulsiva y así no exista fuerza neta en el átomo. Este planteamiento también demuestra que estas predicciones son imposibles de hacer con potenciales oscilatorios, ya que, en contraste con los potenciales de Lennard-Jones y Morse, la fuerza que se ejerce en un átomo por sus vecinos tendría que ser atractiva o repulsiva, dependiendo de las oscilaciones en el potencial [40]. En este modelo se asume por simplicidad que la relajación atómica toma lugar solamente en la capa superficial más alta y que a partir de la segunda no se ven muy afectadas. Para desarrollar estos argumentos se tuvo que emplear el modelo propuesto por

Friedel para metales de transición, el cual se basa en un modelo de estructura electrónica de amarre fuerte, o mejor conocido como “tight-binding”.

El modelo de Friedel produce la contracción mencionada anteriormente de la distancia entre la capa superficial más alta y la capa que se encuentra justo debajo de ella. La densidad de estados en este modelo se representa por una función de paso rectangular de ancho W y una altura de $10/W$. El ancho de banda se puede obtener del segundo momento de la densidad de estados de los electrones d, aproximando mediante la relación

$$\mu_2 = \frac{W^2}{12} \quad (23)$$

a partir de esta relación, el ancho de banda se obtiene mediante la energía de Fermi E_F , la cual se expresa para un metal con N_d electrones en la capa d como

$$E_F = \frac{W(N_d-5)}{10}. \quad (24)$$

El cero de la energía se encuentra en el centro de la banda y coincide en este modelo con la posición atómica de los niveles d. La energía de cohesión E_d debido a a los electrones d es

$$E_d = \frac{W}{20} N_d(10 - N_d). \quad (25)$$

Reordenando se tiene que

$$W = \frac{20E_d}{N_d(10-N_d)}, \quad (26)$$

por lo que

$$\mu_2 = \frac{400E_d^2}{12N_d^2(10-N_d)^2} \quad (27)$$

Ahora, realizando la aproximación de que el segundo vecino y el más alto d-d se superponen y las integrales de transferencias pueden ser despreciadas en relación con los vecinos más cercanos [40], μ_2 puede escribirse en términos de las integrales promedio de transferencia o salto entre sitios, las cuales son cantidades que dependen de la posición del átomo $\beta(R_j)$ en el origen y otro situado en R_j . Entonces se da por la siguiente expresión

$$\mu_z = \sum_j^l \beta^2(R_j), \quad (28)$$

la sumatoria se extiende solamente sobre los vecinos más cercanos y la prima indica que el término $R_j = 0$ es excluido. Igualando las ecuaciones (25) y (28) se tiene que

$$E_d = \frac{\sqrt{3}}{10} N_d (10 - N_d) \sqrt{\sum_j \beta^2(R_j)}. \quad (29)$$

Siguiendo a Ducastelle, se asume que las integrales de transferencia varían exponencialmente en la vecindad de R_0 [41],

$$\beta(R) = \beta_0 e^{-q(R-R_0)}. \quad (30)$$

Incluyendo esta ecuación en la expresión para E_d se obtiene la ecuación para la parte atractiva del potencial de Gupta. En metales de transición esta energía asociada a los electrones d es la contribución más dominante para la energía de cohesión. Los electrones d de los átomos metálicos considerados son los responsables del efecto de muchos cuerpos al potencial de Gupta. El término de la parte atractiva de la energía no puede descomponerse en contribuciones por pares, lo que le confiere la cualidad de ser un potencial de muchos cuerpos.

Para que exista una red estable en nuestro sistema metálico tiene que existir otro término que aporte a la energía de cohesión una fuerza repulsiva compensatoria, y debe ser de corto alcance. De acuerdo con Gupta, a medida que los átomos se unen para formar un sólido, la contribución de electrón libre a la energía de cohesión es primero atractiva. Mientras que a medida que la separación interatómica va disminuyendo, en una distancia mayor que la separación interatómica de equilibrio, la estructura cae por la configuración donde el potencial es mínimo y se dirige hacia una región predominada por la parte repulsiva del potencial. Simplificando, la parte repulsiva a la energía de cohesión E_s en metales de transición surge de los electrones s. Asumiendo que en la vecindad de la separación interatómica de equilibrio varía como $e^{-p(R-R_0)}$ debido a que se espera que β_s se comporte de esa manera por ser una integral de salto interatómico [40]. Se asume entonces una forma funcional del tipo

$$E_s = B \sum_j e^{-p(R-R_0)} \quad (31)$$

donde la constante B depende de β_s . Entonces, la expresión analítica propuesta por Gupta para describir la energía de cohesión de los metales de transición es

$$E_c = E_d + E_s, \quad (32)$$

por lo tanto

$$E_c = \sum_i \left[B \sum_j e^{-p(R_{ij}-R_0)} - \frac{\sqrt{3}}{10} N_d (10 - N_d) \sqrt{\sum_j (\beta_0 e^{-q(R_{ij}-R_0)})^2} \right] \quad (33)$$

Como una vista general del enfoque de Gupta, el término atractivo del potencial es resultado de los electrones de la banda d, mientras que la parte repulsiva proviene de los electrones de la banda s.

3.3.1. Generalización del potencial de Gupta

En 1985 se revisó la forma funcional del potencial de Gupta para modificar algunos parámetros empíricos. En el trabajo realizado por Tománek, Aligia y Balseiro, se presentó una teoría electrónica calculando el calor de segregación considerando la contribución electrónica a la superficie de energía. Y proponiendo una forma funcional considerando solamente vecinos cercanos [42]. Para realizar esto se tenía que reproducir la energía de cohesión bulk $E_c(\text{bulk})$ y la distancia de los vecinos más cercanos r_{ij}^0 . Entonces, presentaron la siguiente ecuación

$$E^{\text{tot}} = \sum_i \left[\frac{q}{\sqrt{Z_{\text{bulk}}}} \sum_{j \neq i} \xi e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi^2 e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}} \right] \quad (34)$$

donde j es el vecino más cercano de i , y la cantidad ξ es

$$\xi = \frac{E_c(\text{bulk})}{(1-\frac{q}{p})\sqrt{Z_{\text{bulk}}}} \quad (35)$$

aquí Z_{bulk} corresponde al número de coordinación, q y p describen la dependencia con la distancia efectiva de las integrales de salto y la repulsiva entre pares, respectivamente, y estas se relacionan con constantes elásticas del metal en bulk. Se puede observar que la ecuación (34) relaciona la energía total con la energía de cohesión en bulk. Esta expresión ha sido utilizada para predecir relajaciones atómicas en superficie para metales puros obteniendo muy buenos resultados [43]. La parte atractiva de la energía total es descrita por un hamiltoniano de Hartree tight-binding, mientras que la contribución repulsiva es asumida por repulsiones del tipo Born-Mayer, los cuales dependen de la transferencia de carga [42].

La generalización del potencial semiempírico de Gupta para utilizarlo en metales nobles y de transición, y en algunas aleaciones, se hizo en 1993 por F. Cleri y V. Rosatto. Ellos evaluaron sistemáticamente los parámetros para los potenciales de muchos cuerpos en metales de transición, basados en la aproximación de segundo momento por un hamiltoniano tight-binding. Su esquema les permitió reproducir correctamente el comportamiento térmico de metales de transición utilizando un pequeño conjunto de parámetros ajustables [44].

Como las integrales de salto son únicamente función de la distancia radial entre los átomos i y j , la energía de la banda d , que es la parte atractiva, puede escribirse para un átomo i como [45]

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

donde $r_0^{\alpha\beta}$ representa la distancia de los primeros vecinos en la red $\alpha\beta$, y q describe su independencia con la distancia interatómica relativa. Se asume que los elementos de la ecuación q y ξ dependen solamente de la interacción de las especies atómicas α y β . Entonces, para asegurar la estabilidad del cristal, se necesita un término que contribuya la parte repulsiva. Esto es descrito por una suma de Born-Mayer sobre repulsiones ion-ion [44]:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \quad (37)$$

Este se origina por el aumento en la energía cinética de los electrones de conducción restringidos dentro de dos iones que se aproximan [41]. El parámetro p sigue siendo dependiente únicamente de la interacción entre las especies atómicas. La energía de cohesión total del sistema es entonces:

$$E_c = \sum_i \left[\sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (38)$$

con el término de banda incorporado a la sumatoria de muchos cuerpos, el cual es de origen cuántico.

3.4. Métodos de optimización global

Para el desarrollo de una investigación teórica sobre la estructura de un cúmulo atómico con buenas aproximaciones es necesario considerar primeramente la complejidad del problema de optimización general, y en segundo lugar la elección de un modelo interatómico que sea adecuado para el sistema que se desea estudiar y además sea computacionalmente eficiente. El objetivo general es explorar la superficie de energía potencial (PES) de algún cúmulo compuesto por N átomos, la cual es $(3N+1)$ dimensional, y durante esta búsqueda encontrar mínimos energéticos para localizar el punto más bajo de energía definido como mínimo global. En términos generales, la tarea principal de los métodos de búsqueda global es realizar una optimización global de la energía potencial en función de las coordenadas atómicas [46].

De primera instancia, se podría pensar que sólo se tiene que generar cada posible isómero y después asegurarse de elegir el mínimo global de entre todas las estructuras. Sin embargo, cuando se incrementa el tamaño de los cúmulos atómicos también incrementa exponencialmente el número de posibles isómeros [47, 48]. Para el caso de nuestro tema de estudio sobre sistemas bimetalicos se vuelve todavía más complicado debido a la existencia de los homótopos [49] existentes en cada isómero. Por lo tanto, mediante un algoritmo de optimización global se realiza una exploración sistemática imparcial de la superficie de energía potencial para encontrar el mínimo global del sistema que se está estudiando. Debido al gran consumo de tiempo computacional consecuencia de la exploración completa de la PES, es necesario que estos métodos sean lo más efectivos posibles al momento de ubicar los nuevos mínimos y mejorar las estructuras

de los cúmulos atómicos que sean posibles en función de la energía potencial. Los métodos de optimización se pueden clasificar en relación con su motivación termodinámica, los principales son el Monte Carlo (MC) y dinámica molecular (DM) [46].

3.4.1. Método basin hopping

El método de optimización global basin hopping es un método termodinámico MC, que utiliza movimientos de saltos en combinación con minimizaciones locales para brincar desde un mínimo de energía a otro en la PES [46]. Este método fue utilizado por primera vez en el año 1987 por Li y Scheraga[50] pero se desarrolló para cúmulos atómicos en 1997 por Wales y Doye [51]. En la Fig. 2 se presenta gráficamente el principio básico sobre el funcionamiento de este método.

Los círculos y elipses coloreados representan los isómeros correspondientes a las cuencas individuales. En la Fig. 2 la energía es graficada en función de las coordenadas generalizadas $\{X\}$. Aquí la PES se transforma en una colección de escalones interconectados. La línea sólida representa la energía de la superficie original y la línea punteada es la energía transformada. Considerando que la energía transformada se define como

$$\tilde{E}(\mathbf{X}) = \min\{E(\mathbf{X})\}, \quad (39)$$

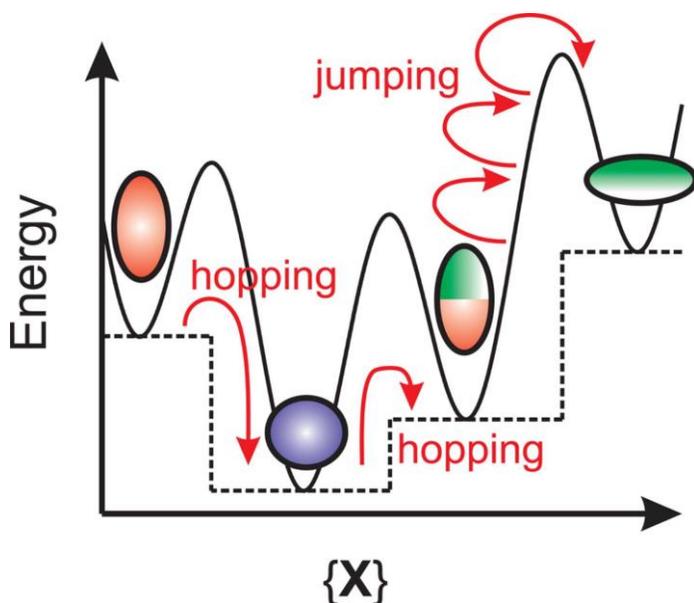


Figura 2. Representación esquemática del algoritmo basin hopping [46].

donde \mathbf{X} representa el vector $3N$ -dimensional de las coordenadas y \min significa que la energía de minimización es realizada comenzando desde \mathbf{X} . Se puede sugerir un simple camino para transformar la PES sin cambiar el mínimo global [51].

En el enfoque de este método de optimización, se utiliza una geometría aleatoria como configuración inicial y debido a que el algoritmo acopla la optimización local a los movimientos MC, la estructura es relajada hasta el mínimo más cercano [46]. Después, la estructura correspondiente a un mínimo local se deforma aleatoriamente dentro de un radio definido para que las coordenadas de todos los átomos se cambien o se realice un intercambio de átomos o fragmentos de la estructura. La estructura resultante de nuevo es minimizada energéticamente y si el cambio estructural fue suficiente para superar un estado de transición cercano, el algoritmo se moverá desde un mínimo al siguiente. De este modo, el método basin hopping permite saltar de una cuenca a la siguiente dentro de la PES para explorar la vecindad cercana de las cuencas que se encuentran alrededor de la estructura inicial elegida.

Para analizar la nueva configuración de mínima energía encontrada, se utiliza el criterio de Metrópolis que compara la diferencia de energía entre los isómeros final e inicial [52]. Esto se repite para un número de pasos definidos en el algoritmo y por último se selecciona al isómero de más baja energía para definirlo como el mínimo global.

3.5. Métodos numéricos de integración

Parte del desarrollo de un buen programa de dinámica molecular es la elección de un método numérico de integración para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. En este aspecto, lo más importante es elegir un algoritmo que sea preciso cuando se realizan simulaciones con una gran cantidad de pasos temporales, esto debido a que entre mayor sea el número de pasos temporales que se puedan usar, menos evaluaciones de las fuerzas se necesitan por unidad de tiempo de simulación. El tiempo de cómputo que pueda presentar el algoritmo de integración no es tan relevante porque el tiempo que se tarda cualquier método en integrar es pequeño, al menos para sistemas pequeños.

3.5.1. Algoritmo de Verlet

Una vez que se han calculado las fuerzas entre los átomos del sistema, es necesario integrar las ecuaciones de movimiento. Un algoritmo simple y muy utilizado con buenos resultados es el algoritmo de Verlet. En el año 1967, Loup Verlet demostró que es posible integrar las ecuaciones de movimiento para un sistema de miles de partículas a partir de un método relativamente fácil. La primera aplicación de esta herramienta fue en el estudio de un fluido compuesto por átomos que interactuaban con el potencial de Lennard-Jones. Los resultados que se obtuvieron en ese trabajo estuvieron en acuerdo con los resultados obtenidos para argón real [53].

A partir de una expansión de Taylor de la coordenada de una partícula en tiempo t , el algoritmo de Verlet se puede derivar de la siguiente manera [26]

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (40)$$

similarmente,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (41)$$

sumando las ecuaciones (40) y (41),

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (42)$$

o también

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2. \quad (43)$$

El cálculo de la nueva posición de la partícula se estima con un error del orden de Δt^4 , donde Δt es el paso temporal de la simulación. El método de Verlet no utiliza la velocidad para calcular la nueva posición, en cambio deriva la velocidad desde una trayectoria conocida mediante la siguiente ecuación

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3), \quad (44)$$

de este modo:

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (45)$$

esta expresión para la velocidad tiene solamente una precisión del orden de Δt^2 . Una vez que se calculan las posiciones, se descartan las posiciones en el tiempo Δt . En este punto las posiciones actuales se convierten en las viejas posiciones y las nuevas se convierten en las actuales.

3.5.2. Forma de velocidad del algoritmo de Verlet

En el año 1981, William C. Swope y Hans C. Andersen establecieron la forma de velocidad del algoritmo de Verlet, el cual utilizaron en su trabajo para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton[54]. En la literatura de análisis numéricos, el algoritmo de Verlet es conocido como un “método explícito de diferencia central” [55]. Pero una mejor manera de implementar este algoritmo en un equipo de cómputo con precisión finita es utilizando la “forma resumida” [54]. Definiendo

$$z(t) = \frac{(r(t+\Delta t)-r(t))}{\Delta t}, \quad (46)$$

la ecuación (43) es equivalente a la ecuación [54]:

$$r(t) = r(t - \Delta t) + \Delta t z(t - \Delta t), \quad (47)$$

$$z(t) = z(t - \Delta t) + \Delta t f(v(t)), \quad (48)$$

éstas ecuaciones pueden ser iteradas hasta obtener todos los valores subsecuentes de $r(t)$ y $z(t)$ desde r_0 y z_0 . Si se necesitan las velocidades, pueden ser obtenidas mediante

$$v(t) = \frac{(z+z(t-\Delta t))}{2}. \quad (49)$$

Las ecuaciones anteriores son equivalentes al algoritmo de Verlet, pero no son numéricamente equivalentes y además son superiores en cómputo de precisión finita [55]. De este modo, la forma de velocidad del algoritmo de Verlet es donde aparece $v(t)$ directamente en las ecuaciones para ser iterado.

3.6. Propiedades físicas

3.6.1. Función de distribución de pares

La función de distribución de pares es una herramienta importante para la caracterización estructural. Con esta cantidad se obtiene información sobre la probabilidad de encontrar dos átomos separados por una distancia r . La función de correlación de pares $g(r)$ es por definición la densidad de autocorrelación en el espacio [28]. Partiendo de la densidad atómica de un sistema de N átomos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (50)$$

mientras que la densidad de autocorrelación se define como

$$G(r) = \langle \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}) \rangle_i, \quad (51)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum_j^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 1, \quad \rho(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}) = \sum_j^N \delta(\mathbf{r}_i + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \sum_j^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}), \quad (52)$$

por lo tanto,

$$G(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}), \quad (53)$$

Para establecer la relación de encontrar a un átomo a una distancia r , la densidad atómica promedio $\rho_0 = N/\Omega$ del sistema es normalizada

$$g(r) = \frac{G(r)}{\rho_0} = \frac{\Omega}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}), \quad (54)$$

y expresada en su forma escalar

$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij}). \quad (55)$$

En una estructura cristalina, la función presenta una secuencia de picos que corresponden a las capas alrededor de un átomo. La posición y magnitud de estos picos son características de la

estructura del sistema en estudio. En un sistema líquido o sólido pero desordenada, la $g(r)$ exhibe los principales picos cercanos a la separación atómica promedio de los átomos vecinos, y oscila con picos menos pronunciados a largas distancias. En general, la $g(r)$ se desvanece por debajo de cierta distancia y es donde la repulsión atómica es lo suficientemente fuerte para evitar que los pares de átomos se acerquen demasiado [28].

3.6.2. Capacidad calorífica

Como se mencionó anteriormente, mediante la hipótesis ergódica la mecánica estadística permite estudiar la evolución de un sistema en el tiempo a través de todos los microestados accesibles, los cuales son compatibles con su estado termodinámico durante el equilibrio. De este modo, es posible realizar mediciones de propiedades macroscópicas de un sistema conociendo las probabilidades de dichos microestados accesibles a este. Esta probabilidad se define como:

$$P_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (56)$$

Para obtener el valor promedio a una cierta temperatura de una propiedad arbitraria X

$$\langle X \rangle = \sum_i X_i P_i. \quad (57)$$

Debido a que su valor promedio se encuentra a partir de los microestados accesibles y a sus respectivas probabilidades, se necesitan conocer las fluctuaciones que experimenta la propiedad medida para obtener información sobre la separación de los valores que X pueda tener con su valor promedio $\langle X \rangle$. Estadísticamente, con la varianza se puede realizar la medida de las desviaciones con respecto a su valor promedio. De este modo, para una variable arbitraria

$$\sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (58)$$

Para el cálculo de la capacidad calorífica se utilizan las fluctuaciones de la energía, que se obtienen de la siguiente manera

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2. \quad (59)$$

Esta expresión dice que se necesita calcular el valor promedio de E^2 y el cuadrado del valor promedio de E . Por otro lado, desde la definición de promedio sobre ensamble, la varianza de la energía es expresada como

$$\sigma_E^2 = \sum E_j^2 P_j - \bar{E}^2, \quad (60)$$

por lo tanto, las fluctuaciones en la energía que ocurren en un sistema a temperatura constante son dadas por

$$\sigma_E^2 = (\Delta E)^2 = K_B T^2 C_V. \quad (61)$$

La capacidad calorífica de un cúmulo constituido por N átomos se expresa como[10]

$$C_V = \frac{(\Delta E)^2}{2NK_B T^2} \quad (62)$$

Donde K_B es la constante de Boltzman y E es la energía total del cúmulo. Incluyendo las fluctuaciones en la energía a temperatura constante, ecuación (59), nos lleva a:

$$C_V = \frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{2NK_B T^2} \quad (63)$$

donde $\langle \rangle$ denota el promedio sobre ensamble.

3.6.3. Desplazamiento cuadrático medio

El fenómeno de difusión es un proceso en el que un perfil de concentración inicial se distribuye a pesar de la ausencia de flujo. Es decir, es causada por el movimiento molecular de las partículas que componen un fluido. La ley de Fick describe la difusión para sistemas macroscópicos, donde los estados del flujo de las especies que se difunden son proporcionales al gradiente negativo de la concentración. Sin embargo, aunque la difusión tenga una interpretación macroscópica, el desplazamiento cuadrático medio, MSD, tiene interpretación microscópica. Esta es la distancia media al cuadrado que recorren los átomos en un intervalo de tiempo t . Esta definición del MSD nos sugiere la forma de calcular esta cantidad en una simulación. Para cada átomo o partícula i , se mide la distancia que se recorrió en el tiempo t , y posteriormente se grafican

los valores del MSD en función del tiempo t . La movilidad de los átomos en un cúmulo puede ser entonces calculada como [26]:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i(t)^2. \quad (64)$$

El MSD nos proporciona información directamente relacionada a la difusión atómica. Es posible, analizando los valores de esta propiedad, observar gráficamente si el sistema se encuentra en estado sólido o líquido. Cuando el sistema se encuentra en estado sólido, los valores del MSD permanecen casi constantes con el tiempo. Mientras que, en sistemas líquidos, el MSD aumenta casi linealmente con el tiempo, debido a que los átomos experimentan la difusividad.

4. Metodología

En este trabajo se utilizó el método de dinámica molecular basado en el potencial semiempírico de Gupta, el cual se utilizó para modelar las fuerzas interatómicas utilizando en la ecuación (38) los parámetros presentados en la Tabla 1. Se aplicaron los fundamentos de la mecánica estadística dentro del ensemble canónico para el cálculo de algunas propiedades físicas. En la Fig. 3 se presenta con una vista general el procedimiento para obtener los resultados de las propiedades físicas.

Tabla 1. Parámetros del potencial de Gupta utilizados en este trabajo.

Interaction	$A_{ij}(eV)$	$\xi_{ij}(eV)$	p_{ij}	q_{ij}	$r_{ij}^0(\text{Å})$
Cu-Cu	0.0855	1.2240	10.960	2.2780	2.5560
Cu-Co	0.0903	1.3560	11.282	2.2820	2.5280
Co-Co	0.0950	1.4880	11.604	2.2860	2.5000

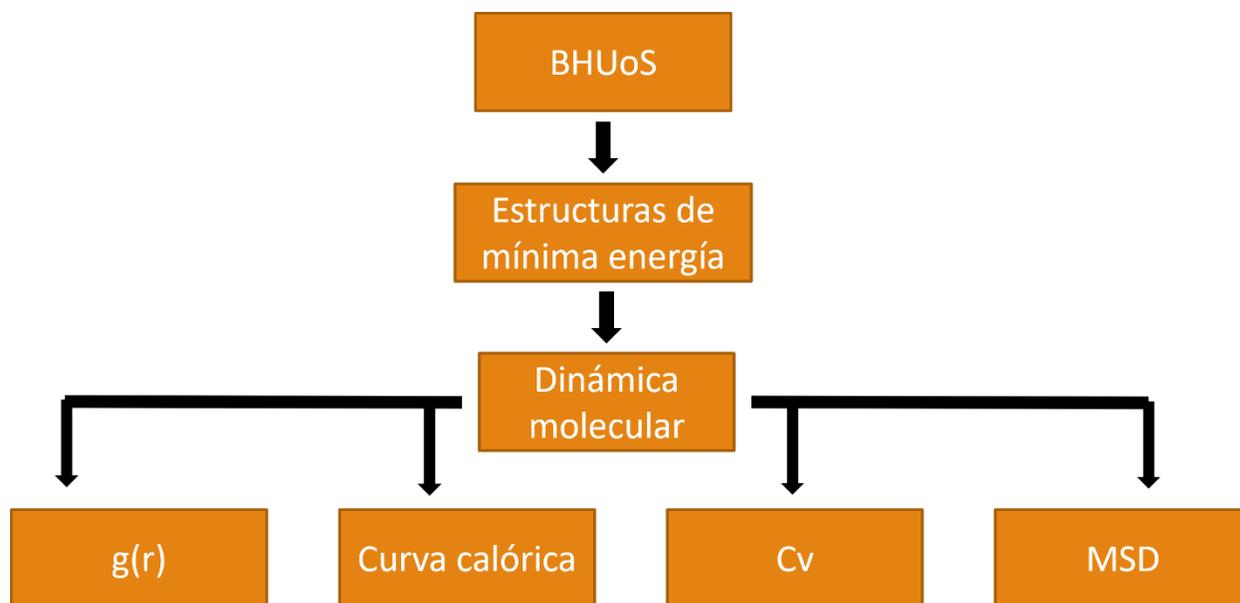


Figura 3. Esquema general del procedimiento llevado a cabo para la obtención de las propiedades físicas de cada cúmulo metálico y bimetálico.

Las ecuaciones de movimiento se integraron mediante el algoritmo de Verlet con pasos temporales de 1 fs . Es decir, se obtuvieron $1,000,000$ pasos temporales en cada simulación. La temperatura se controló desde 100K hasta una temperatura cercana a la de fusión de los metales en su estado bulk, las cuales son 1358K para el cobre y 1768K para el cobalto. Finalmente, se monitoreó la conservación de la energía en cada simulación.

Debido al gran consumo de tiempo de cómputo que consumen las simulaciones de los cúmulos metálicos más grandes, de 147 y 309 átomos, se utilizaron dos equipos de cómputo con la intención de obtener los resultados en una menor cantidad de tiempo. Se utilizó una computadora marca Dell con sistema operativo Linux Mint 20.2 Cinnamon, con 8 núcleos y 16 gb de memoria RAM. La otra computadora fue un equipo macOS con un procesador 2.7 GHz Intel Core i5 de cuatro núcleos y memoria de 8 gb, perteneciente al laboratorio de simulación del departamento de investigación en física de la Universidad de Sonora.

La medición de las propiedades físicas a partir de los datos obtenidos de las simulaciones con dinámica molecular, como se establece en la Fig. 3, se puede realizar de dos formas distintas. El primer método es calculando en cada paso temporal mientras el programa se encuentra corriendo la simulación. La sumatoria de cada medición de cada paso de tiempo es sumada y

actualizada durante todo el experimento. Ejemplos de esto es la medición de la energía potencial, cinética, y energía total. El segundo camino es generando un archivo de los datos de posiciones, velocidades, energías, etc., mientras el programa está corriendo para posteriormente mediante otro algoritmo procesar esta información y calcular dichas propiedades. Ejemplo de esto es el cálculo del desplazamiento cuadrático medio, donde a partir de un archivo de tipo .xyz se calcularon las diferencias en las posiciones atómicas dentro de los cúmulos para toda la trayectoria almacenada de cada simulación.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización estructural

Se estudiaron los cúmulos metálicos puros y dopados de cobalto y cobre-cobalto, respectivamente. Se seleccionaron los tamaños de 13, 55, 147 y 309 átomos con la intención de obtener estructuras con geometría de icosaedros de capa cerrada con 1, 2, 3, y 4 capas de átomos alrededor de un átomo central, respectivamente. El número de átomos (N) de un cúmulo con geometría de icosaedro con capa cerrada se obtiene a través de [56]:

$$N(k) = \frac{10}{3}k^3 - 5k^2 + \frac{11}{3}k - 1, \quad (65)$$

donde k es el número de capas. Los números resultantes son llamados “números geométricos mágicos” debido a su gran estabilidad, consecuencia de sus perfectas superficies completas.

Las estructuras iniciales se obtuvieron con el programa hecho en casa BHUoS, el cual significa Basin Hopping of the University of Sonora. Como lo dice su nombre es un algoritmo basado en el método basin hopping, descrito en la sección anterior. Las configuraciones de mínima energía obtenidas con BHUoS para los cúmulos puros y dopados se presentan en las Figs. 4 y 5.

Los resultados muestran que los cúmulos atómicos, efectivamente, son icosaedros de capa cerrada. Únicamente el cúmulo de cobalto de 309 átomos se comportó un poco distinto y se tuvo que tratar como un caso particular. La Fig. 6a muestra la estructura de mínima energía obtenida con BHUoS. Como se puede ver, a pesar de ser la configuración de mínima energía, se observa que tiene dos átomos descolocados en una de sus caras. Para solucionar este problema se tomó la estructura de

mínima energía del cúmulo $\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$ y se reemplazó el átomo de cobre por un átomo de cobalto. Después, se realizó una simulación con dinámica molecular a una temperatura de 300K para tratar de relajar la estructura y obtener un icosaedro perfecto. En la Fig. 6b se presenta la estructura obtenida a partir de la sustitución. La energía de la estructura obtenida por dinámica molecular es mayor que la obtenida por BHUoS. Sin embargo, la estructura de la Fig. 6b tiene una geometría icosaedral sin los átomos descolocados observados en la Fig. 6a. Esta es la principal razón por la que se tomó la Fig. 6b como estructura

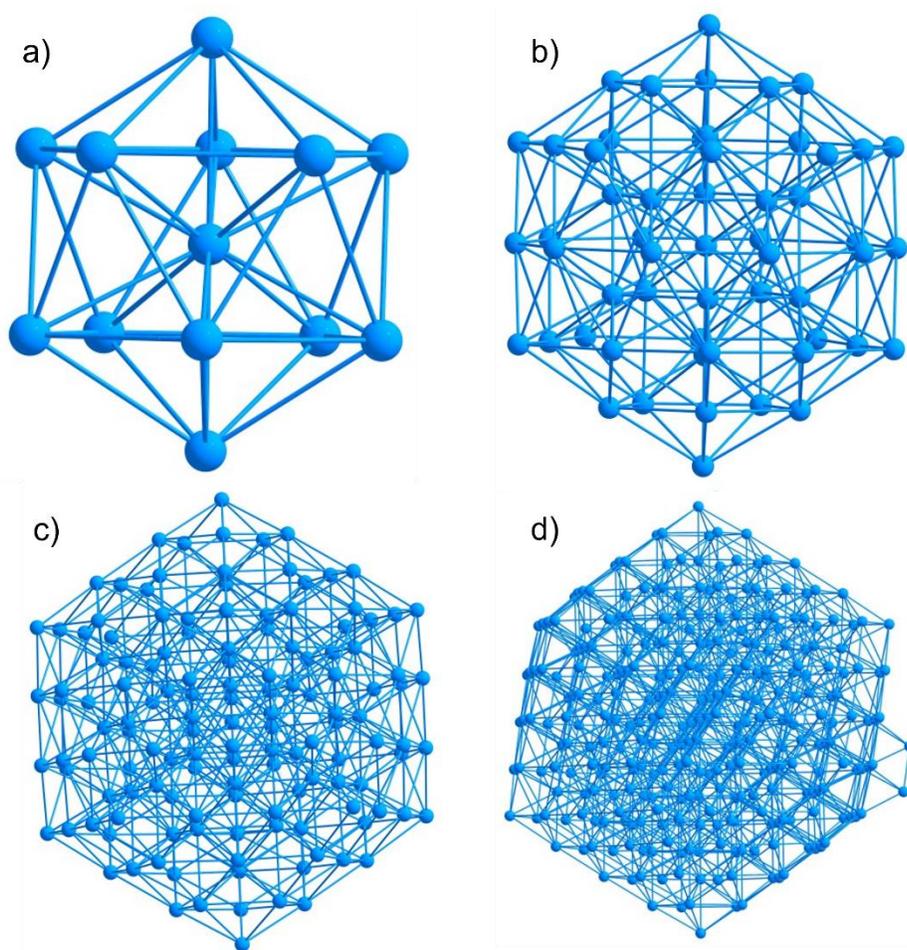


Figura 4. Estructuras de mínima energía de los cúmulos metálicos a) Co_{13} , b) Co_{55} , c) Co_{147} y d) Co_{309} .

inicial, además de que la intención es hacer el análisis en cúmulos atómicos con la misma geometría ordenada.

Una vez que se obtuvieron todas las estructuras iniciales de mínima energía, se realizaron las simulaciones con dinámica molecular para cada cúmulo metálico y bimetálico. Al igual que en la optimización, mediante el potencial de Gupta se modelaron las fuerzas interatómicas, para posteriormente monitorear la conservación de la energía en cada punto de temperatura y así medir las propiedades físicas.

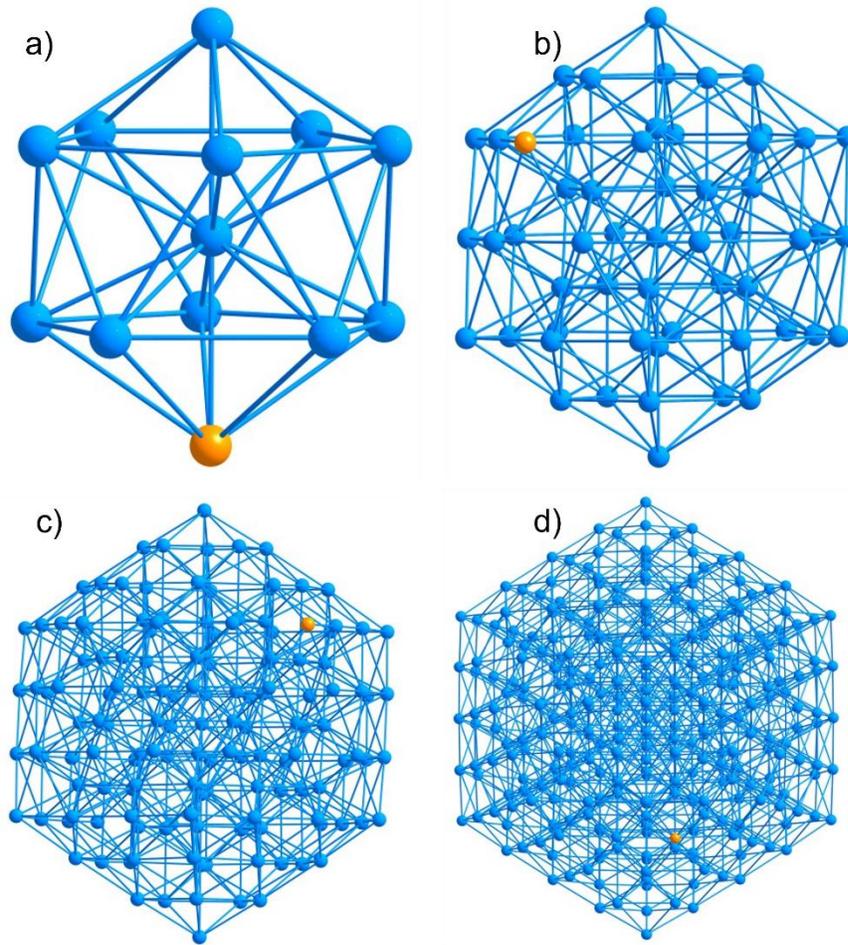


Figura 5. Estructuras de mínima energía de los cúmulos bimetálicos a) $\text{Cu}_1\text{Co}_{12}$, b) $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$, c) $\text{Cu}_1\text{Co}_{146}$ y d) $\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$.

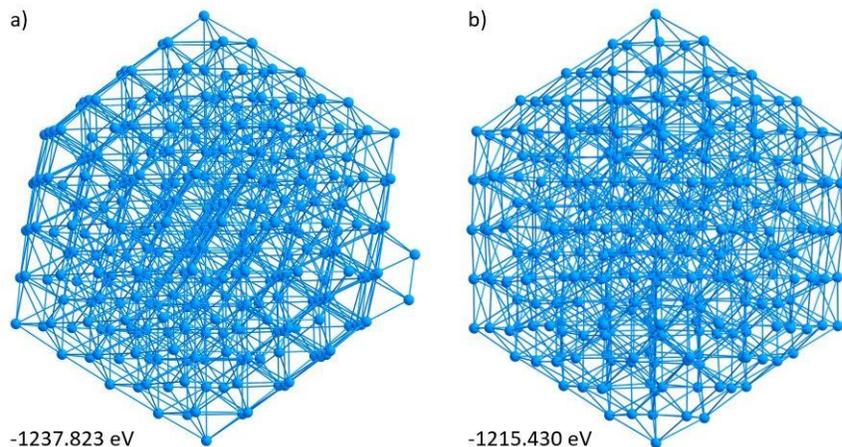


Figura 6. a) Estructura de mínima energía obtenida con la optimización de BHUoS y b) Estructura obtenida con la simulación de dinámica molecular del cúmulo de Co_{309} .

La función de distribución de pares se calculó a partir de los datos generados por las simulaciones para observar el comportamiento de cada cúmulo conforme la temperatura se incrementa.

En las Figs. 7 y 8 se muestran los resultados de esta propiedad para los cúmulos puros y dopados, con excepción de los cúmulos de 13 átomos debido a que su estructura es solamente de una capa de átomos alrededor de un átomo central por lo que no se apreciará la desaparición de un segundo pico como en los demás. De este modo es posible caracterizar estructuralmente a cada cúmulo, debido a que nos da información acerca de cómo se encuentran distribuidos los átomos dentro del cúmulo.

Para cada temperatura se obtuvo la $g(r)$. Sin embargo, con fines de enfocarse en lo que ocurre durante temperaturas cercanas a la zona de transición, se seleccionaron los rangos donde el segundo pico de la $g(r)$ desaparece, lo cual es una predicción acerca de que los cúmulos están cambiando de estado y, por lo tanto, se puede predecir a primera instancia el punto de fusión[57]. Comparando los cúmulos metálicos del mismo tamaño, puros y dopados, es posible apreciar que en los tamaños de 55 átomos el cúmulo Co_{55} tiene un punto de fusión más alto que el $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$, y que la acción del cobre como dopante tiene como consecuencia una disminución de la temperatura de fusión.

Analizando los resultados durante las simulaciones, se observó que el comportamiento de los cúmulos atómicos más grandes, de 147 y 309 átomos, es más estable en relación con los cúmulos de 55 átomos conforme la temperatura se incrementaba. La desaparición del segundo pico en la $g(r)$ fue más notoria para los cúmulos grandes, como se puede apreciar en las Figs. 7 y 8. La temperatura de transición, donde el comportamiento característico del estado sólido desaparece y aparece el comportamiento del estado sólido, varía inesperadamente con relación a la acción del cobre como dopante. En los cúmulos de 147 átomos, el cúmulo dopado presenta una temperatura mayor que en el cúmulo puro. Mientras que en los cúmulos de 309 átomos ocurre lo contrario pero similar a los de 55 átomos, donde la temperatura de transición se observa a una temperatura más alta en los cúmulos puros que en los dopados con un átomo de cobre.

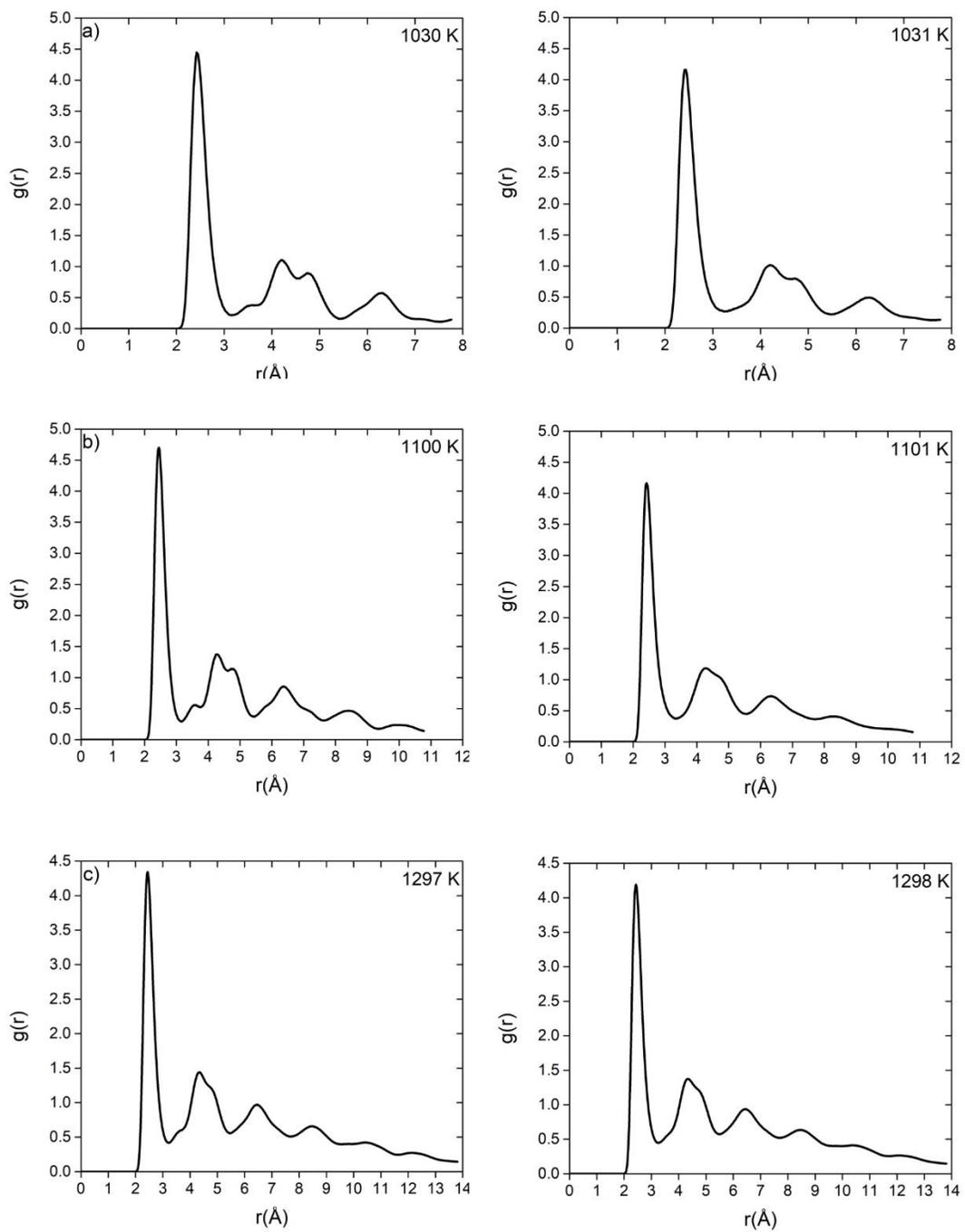


Figura 7. Función de distribución de pares, $g(r)$, de los cúmulos puros a) Co_{55} , b) Co_{147} y c) Co_{309} .

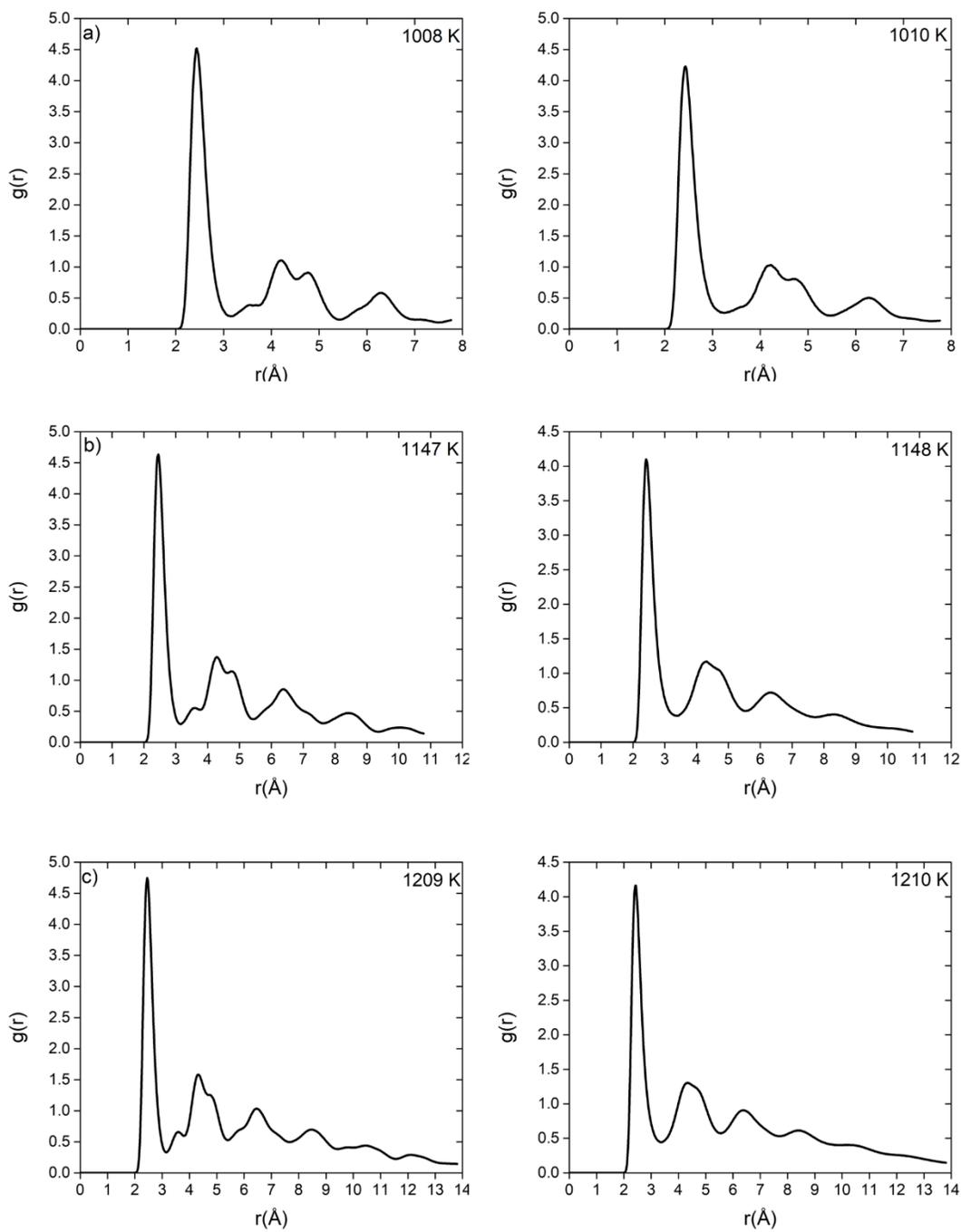


Figura 8. Función de distribución de pares $g(r)$ de los cúmulos dopados a) $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$, b) $\text{Cu}_1\text{Co}_{146}$ y c) $\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$.

5.2. Efectos térmicos

El cambio de estado desde sólido a líquido es conocido como fusión de transición, es una transición termodinámica de primer orden, la cual consiste en un cambio abrupto en la energía o entalpía del sistema en la temperatura de transición. Durante la transición ocurren incrementos en el volumen, desorden, y el comportamiento difusivo [58]. Para lograr llegar a este fenómeno se necesita añadir energía al sistema directamente en la estructura interna en forma de energía térmica, lo que predominantemente es energía vibracional [59]. Para un material constituido por un número de átomos finito, la fase de transición toma lugar en un rango de temperatura con ancho finito alrededor de la temperatura de transición. Para sistemas macroscópicos no es posible medir este rango de transición, por lo que la principal diferencia con la transición en cúmulos atómicos es la capacidad de los sistemas pequeños de contener dos fases al mismo tiempo. De hecho, comprender cómo este rango desaparece cuando el número de átomos aumenta considerablemente es un tema de bastante interés, tanto para cuestiones fundamentales teóricas como para interpretaciones experimentales en sistemas de pocos átomos.

A partir de los datos de la energía provenientes de las simulaciones se construyeron las curvas calóricas. Esta es una herramienta muy útil para observar gráficamente y monitorear las transiciones de fase. En éstas se observa el cambio de la energía del sistema con respecto a la temperatura. Generalmente, se observan tres regiones en las curvas calóricas. La primera donde se aprecia un incremento lineal con la temperatura y toma lugar antes de la fase de transición, adjudicándose al estado sólido. En la segunda región se observa una discontinuidad abrupta en el valor de la energía a una cierta temperatura, dentro de esta zona se localiza la temperatura de fusión. Por último, la tercera zona es un incremento casi lineal con respecto a la temperatura, similar a la primera etapa, pero ésta corresponde al estado líquido y comienza cuando termina el fenómeno de transición.

Analizando la Fig. 9 es posible observar que, en los cúmulos más pequeños de 13 átomos, el rango de temperatura correspondiente a la transición de fase es más amplio que en los otros sistemas, en este caso no se observa un cambio muy abrupto, pero sí una variación continua en el valor de la energía por átomo. Mientras que los cúmulos de 147 átomos presentan un cambio muy abrupto para ambos casos, puro y dopado. El comportamiento del cúmulo $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$ es un poco diferente, en la curva calórica de este sistema es posible apreciar una discontinuidad en la primera

zona donde generalmente se observa un incremento lineal, presentando un incremento no lineal inesperado antes de la zona de transición. Esto puede sugerir que el cúmulo de $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$ experimenta una transición de fase de dos etapas. La primera zona puede identificarse como una etapa de pre-fusión y la segunda como la zona de fusión global, donde se encuentra la temperatura de fusión. Sin embargo, para llegar a esta conclusión es necesario analizar con más detalle el comportamiento de este cúmulo a través de otras propiedades físicas. En sistemas pequeños, como los que se estudiaron en este proyecto, la fusión no toma lugar en un solo punto de temperatura como podría ser en los materiales macroscópicos, sino que en lugar de definir un punto de fusión se define solamente un rango de temperatura donde ocurre el proceso de fusión [23]. Sin embargo, para tomar referencia sobre las temperaturas donde se produce el cambio de fase, se realizó una predicción para la temperatura de fusión de cada cúmulo, tomando el valor de la temperatura localizada en el punto medio de la zona de transición donde algunos autores establecen que es en el momento donde el cúmulo es mitad sólido y mitad líquido [23]. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Predicciones de la temperatura de fusión a partir de la curva calórica.

Cluster	$T_m(K)$
Co_{13}	1375.0
$\text{Cu}_1\text{Co}_{12}$	1275.0
Co_{55}	1065.0
$\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$	1050.0
Co_{147}	1102.5
$\text{Cu}_1\text{Co}_{146}$	1147.5
Co_{309}	1345.0
$\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$	1227.5

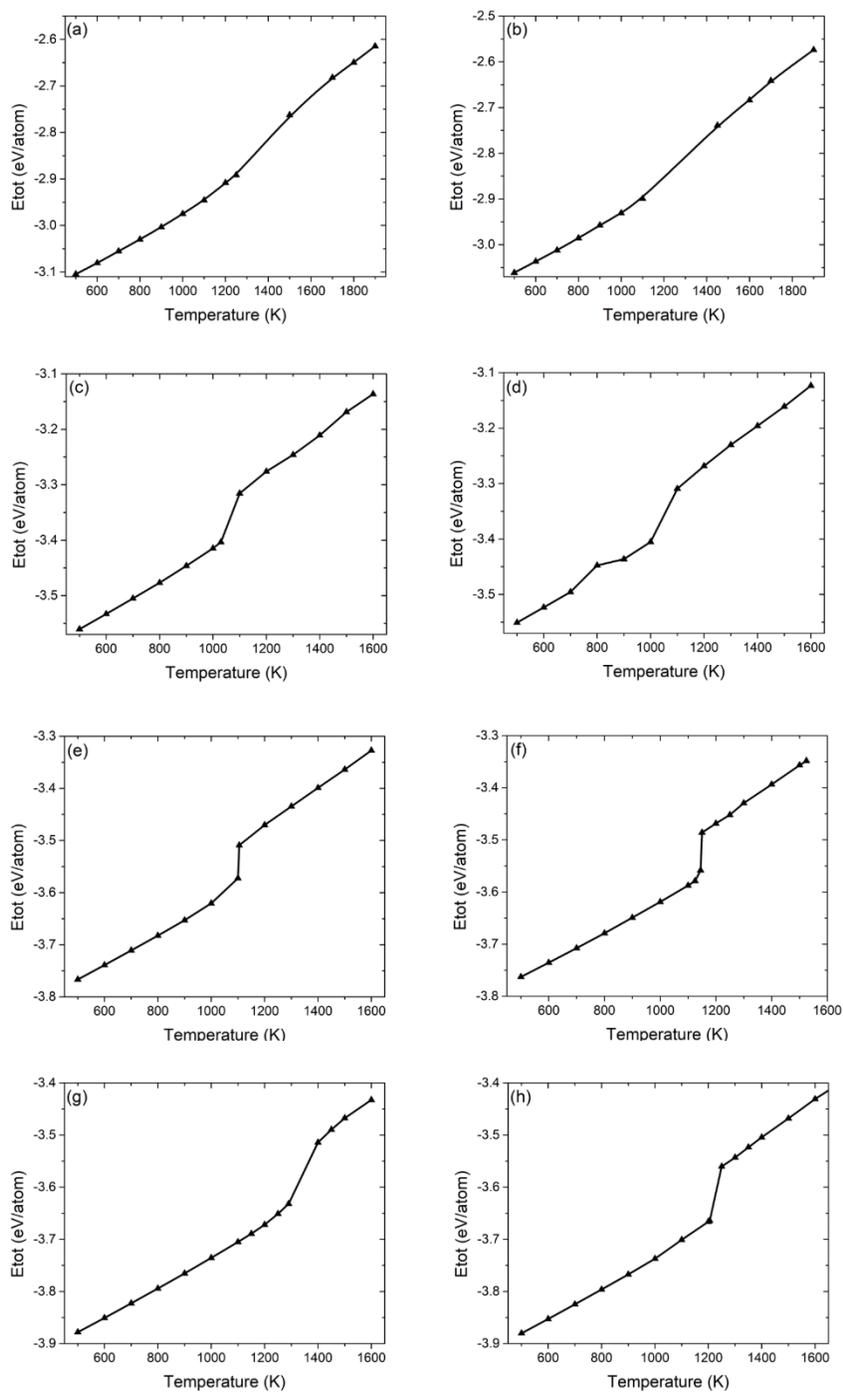


Figura 9. Curvas calóricas de cada cúmulo: a) Co_{13} , b) Cu_1Co_{12} , c) Co_{55} , d) Cu_1Co_{54} , y e) Co_{147} , f) Cu_1Co_{146} , g) Co_{309} , h) Cu_1Co_{308} .

De la Tabla 2 se puede decir que la temperatura de fusión aumenta conforme el tamaño del cúmulo se incrementa, a excepción de los cúmulos de 13 átomos que presentan en ambos casos la temperatura de fusión más alta. El hecho de que el punto de fusión en cúmulos atómicos sea menor que el del material en bulk ha sido ya establecido, pero como se puede ver, la evolución de la temperatura de fusión en relación con el tamaño del cúmulo es aún un tema muy complejo. Para el cúmulo Co_{13} se ha reportado anteriormente una temperatura de fusión similar a la encontrada en este trabajo [22]. Sin embargo, es importante resaltar que el uso de potenciales empíricos en sistemas muy pequeños, como los cúmulos de 13 átomos, no es la mejor opción para las simulaciones con dinámica molecular porque a estas escalas se debe considerar a los efectos cuánticos.

La Fig. 10 muestra la variación de la temperatura de fusión en función del tamaño de los cúmulos. Es posible observar que el punto de fusión varía discontinuamente con la adición del átomo de cobre. Mientras que aumenta conforme el tamaño es incrementado, $T_{m_{309}} > T_{m_{147}} > T_{m_{55}}$, con la excepción que se menciona anteriormente de los cúmulos de 13 átomos. Como se puede ver en la Tabla 2, los cúmulos de 13 átomos tienen el punto de fusión más alto en relación con los otros cúmulos analizados en este estudio. Sin embargo, el punto de fusión sigue siendo menor que el del metal en bulk.

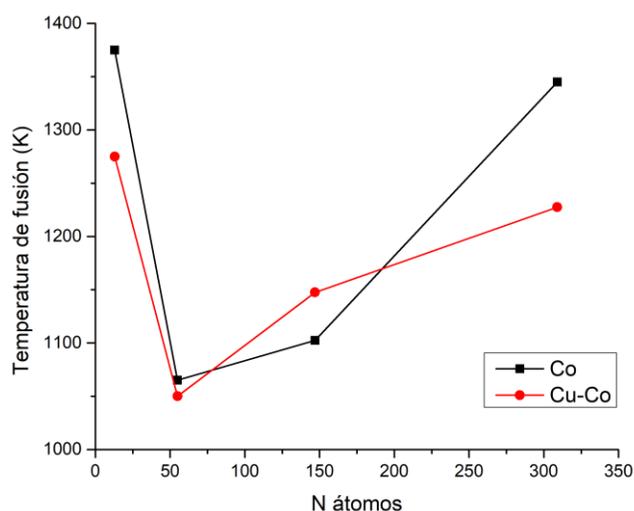


Figura 10. Temperatura de fusión de los cúmulos de cobalto y cobre-cobalto en función del número de átomos.

Localizando las zonas que conforman la curva calórica, se realizó una estimación aproximada del calor específico para cada cúmulo. Esto se hizo analizando el cambio en la energía total del sistema con respecto a la temperatura:

$$C_v = \frac{\Delta\langle E \rangle}{\Delta T}. \quad (66)$$

La Tabla 3 muestra los resultados correspondientes para esta propiedad física. La columna 2 corresponde al C_v estimado para el rango de temperatura que comprende la zona anterior a la región de transición. En la columna 3 los valores de C_v son los de la fase de transición y en la cuarta columna son los valores del C_v después de la fusión. Los valores registrados en la Tabla 3 son resultados aproximados debido a que los valores de la energía son valores promedios de la simulación completa de cada temperatura, por lo que no se consideran las fluctuaciones de la energía. El cambio en la energía es calculado a través de la diferencia entre dos puntos de temperatura correspondientes al inicio y fin de cada zona de la curva calórica. Sin embargo, entre los puntos que se consideran es muy probable que sucedan muchos otros fenómenos que provoquen una discontinuidad en los valores de la energía.

Tabla 3. Capacidad calorífica en unidades de K_B deducida de la identificación de zonas de la curva calórica para cada cúmulo.

Cluster	$C_v(T < T_{melt})$	$C_v(T \approx T_{melt})$	$C_v(T > T_{melt})$
Co ₁₃	3.30	5.99	4.30
Cu ₁ Co ₁₂	3.13	5.32	4.26
Co ₅₅	3.44	14.55	4.16
Cu ₁ Co ₅₄	3.38	11.14	4.31
Co ₁₄₇	3.76	146.66	4.26
Cu ₁ Co ₁₄₆	3.68	168.33	4.26
Co ₃₀₉	3.62	12.42	4.74
Cu ₁ Co ₃₀₈	3.55	26.81	4.29

Los cúmulos de 147 átomos presentaron los valores de C_v más altos. Esto se puede ver claramente en sus curvas calóricas donde es posible apreciar que, en la zona de transición, el cúmulo atómico experimenta un cambio abrupto en su energía durante un rango muy corto de temperatura. Mientras que en los cúmulos de 13 átomos los valores de C_v son los más bajos comparando con los otros cúmulos. En la curva calórica de estos cúmulos pequeños se puede observar que los cambios en la energía no son tan repentinos. Es por lo que se puede decir que la transición sólido-líquido tiene lugar en un periodo amplio de temperatura.

Una forma de calcular la capacidad calorífica de una manera más confiable es mediante la medida de las fluctuaciones de la energía, utilizando la ecuación (63). De este modo se construyeron las curvas de C_v , que se presentan en conjunto con las curvas calóricas para observar la transición de fase. En las figuras 11 y 12 se puede ver que el comportamiento de cada curva nos ayuda a visualizar la existencia de una zona donde ocurren cambios en el sistema en un cierto rango de temperatura, donde coexiste la fase sólida con la fase líquida. Las curvas de C_v y las curvas calóricas obtenidas para los cúmulos de 13, 55 y 147 átomos son similares en forma a las presentadas por Pierre Labastie y Robert L. Whetten en su trabajo sobre termodinámica estadística de la transición sólido-líquido en cúmulos [58].

Con la ayuda de las curvas de C_v , es posible observar que los picos coinciden con la temperatura correspondiente a la mitad de la zona de transición de las curvas calóricas. Esto es porque la temperatura del pico es definida como el punto de fusión [60]. Las estructuras de mínima energía, las curvas calóricas, y las curvas de capacidad calorífica obtenidas para los cúmulos de 13 y 55 átomos, coinciden exactamente con las reportadas por Shuwei Lu y Jun Zhang en su trabajo sobre el comportamiento térmico de cúmulos de cobalto [61].

Para obtener información de la movilidad de los átomos se calcularon los valores del desplazamiento cuadrático medio mediante los datos de las trayectorias obtenidas en la simulación con dinámica molecular. Esta propiedad está relacionada directamente con el coeficiente de difusión, pero al tener una interpretación microscópica es posible caracterizar a los cúmulos atómicos a través del análisis de sus movimientos con respecto a los tiempos de cómputo.

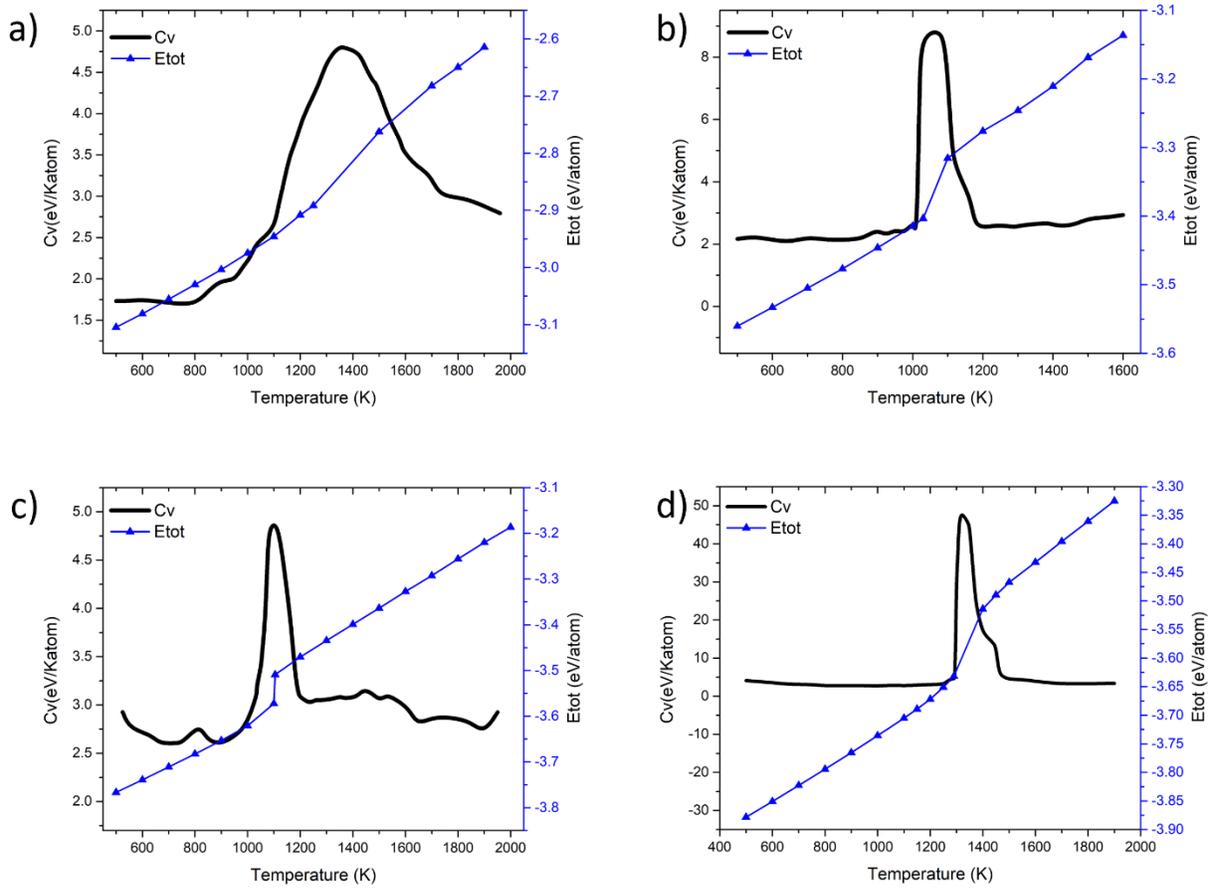


Figura 11. Curvas de capacidad calorífica, C_v , sobrepuesta en las curvas calóricas de cada cúmulo de cobalto con los tamaños a) Co_{13} , b) Co_{55} , c) Co_{147} y d) Co_{309} .

Las Figs. 13 y 14 se construyeron tomando las posiciones atómicas de cada paso temporal correspondientes a la temperatura de la simulación para cada estado de nuestro sistema. Es decir, se calculó el MSD en temperaturas que corresponden al estado sólido, de transición, y líquido. En la mayoría de los cúmulos atómicos, en la temperatura donde el cúmulo se encuentra en estado sólido, los valores del MSD permanecen constantes con el tiempo. Mientras que en la zona de transición la pendiente incrementa debido a que los átomos comienzan a difundirse. Por otro lado, en el estado líquido, los valores del MSD aumentan desde el primer paso temporal y en algunos casos la recta muestra una pendiente casi lineal.

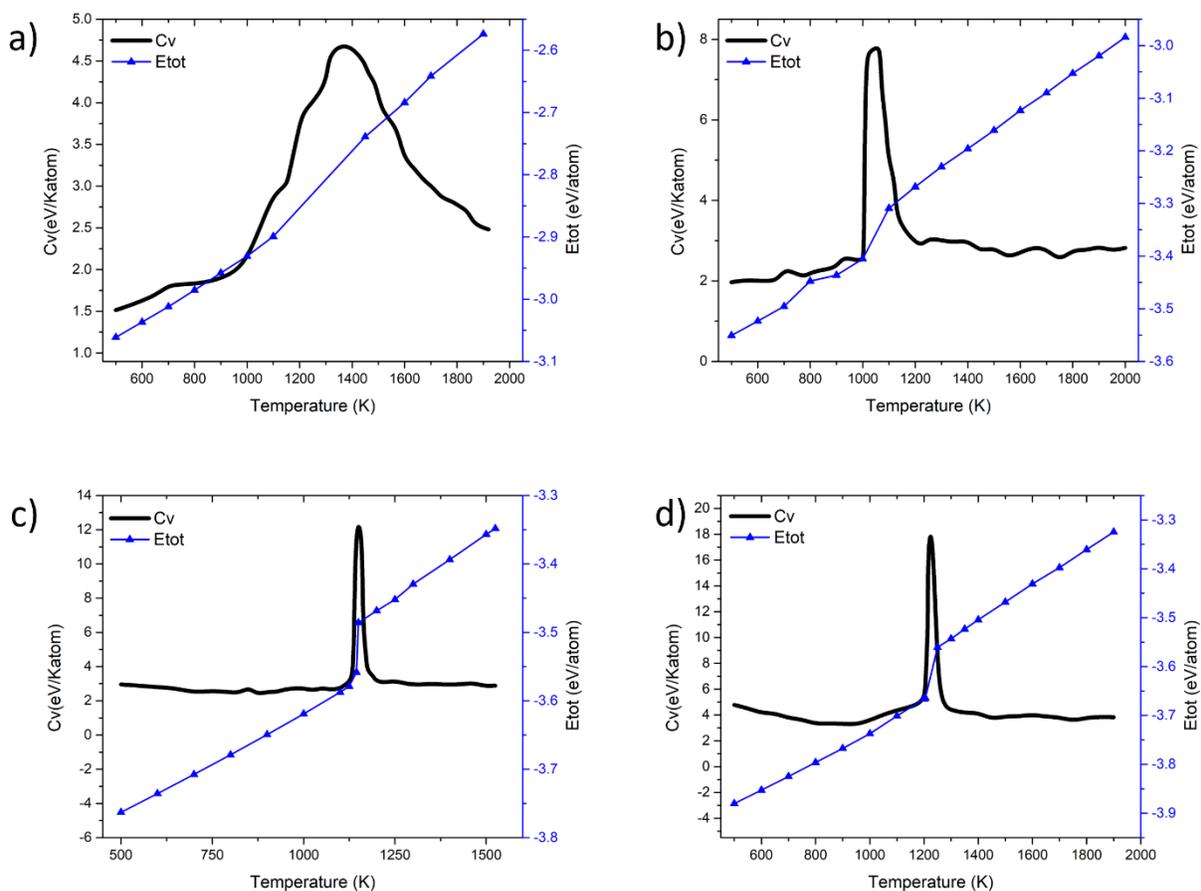


Figura 12. Curvas de capacidad calorífica, C_v , sobrepuesta en las curvas calóricas de cada cúmulo dopado de cobre-cobalto con los tamaños a) $\text{Cu}_1\text{Co}_{12}$, b) $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$, c) $\text{Cu}_1\text{Co}_{146}$ y d) $\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$.

Como se puede apreciar, el comportamiento del MSD en función del tiempo nos permite fácilmente distinguir cuando los cúmulos atómicos se encuentran en estado sólido o estado líquido. Lo que permite determinar la temperatura de fusión del sistema con el incremento de la temperatura hasta que la difusión de los átomos es observada, en conjunto con el cambio abrupto de la energía que se ve en las curvas calóricas, lo cual indica una absorción del calor latente [62]. Un punto importante de los valores del MSD correspondientes a la temperatura de la zona de transición sólido-líquido es que la fusión comienza con los átomos superficiales. En el momento en el que los átomos internos comienzan a difundirse es cuando los cúmulos atómicos se

encuentran en estado líquido. Por lo que se puede decir que, en la fusión, la posición de la interfaz sólido-líquido alcanza exponencialmente un estado de equilibrio en el punto de temperatura correspondiente a la temperatura de fusión.

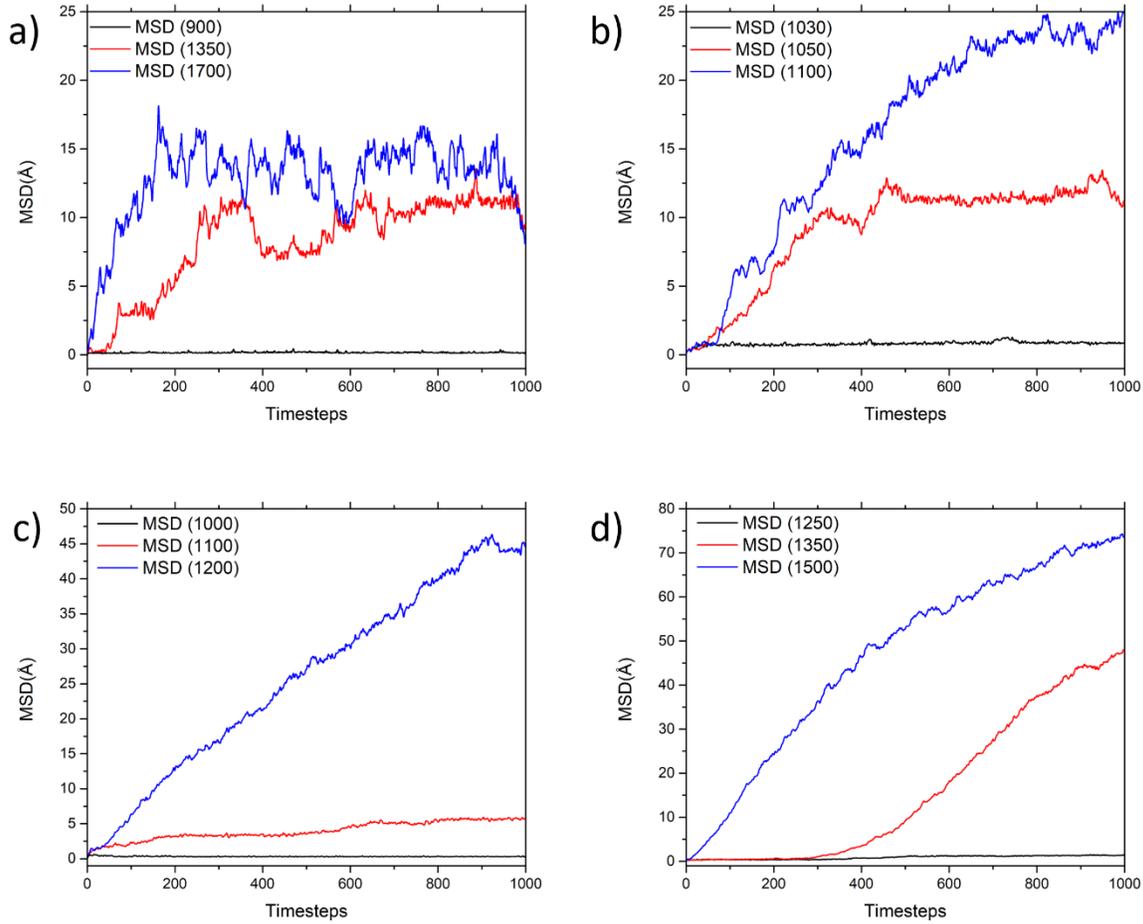


Figura 13. Desplazamiento cuadrático medio de los cúmulos puros a) Co_{13} , b) Co_{55} , c) Co_{147} , d) Co_{309} a distintas temperaturas correspondientes a la fase sólida, de transición, y fase líquida, respectivamente.

En las Figs. 13 y 14 se puede notar que la temperatura intermedia, que está dentro del rango de la zona de transición, no se comporta completamente como lo haría un sólido o un líquido. Durante la transición el comportamiento de cada cúmulo atómico varía irregularmente conforme transcurre el tiempo de simulación debido a que el cúmulo se encuentra en un estado donde la fase

sólida y líquida coexisten, dando como resultado que el movimiento de los átomos y las distancias interatómicas estén cambiando dependiendo del tamaño, debido a que entre menor es el número de átomos más se incrementa la posibilidad de que los átomos se difundan con mayor libertad.

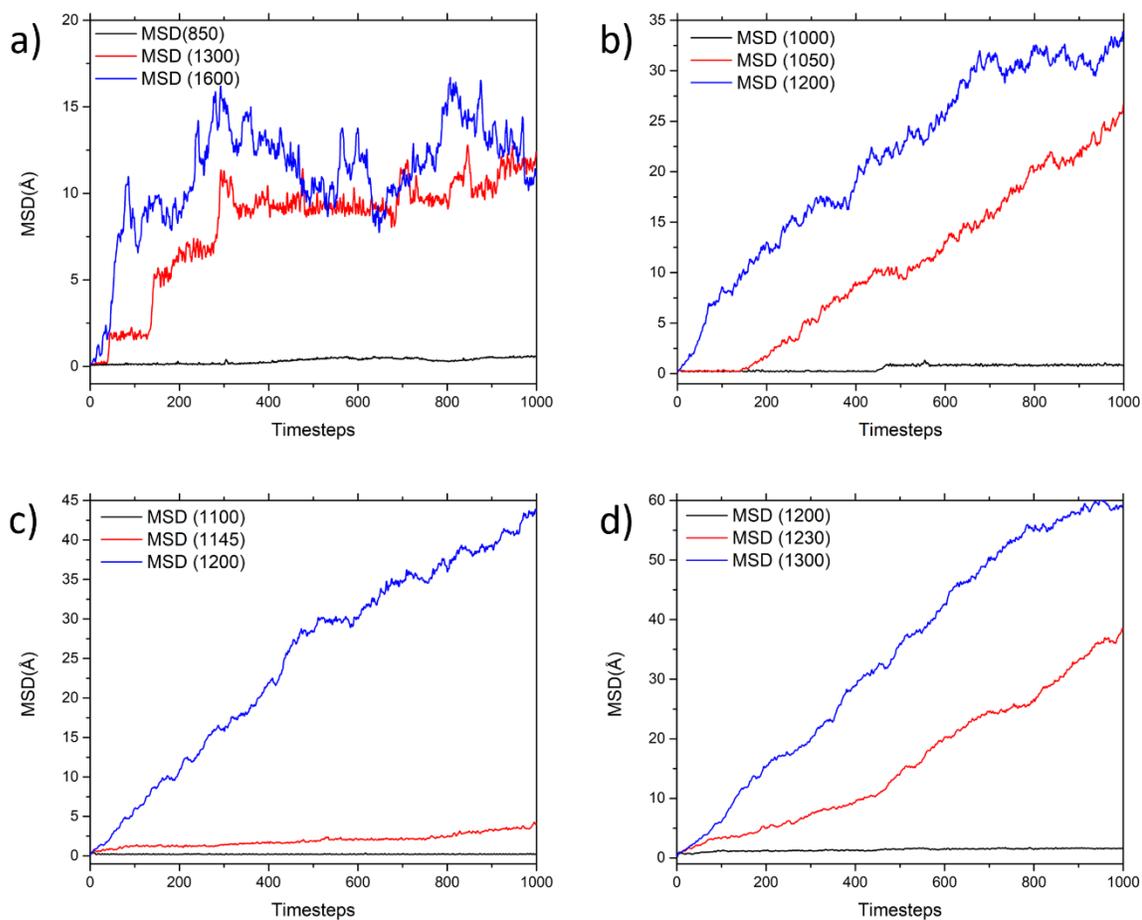


Figura 14. Desplazamiento cuadrático medio de los cúmulos dopados a) $\text{Cu}_1\text{Co}_{12}$, b) $\text{Cu}_1\text{Co}_{54}$, c) $\text{Cu}_1\text{Co}_{146}$, d) $\text{Cu}_1\text{Co}_{308}$ a distintas temperaturas correspondientes a la fase sólida, de transición, y fase líquida, respectivamente.

6. Conclusiones

Se llevó a cabo un estudio sobre las propiedades térmicas y estructurales en cúmulos puros de cobalto y cúmulos de cobalto con impurezas sustitucionales de cobre. A través del potencial interatómico de Gupta se modelaron las interacciones entre los átomos de cada cúmulo para realizar las simulaciones basadas en el método de dinámica molecular. La función de distribución de pares para cada sistema permitió observar el cambio donde desaparece el comportamiento característico de sistemas sólidos y aparece el comportamiento similar al de un sistema líquido. Esto es cuando desaparece el segundo pico que se observa claramente a bajas temperaturas y disminuye conforme aumenta la energía del cúmulo. También, se construyeron las curvas calóricas a partir de los datos obtenidos de la energía durante los experimentos computacionales. Identificando las regiones típicas de cada curva calórica se realizó una estimación de la temperatura de fusión. Los resultados muestran que la temperatura de fusión aumenta con el incremento de tamaño de esta manera: $Tm_{309} > Tm_{147} > Tm_{55}$. A excepción de los cúmulos de 13 átomos que presentaron el punto de fusión más alto y cercano al de los metales en su estado *bulk*. También se estimó la capacidad calorífica, C_v , en cada zona de la curva calórica. Debido a que el C_v es fuertemente dependiente de los cambios en la energía del sistema, los cúmulos de 147 átomos presentaron los valores más altos. Ya que, en estos casos el cambio en la energía fue casi repentino porque ocurre en un rango muy corto de temperatura. Se obtuvieron las curvas de C_v mediante la medición de las fluctuaciones de la energía. Se observó que la zona de transición coincide efectivamente con la encontrada con la curva calórica, donde el pico de energía se localiza cerca de la temperatura de fusión predicha para cada cúmulo. Es importante resaltar que, en los cúmulos de 13 átomos, la zona de transición toma lugar en un rango de temperatura muy amplio, en tanto que, en los cúmulos grandes de 147 y 309 átomos, el rango de temperatura es más corto, siendo el cambio más abrupto en los cúmulos dopados con el átomo de cobre. La movilidad de los átomos a distintas temperaturas se analizó con el desplazamiento cuadrático medio. A temperaturas en las que los cúmulos de 13 átomos se encuentran en la región de transición y en estado líquido, los valores del MSD experimentan oscilaciones durante toda la simulación. En los cúmulos de 55 átomos se observó un comportamiento más estable con relación a los cúmulos de 13 átomos. Sin embargo, sigue siendo un comportamiento atípico si se compara con los cúmulos de 147 y 309 átomos.

En general, se observó que la adición de un átomo de cobre tuvo efectos distintos para cada tamaño de los cúmulos. Se sabe que las propiedades químicas y físicas de los cúmulos atómicos son dependientes del tamaño y de la composición, por lo que los resultados de este trabajo son coherentes en principio con esta teoría. La acción de sustituir un átomo de Co por un átomo de Cu en un cúmulo con geometría cerrada de icosaedro tuvo como consecuencia, en el cúmulo de cobalto de 55 átomos, una disminución en la temperatura de fusión y en la estabilidad estructural conforme la temperatura aumenta. Mientras que en los cúmulos de 147 átomos sucede lo contrario, la temperatura de fusión incrementa dopando con cobre. El resultado de este análisis térmico y estructural provee información útil para contribuir a la explicación de los mecanismos de transición en cúmulos metálicos y bimetálicos de este tipo, así como aportar al estudio del efecto del cobre como dopante en cúmulos metálicos de distintos tamaños.

7. Referencias

- [1] S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Second edi. New York: Springer, 1998.
- [2] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*. 2002. doi: 10.1201/9780367805814.
- [3] C. L. Cleveland and U. Landman, “The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence,” *J Chem Phys*, vol. 94, no. 11, pp. 7376–7396, 1991, doi: 10.1063/1.460169.
- [4] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, and R. L. Whetten, “Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif,” *Phys Rev Lett*, vol. 79, no. 10, pp. 1873–1876, 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1873.
- [5] F. Calvo and F. Spiegelmann, “Mechanisms of phase transitions in sodium clusters: From molecular to bulk behavior,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 6, pp. 2888–2908, 2000, doi: 10.1063/1.480862.
- [6] S. K. Lai, P. J. Hsu, K. L. Wu, W. K. Liu, and M. Iwamatsu, “Structures of metallic clusters: Mono- and polyvalent metals,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 23, pp. 10715–10725, 2002, doi: 10.1063/1.1521128.
- [7] X. Wu, Z. Wei, Y. Sun, Y. L. Feng, and Q. M. Liu, “Influence of the potential model parameters on the structures and potential energy surface of cobalt clusters,” *Chem Phys Lett*, vol. 660, pp. 11–17, 2016, doi: 10.1016/j.cplett.2016.07.056.
- [8] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee, “Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 76, no. 1, pp. 1–11, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.014429.
- [9] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, and H. Haberland, “Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters,” *Nature*, vol. 393, no. 6682, pp. 238–240, 1998, doi: 10.1038/30415.
- [10] I. Hamid, M. Fang, and H. Duan, “Molecular dynamical simulations of melting behaviors of metal clusters,” *AIP Adv*, vol. 5, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4918770.
- [11] T. Chen, Y. Ma, X. Fu, and M. Li, “A Comprehensive Understanding of the Melting Temperature of Nanocrystals: Implications for Catalysis,” *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 2, pp. 1583–1591, 2020, doi: 10.1021/acsanm.9b02365.
- [12] L. Liu and A. Corma, “Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis,” *Trends Chem*, vol. 2, no. 4, pp. 383–400, 2020, doi: 10.1016/j.trechm.2020.02.003.

- [13] Roger A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds," in *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, ACADEMIC PRESS, 1981, pp. 1–14. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-639380-4.X5001-5>.
- [14] B. K. Das and R. Chakrabarty, "Cobalt(III)-oxo cubane clusters as catalysts for oxidation of organic substrates," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 123, no. 2, pp. 163–173, 2011, doi: 10.1007/s12039-011-0111-6.
- [15] M. Zhang, M. de Respinis, and H. Frei, "Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst," *Nat Chem*, vol. 6, no. 4, pp. 362–367, 2014, doi: 10.1038/nchem.1874.
- [16] O. A. Sanders-Gutierrez, A. Luna-Valenzuela, A. Posada-Borbón, J. Christian Schön, and A. Posada-Amarillas, "Molecular dynamics and DFT study of 38-atom coinage metal clusters," *Comput Mater Sci*, vol. 201, no. June 2021, 2022, doi: 10.1016/j.commatsci.2021.110908.
- [17] G. J. Li, Q. Wang, T. Liu, D. G. Li, X. Lu, and J. C. He, "Molecular dynamics simulation of icosahedral transformations in solid Cu - Co clusters," *Chinese Physics Letters*, vol. 26, no. 3, 2009, doi: 10.1088/0256-307X/26/3/036104.
- [18] C. J. P. TGSt, R. M, and R. J.S, "Silica coating of cobalt nanoparticles increase their magnetic and chemical stability for biomedical applications.," *Eur Cell Mater*, vol. 3, pp. 106–109, 2002.
- [19] M. Boulbazine, A. G. Boudjahem, and M. Bettahar, "Stabilities, electronic and magnetic properties of Cu-doped nickel clusters: A DFT investigation," *Mol Phys*, vol. 115, no. 20, pp. 2495–2507, 2017, doi: 10.1080/00268976.2017.1329561.
- [20] C. Lacaze-Dufaure, C. Blanc, G. Mankowski, and C. Mijoule, "Density functional theoretical study of Cun, Aln (n = 4-31) and copper doped aluminum clusters: Electronic properties and reactivity with atomic oxygen," *Surf Sci*, vol. 601, no. 6, pp. 1544–1553, 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.01.015.
- [21] S. D. Borisova, S. v. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, and E. v. Chulkov, "Vibrations of small cobalt clusters on low-index surfaces of copper: Tight-binding simulations," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 78, no. 7, pp. 1–17, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.075428.
- [22] M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, "Structural and dynamical properties of Cu-Au bimetallic clusters," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 3, pp. 1056–1066, 1996, doi: 10.1063/1.470831.
- [23] R. S. Berry, "Thermodynamics: Size is everything," *Nature*, vol. 393, no. 6682, pp. 212–213, 1998, doi: 10.1038/30352

- [24] G. E. Lopez and D. L. Freeman, “A study of low temperature heat capacity anomalies in bimetallic alloy clusters using J-walking Monte Carlo methods,” *J Chem Phys*, vol. 98, no. 2, pp. 1428–1435, 1993, doi: 10.1063/1.464307.
- [25] M. E. Tuckerman, “Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation (Oxford Graduate Texts),” no. May, p. 712, 2010.
- [26] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular dynamics*, Second edi., vol. 638. Amsterdam: ACADEMIC PRESS, 2002.
- [27] E. Ugaldé, “De la mecánica estadística a la teoría ergódica,” vol. 53, no. 2, pp. 191–194, 2007.
- [28] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong, and B. X. Liu, “Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics,” *Phys Rep*, vol. 455, no. 1–3, pp. 1–134, 2008, doi: 10.1016/j.physrep.2007.09.004.
- [29] J. E. Lennard-Jones, “On the Forces between Atoms and Ions,” Royal Society vol. 106, pp. 584–597, 1925.
- [30] P. M. Morse, “Phys. Rev.,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 1927, pp. 57–64, 1929.
- [31] A. E. Carlsson, *Solid State Physics*. ACADEMIC PRESS, 1979.
- [32] W. A. Harrison, “Electronic Structure and Properties of Solids,” *J Mol Struct*, vol. 71, pp. 355–355, 1981, doi:10.1016/0022-2860(81)85136-8.
- [33] V. Vitek, “Pair potentials in atomistic computer simulations,” *MRS Bull*, vol. 21, no. 2, pp. 20–23, 1996, doi: 10.1557/S088376940004625X.
- [34] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys Rev B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.5262.
- [35] D. Raabe, *Computational Materials Science*. Aachen, Germany: WILEY-VCH, 1998.
- [36] A. F. Voter, “Interatomic potentials for atomistic simulations,” *MRS Bull*, vol. 31, pp. 17-18 special ed., 1996.
- [37] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, “A simple empirical N-body potential for transition metals,” *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, vol. 50, no. 1, pp. 45–55, 1984, doi: 10.1080/01418618408244210.
- [38] F. Cyrot-Lackmann, “Sur le calcul de la cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition par une méthode de liaisons fortes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 29, no. 7, pp. 1235–1243, 1968, doi: 10.1016/0022-3697(68)90216-3.

- [39] F. Jona, “LEED crystallography,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 11, no. 21, 1978.
- [40] R. P. Gupta, “Lattice relaxation at a metal surface,” *Phys Rev B*, vol. 23, no. 12, pp. 6265–6270, 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
- [41] F. Ducastelle and F. D. Modules, “Modules elastiques des metaux de transition, vol. 31, pp. 1055–1062, 1970.
- [42] D. Tomanek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro, “Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation,” *Physical Review* 8, vol. 32, no. 8, 1985.
- [43] D. Tománek, H. J. Brocksch, and K. H. Bennemann, “Calculation of the structural energy of the unreconstructed and (1×2) reconstructed Pt(110) surface,” *Surf Sci*, vol. 138, no. 1, 1984, doi: 10.1016/0039-6028(84)90485-0.
- [44] F. Cleri and V. Rosato, “Tight-binding potentials for transition metals and alloys,” *Phys Rev B*, vol. 48, no. 1, pp. 22–33, 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.22.
- [45] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, “Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model,” *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, vol. 59, no. 2, pp. 321–336, 1989, doi: 10.1080/01418618908205062.
- [46] S. Heiles and R. L. Johnston, “Global optimization of clusters using electronic structure methods,” *Int J Quantum Chem*, vol. 113, no. 18, pp. 2091–2109, 2013, doi: 10.1002/qua.24462.
- [47] D. J. Wales, *Energy Landscapes*. UK: Cambridge University Press, 2003.
- [48] F. H. Stillinger, “Exponential multiplicity of inherent structures,” *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, vol. 59, no. 1, pp. 48–51, 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.59.48.
- [49] J. Jellinek and E. B. Krissinel, “NinAlm alloy clusters: Analysis of structural forms and their energy ordering,” *Chem Phys Lett*, vol. 258, no. 1–2, pp. 283–292, 1996, doi: 10.1016/0009-2614(96)00636-7.
- [50] Z. Li and H. A. Scheraga, “Monte Carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding,” *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 84, no. 19, pp. 6611–6615, 1987, doi: 10.1073/pnas.84.19.6611.
- [51] D. J. Wales, “Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms,” vol. 5639, no. 97, pp. 5111–5116, 1997.

- [52] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J Chem Phys*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [53] V. Loup, “Comyuter ‘Exyeriments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard, -Jones Molecules,” *Physical Review*, vol. 159, no. 1, pp. 183–195, 1976, doi: 10.1088/0022-3727/9/2/008.
- [54] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *J Chem Phys*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982, doi: 10.1063/1.442716.
- [55] G. Dahlquist, *Numerical Methods in Scientific Computing*, vol. 66. 2012.
- [56] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet, “Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 9, pp. 3856–3863, 2002, doi: 10.1063/1.1448484.
- [57] L. Delgado-Callico, K. Rossi, R. Pinto-Miles, P. Salzbrenner, and F. Baletto, “A universal signature in the melting of metallic nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 13, no. 2, pp. 1172–1180, 2021, doi: 10.1039/d0nr06850k.
- [58] P. Labastie and R. L. Whetten, “Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition,” *Phys Rev Lett*, vol. 65, no. 13, pp. 791–800, 1990, doi: 10.1103/PhysRevA.46.791.
- [59] N. Gaston, “Cluster melting: New, limiting, and liminal phenomena,” *Adv Phys X*, vol. 3, no. 1, pp. 71–97, 2018, doi: 10.1080/23746149.2017.1401487.
- [60] J.-J. Sun *et al.*, “Size-dependent phase transitions boost catalytic activity of sub-nanometer gold clusters,” *J Chem Phys*, vol. 156, no. 14, p. 144304, 2022, doi: 10.1063/5.0084165.
- [61] S. Lu, J. Zhang, and H. Duan, “Melting behaviors of CoN (N = 13, 14, 38, 55, 56) clusters,” *Chem Phys*, vol. 363, no. 1–3, pp. 7–12, 2009, doi: 10.1016/j.chemphys.2009.06.010.
- [62] F. Ercolessi, “A molecular dynamics primer,” *J Chem Inf Model*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.