



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE AGREGADOS BIMETÁLICOS DE Ni_mAg_n

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

QUÍMICA ITZEL PÉREZ TREJO

DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, NOVIEMBRE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE AGREGADOS BIMETÁLICOS
DE Ni_mAg_n**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

QUÍMICA ITZEL PÉREZ TREJO



Ciudad de México,

2018

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

Vocal: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

Vocal: Dra. Jaqueline Quintana Hinojosa

Vocal: Dr. Joel Ireta Moreno

Secretario: Dra. Laura Domínguez Dueñas

Lugar donde se desarrolló el trabajo de investigación:

Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Tutor:

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Sustentante:

Q. Itzel Pérez Trejo

Con cariño a mis padres, hermana e Iguano

*Cuando el fuego se apague, hará tanto frío que
despertarás, tanto si quieres como si no.*

Haruki Murakami

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero proporcionado a través del programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado, número de becario 607666 y CVU 771096.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por la formación académica.

A la DGTIC por el tiempo de cómputo otorgado para la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Emilio Orgaz por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y por formarme todos los días en esta profesión.

Resumen

El presente trabajo describe el estudio de cúmulos bimetálicos de níquel-plata con fórmula Ni_mAg_n , donde el número total de átomos es $N = m + n$. Se varió la composición de $m = 0$ hasta $m = N$ para cada tamaño estudiado desde $N = 14$ hasta $N = 100$, con un incremento de 2, así como tamaños característicos $N = 13, 34, 45, 55, 75$ y 127 . Esto se llevó a cabo con el objetivo de estudiar el efecto de la composición y tamaño en la estabilidad de los cúmulos.

La búsqueda de los mínimos globales para cada tamaño y composición se llevó a cabo mediante el uso del algoritmo Basin-Hopping (*salto entre cuencas*), empleando el potencial de Gupta.

En general, se encontró que los cúmulos más estables tienen conformación core-shell de geometría icosaédrica, donde se forma una capa uniforme de plata que rodea al núcleo de níquel. Como consecuencia, a medida que el tamaño del cúmulo va aumentando la proporción de níquel presente también. Las composiciones más estables encontradas corresponden a los cúmulos de 34 y 127 átomos, $\text{Ni}_7\text{Ag}_{27}$ y $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{72}$ respectivamente.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
1. Introducción	1
2. Antecedentes	10
2.1. Cúmulos	10
2.1.1. Tipos de cúmulos	10
2.2. Cúmulos bimetálicos	12
2.2.1. Clasificación de los cúmulos bimetálicos	12
2.2.1.1. Estructuras geométricas	12
2.2.1.2. Ordenamiento	18
2.2.2. Dependencia del tamaño	19
2.2.3. Composición	21
3. Marco Teórico	22
3.1. Superficie de energía potencial	22
3.1.1. Modelado de la superficie de energía potencial	23
3.2. Métodos semiempíricos para sistemas metálicos	23
3.2.1. Potencial de Gupta	24
3.3. Métodos de optimización global	26
3.3.1. Métodos de deformación de la hipersuperficie	28

3.3.1.1. Algoritmo Basin-Hopping	29
3.3.2. Algoritmo Genético	33
4. Detalles metodológicos	34
4.1. Índices de estabilidad energética	37
4.2. Índices de estabilidad estructural	38
4.3. Distribución de Boltzmann	38
5. Resultados y discusión	39
5.1. Análisis de los índices de estabilidad en función del tamaño	40
5.1.1. Energía de exceso	40
5.1.2. Función de estabilidad	48
5.1.3. Diferencia de energía entre isómeros	54
5.2. Análisis comparativo de los índices de estabilidad a tamaño fijo y composición variable	60
5.3. Distribución de poblaciones en los isómeros	64
5.4. Cúmulo de 127 átomos	70
5.4.1. Índices de estabilidad	71
5.4.2. Capa externa del cúmulo Ni ₅₅ Ag ₇₂	73
5.4.3. Distribución de poblaciones en los isómeros	74
6. Conclusiones	75
Bibliografía	76

Capítulo 1

Introducción

Desde hace algunos años el estudio de cúmulos metálicos ha sido de interés por sus aplicaciones en medicina^{1,2} y catálisis,³ entre otras áreas. Posteriormente, el interés se dirigió hacia el estudio de cúmulos bimetálicos porque se encontró que estos mejoran algunas de sus propiedades, en comparación con los cúmulos puros, que son utilizadas en aplicaciones.⁴

Los cúmulos bimetálicos de Ni-Ag, en particular, han llamado la atención en los últimos años. Debido a sus propiedades, pueden tener aplicaciones en catálisis como lo demuestran Y. Mahara y colaboradores,⁵ quienes estudiaron el efecto que tienen las nanopartículas de Ni-Ag, con conformación *core-shell*, soportadas sobre SiO₂ frente a la oxidación de monóxido de carbono. El resultado que obtuvieron fue que el cúmulo bimetálico de Ni-Ag presenta mayor actividad catalítica en comparación a los cúmulos de níquel y plata puros.⁵

Sunel K. Scrivastava⁶ y colaboradores sintetizaron nanopartículas *núcleo-capa* Ni-Ag por microemulsión, mediante la reducción de cloruro de níquel con hidrato de hidrazina. Posteriormente, agregaron el reactivo de Tollen. Los resultados de microscopía electrónica de barrido de baja emisión de campo confirman la presencia de nanopartículas *core-shell*. También, comprobaron que estas nanoestructuras presentan comportamiento ferromagnético, es decir que los momentos magnéticos de las nanoestructuras tienen la misma dirección y sentido que el campo magnético impuesto. Además, su actividad catalítica frente a la reducción de *p*-nitrofenol a temperatura ambiente es más eficiente en comparación con la

presentada por los nanocables de níquel. Adicionalmente, encontraron que estas nanopartículas presentan actividad antibacteriana, mejorada en comparación con un agente antibacterial comercial. La actividad antibacteriana es debida a la presencia de plata.⁶

Chung-Che Lee y Dong-Hwang Chen⁷ realizaron la síntesis y caracterización de nanopartículas de níquel recubiertas con plata mediante la reducción sucesiva con hidrazina del cloruro de níquel y nitrato de plata en etilenglicol usando polietilamina como agente protector. Mediante microscopía de transmisión electrónica encontraron que el radio del *núcleo* es de 6.2 nm y la cobertura de plata presentaba un espesor de 0.85 nm . Además, los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X que obtuvieron confirmaron que el *núcleo* de níquel estaba completamente recubierto por plata. También, obtuvieron una banda de absorción característica de las nanopartículas de plata a los 430 nm y las propiedades superparamagnéticas, es decir, que ante la presencia de un campo magnético los espines se orientan en dirección del campo y al retiral el campo magnético produce una pérdida de magnetización, de las nanopartículas de níquel. Por los resultados obtenidos Lee y Chen piensan que estas nanopartículas pueden tener aplicaciones ópticas, magnéticas, catalíticas, bioquímicas y biomédicas.⁷

Además de las aplicaciones mencionadas, para los cúmulos bimetálicos de Ni-Ag, existen estudios experimentales que se enfocan en la caracterización de estos cúmulos. Por ejemplo, la conformación *core-shell* de los cúmulos bimetálicos de Ni_mAg_n fue estudiada en primera instancia por L. Saviot y colaboradores.⁸ Encontraron una estructura *núcleo-capa* donde la cubierta de plata está débilmente enlazada al núcleo de níquel,⁸ es decir, no forman una solución sólida. Las constantes de elasticidad del níquel al ser aproximadamente tres veces mayores a las de la plata provocan una frecuencia de vibración diferente entre el núcleo y la cubierta.

Posteriormente E. Cottancin y colaboradores⁹ dispersión de iones de baja energía, LEIS por sus siglas en inglés, se comprobó la conformación *core-shell* de estos cúmulos.⁹

Respecto a los estudios teóricos sobre cúmulos bimetálicos de Ni_mAg_n , en 2004 Baletto et al.,¹⁰ estudiaron el crecimiento y estabilidad energética de cúmulos bimetálicos Ni_mAg_n , de conformación *núcleo-capa*, cuando el número total de átomos variaba de 200 hasta 300

átomos. Por medio de dinámica molecular se depositaron átomos de plata sobre un *núcleo* de 201 átomos de níquel con geometría de octaedro truncado. En su estudio, Baletto encontró que las conformaciones *core-shell* se completan antes de formar la siguiente capa, es decir, primero se forma una capa simple de átomos de plata y una vez recubierto el núcleo por completo se comienza a formar la segunda capa, ver figura 1.1.¹⁰

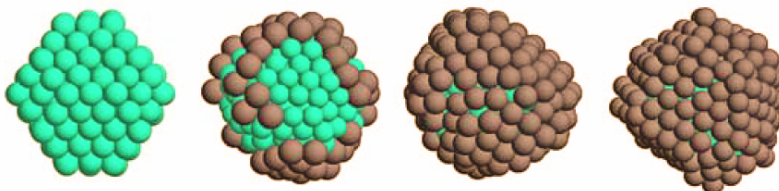


Figura 1.1: Proceso de crecimiento de cúmulos de AgNi a 500 K. Donde a partir del *core* octaedro truncado de Ni se depositaron átomos de plata hasta formar una capa simple.¹⁰

Además, en el mismo trabajo estudiaron, mediante el uso de algoritmos genéticos, la estabilidad energética del cúmulo de 55 átomos, a composición variable, por ser un número mágico en la estructura icosaédrica, el resultado fue una estructura tipo *núcleo-capa* donde las composiciones ricas en plata son energéticamente más estables.¹⁰

Posteriormente, Baletto y colaboradores¹¹ realizaron el estudio de una nueva familia de cúmulos de NiAg y CuAg. Llevaron a cabo la búsqueda de mínimos globales, mediante algoritmos genéticos empleando un potencial semiempírico de muchos cuerpos, para tamaños seleccionados a composiciones variables. Las estructuras más significativas las reoptimizaron usando la teoría de los funcionales de la densidad. Los tamaños más característicos encontrados fueron cuando $N = 34, 38$ y 45 . El cúmulo de 34 átomos presentaba un *core* decaedro de 7 átomos de níquel o cobre cubiertos por un icosaedro anti-Mackay de 27 átomos de plata. El cúmulo de 38 átomos corresponde a un octaedro truncado regular de alta simetría, contiene 8 átomos de níquel o cobre en el núcleo y 30 átomos de plata cubriéndolos. El cúmulo de 45 átomos presenta una estructura de icosaedro anti-Mackay conteniendo 32 átomos de plata cubriendo perfectamente a 13 átomos que forman un núcleo icosaédrico. Las reoptimizaciones usando la teoría de los funcionales de la densidad mostraron sólo un ligero movimiento de los átomos. Por lo tanto, se concluyó que las aproximaciones semiempíricas

para estos elementos tienen una buena precisión.¹¹

En 2005 A. Rapallo y colaboradores¹² realizaron el estudio de cúmulos bimetálicos de seis sistemas, incluidos los cúmulos bimetálicos de NiAg, mediante la optimización global por medio de algoritmos genéticos. Para la clasificación estructural de los cúmulos utilizaron el método de análisis de vecinos comunes.¹³ Se enfocaron principalmente en los cúmulos de 34 y 38 átomos. Para el cúmulo bimetálico NiAg de 34 átomos encontraron que el mínimo de energía pertenecía a la composición $\text{Ni}_7\text{Ag}_{27}$ de estructura policosaedrica. El cúmulo de 38 átomos presentó una estructura de mínimo global a la composición $\text{Ni}_8\text{Ag}_{30}$ con estructura policosaedrica.

Ricardo Ferrando y colaboradores estudian los efectos cuánticos sobre la estructura de cúmulos bimetálicos, incluido Ni-Ag. Estudiaron cúmulos de hasta 45 átomos mediante un procedimiento de optimización global con algoritmos genéticos y una reoptimización mediante teoría de los funcionales de la densidad.¹⁴ Estudiaron la energía de exceso, la diferencia de energía entre isómeros y el arreglo estructural. Encontraron que el cúmulo de 34 átomos presentaba una menor energía de exceso a la composición de $\text{Ni}_7\text{Ag}_{27}$ de estructura policosaedrica con un eje de rotación principal C_5 , "fivefold pancake" del inglés, y una diferencia de energía entre isómeros de 0.8 eV . El cúmulo de 38 átomos presenta dos composiciones en competencia de estabilidad, la composición de $\text{Ni}_6\text{Ag}_{32}$ y $\text{Ni}_8\text{Ag}_{30}$. Ambas tienen una estructura policosaedrica y un eje de rotación principal C_6 . Ferrando y colaboradores llegaron a la conclusión de que la estructura con C_5 tiene un núcleo compacto de átomos pequeños, y la estructura con eje de rotación C_6 maximiza el número de enlaces mezclados. Como el sistema NiAg tiene grandes incompatibilidades de tamaño prefiere optar por una estructura tipo C_6 . Además, no prefiere la mezcla de los enlaces, por tanto, las estructuras del cúmulo de 38 átomos entran en competencia¹⁴

Por otro lado, Rabilloud y colaboradores se dedicaron al estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos bimetálicos de níquel-plata de hasta 6 átomos mediante la teoría de los funcionales de la densidad. Ellos encontraron que cuando el número de átomos de níquel es menor al número de átomos de plata el cúmulo es plano. Por otro lado, si el número de átomos de plata es menor el cúmulo tiene una estructura 3D. Las

estructuras planas son atribuidas a los átomos de plata. Sin embargo, las geometrías 3D dependen tanto de la plata como del níquel.¹⁵

Ferrando y colaboradores realizaron el estudio de la búsqueda de estructuras óptimas mediante el uso del método *Basin-Hopping*, y una reoptimización empleando la teoría de los funcionales de la densidad.¹⁶ Con este estudio introdujeron una nueva metodología para el estudio de las nanopartículas bimetálicas, en lugar de utilizar algoritmos genéticos.

En 2008, Florent Calvo y colaboradores estudiaron la segregación y transiciones de fase de cúmulos bimetálicos de $(\text{Ag}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ de hasta 309 átomos, donde $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}$ y Ni , mediante simulaciones Monte Carlo. Para los cúmulos de $\text{Ag}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ encontraron que a temperatura ambiente este cúmulo tiene una cobertura de plata pura. También, comprobaron que la estructura más estable para todos los tamaños es de *núcleo-capa*. Conforme la temperatura varía de 200 K a 600 K los cúmulos guardan su forma esférica. A los 680 K se presenta una transición de fase a una geometría prolato. A los 810 K el número de enlaces Ni-Ni disminuye y los enlaces Ag-Ni aumentan. Por tanto, los cúmulos con fuertes discrepancias en el tamaño de elementos pueden sufrir una transformación de fase hacia geometrías prolato.¹⁷

Springborg y colaboradores¹⁸ realizaron una búsqueda exhaustiva de las estructuras que corresponden a los mínimos globales de cúmulos de Ni_mAg_n , donde $N = m+n$, cuando el tamaño es de hasta 60 átomos. Para el estudio de la superficie de energía potencial de los cúmulos de Ni_mAg_n utilizaron el algoritmo *Basin-hopping*. El análisis de la energía total se llevó a cabo empleando los conceptos de función de estabilidad (o segunda diferencia de la energía), energía de exceso, primera y segunda diferencia de energía entre isómeros, energías de mezclado y coeficientes de mezclado. Por otro lado, para el análisis de las propiedades estructurales se empleó el parámetro de orden y la distancia radial.

De acuerdo con la segunda diferencia de la energía de enlace encontraron que para $N = 13$ y 19 las estructuras más estables corresponden a $(1,12)$ y $(2,17)$ respectivamente de estructuras icosaédrica y doble icosaédrica. Para el cúmulo de 34 átomos encontraron que la composición más estable es $(7,27)$, de grupo puntual D_{5h} . El de $N = 38$ átomos la composición más estable es $(4,34)$, D_{2h} . El cúmulo de 55 átomos presenta $(24,31)$ como la composición más estable, ver Figura 1.2.

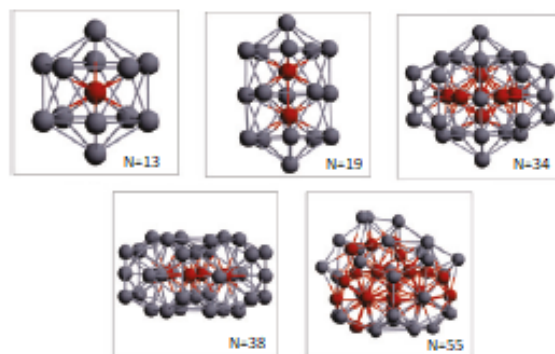


Figura 1.2: Estructura de los cúmulos de 13, 19, 34, 38, 55 átomos de composición y estructura más estable conforme a la segunda diferencia de energía. $N = 13$, (1,12), I_h . $N = 19$, (2,17), D_{5h} .¹⁸

Para la diferencia de energía entre isómeros se encontró que en los cúmulos de 34 y 38 átomos se presentó un valor mayor de la función de estabilidad, también, tenían un gap de diferencia de energía entre isómeros grande. Además, se encontraron otras composiciones con valores de gap altos, como lo son (23,11) y (25,13). Para los cúmulos de 13, 19, 55 y 60 átomos se encontró que las composiciones más estables son (12,1), (2,27), (54,1) y (36,24) de acuerdo a este índice de estabilidad.¹⁸

La energía de exceso muestra ser negativa en casi todos los tamaños y composiciones, lo cual implica que el mezclado es favorecido en Ni-Ag. En el rango de $m \simeq 10$ y $n \simeq 22$, la energía de exceso es particularmente negativa indicando que estos cúmulos poseen mayor estabilidad que el resto.¹⁸

Springborg y colaboradores¹⁸ encontraron que la energía de exceso en función del número de átomos toma valores menores a cero hasta llegar a un mínimo y vuelve a incrementar. Además de esta tendencia, se observan pequeñas desviaciones para tamaños específicos, especialmente para $N = 55$ y 60. Debidas probablemente a cambios repentinos de estructura.¹⁸

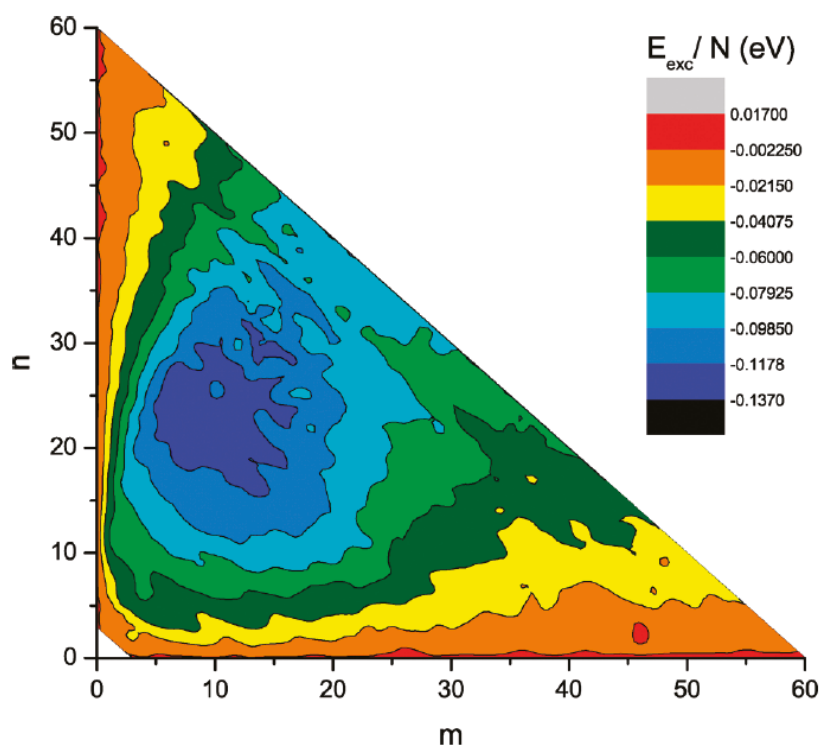


Figura 1.3: Energía de exceso por átomo de cúmulos Ni_mAg_n en función de la composición para $2 \leq N \leq 60$ ¹⁸

Para $N = 34$ y 38 las composiciones con valores más bajos de energía de exceso son $(10,24)$ y $(10,28)$. Para el cúmulo de 55 átomos la energía de exceso es negativa pero presenta oscilaciones, el valor mínimo para este cúmulo es con la composición $(18,37)$. El cúmulo de 60 átomos presenta un valor mínimo a la composición de $(20,40)$.

Como se ha descrito anteriormente, los estudios teóricos que se han desarrollado hasta el momento sobre la estabilidad de los cúmulos bimetálicos de Ni-Ag, de tamaño y composición variable comprenden hasta los 60 átomos. Sin embargo, es probable que existan cúmulos de mayor tamaño de estructura y estabilidad característica que permitan conocer más información con respecto al arreglo estructural de estos cúmulos, así como también, es de importancia conocer la superficie de energía cuando el tamaño del cúmulo se incrementa. Por tal motivo, en el presente trabajo se estudia la estabilidad y arreglos estructurales que presentan los cúmulos de Ni-Ag cuando se tiene hasta 127 átomos totales. De tal forma

que, se pretende estudiar la estabilidad de cúmulos bimetálicos de níquel y plata, Ni_mAg_n , cuando el número total de átomos, N , varía de 13 a 127 átomos, y la dependencia de su estabilidad en función del tamaño y composición.

Es bien conocido que el estudio de cúmulos, y en especial cúmulos bimetálicos, requiere de un gran trabajo. En un principio se tendrían que estudiar todas las conformaciones, composiciones y homótopos que pueda adoptar el cúmulo. Aunado a ello, el costo computacional si se utilizaran métodos *Ab initio* sería muy alto. Por ello, se plantea desarrollar el presente estudio mediante algoritmos de deformación de la hipersuperficie, que utilizan métodos semiempíricos como lo es el potencial de Gupta. Con lo cual, se buscan los mínimos globales con un costo computacional menor y de esta manera se puede abarcar un rango más amplio de la superficie de energía.

Dado que el radio del níquel es menor al de plata y la energía superficial de la plata es menor a la del níquel, esto último debido a que la energía de cohesión del níquel es de 423.0 kJ/mol y la de plata de 288.7 kJ/mol,¹⁹ se espera encontrar una conformación *core-shell* donde los átomos de níquel se posicionen en el núcleo y los de plata en la superficie. Además, se plantea que existan varios tamaños de cúmulos característicos a mayor tamaño, ya sea por su estructura o estabilidad. Entre estos tamaños característicos esperados se encuentra el de 71 átomos, porque se completaría la capa K sobre el cúmulo de 19 átomos. También, a los 127 átomos ya que de esta forma se completa un icosaedro anti-Mackay sobre un núcleo de 55 átomos.

Para la comprensión del tema primero se proporcionan algunos antecedentes en los cuales se aborda el concepto de cúmulos, los tipos de cúmulos, profundizando en los cúmulos bimetálicos. Se enfatiza sobre la dependencia de las propiedades que los cúmulos presentan con respecto a su tamaño, composición y forma. Se proporciona información sobre la clasificación estructural. También, se encuentra el concepto de cúmulos bimetálicos, ordenamiento, dependencia del tamaño y composición.

Posteriormente, se presenta el concepto de superficie de energía potencial y se explican algunas de las alternativas que existen para su estudio, tales como los métodos semiempíricos. Se describe el algoritmo Basin-Hopping y su funcionamiento para la búsqueda de los

mínimos globales. Además, se describe a los índices de estabilidad que ayudan a la clasificación de las composiciones especiales de los cúmulos. Después, se detalla la metodología empleada para la realización del estudio de la estabilidad de cúmulos de Ni_mA_n . Se presentan los resultados obtenidos del estudio del efecto de tamaño y composición, (m, n) , en la estabilidad de cúmulos bimetálicos de Ni_mAg_n , $N = 13$ hasta $N = 127$ átomos. Por último, se describen las conclusiones de la investigación realizada.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Cúmulos

Los cúmulos son agregados que suelen contener desde ~ 10 hasta 10^6 partículas.²⁰ Pueden estar constituidos de una única especie, *homo*-atómico o *homo*-molecular, o por diferentes especies, *hetero*-atómico o *hetero*-molecular. Los cúmulos pueden estar formados por muchos de los elementos de la tabla periódica, desde gases raros hasta metálicos.

Por el tamaño pequeño que tienen los cúmulos, algunas de sus propiedades, tales como: estructurales; electrónicas; termodinámicas; energéticas; y químicas,²¹ difieren en comparación a la fase macroscópica de bulto.

2.1.1. Tipos de cúmulos

Los cúmulos pueden ser divididos en clases de acuerdo con el tipo de átomo que los conforman y la naturaleza de su enlace. Por ejemplo: cúmulos iónicos, cúmulos moleculares, cúmulos metálicos, cúmulos de gases raros, ver Figura 2.1.

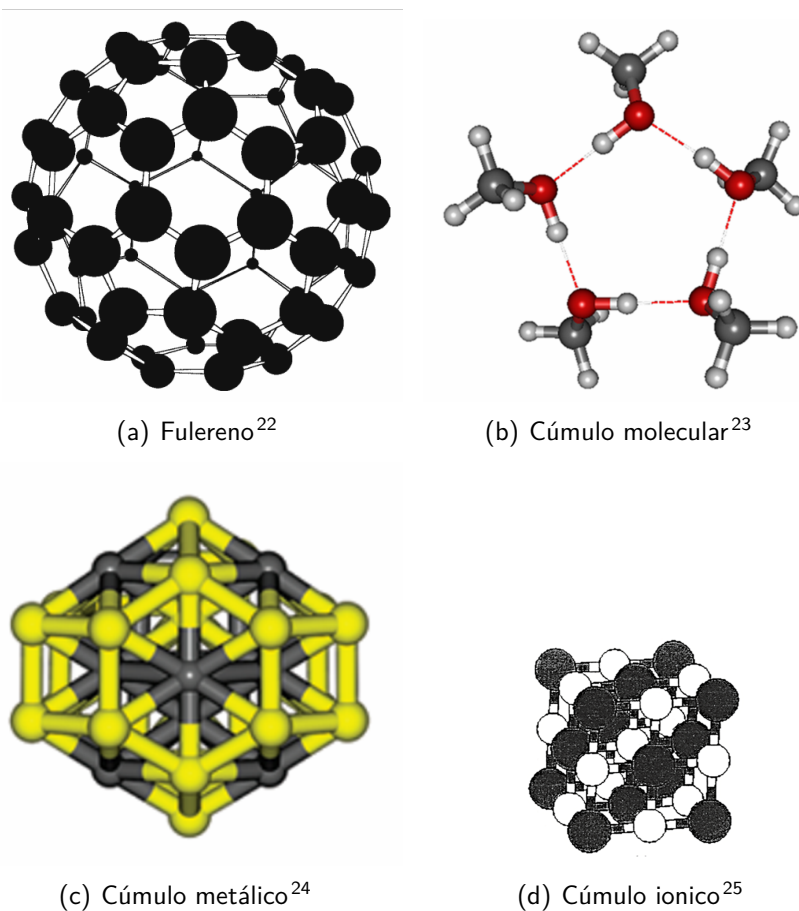


Figura 2.1: Ejemplo de algunos tipos de cúmulos.

El presente estudio se enfoca en los cúmulos metálicos, por tal motivo detallaremos algunas características.

La alta simetría es una característica principal de los cúmulos metálicos.²⁶ De los cúmulos metálicos, los del grupo *s* tales como los alcalino y alcalinotérreos presentan un enlace metálico, deslocalizado y no direccional. Los cúmulos metálicos que involucran los orbitales *s* y *p* tienen un cierto grado de carácter covalente. Los cúmulos metálicos de metales de transición presentan enlaces con un grado de covalencia y direccionalidad mayor. Estos cúmulos pueden estar conformados por una única especie metálica o más de un metal, a esta última se le conoce como nanoaleación.²⁵

2.2. Cúmulos bimetálicos

Los cúmulos bimetálicos, también llamados nanoaleaciones, han atraído la atención en las últimas décadas por sus diversas aplicaciones en electrónicos, catálisis e ingeniería.⁴

Las propiedades de las nanoaleaciones son fuertemente dependientes a los cambios de tamaño. Sin embargo, los efectos de tamaño no son los únicos presentes. La composición, geometría y ordenamiento también influyen en el cambio de sus propiedades.²⁷

Cuando se tiene la presencia de dos tipos de átomos, sean tipo A y B , incrementa la dificultad de estudio desde el punto de vista teórico por la presencia de homótopos. Término introducido por Jellinek²⁸ que describe a las estructuras de tipo A_mB_n de mismo arreglo geométrico, número de átomos y composición fija que difieren en el arreglo espacial de los átomos. Adicionalmente, se usa el término *composómeros* para describir a los cúmulos con número de átomos y estructura geométrica igual pero diferente composición.²⁹

2.2.1. Clasificación de los cúmulos bimetálicos

Debido a la gran variedad de arreglos y estructuras que un cúmulo puede adoptar, es de suma importancia poder clasificar los a cúmulos bimetálicos. La clasificación puede hacerse de dos formas: i) por su estructura geométrica; ii) o por el patrón de combinación, mejor conocido como ordenamiento.⁴ A continuación se describirán ambas clasificaciones.

2.2.1.1. Estructuras geométricas

Esta clasificación se divide en varios tipos de estructuras posibles. Por ejemplo, en el caso de un empacamiento fcc las estructuras cristalinas pueden tomar la forma de octaedros u octaedros truncados, por otro lado, las estructuras no cristalinas suelen ser icosaedricas, decaedricas, politetraedricas o policosaedros.

La estructura geométrica que adoptan algunos materiales es usualmete un punto de partida para el estudio de su estabilidad y suele estar asociado con los números mágicos, que comprenden a aquellos cúmulos que poseen capas, K , completas. La estructura depende del tipo de interacciones que existen entre los átomos participantes. Para metales como

el níquel, el enlace es dominado por interacciones $d-d$ que son de corto alcance y existe una fuerte tendencia hacia la maximación de número de vecinos cercanos. Los metales de transición con su capa d -semillena muestran dependencia direccional en su enlace³⁰ que dan origen a la existencia de empaquetamientos bbc o htc.

A continuación se describen las características principales de algunas de las estructuras geométricas para cada tipo de empaquetamiento.

Cúbica centrada en las caras (FCC)

Hay varias maneras en las que la simetría de un cúmulo puede ser construida a partir de una red cúbica centrada en las caras llena. La forma básica es un octaedro con ocho caras triangulares las cuales son planos completos con baja energía superficial, ver Figura 2.2.

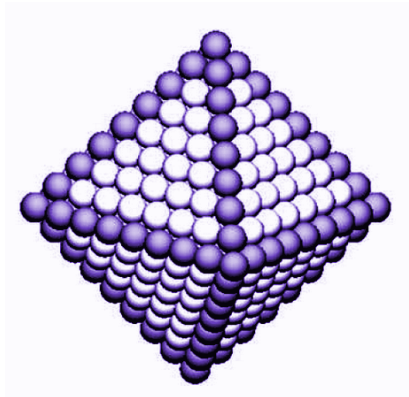


Figura 2.2: Estructura octaedro, 489 átomos.³⁰

El número total de átomos en un cúmulo que contiene K capas octaédricas, donde K es definido como el número de átomos a lo largo del borde de la cara, es:

$$N = \frac{1}{3}(2K^3 + K) \quad (2.1)$$

Un cúmulo con un valor impar de K tiene un solo átomo en el centro, mientras que uno con un valor par de K es construido alrededor de una estructura octaédrica elemental de seis átomos.

La estructura octaédrica tiene una área superficial grande que puede ser truncada.

El truncamiento de una estructura octaédrica puede dar lugar a un cuboctaedro, que es un octaedro truncado por un cubo, ver Figura 2.3.

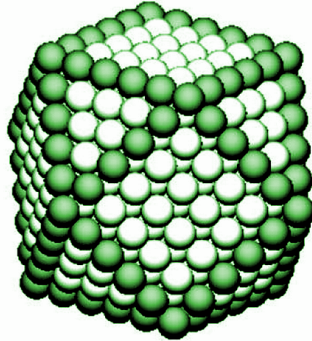


Figura 2.3: Cuboctaedro truncado con cuadrados y caras triangulares.³⁰

El número total de átomos en el cúmulo con cierto valor de K es

$$N = \frac{1}{3} (10K^3 - 15K^2 + 11K - 3) \quad (2.2)$$

Estos poliedros tienen un átomo central y se puede considerar que su construcción se basa en una cobertura de las capas interiores. La K -ésima capa contiene $10K^2 + 2$ átomos.

Los números mágicos asociados a una capa geométrica llena son 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415

Otra alternativa de truncamiento es uno con caras hexagonales y cuadradas, ver Figura 2.4.

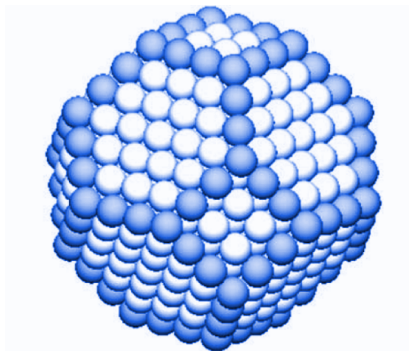


Figura 2.4: Cuboctaedro truncado con cuadrados y caras hexagonales.³⁰

Este cuboctaedro es construido a partir de un átomo central si el valor de K es impar y por un octaedro central de átomos cuando es par. El número total de átomos en este tipo de estructura es

$$N = 16K^3 - 33K^2 + 24K - 6 \quad (2.3)$$

y los números mágicos son 1, 38, 201, 586, 1289, ...³⁰

Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)

El dodecaedro rómbico es la forma principal del cúmulo basado en una red cúbica centrada en el cuerpo, ver Figura 2.5.

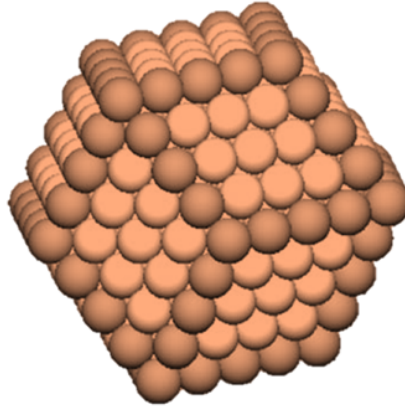


Figura 2.5: Decaedro rómbico de 369 átomos.³⁰

Está hecho de doce caras idénticas y concéntricas. El número de átomos para un cúmulo de este tipo de K capas está dado por la siguiente ecuación. Los tamaños de las capas sucesivas son 1, 15, 65, 175, 369, 671, ...³⁰.

$$N = 4K^3 - 6K^2 + 4K - 1 \quad (2.4)$$

Decaedro

El decaedro tiene una morfología no cristalina. Este carácter es debido a que su estructura exhibe un eje de rotación de cinco. La rotación de orden cinco no está permitido en la simetría

de las redes de Bravais y por lo tanto no pueden ser simétricas en los cristales de bulto.

Un decaedro regular es construido a partir de dos pirámides pentagonales que forman una base en común, la base es perpendicular al eje de rotación. Cada tetraedro forma una cara y tiene dos vecinos uno a la derecha y otro a la izquierda, véase Figura 2.6 .

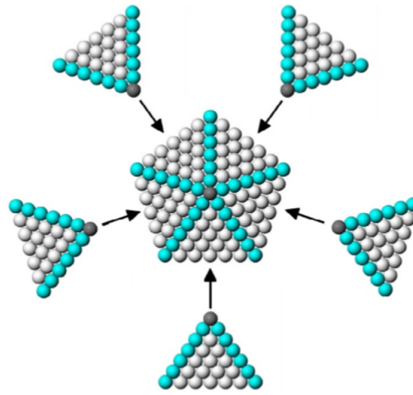


Figura 2.6: Decaedro, visto desde arriba. Los triángulos apuntando hacia dentro forman la cara detrás del papel.³¹

La estructura de dodecaedro tiene la misma serie de números mágicos que el cuboctaedro.³² El número de átomos totales que presenta esta dado por la siguiente expresión.³¹

$$N = \frac{5}{6}K^3 - \frac{1}{6}K \quad (2.5)$$

Icosaedro de Mackay

El icosaedro de Mackay es una estructura no cristalina organizada de capas atómicas concéntricas. Un icosaedro con K capas atómicas tiene un número de átomos totales, ecuación (2.6).

$$N^M = \frac{10}{3}K^3 - \frac{15}{3}K^2 + \frac{11}{3}K - 1 \quad (2.6)$$

la estructura de icosaedro tiene la serie de números mágicos de 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,

Un icosaedro tiene veinte caras triangulares compactas y doce vertices. Cada par de vertices opuestos se sitúan a lo largo del eje de simetría principal. Uno puede pensar que un icosaedro esta compuesto por 20 tetraedros fcc que comparten el vertice central en común.³²

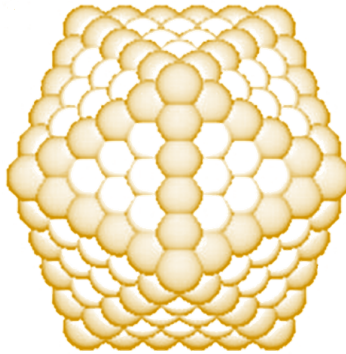


Figura 2.7: Icosaedro de Mackay de 561 átomos.³⁰

Icosaedro Anti-Mackay

Este tipo de geometría icosaédrica en vez de apilar las capas en un *fcc* sobre un *core* icosaédrico las posiciona como un empaquetamiento hexagonal compacto³³ por lo que un pequeño número de átomos puede ser acomodado en la capa externa³², véase Figura 2.8.

El número de átomos que debe poseer el cúmulo para completar sus capas se describen por la siguiente ecuación

$$N^{3M} = N^M - 10(K - 2) \quad (2.7)$$

donde N^M representa el número de átomos de las capas completas de un icosaedro de Mackay. Por lo tanto, para K mayores o iguales a 3 se tiene una serie de números mágicos de 45, 127, 279, 521, Las capas de un icosaedro Anti-Mackay son menos densas que las del icosaedro Mackay.³²

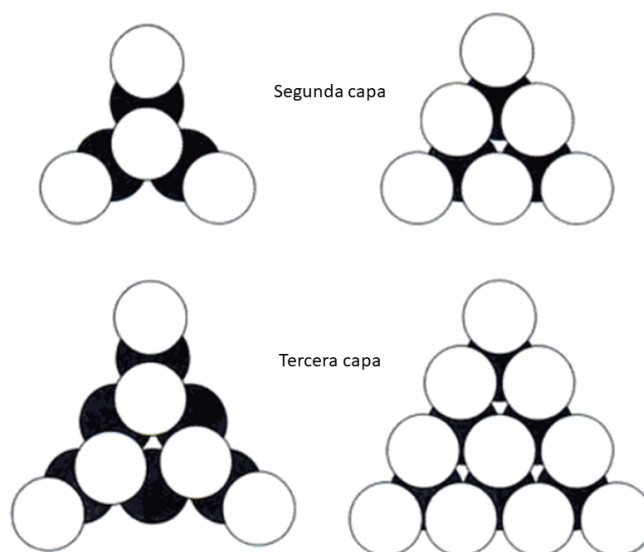


Figura 2.8: Crecimiento de las capas de forma Anti-Mackay de lado izquierdo y Mackay lado derecho.³⁴

2.2.1.2. Ordenamiento

Los cúmulos de más de una especie metálica no presentan un tamaño o composición fija a diferencia de otras moléculas.³⁵ El estudio de cúmulos bimetálicos muestra interés porque algunas propiedades se modifican con respecto a las moléculas discretas o en forma de bulto, estas modificaciones suelen ser benéficas en aplicaciones.

Además, los cúmulos metálicos compuestos por más de una especie metálica pueden presentar diferente ordenamiento químico. Como lo son: **segregaciones core-shell** consiste en la formación de una capa de un tipo de átomo alrededor de un núcleo de otro tipo de átomo, **subcúmulos segregados** en este ordenamiento se forman subcúmulos de los diferentes tipos de átomos unidos mediante una interfaz, **mezclado** donde los átomos de las distintas especies metálicas se encuentran mezcladas ya sea de forma aleatoria u ordenada y por último la conformación de **multicapas** donde se forman varias capas de las distintas especies,⁴ véase figura 2.9.

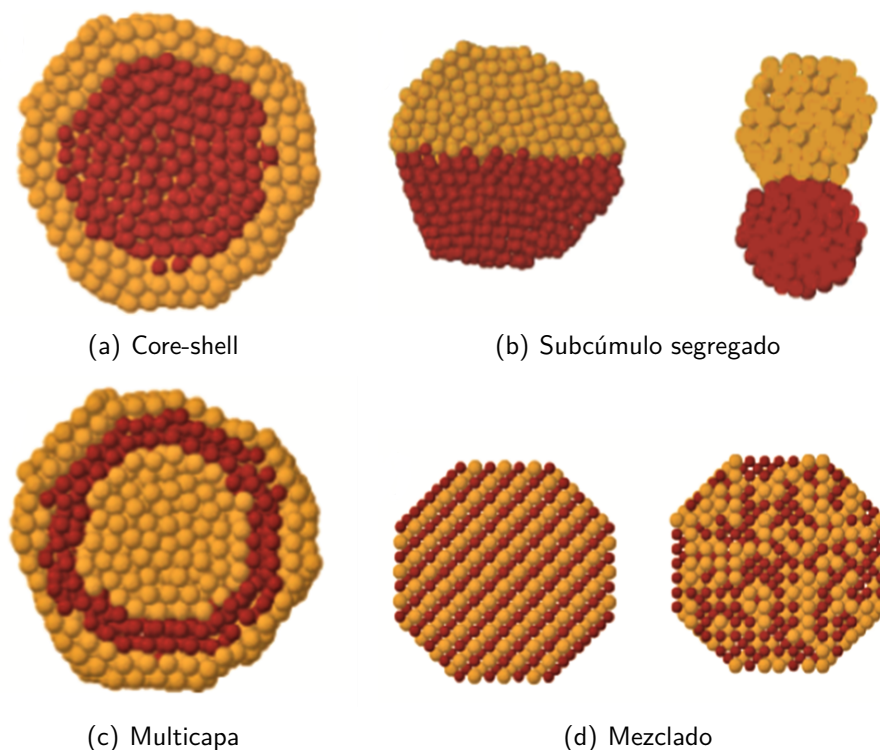


Figura 2.9: Esquema de las diferentes conformaciones que pueden adoptar los cúmulos metálicos.⁴

Los factores que influyen en la segregación, mezclado y ordenamiento de los cúmulos metálicos son los siguientes. Las fuerzas relativas de los enlaces entre las especies; si el enlace entre especies distintas es más fuerte se favorece el mezclado, si se favorece el enlace homonuclear de una especie, esta especie se deposita en el núcleo del cúmulo. Otro factor es la energía superficial de los elementos que componen el cúmulo, de tal forma que los elementos con menor energía superficial tienden a segregarse en la superficie. Otro factor son los tamaños atómicos relativos, los átomos de menor tamaño suelen ocupar el núcleo.⁴

2.2.2. Dependencia del tamaño

Las propiedades de los cúmulos que contienen no más de unas centenas de partículas son fuertemente dependientes del tamaño. Entre estas propiedades se encuentran la estructura electrónica, la geometría, energéticas, termodinámicas, electromagnéticas, dinámicas y químicas. La respuesta óptica, la reactividad catalítica o el momento magnético son propiedades

que también exhiben variaciones con el tamaño.²¹

Los efectos de tamaño pueden ser clasificados en varias categorías, como a continuación se describen.

Efectos de tamaño de origen estructurales

La dependencia de las características estructurales de los cúmulos con respecto al número de constituyentes, ha dado lugar a varios nuevos fenómenos.²¹

La dependencia de tamaño de los cúmulos ordenados; en el caso de los cúmulos pequeños los efectos estructurales específicos están presentes, mientras que para los cúmulos grandes ocurre la evolución de estructuras regulares de fase condensada en la mayoría de los casos. Ambos, son determinados por la estructura electrónica, la naturaleza y el rango de las interacciones intermoleculares.

La dependencia de tamaño de los parámetros estructurales como la constante de red y número de coordinación proporcionan una cuantificación de tales efectos.

La consolidación de la estructura de bulto. El tamaño mínimo del cúmulo que forma el inicio de la estructura del sólido macroscópico es determinado por el rango y fuerza de las interacciones moleculares. El tamaño mínimo del cúmulo es pequeño, mayor a 8 constituyentes, para los cúmulos iónicos y muy grande para los cúmulos de gases raros de van der Waals, excediendo unos cientos.

La dependencia de tamaño de la estructura de heteroátomos. Esta es presentada por la aparición de isómeros y confórmeros estructurales, debida a la estructura local alrededor de los estados de impureza interiores y superficiales y por la evolución de estas estructuras a los correspondientes sólidos macroscópicos.

Efectos de tamaño de origen electrónicos

Estos corresponden a la estructura electrónica como los son:

i) Enlace que se refiere a las interacciones intermoleculares tales como enlace covalente, iónico y metálico. En los cúmulos metálicos se involucra el cambio de interacciones de van

der Waals a enlace covalente con el incremento de tamaño del cúmulo.³⁶

ii) La evolución de la estructura electrónica de la banda.²¹

iii) Excitaciones elementales en el interior o en la superficie, por ejemplo vibraciones superficiales, excitaciones y ondas de espín en los cúmulos.

Efectos de tamaño de origen energéticos

Estos efectos corresponden a los estados energéticos fundamentales y a la estructura de niveles electrónicos excitados y cúmulos ionizados.

Los efectos se manifiestan en las energías de enlace y energía de estabilización. Energía de las excitaciones electrónicas y ionización. Excitones, agujeros y estados de impureza en los cúmulos.²¹

Efectos de tamaño de origen termodinámicos

Estos efectos involucran la dependencia de algunas propiedades termodinámicas intensivas con la variación del tamaño tales como: i) el punto de fusión y su relación con el tamaño y la estructura,³⁷ ii) transiciones de fase e isomerización de los cúmulos,³⁷ iii) la relación entre los niveles energéticos estructurales con los observables termodinámicos y iv) fluctuaciones en sistemas finitos canónicos y microcanónicos.

2.2.3. Composición

Los cúmulos metálicos además de exhibir tamaños mágicos, exponen composiciones mágicas. Es decir, composiciones en las cuales los cúmulos presentan una estabilidad especial y con la cual pueden mejorar algunas propiedades. La composición es una variable adicional que agrega complejidad al comportamiento estructural.³⁸ Puesto que existen mayor número de posibilidades en las que el cúmulo puede arreglarse estructuralmente.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Superficie de energía potencial

Uno de los principales objetivos del estudio de los cúmulos bimetálicos es la determinación del mínimo global estructural, es decir, la configuración estructural con la que se tiene la energía potencial más baja para un cúmulo de cierto tamaño y composición elemental.

La energía potencial es una función de las coordenadas atómicas, esta función construye la llamada superficie de energía potencial.³⁹ De manera equivalente, la energía potencial de un cúmulo, V_{cum} , se representa en un diagrama de superficie de energía potencial.

Un mínimo local en la superficie de energía potencial es definido como un punto en el cual cualquier desplazamiento es dirigido hacia una configuración de mayor energía potencial. En este punto el gradiente es cero y la curvatura es positiva. Una superficie de energía potencial puede tener un gran número de mínimos locales que corresponden a arreglos de baja energía. Sin embargo, existe un valor de energía potencial correspondiente al valor mínimo absoluto, llamado mínimo global (GM).

El estudio de la superficie de energía potencial de cúmulos bimetálicos, $B_m A_n$, es más compleja que la de cúmulos de metales puros por la presencia de homótopos. Es decir, estructuras con el mismo número de átomos, N , composición y arreglo geométrico que difieren únicamente en la disposición de las especies atómicas.

Debido al carácter de las interacciones metálicas de muchos cuerpos y a la blandura del enlace metálico, los cúmulos bimetálicos están dotados de una alta fluxionalidad, es decir, que algunos o todos los átomos de los cúmulos se intercambian entre posiciones simétricas equivalentes.⁴⁰ De tal modo, diferentes disposiciones estructurales se encuentran en un rango estrecho de energía.

3.1.1. Modelado de la superficie de energía potencial

Debido a que es prácticamente imposible calcular la función de onda electrónica de muchos cuerpos, la superficie de energía potencial debe ser aproximada. Los esquemas de aproximación son dos, mediante métodos de primeros principios en donde se utiliza una descripción explícita de la función electrónica o mediante métodos semiempíricos que describen la superficie de energía potencial mediante funciones analíticas de las coordenadas nucleares, conteniendo parámetros experimentales o de cálculos teóricos.

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio minucioso de la superficie de energía potencial de partículas bimetálicas es muy complejo debido a la presencia de homótopos y diferentes composiciones que tiene un cúmulo de tamaño específico. Es por ello, que en lugar de utilizarse métodos *ab-initio* para el estudio de la superficie de energía potencial se emplea, en primera instancia, el uso de métodos semiempíricos por su bajo costo computacional. Y así tener una idea más aproximada de la composición y conformación estructural que presenta un cúmulo de cierto tamaño.

3.2. Métodos semiempíricos para sistemas metálicos

El enlace en sistemas metálicos tiene un rango de 0.2-0.5 *nm*. A largas distancias interatómicas, las fuerzas predominantes surgen de interacciones de van der Waals, que son las responsables de la cohesión de largo alcance.⁴¹

El enlace metálico, como un enlace covalente, se origina del compartimiento de electrones y por lo tanto su descripción requiere la consideración del efecto de muchos cuerpos. Por

tanto, los potenciales de dos cuerpos son incapaces de describir este tipo de enlaces. Algunas de las razones son: 1) que la predicción de la distancia interatómica de la primera y segunda capa atómica se expande, que contrasta con los datos experimentales los cuales sugieren una contracción; 2) los potenciales de pares sobrestiman el punto de fusión por arriba del veinte por ciento del valor experimental.

Para solucionar las inconsistencias del modelo de potenciales de pares con los resultados experimentales, se han propuesto dos aproximaciones para incorporar los efectos de muchos cuerpos en los potenciales de dos cuerpos. La primera aproximación consiste en agregar un término al término por pares. Esta aproximación a dejado varias alternativas de potenciales que imitan el efecto de muchos cuerpos. Estos potenciales de muchos cuerpos son conocidos como: *Embedded-atom*" (EAM). Algunos potenciales de este tipo son: Finnis-Sinclair para metales BCC; los potenciales Sutton-Chen para los diez metales elementales FCC; y los potenciales Rafii-Tabar y Sutton para aleaciones binarias aleatorias FCC.

La segunda aproximación es ir de potenciales de pares a potenciales de cúmulos por la adición de interacciones de alto orden, por ejemplo términos de tres o cuatro cuerpos. Un ejemplo de este tipo de potenciales es el potencial de cúmulo Murrell-Mottram. La inclusión de términos de alto orden proporcionan un modelado más preciso de la energía.⁴¹

3.2.1. Potencial de Gupta

El potencial de Gupta es una buena aproximación para explicar la contracción de la separación entre capas que se observa experimentalmente en superficies y que otros potenciales, como el potencial de Lennard Jones,⁴² no pueden explicar. Esta contracción es mayor en las capas externas y disminuye rápidamente conforme nos acercamos a las capas internas.⁴³

Gupta demostró que el modelo de enlace fuerte propuesto por Friedel explica la contracción de la distancia entre las capas superficiales fcc de un metal de transición. Para desarrollar su modelo, Gupta asumió que la relajación atómica toma lugar en la capa superficial y que las segunda y tercera intercapa no son muy afectadas.⁴⁴ Este modelo se basa en la aproximación de segundo momento de la teoría de enlace fuerte, está escrito en términos

de un par repulsivo y términos atractivos de muchos cuerpos, que son obtenidos por la suma sobre todos los átomos.⁴⁵

$$V_{cum} = \sum_i^N [V^r(i) + V^a(i)] \quad (3.1)$$

donde $V^r(i)$ es el término de la energía que involucra a las interacciones repulsivas y $V^a(i)$ a las fuerzas atractivas.

El potencial de Gupta es conocido por su capacidad de explicar energías de enlace y constantes de elasticidad de cristales de metales de transición. Este potencial es aplicado para el estudio de las propiedades de superficie de metales de transición y cúmulos⁴⁶

Cleri y Rossato

En 1993 Cleri y Rossato⁴⁷ evaluaron los parámetros involucrados en el potencial de muchos cuerpos para metales de transición fcc y hcp. Donde la energía total se describe como en la ecuación 3.1. Los términos atractivos y repulsivos son

$$V^r(i) = A \sum_j^N e^{-p(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \quad (3.2)$$

y

$$V^a(i) = - \left[\sum_i^N B^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j , $r_0^{\alpha\beta}$ es el parámetro de red. B es una integral efectiva de salto donde el parámetro q describe su dependencia sobre la distancia interatómica relativa. El parámetro p se relaciona con la compresibilidad del bulto metálico.^{44,47}

3.3. Métodos de optimización global

Debido al alto costo computacional que implica un estudio, mediante métodos *ab-initio*, de la superficie de energía potencial de los cúmulos bimetálicos que comprenden diferentes tamaños, distintas composiciones y conformaciones asociadas es que se plantea el uso de métodos de optimización global para encontrar las composiciones más estables. En estos métodos la superficie de energía potencial es aproximada por modelos de potenciales semiempíricos.⁴⁸

Los cúmulos bimetálicos están compuestos por muchos átomos. Por tanto, la superficie de energía potencial posee muchos mínimos locales. La resolución para este tipo de sistemas, desde un punto de vista matemático, se reduce a la minimización de una función de muchas variables y varios mínimos.

En la superficie de energía potencial de los cúmulos existen muchos mínimos locales. Tsai y Jordan mediante el método eigenmodo estudiaron la localización de puntos estacionarios, tanto mínimos locales como puntos de silla, de cúmulos de argón ($N = 7-13$) y agua ($M = 2-5$).⁴⁹ Encontraron que el cúmulo de argón, denominado LJ₁₃, presentaba 10^3 puntos estacionarios. Posteriormente, Doye y Wales encontraron 8.3×10^{11} mínimos para el cúmulo LJ₅₅.⁵⁰ Un cúmulo de 147 átomos presenta 10^{60} mínimos.⁵¹ Por lo tanto, el problema de minimización de una función de muchas variables no puede ser resuelto mediante el escaneo de todos los mínimos locales puesto que el número de mínimos locales incrementa exponencialmente con el número total de átomos N . Tal problema es conocido matemáticamente como un *problema polinomio-tiempo no determinista completo* (NP-completo).

Los problemas de optimización relacionados con la solución de problemas polinomio-tiempo no determinista completos se llaman *polinomio-tiempo no determinista difíciles* (NP-difícil). Esta clase de problemas no puede ser resuelta utilizando algoritmos polinomio-tiempo.⁵² Por tanto se propuso la optimización combinatoria, que tiene como objetivo desarrollar una técnica eficiente para encontrar los valores extremos, es decir máximos y mínimos, de una función de muchas variables independientes. Esta función es llamada *función de coste* o *función objetivo* que representa una medida cuantitativa de la complejidad del

sistema y la dependencia de la configuración de todas las partes que lo constituyen. En el análisis conformacional de cúmulos y macromoléculas, el papel de función de costo lo lleva a cabo la superficie de energía potencial, cuyo mínimo global debe ser encontrado.⁴⁸

Existen distintos métodos para la solución de los problemas combinatorios, entre ellos se encuentran los métodos heurísticos que pueden emplearse de dos formas i) mejora iterativa y ii) divide y conquistarás. La mejora iterativa consiste en proporcionar una configuración inicial y reordenarla toda hasta encontrar una configuración que minimice la función de coste. La configuración reordenada se vuelve en la función inicial y se inicia el proceso hasta que ya no pueda realizarse una mejora. Este método tiene mayor probabilidad de encontrar mínimos locales, mas no de encontrar mínimos globales. Es por ello que debe realizarse este proceso varias veces.⁵³ El segundo, divide y conquistarás consiste en dividir el problema inicial en subproblemas que puedan ser tratados adecuadamente. La solución de estos subproblemas se junta para tener una solución completa. En este problema se tiene que realizar una unión y división adecuada del problema, de modo que los errores del parche y división no sean mayores a las ganancias.⁵⁴

Wille y Vennik⁵⁵ en 1985 probaron que la búsqueda del estado fundamental de agregados de átomos era del tipo NP-difícil, mediante la asunción de que se trata de un problema NP-difícil mejor conocido como el problema del vendedor ambulante, por lo que propusieron resolver este problema mediante el uso de aproximaciones heurísticas. Específicamente lo resolvieron utilizando un método de optimización global conocido como algoritmo de recocido simulado para el cual la resolución de este tipo de problema está descrita por Kirkpatrick, Gelatt y Vecchi en 1983.⁵⁴

Así como existe el método de optimización global recocido simulado se han empleado otros métodos que utilizan una o ambas estrategias de resolución heurísticas. Tales métodos son simulado cuántico, algoritmos genéticos y el método de la aproximación del deformado de la hipersuperficie.⁴⁸ El presente trabajo se enfocará en este último.

3.3.1. Métodos de deformación de la hipersuperficie

Este conjunto de métodos divide el espacio N -dimensional en cuencas al reducir la función de coste. Cada una de estas cuencas contiene un mínimo local de la hipersuperficie en su interior. Todos los puntos del espacio pueden ser asignados a cuencas, de este modo, una de las cuencas deberá contener al mínimo global. Cuando el espacio es muy grande las cuencas de mínimos globales son muy difíciles de localizar y las cuencas con mínimos locales tienden a incrementar exponencialmente con N . Por lo tanto, la probabilidad aleatoria de encontrar una cuenca en donde se encuentre el mínimo global es exponencialmente pequeña. Por lo que se propone como solución el incrementar la apertura de las cuencas de los mínimos globales a expensas de las que rodean mínimos relativos altos. Esto dirige a la deformación continua de la hipersuperficie con las siguientes propiedades: i) las cuencas de los mínimos locales se reducen o eliminan por completo, ii) los mínimos globales antes de ser transformados se convierten continuamente en mínimos profundos con grandes cuencas cuando la deformación se enciende.⁵⁶

El problema de este método conciste en la dependencia del mínimo global con el rango del potencial.⁵⁷ Por tanto, no garantiza que el mínimo global sobre la superficie de energía potencial deformada corresponda con el mínimo global de la superficie de energía potencial original.⁵¹

Este tipo de métodos de optimización comienzan con una población inicial correspondiente a un punto en la configuración espacial. La estructura inicial de la población es elegida aleatoriamente. Posteriormente, se minimizan localmente todas las estructuras de la configuración inicial. Se produce una nueva población tentativa por movimientos elementales sobre los elementos de la población presente. Ahora se minimizan localmente todas las estructuras de la nueva población tentativa. Se compara la población presente con la nueva población tentativa, se selecciona de entre ellos a los elementos de la nueva población actual de acuerdo a criterios basados en la energía. La nueva población sustituye a la población anterior. Si la nueva estructura es de menor energía que cualquier otra encontrada previamente se almacena como una nueva optimización global supuesta. Se repite un determinado número

de etapas o hasta alcanzar algún criterio de convergencia.³² En la Figura 3.1 se presenta un diagrama que ejemplifica las etapas de un algoritmo de optimización global.

Los algoritmos de optimización global comunmente utilizados para el estudio de nanoestructuras son los algoritmos genéticos y basing-hopping.³²

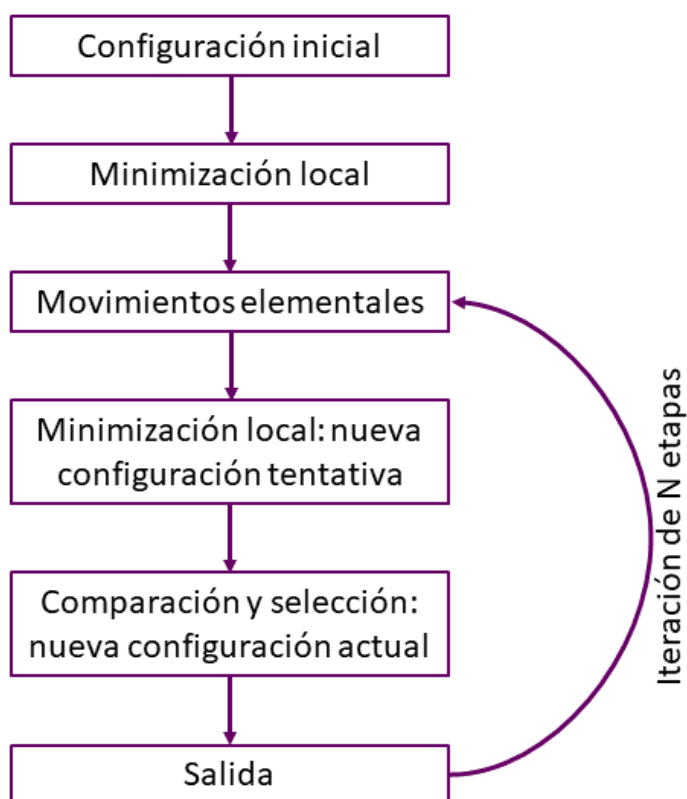


Figura 3.1: Diagrama de un algoritmo de optimización global

3.3.1.1. Algoritmo Basin-Hopping

Basin-Hopping es una aproximación para la optimización global. Fue implementado por primera vez por Li y Scheraga⁵⁸ con el pentapéptido [Met⁵]encefalina para el cual su optimización presenta un problema de múltiples mínimos por ser un sistema heterogéneo, que desde un punto de vista computacional es un problema no determinista en tiempo polinómico. En el cual el número total de conformaciones posibles es una función exponencial

del número total de grados de libertad. Este problema lo resolvieron combinando una minimización de la energía convencional para encontrar los mínimos y el método Monte Carlo Metrópolis en una optimización combinatoria global.⁵⁸

En 1997 Doye y Wales emplearon el método de Li y Scheraga en cúmulos de Lennard-Jones y comprobaron que Basin-Hopping era un método adecuado para encontrar el mínimo global de los cúmulos.⁵¹

Este método consiste en muestrear la energía mediante simulaciones Monte Carlo para encontrar una cuenca en la energía que sea un mínimo local rodeado de todas las configuraciones que deberán relajarse cuesta a bajo en sus mínimos. La transformación de la configuración espacial construye todos los isómeros asociados al mínimo local obtenido por optimización directa, por lo que se elimina a los estados de transición del problema.⁵⁹ Se transforma la superficie de energía potencial sin modificar el mínimo global ni las energías relativas de los mínimos locales.⁵¹ Se considera una energía transformada \tilde{E} donde la energía asociada a cada punto en la configuración espacial es un mínimo obtenido por una minimización local del punto.⁶⁰ La energía puede saltar directamente entre las cuencas, de ahí el nombre de energía transformada y es representada como:

$$\tilde{E}(X) = \min\{E(X)\} \quad (3.4)$$

donde X representa el vector $3N$ -dimensional de las coordenadas nucleares y \min significa que la minimización de la energía comienza de X .⁵¹

En la figura 3.3 se ilustra la búsqueda de la superficie de energía potencial por el método basing-hopping. La línea sólida se refiere a la energía de la superficie original y la línea punteada a la energía transformada.

El procedimiento del método Basin-Hopping consiste en relajar mediante una rutina de descenso de gradiente-dirigido a una estructura aleatoria generada para llevarla a un mínimo local. La superficie de energía potencial es mapeada en un conjunto de cuencas donde el potencial es constante. Esta estructura del mínimo local es deformada mediante un proceso Markoviano.⁵⁹ La nueva estructura encontrada se relaja a la vecindad de un mínimo local, si

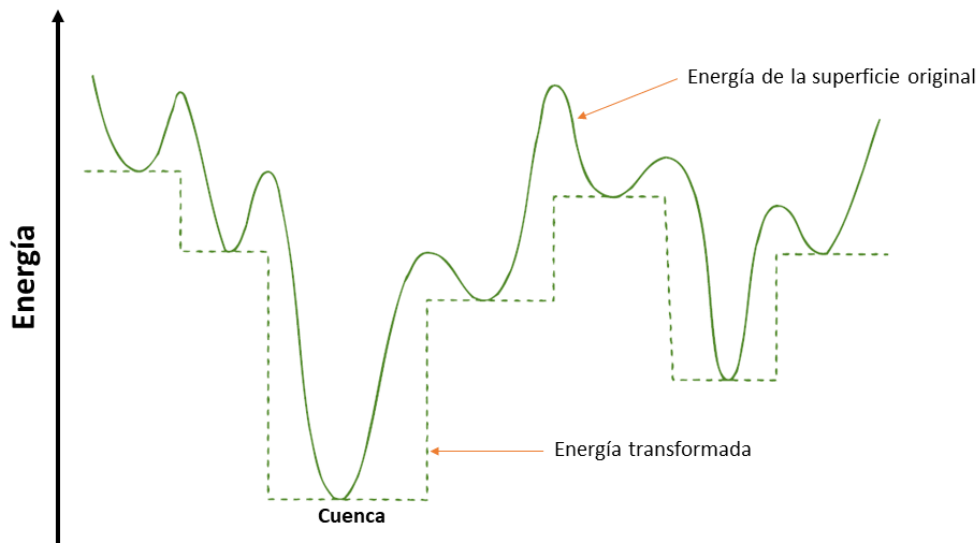


Figura 3.2: Efecto de la energía transformada, ejemplo en una dimensión⁵¹.

esta nueva estructura resulta ser un nuevo mínimo local el algoritmo salta de un mínimo al siguiente. En cada iteración del método se evalúa la diferencia de energía entre un isómero y otro, ΔE , mediante el criterio Metropolis Monte-Carlo. Si la diferencia de energía es menor o igual a cero, $\Delta E \leq 0$, las nuevas coordenadas son aceptadas. Si la diferencia de energía es mayor a cero el movimiento es aceptado con la probabilidad $\exp(-\Delta E/kT)$,⁶⁰ se toma un número aleatorio, ϵ entre 0 y 1 y si $\exp(-\Delta E/kT)$ es mayor a ϵ el movimiento de la partícula es aceptado, si por el contrario $\epsilon > \exp(-\Delta E/kT)$ el movimiento no es aceptado.⁶¹ Este método es ventajoso por su simplicidad ya que son pocos los parámetros que deben ser ajustados. Tales son: *i*) el tamaño de la etapa y *ii*) la temperatura.⁶⁰

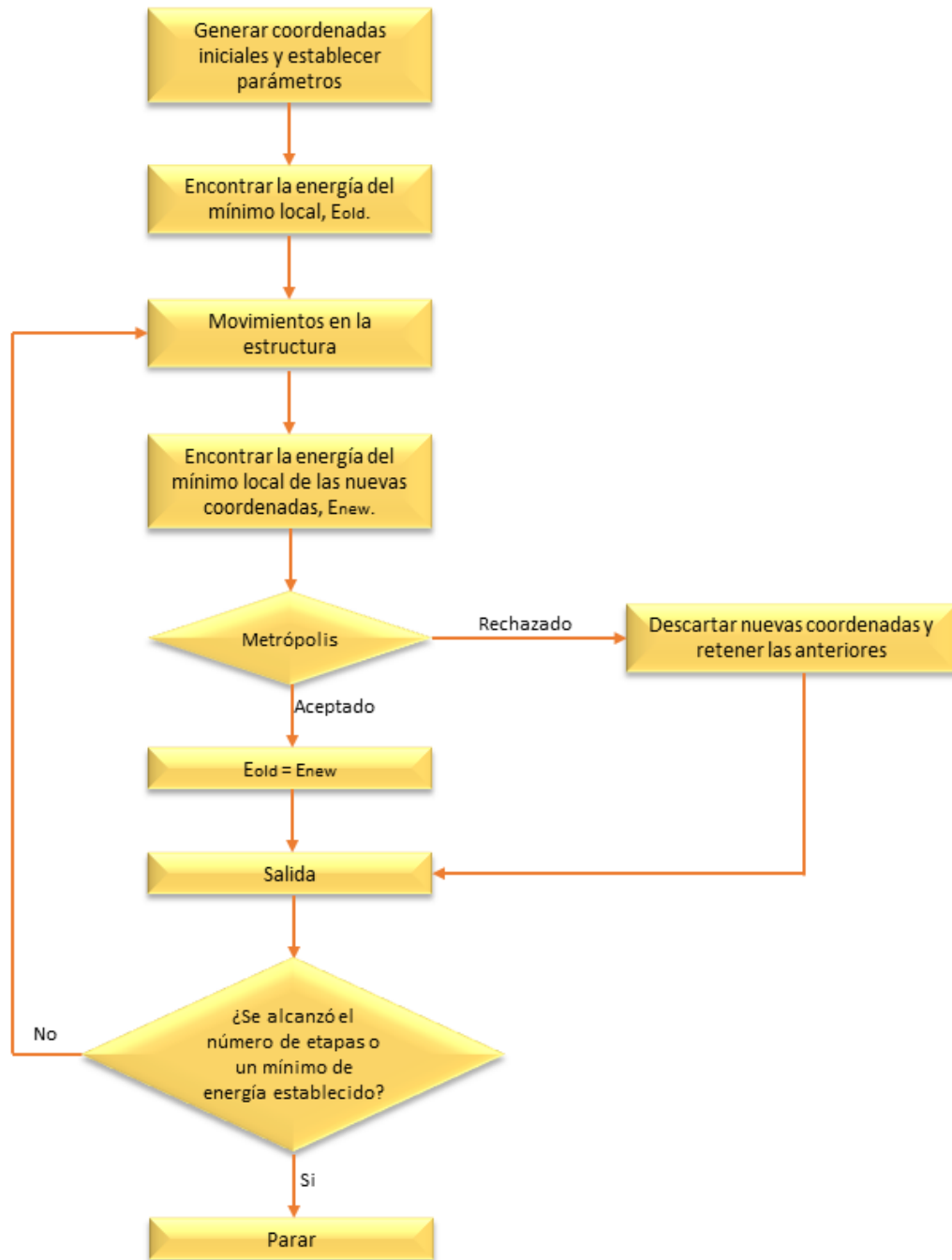


Figura 3.3: Diagrama del algoritmo basin-hopping.

3.3.2. Algoritmo Genético

El algoritmo genético es un tipo de método usado para determinar el mínimo global de cúmulos. Este algoritmo está basado en la teoría de evolución de Darwin. Fue propuesto por primera vez por Hollan⁶² y generalizado a problemas científicos y técnicos por Goldberg.⁶³

Los principios del algoritmo genético son imitar la selección natural y el proceso de evolución natural, de manera que los puntos en el espacio de búsqueda son codificados en código binario, que son la analogía de los cromosomas en biología. En el proceso, se permite a una población de individuos evolucionar bajo ciertas reglas de selección llamadas *aptitudes*,⁴⁸ para el caso de cúmulos cada individuo es representado por una estructura del cúmulo.⁵⁹ Después de que toda la población inicial pasa por el proceso de selección, las mejores estructuras de acuerdo con las *aptitudes* se toman para hacer operaciones de evolución tales como *reproducción*, *recombinación* y *mutación*. De forma que los mejor adaptados sobreviven y pasan su información genética a las siguientes generaciones.

Capítulo 4

Detalles metodológicos

La búsqueda de mínimos globales de los cúmulos bimetálicos de Ni_mAg_n a composición y tamaño variable se llevó a cabo mediante el algoritmo Basin-Hopping, haciendo uso del potencial de Gupta,⁴⁴ que se encuentra implementado en el código GMIN⁵¹ desarrollado por Wales y colaboradores. Se utilizaron los valores de los parámetros A , ξ , q y p del potencial de Gupta de interacciones entre átomos de la misma especie parametrizados por Cleri y Rosato,⁴⁷ véase Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros A , ξ , q y p correspondientes al potencial y r_0 .

$n - m$	A	ξ	p	q	r_0
Ni-Ni	0.0376	1.07	16.999	1.189	2.489
Ni-Ag	0.0622	1.1227	13.6296	1.9319	2.6905
Ag-Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.892

Los parámetros de las interacciones heteroatómicas proporcionados en la tabla 4.1 se calcularon como la media geométrica de los parámetros correspondientes a los átomos interactuantes,^{12,18} es decir

$$\epsilon_{AB}(r) = \sqrt{\epsilon_{AA}(r) \cdot \epsilon_{BB}(r)} \quad (4.1)$$

el valor de r_0 para las interacciones heteroatómicas se calculó como la media aritmética⁶⁴

$$r_{0(AB)} = \frac{r_{0(A)} + r_{0(B)}}{2} \quad (4.2)$$

Uno de los parámetros de ajuste en este método es la relación de aceptación cuyo valor comunmente usado es 0.5,⁶⁵ que significa que el 50 % de las pruebas fueron aceptadas, por lo tanto, se especifica este valor en el presente estudio. Para cada etapa las coordenadas fueron desplazadas en un rango de [-1,1], tal que la relación de aceptación fuera de 0.5.⁵¹ Esto implicó que la temperatura se mantuviera fija, siguiendo el procedimiento de Springborg.¹⁸

Para la búsqueda de los mínimos globales se especificó el RMS de la energía a 1×10^{-2} . Se ajustó la distinción energética entre isómeros a 0.1. El número de iteraciones fue de 25000. Debido a que en los cúmulos de mayor tamaño estos criterios de convergencia causaban problemas, se llevó a cabo una segunda búsqueda de los mínimos globales con las coordenadas de menor energía obtenidas de la primera optimización y se reoptimizaron con criterios más altos. Para el RMS de la energía se ajustó el valor de 1×10^{-8} y 1×10^{-5} para el criterio de distinción de isómeros, el número de iteraciones fue 5000. La metodología mencionada de optimizar y reoptimizar se tomó de la utilizada por Doye y Wales⁵¹

De acuerdo con los ajustes de los parámetros mencionados anteriormente, se llevó a cabo la búsqueda de los mínimos globales variando la composición de uno en uno desde que se tiene el 100 % de átomos de níquel y 0 % de plata, hasta tener el cúmulo compuesto únicamente por plata y 0 % de níquel. Este procedimiento se realizó para cada tamaño N-específico.

Los tamaños estudiados fueron los siguientes: de los 14 a los 100 átomos totales se varió de 2 en 2 el tamaño del cúmulo, véase tabla 4.2; también se estudiaron tamaños característicos, tales como 19, 34, 45 y 71; además se estudiaron algunos de los tamaños especiales de la estructura icosaédrica, de 13 y 55 átomos totales; por último se llevó a cabo la búsqueda de los mínimos globales para el cúmulo de 127 átomos. En total se estudiaron 50 tamaños de cúmulos diferentes a composición variable. En tabla 4.2 se muestra un ejemplo de la variación de los tamaños y composiciones que se llevaron a cabo en los sistemas que van de 14 a 100 átomos, para los tamaños característicos, 13, 19, 34, 45, 55, 71 y 127, se

siguió el mismo procedimiento de variación en la composición que se indica en la tabla.

Tabla 4.2: Sistemas estudiados desde $N = 14$ hasta $N = 100$, donde N es el número total de átomos, con su respectiva composición de plata, n , y níquel m , así como la variación de la composición para cada sistema. Los puntos suspensivos indican en mismo patrón de variación de los tamaños y composiciones intermedios.

N	Composición	Variación en la composición						
14	n	0	1	2	...	11	12	13
	m	14	13	12	...	2	1	0
16	n	0	1	2	...	14	15	16
	m	16	15	14	...	2	1	0
18	n	0	1	2	...	16	17	18
	m	18	17	16	...	2	1	0
20	n	0	1	2	...	18	19	20
	m	20	19	18	...	2	1	0
...	n	...						
	m	...						
96	n	0	1	2	...	94	95	96
	m	96	95	94	...	2	1	0
98	n	0	1	2	...	96	97	98
	m	98	97	96	...	2	1	0
100	n	0	1	2	...	98	99	100
	m	100	99	98	...	2	1	0

Para el estudio de la estabilidad de los cúmulos con composición variable y tamaño específico se emplean ciertos índices. Estos índices son clasificados en dos tipos: índices de estabilidad energética; e índices de estabilidad estructural. Dentro de los índices de estabilidad energética se encuentran la energía de exceso, E_{exc} , y la segunda diferencia de la energía de enlace, ${}^N\Delta_2$. Un índice de estabilidad estructural es la diferencia de energía entre isómeros de menor energía, E_I .

Con el fin de hallar los tamaños y composiciones especiales, y su respectiva estructura, se calcularon de la siguiente forma los tres índices de estabilidad antes mencionados a partir de los valores de energía calculados.

4.1. Índices de estabilidad energética

Para identificar cúmulos, del tipo $A_m B_n$, particularmente estables de tamaño fijo y composición variable se usa la llamada **energía de exceso**, E_{exc} .

$$E_{exc} = E(m, n) - m \frac{E(A_N)}{N} - n \frac{E(B_N)}{N} \quad (4.3)$$

Donde $E(m, n)$ representa la energía total del cúmulo dado. $E(A_N)$ y $E(B_N)$ son la energía del mínimo global de los cúmulos metálicos puros con $N = m + n$ átomos totales. Dado que los cúmulos $E(m, n)$, $E(A_N)$ y $E(B_N)$ se refieren a los mínimos globales, la energía de exceso compara a los mejores cúmulos sin restricción en su estructura.

La energía de exceso compara cúmulos binarios con respecto a un sistema puro⁴⁵ y da información del proceso de mezclado.⁶⁵ Por lo tanto, para cúmulos metálicos puros la energía de exceso tiene un valor de cero.⁴ Los valores más negativos de la energía de exceso representan a aquellas composiciones para las cuales el mezclado de las dos especies metálicas se encuentra favorecido.

Para comparar la estabilidad entre composiciones cercanas de un cúmulo binario de tamaño específico se usa la **segunda diferencia en la energía de enlace**.⁴ Esta se calcula mediante la expresión (4.4)

$${}^N \Delta_2 = E(m - 1, n + 1) + E(m + 1, n - 1) - 2E(m, n) \quad (4.4)$$

cuando se tienen valores máximos de este índice, indica que se tiene una composición más estable en comparación al resto para N -específico. Este índice de estabilidad puede ser comparado directamente con la abundancia relativa que se obtiene experimentalmente,⁶⁶ los picos obtenidos para estos valores corresponden con los picos obtenidos por espectroscopía de masas.³⁵

4.2. Índices de estabilidad estructural

La **diferencia energética entre isómeros**, es la relación energética entre los dos isómeros de menor energía. Un valor grande para el intervalo de energía entre los dos isómeros indica alta estabilidad térmica para el isómero de menor energía.¹⁸ Es decir, que puede mantener su estructura inclusive a altas temperaturas.

4.3. Distribución de Boltzmann

Para conocer la distribución de las partículas en los isómeros de cada tamaño y composición se utilizó la distribución de Boltzmann. La cual es una función de distribución del ensamble canónico, (N, V, T) ,⁶⁷ que puede calcularse como

$$F_L = \frac{N_L}{N} = \frac{e^{-E_L/kT}}{\sum_L e^{-E_L/kT}} \quad (4.5)$$

Donde F_L es la probabilidad de que las partículas se encuentren como el isómero L , N_L es el número de dichas partículas, N es el número total de partículas, E_L es la energía de el isómero L .

Capítulo 5

Resultados y discusión

Los resultados que a continuación se presentan están divididos en: 1) el análisis general de la energía de exceso en función del número de átomos de plata y níquel, con el fin de encontrar tamaños de alta estabilidad; 2) el análisis de los índices de estabilidad en función del tamaño, donde se toman en cuenta únicamente los tamaños característicos; 3) un análisis de los tres índices de estabilidad a tamaño fijo y composición variable, con el fin de obtener composiciones características; 4) un breve análisis de la distribución de Boltzmann de los tamaños característicos a la composición de menor energía de exceso; 5) un análisis completo, donde se incluye el análisis de la energía de exceso, diferencia de energía entre isómeros y distribución de Boltzmann, para el cúmulo de 127 átomos totales.

5.1. Análisis de los índices de estabilidad en función del tamaño

En este apartado se presenta un análisis general de la energía de exceso con el fin de hallar tamaños de estabilidad característica. Posteriormente, se analizan los índices de estabilidad, que son: i) la energía de exceso, E_{xc} ; ii) función de estabilidad, ${}^N\Delta_2$; iii) y la diferencia de energía entre los isómeros de menor y segunda menor energía, DE , cuando el tamaño del cúmulo varía.

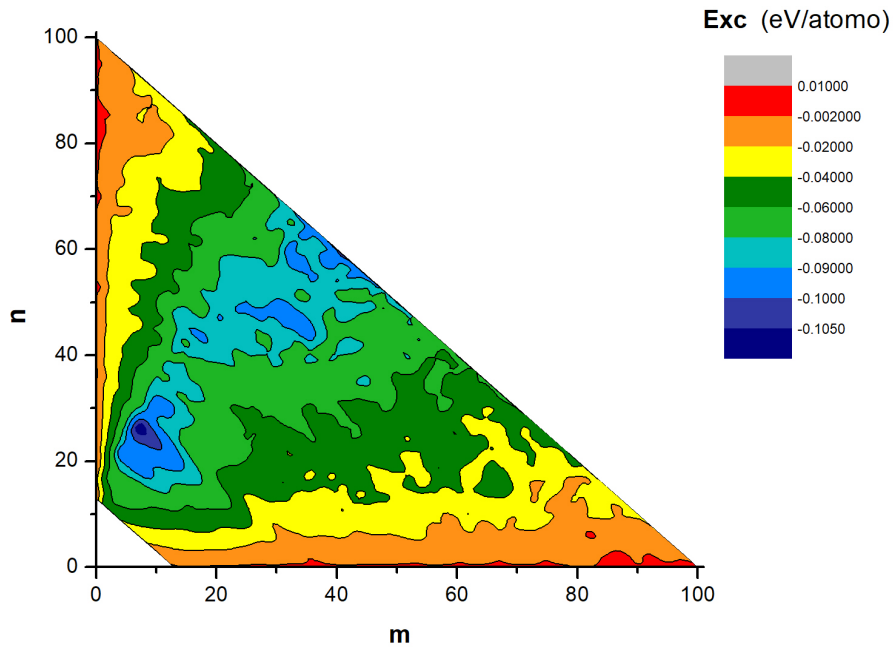
5.1.1. Energía de exceso

Como se ha mencionado, la energía de exceso es un índice que ayuda a identificar qué tan estable es el cúmulo bimetálico en comparación con los cúmulos puros. De esta manera, se puede identificar la composición más estable de cada tamaño estudiado y, además, es posible comparar la estabilidad entre los distintos tamaños.

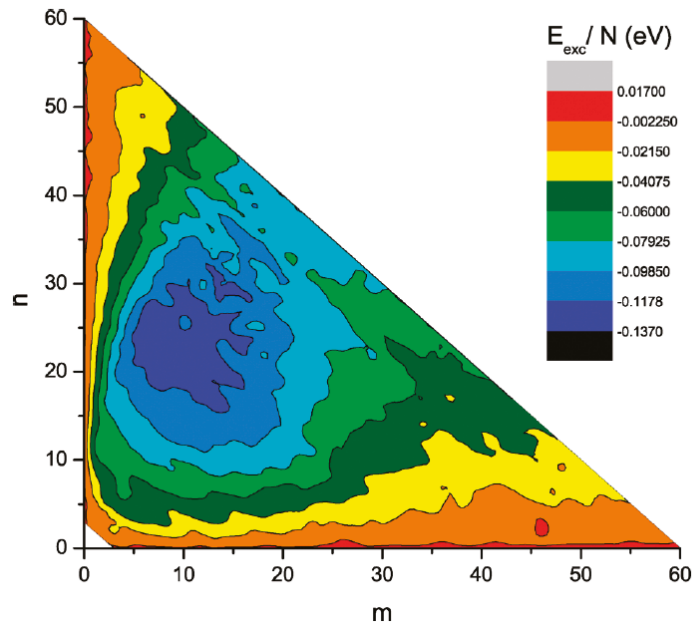
La Figura 5.1(a) representa una superficie de energía de exceso en función de los átomos de plata y níquel. En esta superficie se localizan cúmulos desde 13 hasta 100 átomos. Este estudio implica un mayor número de átomos al realizado por Springborg y colaboradores, 60 átomos, véase Figura 5.1(b).

En la superficie de la energía de exceso en función de la composición de átomos de plata y níquel, figura 5.1, se presentan los mínimos en color azul oscuro y máximos en color rojo. Puede notarse que a menor tamaño, tanto en el esquema presentado por Springborg, Figura 5.1(b), y el obtenido en este estudio son consistentes. Las regiones donde la energía de exceso es menor corresponden con cúmulos de composiciones ricas en plata.

A medida que el tamaño del cúmulo aumenta la composición de níquel incrementa en las composiciones más estables. Es decir, en los cúmulos de menor tamaño las composiciones más estables son ricas en plata y conforme crece el cúmulo, la cantidad de níquel contenida en las composiciones más estables, incrementa, véase Figura 5.1(a).



(a) Energía de exceso en función del número de átomos de níquel (m) y el número de átomos de plata (n) cuando el número total de átomos es de 13 a 100.



(b) Energía de exceso por átomo de cúmulos Ni_mAg_n en función de la composición para $2 \leq N \leq 60$.¹⁸

Figura 5.1: Esquema de energía de exceso por átomo a diferente composición de (a) el estudio realizado en el presente trabajo en comparación con (b) el estudio realizado por Springborg.

El incremento de la fracción atómica de níquel a medida que el tamaño del cúmulo crece es debido a que los cúmulos de mayor tamaño prefieren tener una estructura con una sola capa de átomos de plata, y el níquel constituye todo el interior del cúmulo. Un ejemplo de ello es el cúmulo de 55 átomos, este contiene un átomo central de níquel, un icosaedro de 12 átomos formando la siguiente capa alrededor del átomo central y la capa externa corresponde a átomos de plata.

De la Figura 5.1 puede observarse que cuando se tienen más de 60 átomos hay valores de la energía de exceso que indican estabilidad. Sin embargo, no se encuentran composiciones más estables que aquella en la región del cúmulo de 34 átomos a composición (7, 27) y sus vecindades. Lo cual indica, que de los 34 hasta los 100 átomos existen composiciones estables.

En la Figura 5.1(a) se observan, en color azul, regiones de composiciones estables. Se encontró que estas regiones pertenecían a ciertos tamaños de estructura geométrica característica. Los tamaños encontrados en este estudio y en estudios previos se analizan con más detalle a continuación.

Los tamaños a analizar son cuando $N = 13, 34, 45, 55, 71$ y 127. La elección de estos tamaños es debido a: los cúmulos de 13 y 55 átomos son característicos porque presentan una capa K completa para la estructura icosaédrica; el cúmulo de 34 átomos es característico debido al gran estudio que se ha realizado sobre él por su alta estabilidad^{11,14,18} y porque en el presente estudio ha sido encontrado como uno de los cúmulos más estables; el cúmulo de 45 átomos en estudios previos presenta alta simetría, es número mágico del icosaedro Anti-Mackay y ha sido estudiado por Baletto et al., y Furtunelli et al.,^{11,14} El tamaño 71 se escogió ya que las composiciones estables, de acuerdo con los índices, presentan una estructura de doble icosaedro y energía de exceso que indica que es un cúmulo estable.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados de la energía de exceso en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos.

Puede observarse que las composiciones ricas en plata son las más estables en los tres casos. De la Tabla 5.1 se aprecia que cuando el tamaño del cúmulo aumenta la fracción de níquel también lo hace.

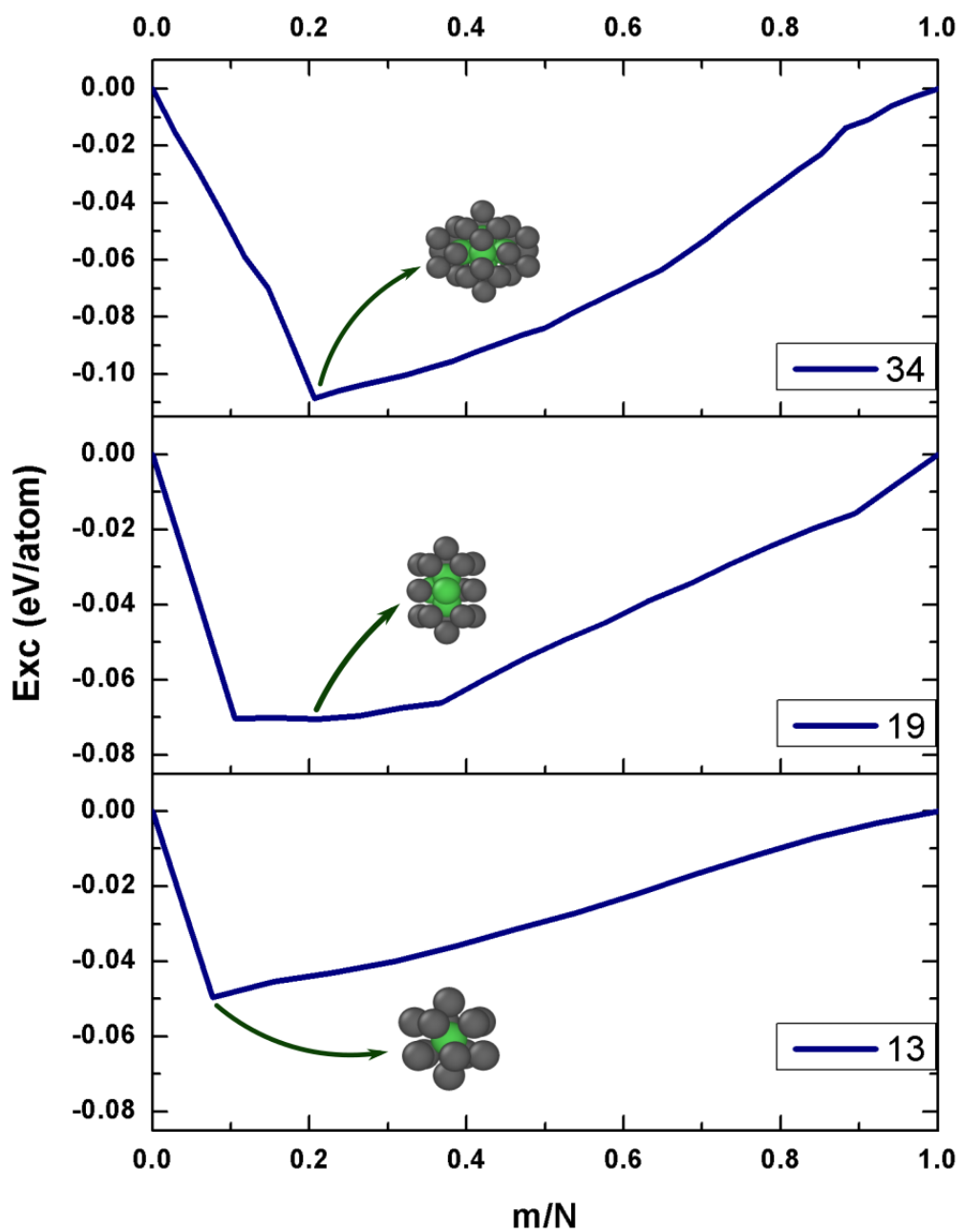


Figura 5.2: Energía de exceso en función de la fracción atómica de níquel de los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos. La estructura corresponde a la composición de menor energía de exceso asociada a cada tamaño. Los átomos de níquel se representan en color verde.

Tabla 5.1: Valores de la menor energía de exceso de cada tamaño, su respectiva composición y fracción atómica de níquel.

N	m/N	m	n	Exc (eV/átomo)
13	0.0769	1	12	-0.04963
19	0.2105	4	15	-0.07051
34	0.2059	7	27	-0.10854

La composición de mayor estabilidad de acuerdo con la energía de exceso para el cúmulo de 13 átomos corresponde a una composición (1, 12). El ordenamiento de la composición (1, 12) corresponde a un *core-shell*, donde el átomo de níquel conforma el átomo central y los doce átomos de plata forman la cubierta. La estructura posee una geometría icosaédrica de alta simetría, el grupo puntual perteneciente es I_h .

La composición más estable del cúmulo de 19 átomos se constituye por Ni_4Ag_{15} , dos átomos de níquel forman el núcleo y otros dos son parte de la cubierta junto con los 15 átomos de plata. El grupo puntual es C_{2v} y la geometría corresponde a un doble-icosaedro.

La composición subsecuente en estabilidad a la de (4, 15) es (2, 17), esta composición tiene un ordenamiento *core-shell* y una geometría de doble icosaedro, véase Figura 5.3. La diferencia de energía de exceso entre las dos composiciones es de 0.14 meV/átomo , por lo que de forma práctica ambas composiciones son igual de estables para este cúmulo, composiciones degeneradas.

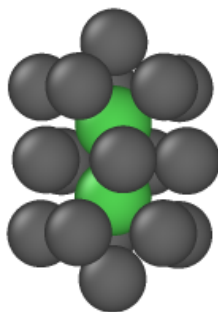


Figura 5.3: Estructura de la composición (2, 17). Los átomos de níquel se representan en color verde.

Puede notarse en la Figura 5.2 que para el cúmulo de 19 átomos se tiene una cuenca

donde las composiciones son estables. Sin embargo, en el cúmulo de 13 y 34 átomos se encuentra una única composición, bien definida, como la más estable.

La composición más estable del cúmulo de 34 átomos es (7,27) donde los átomos de plata forman la coraza. El grupo puntual correspondiente a esta estructura es D_{5h} , el ordenamiento es *core – shell* y presenta una geometría icosaédrica. Los átomos de plata que forman la cubierta se posicionan en sitios T, es decir, en el centro de los vértices. De manera que se forma una envoltura tipo TIC.⁶⁸

Como puede observarse en la Figura 5.2 y la Tabla 5.1 el valor de la energía de exceso disminuye al incrementar el tamaño del cúmulo de 13 a 34 átomos. Esta disminución de la energía de exceso implica que la composición Ni_7Ag_{27} del cúmulo de 34 átomos es más estable que las composiciones Ni_4Ag_{15} y Ni_1Ag_{12} de los cúmulos de 19 y 13 átomos, siendo esta última composición de menor estabilidad respecto a sus respectivos cúmulos puros. Por lo tanto, la composición más estable corresponde a la del cúmulo de 34 átomos.

En la Figura 5.4 se muestra la energía de exceso en función de la fracción atómica de níquel de los cúmulos $N = 45, 55$ y 71 átomos. Para el cúmulo de 45 átomos se tiene una estructura de baja simetría cuando el valor de la energía de exceso es mínimo, esta estructura está compuesta por once átomos de níquel y 34 átomos de plata que cubren a los átomos de níquel. El grupo puntual asignado es C_2 . En la Tabla 5.2 se proporciona el valor de la energía de exceso para esta composición.

Tabla 5.2: Valor mínimo de la energía de exceso asociado a la composición y fracción atómica, correspondiente a los cúmulos de 45, 55 y 71 átomos.

N	m/N	n	m	Exc (eV/átomo)
45	0.244	34	11	-0.08971
55	0.236	42	13	-0.08288
71	0.296	50	21	-0.08772

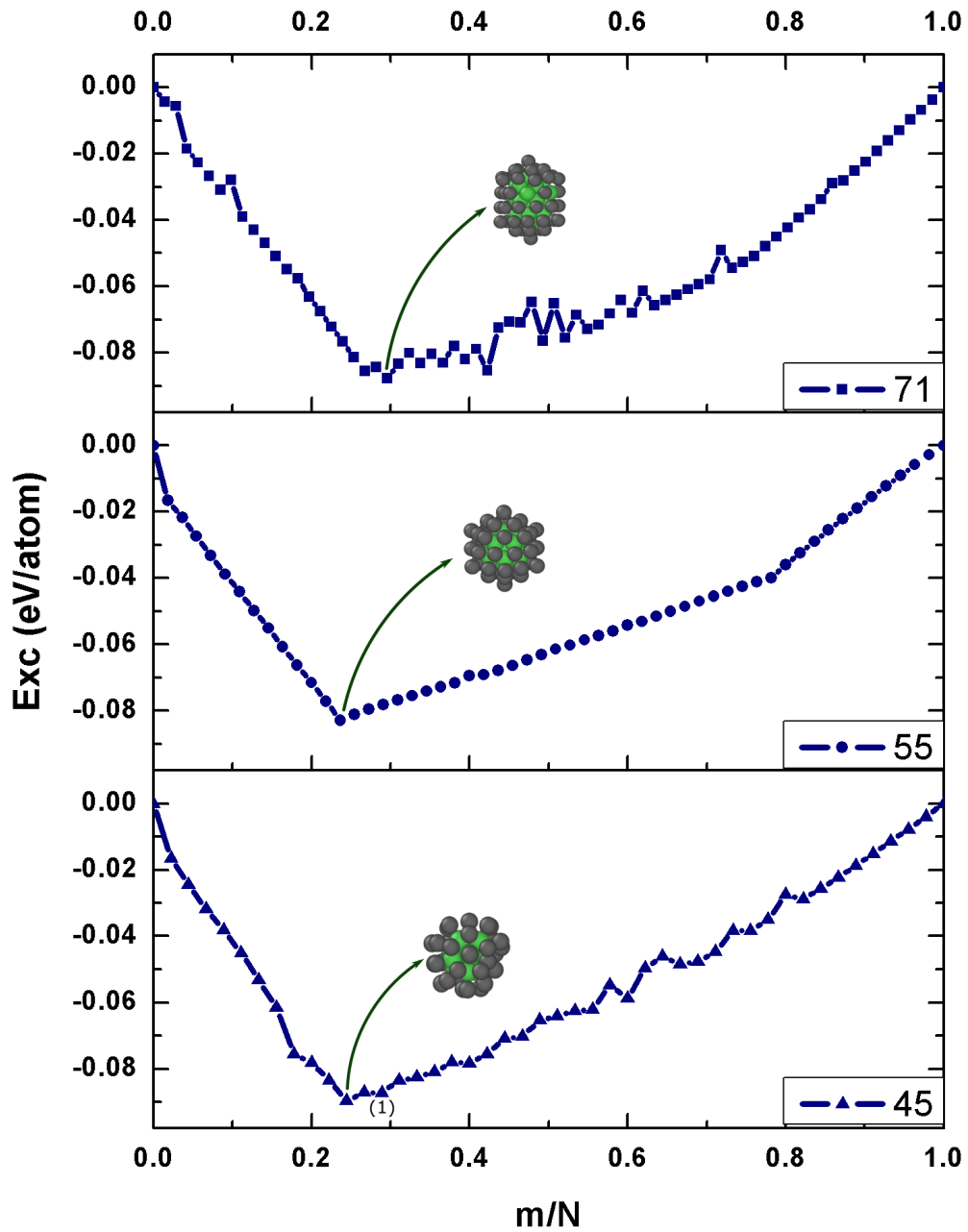


Figura 5.4: Energía de exceso en función de la fracción atómica de níquel cuando $N = 45$, 55 y 71. La estructura señalada es aquella de composición cuyo valor de la energía de exceso es mínimo. Los átomos de plata están representados en color gris.

En la Figura 5.4 se señala un punto con el número uno (1) en el gráfico del cúmulo de 45 átomos. Este punto corresponde al segundo valor mínimo de la energía de exceso, cuyo valor es de $-0.08555 \text{ eV/átomo}$ de composición (13, 32) y fracción atómica de níquel de 0.289. El grupo puntual de la estructura es C_2 . La estructura de esta composición está formada por un núcleo icosaédrico de níquel de 13 átomos, los átomos de plata se van situando en los sitios T. Sin embargo, no se logra formar la capa completa de plata⁶⁸ debido a una ligera distorsión en el llenado de los sitios T.

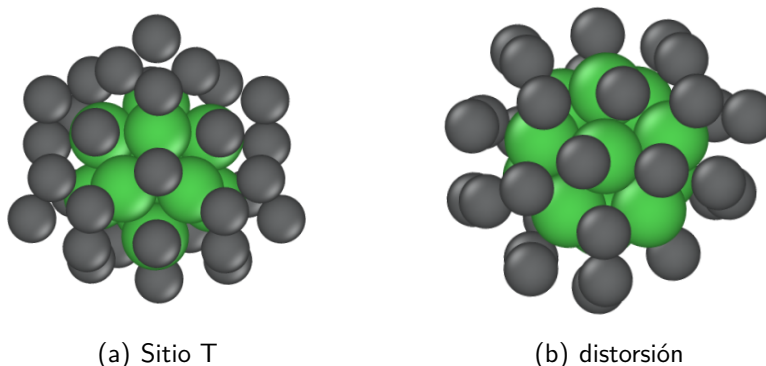


Figura 5.5: Estructura de la composición (13, 32) donde se muestra (a) el llenado de los sitios T y (b) parte del cúmulo donde se presenta la distorsión del llenado de los sitios T al formar la capa de plata.

En la Figura 5.5 se muestra la estructura de la composición (13, 32), los componentes de esta figura son: 5.5(a) la disposición de los átomos de plata ocupando los sitios T; 5.5(b) parte de la distorsión que ocurre en el llenado de los sitios T, responsable de que el cúmulo de 45 átomos no forme un icosaedro con estructura TIC.⁶⁸

Los resultados mostrados en la Figura 5.4 indican que para el cúmulo de 55 átomos se tiene una estructura icosaédrica de alta simetría para la composición de valor mínimo en la energía de exceso, de grupo puntual es I_h . Se tiene un núcleo icosaédrico formado por trece átomos de níquel, los átomos de plata se sitúan en las aristas y vértices de los átomos de níquel, hasta que la capa de plata es completada con 42 átomos. Este arreglo es conocido como MIC.⁶⁸

El valor mínimo de la energía de exceso para el cúmulo de 55 átomos puede encontrarse en la Tabla 5.2 junto con su composición y fracción de níquel. De la Figura 5.4 se aprecia

que el valor mínimo de la energía de exceso corresponde a un pico bien definido de menor valor.

La composición a la cual le corresponde el valor mínimo de la energía de exceso para el cúmulo de 71 átomos es (21, 50). La estructura de esta composición presenta una geometría de doble icosaedro donde 19 átomos de níquel forman el núcleo y los dos restantes se acomodan en la cubierta, los 50 átomos de plata conforman el resto de la capa.

El segundo valor mínimo de la energía de exceso en el cúmulo de 71 átomos se presenta en la composición (19, 52) de fracción atómica de níquel 0.267 y valor de energía de exceso por átomo de $-0.0856 \text{ eV}/\text{átomo}$, que difiere en sólo $2.17 \text{ meV}/\text{átomo}$ con la composición de menor valor de energía de exceso, es decir, son composiciones degeneradas. La estructura de la composición (19, 52) es un doble icosaedro, el ordenamiento es *core-shell* y el núcleo es un doble icosaedro de níquel. Esta estructura es parecida a la de segunda menor energía de exceso para el cúmulo de 19 átomos pero añadiéndole otra capa. La adición de esta otra capa provoca una ligera distorsión, tal que, el grupo puntual asignado es C_5 .

De la Figura 5.4 se observa que el valor de la energía de exceso para el cúmulo de 45 átomos es mínimo en comparación a los de 71 y 55 átomos. Cuando el número total de átomos es de 55 el valor mínimo de la energía de exceso es mayor al obtenido en comparación al de 45 átomos. Cuando se tienen 71 átomos, vuelve a disminuir el valor mínimo de la energía de exceso ligeramente.

Ahora, al comparar los seis tamaños discutidos se tiene que a los 13 átomos el valor de la energía de exceso es mayor respecto al de los demás tamaños, cuando se pasa de 13 a 19 átomos el valor disminuye y cuando se llega a los 34 átomos este valor de energía de exceso es mínimo. Al pasar de los 34 a los 45 átomos el valor de la energía de exceso aumenta, de 55 a 71 átomos totales disminuye el valor de la energía de exceso ligeramente.

5.1.2. Función de estabilidad

En el capítulo 4 se mencionaron los criterios que toma en cuenta la segunda diferencia de la energía de enlace y cómo es que esta, llamada de igual forma función de estabilidad,

compara la estabilidad de composiciones cercanas de un tamaño específico. Es decir, qué tan estable es una composición (m, n) respecto a sus composiciones con un átomo de plata más y uno de níquel menos $(m - 1, n + 1)$ o un átomos de plata menos y uno más de níquel $(m + 1, n - 1)$.

En la Figura 5.7 se muestra un gráfico de la variación de la segunda diferencia de la energía de enlace en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos totales. De este gráfico se observa que para el cumulo de 13 átomos se tiene un máximo del valor de la función de estabilidad a la composición de $(1, 12)$, cuya geometría ha sido discutida en el apartado anterior ya que resulta ser la misma composición más estable de acuerdo con la energía de exceso. Además, el gráfico indica que no existe otra composición de estabilidad característica respecto a sus composiciones cercanas.

La variación de la FE en función de la fracción atómica de níquel indica que la composición más estable, en comparación a las composiciones cercanas es $(2, 17)$. Esta composición corresponde a una geometría de doble icosaedro y ordenamiento *core - shell*. En el gráfico correspondiente al cúmulo de 19 átomos se pueden apreciar otros dos picos poco pronunciados a las fracciones atómicas de níquel 0.368 y 0.895, de composiciones $(7, 12)$ y $(17, 2)$ respectivamente. Véase Figura 5.6.

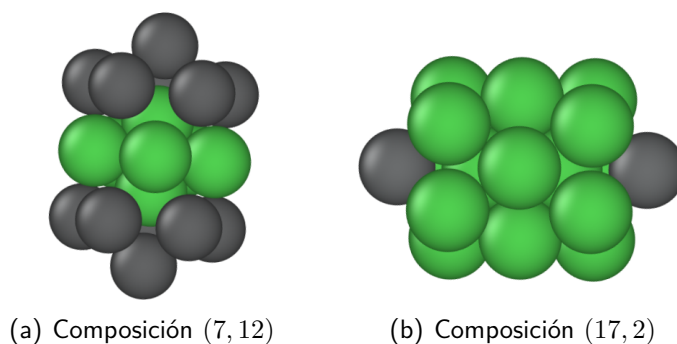


Figura 5.6: Estructuras correspondientes a los picos: (a) pico (1) y (b) pico (2) del gráfico de la segunda diferencia de la energía de enlace en función de la fracción atómica de níquel.

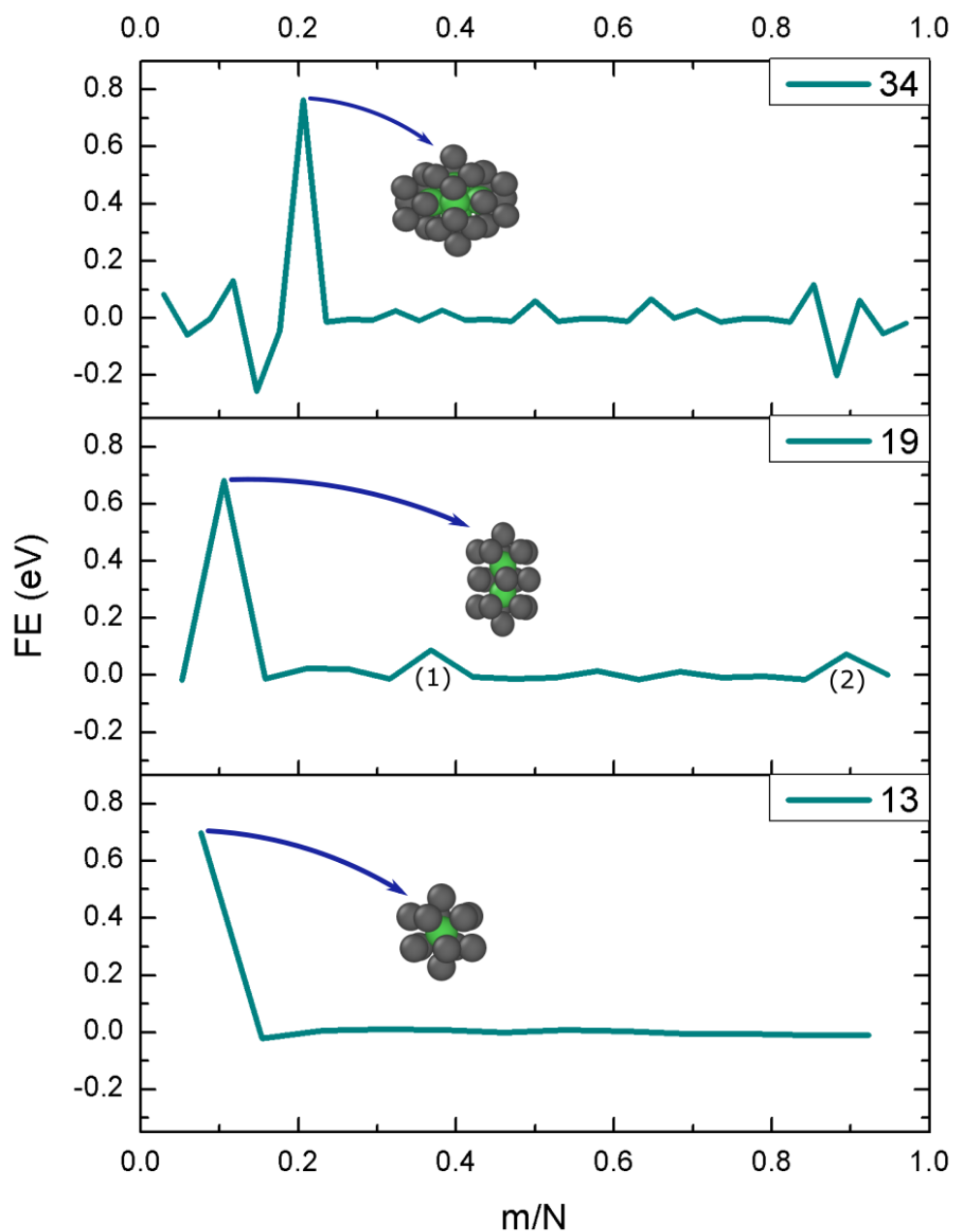


Figura 5.7: Segunda diferencia de la energía de enlace, ${}^N\Delta_2$, en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos. La estructura corresponde a la composición con valor máximo en la segunda diferencia de la energía de enlace asociada a cada tamaño. Los átomos de níquel se representan en color verde.

En el gráfico correspondiente al cúmulo de 19 átomos se aprecian otros dos picos poco pronunciados a las fracciones atómicas de níquel 0.368 y 0.895, de composiciones (7, 12) y (17, 2) respectivamente. Véase Figura 5.6.

Las estructuras de la Figura 5.6 conservan la geometría de doble icosaedro, de igual forma que la composición (2, 17). La estructura de la Figura 5.6(a) se forma con un centro de siete átomos de níquel, los átomos de plata se posicionan en los sitios T superiores e inferiores. El grupo puntual correspondiente es D_{5h} .

La Figura 5.6(b) concierne a la estructura de composición (17, 2) donde los átomos de plata se encuentran en los extremos superiores e inferiores, el grupo puntual asignado es D_{5h} . Las composiciones correspondientes a los picos (1) y (2) son, en gran medida, mucho menos estables a sus composiciones cercanas que la composición (2, 17) cuya estabilidad es notoriamente mayor.

Para el cúmulo de 34 átomos totales se tiene un mayor valor en la segunda diferencia de la energía de enlace a la composición (7, 27). Las características de dicha estructura ya han sido mencionadas anteriormente en la subsección 5.1.1.

Puede apreciarse en la Figura 5.7 que a la composición (7, 27) se le asocia un mayor valor de la segunda diferencia de la energía de enlace en comparación a los tamaños de 13 y 19 átomos totales, lo cual indica que la composición (7, 27) es más estable a sus composiciones cercanas que las composiciones (2, 17) y (1, 12) a sus correspondientes composiciones cercanas. Los valores de la función de estabilidad asociados a cada composición se proporcionan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Valor de la segunda diferencia de la energía de enlace, la composición y fracción atómica de níquel asociados a cada tamaño.

N	m/N	n	m	FE (eV)
13	0.0769	12	1	0.6994
19	0.1053	17	2	0.6820
34	0.2059	27	7	0.7636

En la Figura 5.9 se proporciona la segunda diferencia de la energía de enlace, FE, en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos cuando $N = 45, 55$ y 71 . Las

estructuras indicadas pertenecen a la del valor máximo de FE. Como puede notarse en estos gráficos se observan mayores variaciones en el valor de la función de estabilidad en comparación con los gráficos que competen a los de $N = 13, 19$ y 34 .

Las variaciones mencionadas expresan que entre una composición y la siguiente hay cambios significativos en la energía, tales que, una cierta composición es más estable que la subsecuente o la que le antecede. Sea el caso de varias composiciones, por lo tanto, se aprecian varios picos que muestran un valor alto o bajo en este índice indicando estabilidad e inestabilidad de las composiciones, respectivamente. En la Figura 5.4 también se observan mayores variaciones en la energía de exceso que en los cúmulos de menor tamaño.

De los valores de la función de estabilidad en función de la fracción de níquel asociados al cúmulo de 45 átomos, Figura 5.9, se observa que la composición a la que le concierne mayor estabilidad en comparación a sus composiciones cercanas es $(27, 18)$ cuyo valor de fracción atómica de níquel es 0.600 y 0.5882 es el valor de FE. Esta composición es rica en níquel, los átomos de plata se sitúan en la superficie. La base de la estructura es un icosaedro tipo MIC incompleto.

El pico señalado con el número uno corresponde a la composición con segundo mayor valor de FE, la fracción atómica de níquel es de 0.1778 , la composición es $(8, 37)$ y el valor de FE asociado es de 0.5070 . La estructura que concierne a la composición $(8, 37)$ se muestra en la Figura 5.8, esta estructura es un icosaedro tipo MIC incompleto.

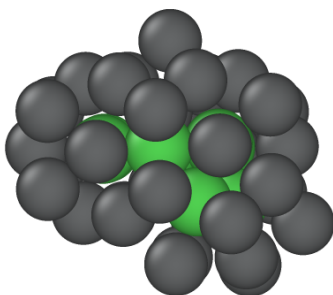


Figura 5.8: Estructura de la composición $(8, 37)$. Los átomos de níquel se representan en color verde.

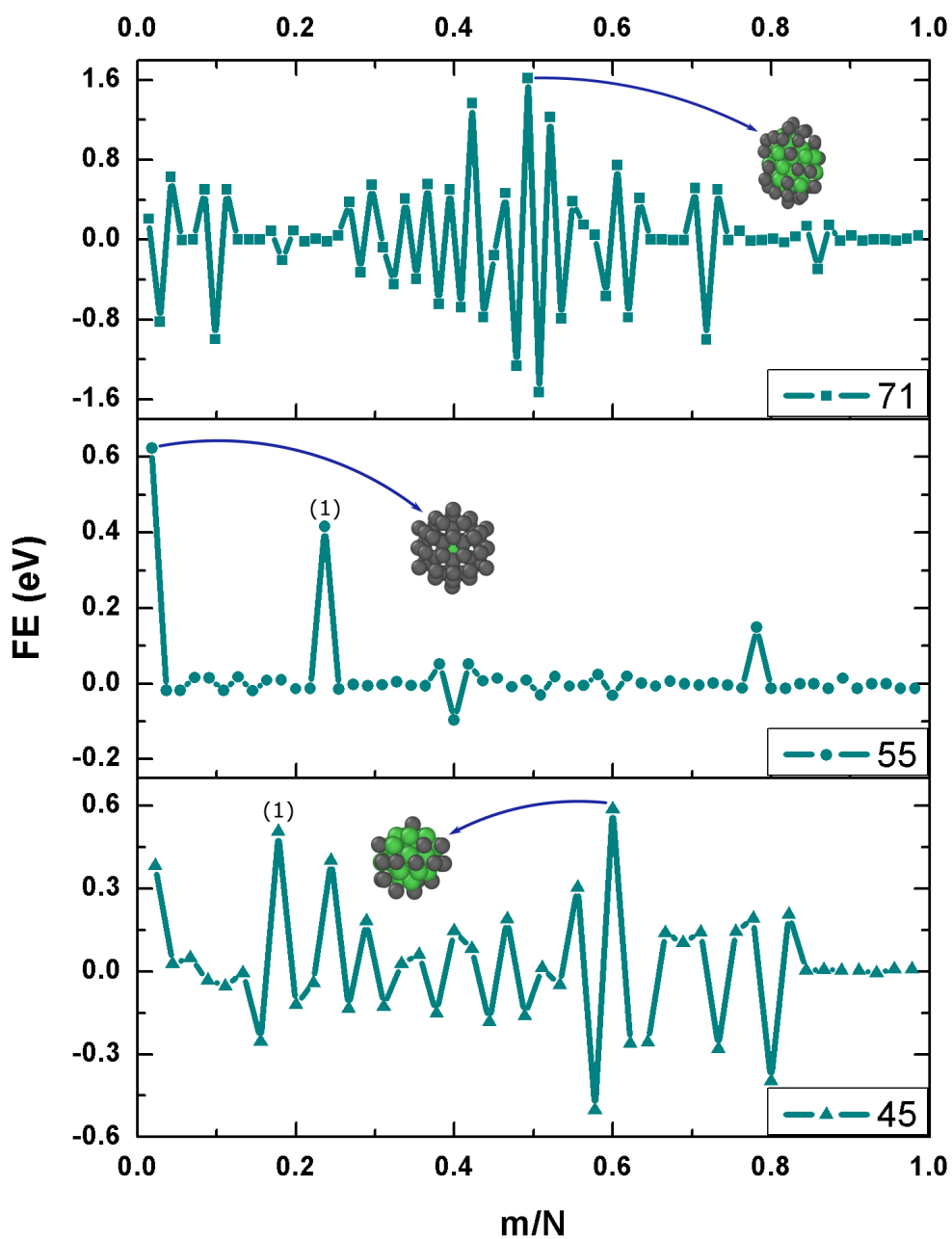


Figura 5.9: Segunda diferencia de la energía de enlace, ${}^N\Delta_2$, en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 45 55 y 71 átomos. La estructura que se muestra corresponde a la composición con valor máximo en la segunda diferencia de la energía de enlace, asociada a cada tamaño. Los átomos de níquel se representan en color verde.

Para el cúmulo de 55 átomos se tiene que la composición que presenta mayor estabilidad en comparación a sus composiciones cercanas es (1,54). Donde trece de los átomos de plata forman un icosaedro sobre el átomo de níquel y los 42 átomos de plata restantes forman la capa superficial del cúmulo, situándose sobre los vértices y aristas del icosaedro de 13 átomos.

El pico (1) en la Figura 5.9 correspondiente al cúmulo de 55 átomos es el segundo valor más alto que presenta este índice de estabilidad, la fracción de níquel correspondiente es 0.2364 asociada a la composición (13, 42) y cuyo valor de FE es 0.4156. Esta composición ha sido discutida en el apartado de energía de exceso, ya que es la composición correspondiente al valor mínimo de esta.

La fracción atómica de níquel asociada al pico de mayor valor de FE para el cúmulo de 71 átomos es de 0.493 el valor de FE es de 1.62 eV. La composición es (35, 36). La base de la estructura es un doble icosaedro, distorsionado porque átomos de níquel se sitúan en la superficie. Esta distorsión induce a una estructura de baja simetría de grupo puntual C_1 .

A diferencia del cúmulo de 45 y 71 átomos la variación de la función de estabilidad en función de la fracción atómica de níquel es menos pronunciada, es decir, se logran destacar aquellos picos cuyo valor es máximo para la FE ya que no existen varias perturbaciones.

De la Figura 5.7 y 5.9 se aprecia que para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos la fracción de níquel presente en la composición de mayor valor en FE aumentaba conforme aumentaba el tamaño del átomos. Sin embargo, para los cúmulos de 45, 55 y 71 átomos totales este comportamiento se pierde.

5.1.3. Diferencia de energía entre isómeros

La diferencia de energía entre isómeros proporciona información de la estabilidad estructural. Entre mayor sea esta diferencia de energía el isómero 1, E_1 , será más estable y será más difícil que este cambie su estructura a la del isómero 2, E_2 por adición de energía en forma de calor. De acuerdo con esto, se tienen los siguientes resultados.

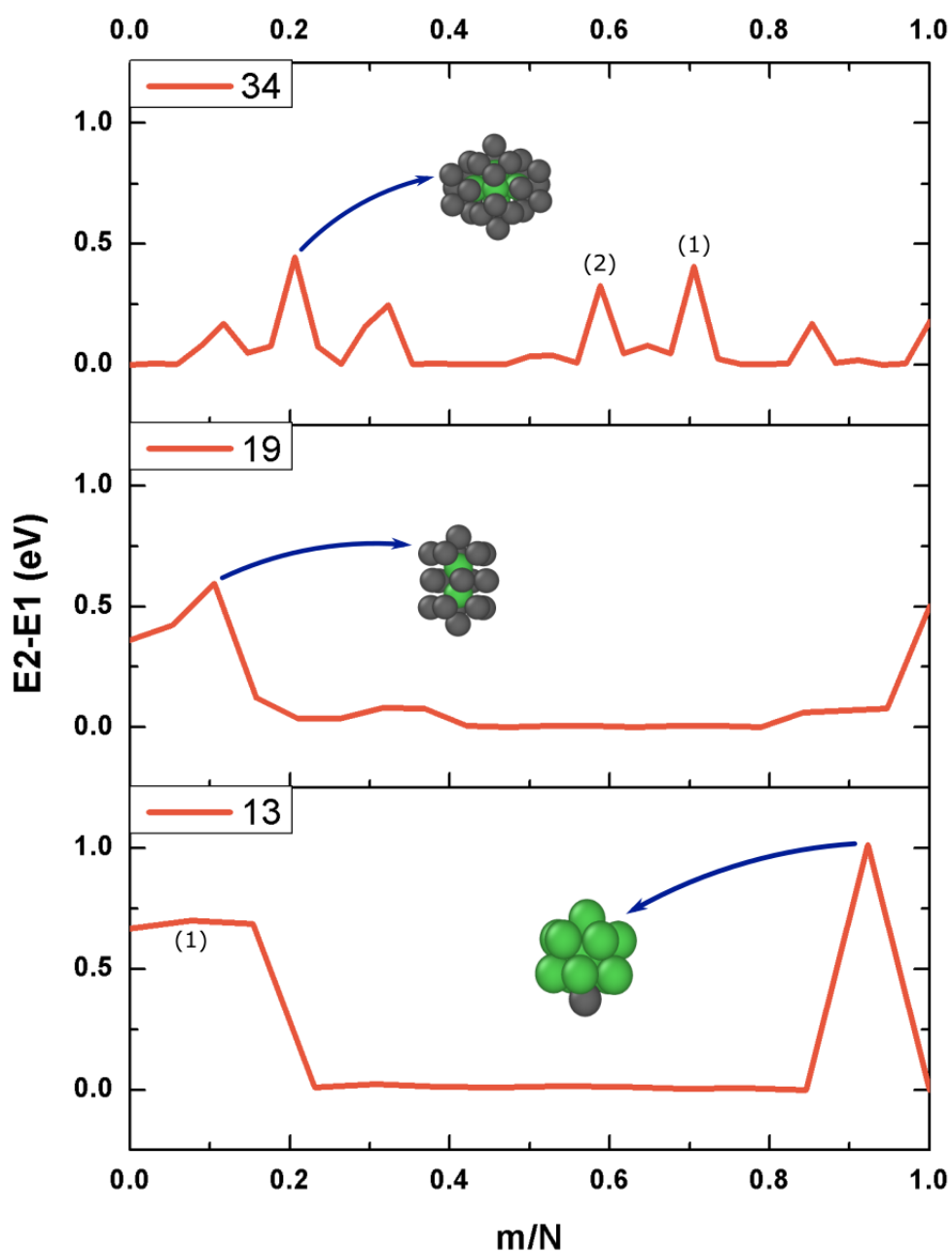


Figura 5.10: Diferencia de energía entre el isómero de menor y segunda menor energía en función de la fracción atómica de níquel de los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos. Las estructuras corresponden a las composiciones de mayor DE asociada a cada tamaño. Los átomos de níquel se representan en color verde.

En la Figura 5.10 se muestra DE en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos totales.

Para el cúmulo de 13 átomos, el valor máximo para la diferencia de energía se encuentra a la fracción atómica de níquel de 0.923 que corresponde a la composición (12, 1), Véase Tabla 5.4 para consultar el valor numérico de este índice de estabilidad. El $E1$ de esta composición muestra mayor estabilidad estructural frente a variaciones en la temperatura en comparación con el resto de las composiciones para este tamaño. La estructura de la composición (12, 1) es icosaédrica y el grupo puntual asociado es C_{5v} .

Para este tamaño de 13 átomos se tiene que a la fracción atómica de níquel de 0.0769 y de composición (1, 12), señálo con el punto como (1) en la Figura 5.10, un valor de diferencia de energía de $0.700 eV$ que indica estabilidad para el isómero 1 de esta composición.

Tabla 5.4: Diferencia de energía entre el isómero $E1$ y $E2$, la composición y fracción atómica de níquel asociados a cada tamaño.

N	m/N	n	m	E2-E1 (eV)
13	0.9231	1	12	1.0147
19	0.1053	17	2	0.5937
34	0.2059	27	7	0.4463

El isómero 1 de la composición (2, 19), cuya estructura corresponde a un doble icosaedro, presenta un mayor valor para este índice. Esta composición y estructura coincide con la de mayor estabilidad de acuerdo con FE. De acuerdo con la Figura 5.10 $E1 - E2$ en función de la fracción atómica de níquel presenta un valor máximo de este índice para la composición (7, 27), el valor representado como (1) en la la Figura 5.10 corresponde a $0.407 eV$ y el (2) a $0.327 eV$ de composiciones (24, 10) y (20, 14) respectivamente. Puede notarse que los tres valores de DE son similares, por lo tanto, puede considerarse a estas tres composiciones de isómeros 1 como estables térmicamente.

En la Figura 5.11 se muestra la variación de la diferencia de energía entre los isómeros de menor energía en función de la fracción atómica de níquel para los cúmulos de 45, 55 y 71 átomos totales.

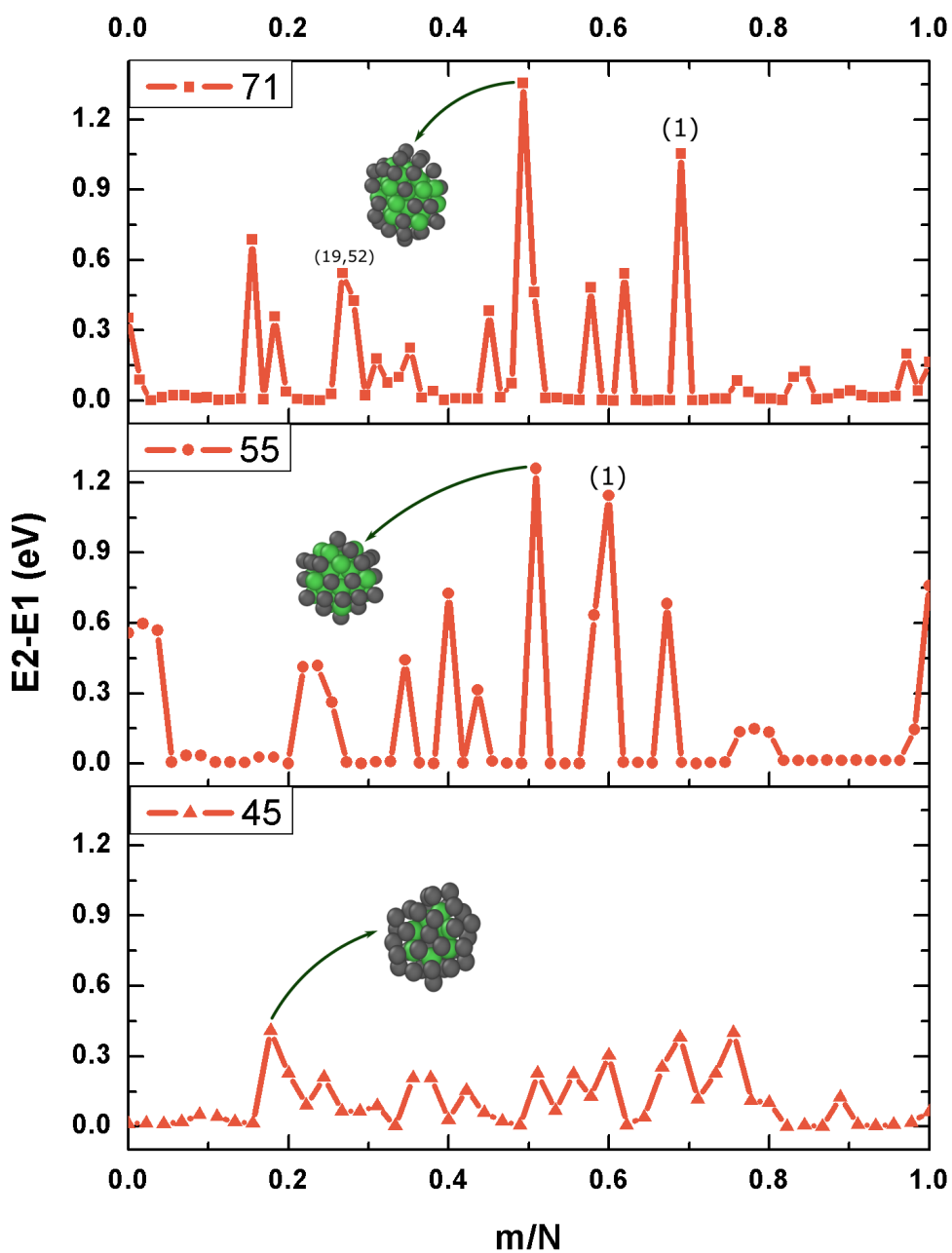


Figura 5.11: Diferencia de energía entre el isómero de menor y segunda menor energía en función de la fracción atómica de níquel de los cúmulos de 45, 55 y 71 átomos. Las estructuras corresponden a las composiciones de mayor DE asociada a cada tamaño. Los átomos de níquel se representan en color verde.

De acuerdo con el gráfico de la figura 5.11 para el cúmulo de 45 átomos se tiene que a la fracción atómica de níquel de 0.1778 de composición (8, 37) el valor de DE es máximo 0.4094. La estructura correspondiente al isómero 1, E1, que muestra ser el más estable en comparación a el isómero 2, E1, tiene una base icosaédrica tipo MIC incompleta. Esta estructura se ha discutida a detalle en el apartado de la segunda diferencia de la energía de enlace.

El segundo mayor valor del índice DE se presenta a la composición de (34, 11) este isómero 1 tiene una estructura base de icosaedro tipo MIC incompleta donde los átomos de plata se sitúan en la superficie. En la Figura 5.13 se muestra la imagen de la estructura del isómero 1.

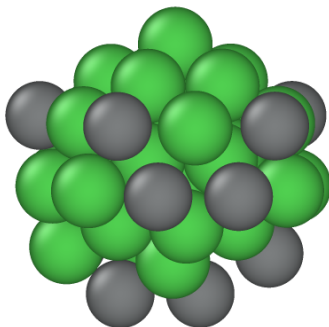


Figura 5.12: Estructura del isómero 1 de la composición (34, 11). Los átomos de níquel se representan en color verde.

En la Tabla 5.5 se proporcionan la fracción de níquel y la composición asociada al valor máximo en DE asociado a cada tamaño. Como puede observarse tanto de la tabla como de la Figura 5.11 el cúmulo de 55 átomos presenta un valor máximo para este índice a la composición (28, 27) cuyo valor de DE es mayor al del cúmulo de 45 átomos. La base de esta estructura es icosaédrica, donde la capa superficial se acomoda en los vértices y aristas. Los átomos de plata forman parte de la capa superficial. El grupo puntual asignado es C_1 , que indica ser de baja simetría.

La composición que corresponde al pico señalado como (1) en la Figura 5.11 del cúmulo de 55 átomos (33, 22), indicando que el isómero 1 de esta composición es estable ante cambios energéticos en forma de calor. El grupo puntual designado para la estructura de

este isómero es C_1 de baja simetría. La geometría es icosaédrica y los átomos de plata forman parte de la superficie. El valor de DE para esta composición es de 1.1447 eV .

Tabla 5.5: Composiciones donde se presenta el valor máximo de la diferencia de energía entre isómeros 1 y 2, y a fracción atómica de níquel asociados a los tamaños de 45, 55 y 71 átomos totales.

N	m/N	n	m	E2-E1 (eV)
45	0.17778	37	8	0.40938
55	0.50909	27	28	1.25867
71	0.49296	36	35	1.35638

En la Tabla 5.5 se muestra que la composición correspondiente al valor máximo en la diferencia de energía entre isómeros corresponde a $(35, 36)$, misma composición obtenida para el valor máximo de la función de estabilidad. Las características estructurales se mencionan en el apartado de la función de estabilidad. El pico señalado por (1) corresponde a la composición de segundo mayor valor para este índice de estabilidad. La composición asociada es $(49, 22)$, véase Figura. El valor de DE es de 1.0551 eV .

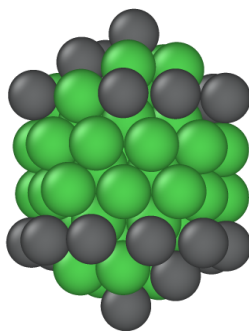


Figura 5.13: Estructura del isómero 1 de la composición $(49, 22)$. Los átomos de níquel se representan en color verde.

Tanto de la Tabla 5.5 como de la Figura 5.11 puede notarse que para los cúmulos de 45, 55 y 71 átomos la fracción atómica de níquel que constituye la composición correspondiente al mayor valor de DE son más ricas en níquel en comparación con las composiciones características obtenidas para los cúmulos de 13, 19 y 34 átomos. También, puede apreciarse que conforme incrementa el tamaño del cúmulo existen más composiciones estables

termicamente, tal que existe la presencia de más picos en los gráficos.

5.2. Análisis comparativo de los índices de estabilidad a tamaño fijo y composición variable

En este apartado se hace una comparación de los tres índices de estabilidad estudiados para cada tamaño específico, por lo tanto, la comparación de los tres índices para un mismo tamaño proporcionará más información con respecto a la estabilidad de las composiciones asociadas a cada tamaño.

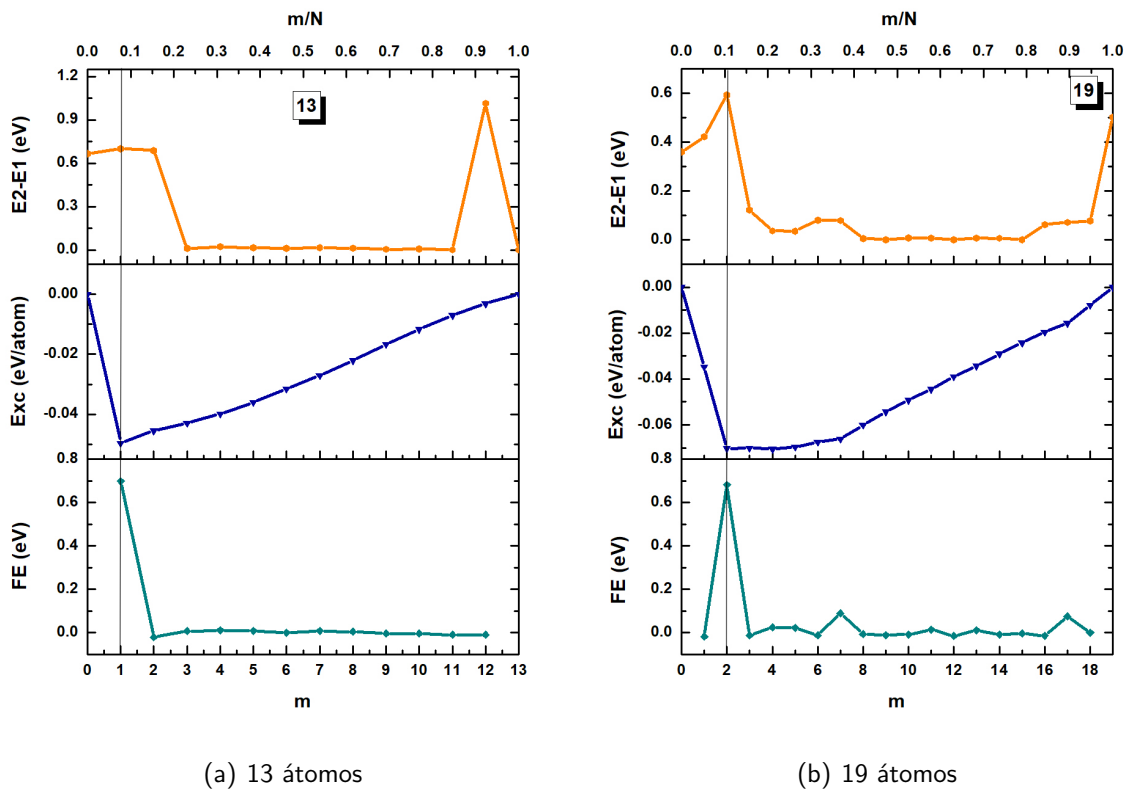


Figura 5.14: Gráfico de la energía de exceso, la función de estabilidad y la diferencia de energía entre isómeros en función del número de átomos de níquel (eje inferior) y la fracción atómica de níquel (eje superior) para: (a) el cúmulo de 13 átomos totales; (b) el cúmulo de 19 átomos totales.

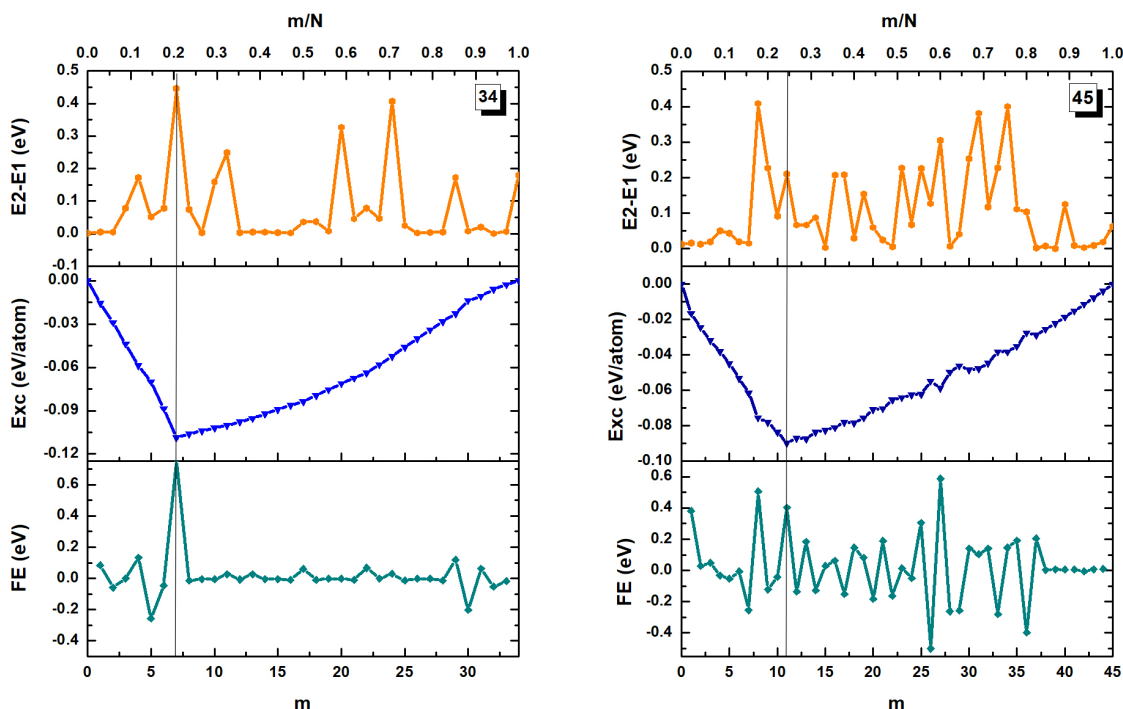
En la Figura 5.14(a) se proporciona el gráfico de la energía de exceso, la función de

estabilidad y la diferencia de energía entre isómeros en función de los átomos y la fracción atómica de níquel. De este gráfico se puede observar que tanto la energía de exceso como la función de estabilidad indican que la composición (1, 12) es la composición más estable en comparación a los cúmulos puros y es la de mayor estabilidad en comparación a las composiciones cercanas, respectivamente. Sin embargo, el gráfico de la diferencia de energía entre isómeros indica que la composición que presenta mayor estabilidad a cambios de temperatura es (12, 1). De este mismo gráfico se observa que el valor de DE asignado a la composición (1, 12) es característico, no es de igual magnitud que el de la composición (12, 1) pero indica que esta composición también es estable a cambios en la temperatura. Por lo tanto, la composición (1, 12) se puede considerar como la más estable correspondiente al cúmulo de 13 átomos, debe tenerse en cuenta que esta composición es de alta simetría.

Para el cúmulo de 19 átomos se ha discutido anteriormente que la composición más estable de acuerdo con la función de estabilidad y la diferencia de energía entre isómeros es (2, 17). La energía de exceso indica que la composición más estable está compuesta por 4 átomos de níquel y 15 de plata. Sin embargo, la energía de exceso asociada a la composición (2, 17) difiere en 0.00014 eV/átomo con respecto a la asociada a la composición (4, 15), esto indica que el valor de energía de exceso perteneciente a la composición (2, 17) le asocia estabilidad a esta composición. Por lo tanto, la composición de mayor estabilidad de acuerdo con los tres índices es (2, 17) para el cúmulo de 19 átomos.

En la Figura 5.15(a) se observa que los tres índices señalan que la composición (7, 27) posee los valores más favorables. La segunda diferencia de la energía de enlace indica que esta composición es muy estable en relación a sus composiciones vecinas, además, que no existe otra composición que adquiriera una estabilidad similar en relación a sus composiciones vecinas correspondientes. El gráfico de la energía de exceso indica que la composición (7, 27) corresponde al valor mínimo, por lo tanto, la formación del cúmulo bimetalico es favorable. La diferencia de energía entre isómeros de menor energía en función de el número y fracción atómica de níquel muestra que el pico con el valor más alto pertenece a la composición (7, 27), esto indica que esta composición, además de ser un bimetalico favorable y de tener mayor estabilidad a sus composiciones cercanas, también es estable ante cambios en la

temperatura. Aunque para la diferencia de energía entre isómeros también existan otras composiciones estables termicamente, la composición (7, 27) presenta estabilidad en los demás índices. Por lo tanto la composición más estable para el cúmulo de 34 átomos totales es (7, 27).



(a) 34 átomos

(b) 45 átomos

Figura 5.15: Gráfico de la energía de exceso, la función de estabilidad y la diferencia de energía entre isómeros en función del número de átomos de níquel (eje inferior) y la fracción atómica de níquel (eje superior) para: (a) el cúmulo de 34 átomos totales; (b) el cúmulo de 45 átomos totales.

Para el cúmulo de 45 átomos ninguna de las composiciones que los distintos índices de estabilidad señalan ser la más estable coincide. La Función de estabilidad indica que la composición (27, 18) presenta alta estabilidad en comparación a sus composiciones cercanas, la energía de exceso indica que la composición (11, 34) forma el cúmulo bimetálico más estable en comparación con los cúmulos puros y la diferencia de energía entre isómeros señala que la composición con más resistencia a los cambios de temperatura es (34, 11). Como los valores de la energía de exceso para las composiciones (27, 18) y (34, 11) son

poco favorables, $-0.05875 \text{ eV/átomo}$ y $-0.03832 \text{ eV/átomo}$ respectivamente, se procede al análisis de la composición (11,34). Los valores de función de estabilidad, energía de exceso y diferencia de energía entre isómeros para la composición (11,34) son 0.40292 eV , $-0.08971 \text{ eV/átomo}$ y 0.21047 eV respectivamente. Ninguno de los índices de estabilidad señala como desfavorable a la composición (11,34), por lo tanto, esta composición es de alta estabilidad. Como puede notarse la estructura de este cúmulo no es un icosaedro tipo TIC,⁶⁸ se tiene una distorsión en el llenado de los sitios T que impide la formación de la estructura icosaédrica. Los detalles estructurales de esta composición ya han sido discutidos anteriormente.

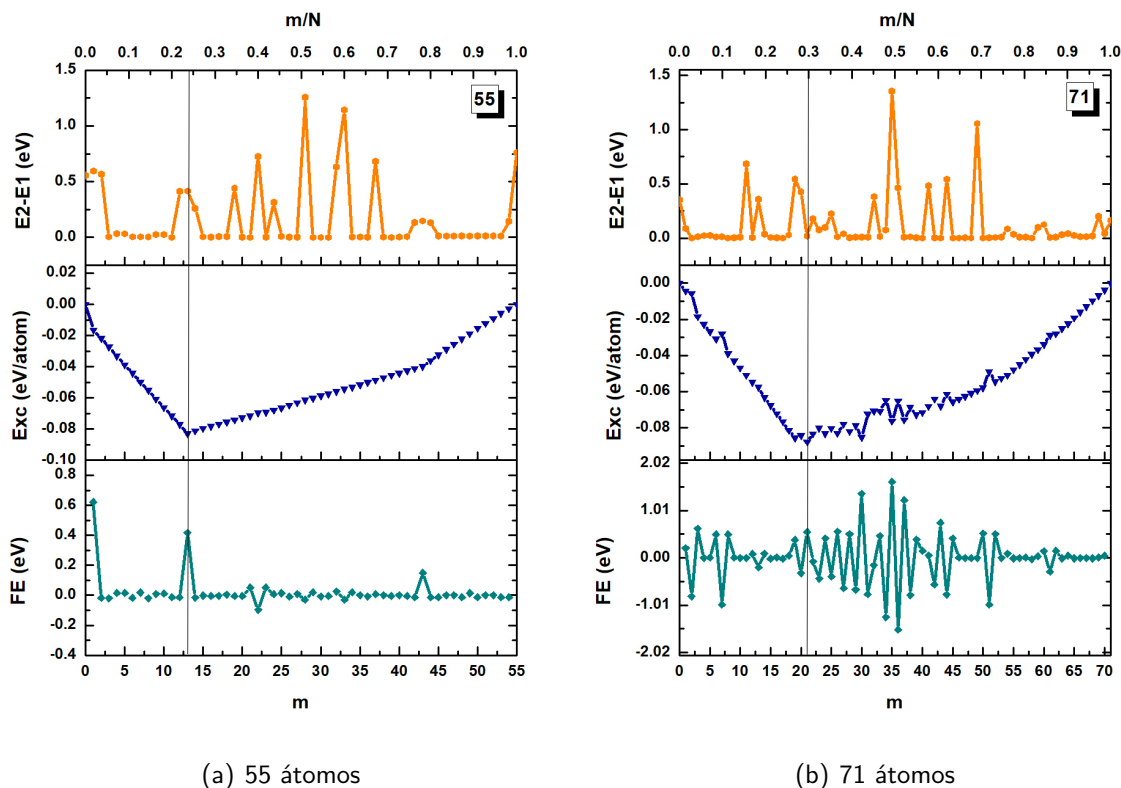


Figura 5.16: Gráfico de la energía de exceso, la función de estabilidad y la diferencia de energía entre isómeros en función del número de átomos de níquel (eje inferior) y la fracción atómica de níquel (eje superior) para: (a) el cúmulo de 55 átomos totales; (b) el cúmulo de 71 átomos totales.

En la Figura 5.16(a) se observa que la composición a la que le corresponde el valor máximo de la función de estabilidad, (1,54), tiene asociado un valor en la energía de exceso

que indica ser una formación bimetálica poco estable. Sin embargo, el valor de DE para esta composición es de 0.596 eV , por lo que esta composición si presenta estabilidad térmica.

La composición (13, 42), que es señalada por la energía de exceso como la más favorable con respecto a los cúmulos puros, presenta el segundo valor más alto en la función de estabilidad. Esto indica que además de ser la más estable en comparación a los cúmulos puros es una composición que destaca en estabilidad con respecto a sus composiciones vecinas. El valor de DE asociado a esta composición no resulta ser el más alto. Sin embargo, el valor de DE para esta composición es de 0.4167 eV , que indica que es estructuralmente estable ante cambios en la temperatura. Por lo tanto, la composición (13, 42) del cúmulo de 55 átomos es una composición característica.

Puede notarse que para el cúmulo de 71 átomos existen más fluctuaciones en los valores de los índices de estabilidad, véase Figura 5.16(b). Esto provoca que de la misma forma que para el cúmulo de 45 átomos, en el cúmulo de 71 átomos no se tiene coincidencia en las composiciones con los valores más favorables de los índices de estabilidad.

Si se toma la composición más estable de acuerdo con la energía de exceso, composición (21, 50), y se analiza la estabilidad que indican los dos índices restantes se tiene que esta composición si muestra tener un valor característico de la función de estabilidad 0.5519 eV pero el valor de la diferencia de energía entre isómeros, valor de 0.0217 eV , señala que esta composición no posee estabilidad estructural ante cambios en la temperatura.

Ahora, si se analiza la composición de segundo valor mínimo para la energía de exceso, composición (19, 52), cuyo valor de la función de estabilidad es 0.3816 eV y el de la diferencia de energía entre isómeros que es 0.5434 eV . Puede apreciarse que los valores de estos índices indican que esta composición es estable en comparación con sus composiciones cercanas y que también presenta estabilidad estructural ante cambios en la temperatura.

5.3. Distribución de poblaciones en los isómeros

Después de realizados los cálculos correspondientes a la distribución de poblaciones, a partir de los 100 isómeros obtenidos, para las tres composiciones de menor energía de exceso

de los cúmulos cuando $N = 13, 19, 34, 45, 55$ y 71 se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación.

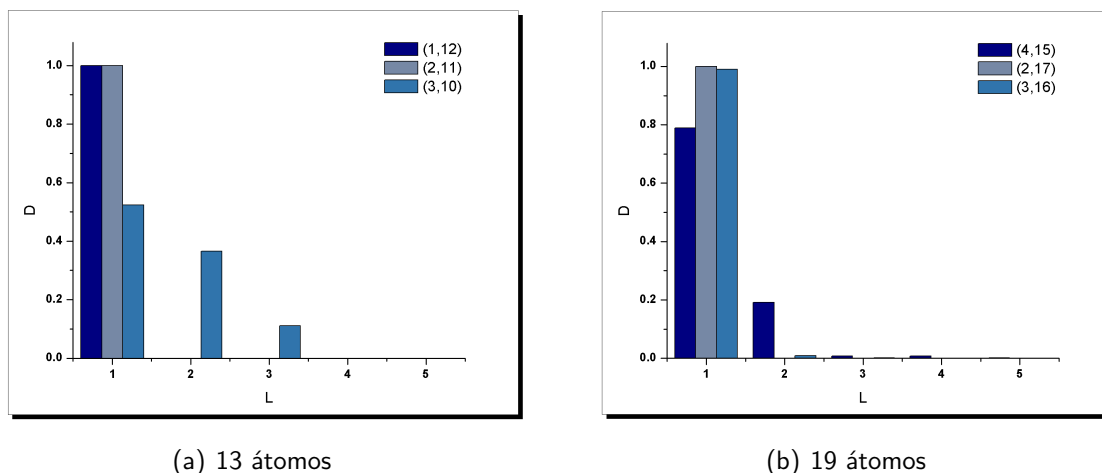


Figura 5.17: Distribución de poblaciones que ocupan a los isómeros 1, 2, 3, 4 y 5 de las composiciones correspondientes a: la de menor energía de acuerdo con la energía de exceso, en color azul fuerte; la de segunda menor energía de exceso, color gris azulado; la composición correspondiente a la tercera menor energía, en color azul rey. Los gráficos corresponden a los cúmulos de: (a) 13 átomos totales; (b) 19 átomos totales.

En la Figura 5.17(a) se puede observar que la distribución de las partículas en los isómeros 1, $E1$, es predominante en las composiciones (1, 12) y (2, 11) y la distribución en los isómeros 2, 3, 4 y 5 es casi nula. Sin embargo, para la composición (3, 10) la ocupación de las partículas se distribuye en los isómeros 1, 2 y 3, de mayor a menor distribución respectivamente. Por lo tanto, el isómero 1 de la composición (1, 12) se encuentra favorecido, y difícilmente se encontrará esta composición con la estructura del isómero 2, $E2$. De igual forma para el $E1$ de la composición (2, 11). Véase la Figura 5.18 que representa la estructura de los isómeros 1, 5.18(a), y 2, 5.18(b) de la composición (1, 12).

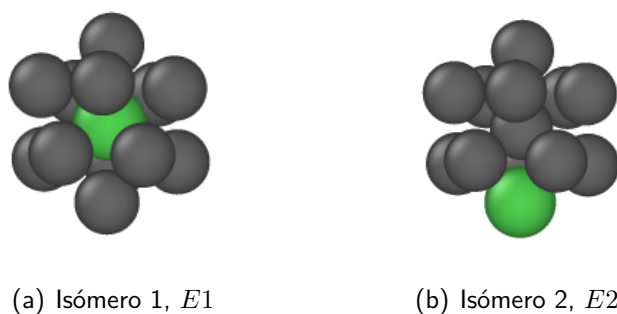


Figura 5.18: Estructura de los isómeros $E1$ y $E2$ para la composición $(1, 12)$.

De las Figuras 5.10 y 5.17(a) puede observarse que entre la distribución de las partículas en los isómeros y la diferencia de energía entre los isómeros de menor energía existe una relación. Tanto la composición $(1, 12)$ como la composición $(2, 11)$ corresponden a valores favorables en este índice de estabilidad, lo cual implica que el arreglo estructural de dichos isómeros es estable y se comprueba con la distribución de Boltzmann.

De la Figura 5.17(b) se puede observar que en el isómero 1 de la composición de segunda menor energía de exceso, composición $(2, 17)$, se distribuye la mayoría de las poblaciones. Además, para la composición de menor energía de exceso, $(4, 15)$, la distribución de las partículas se localiza principalmente en los isómeros 1 y 2. Lo cual indica que esta cuando se tenga esta composición a $300 K$ será posible encontrar al isómero 1 y 2, en mayor y menor proporción respectivamente. Véase la Figura 5.19 donde se muestran las estructuras del isómero 1 y de de la composición $(2, 17)$.

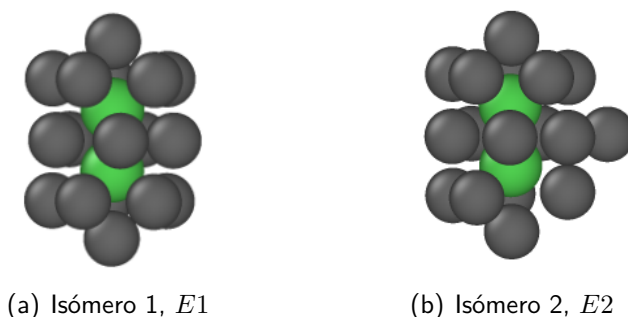


Figura 5.19: Estructura de los isómeros $E1$ y $E2$ para la composición $(2, 17)$.

De igual forma que para el cúmulo de 13 átomos se encuentra una relación entre la diferencia de energía entre isómeros y la distribución de partículas en los isómeros. La diferencia de energía entre isómeros de menor energía acomoda a las composiciones en orden de maor a menor valor como (2, 17) de mayor valor, (3, 16) y por último a (4, 15).

Por otra parte, en la Figura 5.20 se proporcionan los resultados obtenidos para los cúmulos cuando $N = 34$ y 45 átomos. De la Figura 5.20(a) se observa que la distribución de poblaciones favorece únicamente al isómero 1 en la composición de menor energía de exceso, (7, 27). En la Figura 5.21 se proporciona el acomodo estructural del isómero 1 e isómero 2 de esta composición. El isómero 2 presenta un ordenamiento *core – shell* que pertenece a un grupo puntual C_1 .

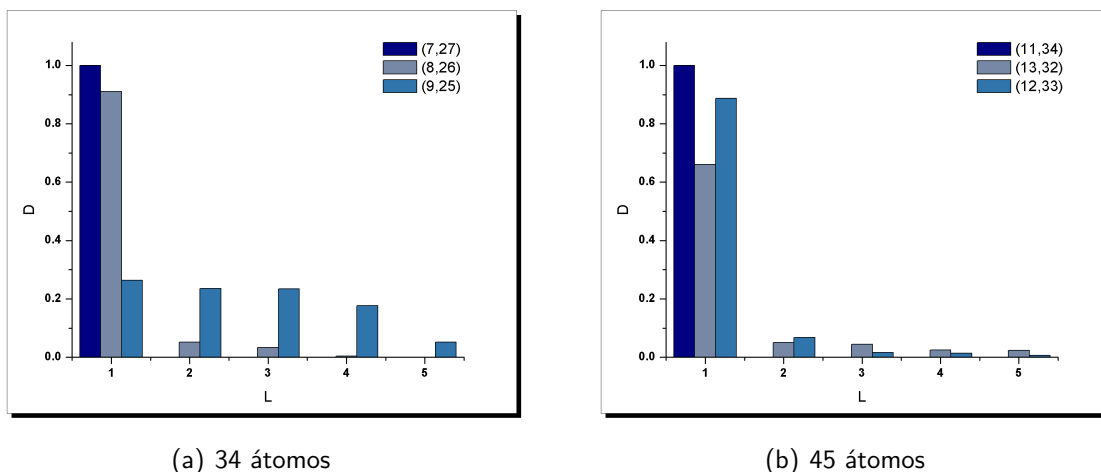


Figura 5.20: Distribución de poblaciones que ocupan a los isómeros 1, 2, 3, 4 y 5 de las composiciones correspondientes a: la de menor energía de acuerdo con la energía de exceso, en color azul fuerte; la de segunda menor energía de exceso, color gris azulado; la composición correspondiente a la tercera menor energía, en color azul rey. Los gráficos corresponden a los cúmulos de: (a) 34 átomos totales; (b) 71 átomos totales.

Para la composición (8, 26), correspondiente a la de segunda menor energía de exceso, se ve favorecido el isómero 1. Sin embargo, existe la probabilidad menor al 10 %, en cada caso, de que las moléculas prefieran un acomodo estructural al del isómero 1 o 2. En el caso de la composición (9, 25), la distribución molecular es más uniforme en los arreglos estructurales de los isómeros 1 al 5.

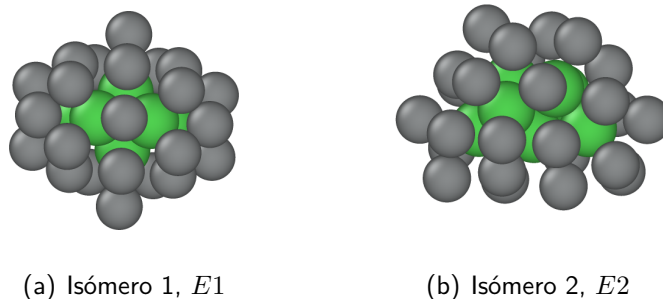


Figura 5.21: Estructura de los isómeros $E1$ y $E2$ para la composición $(2, 17)$.

En la Figura 5.20 también se observa que para el cúmulo de 45 átomos de composición $(11, 34)$, la forma estructural con la distribución altamente favorable esta asociada a la del isómero 1. Por lo tanto, a $300 K$ se va a encontrar a la composición $(11, 34)$ con un arreglo estructural al del isómero 1.

Existe una distribución ocupacional, de los isómeros, menos localizada en la composición $(13, 32)$ que en la composición $(11, 34)$ y la composición $(12, 33)$. La conformación estructural de la composición $(13, 32)$ que corresponde a las más favorable es la del isómero 1. Sin embargo, la conformación estructural de los isómeros 2, 3, 4, 5 y demás también se encuentra presente, en menor proporción, a $300 K$. Esto implica que exista una mezcla de distintas conformaciones estructurales cuando se tiene la composición $(13, 32)$.

Para el caso de la composición $(12, 33)$ se tiene una mayor distribución de las partículas en el isómero 1, seguido de la conformación estructural del isómero 2 cuya distribución es cercana al 10%. De la Figura 5.15 puede observarse que la composición $(11, 34)$ posee un valor mayor en la diferencia de energía entre isómeros. Las composiciones $(13, 32)$ y $(12, 33)$ poseen valores menores en este índice que la composición $(11, 34)$, pero entre ellas tienen un valor cercano.

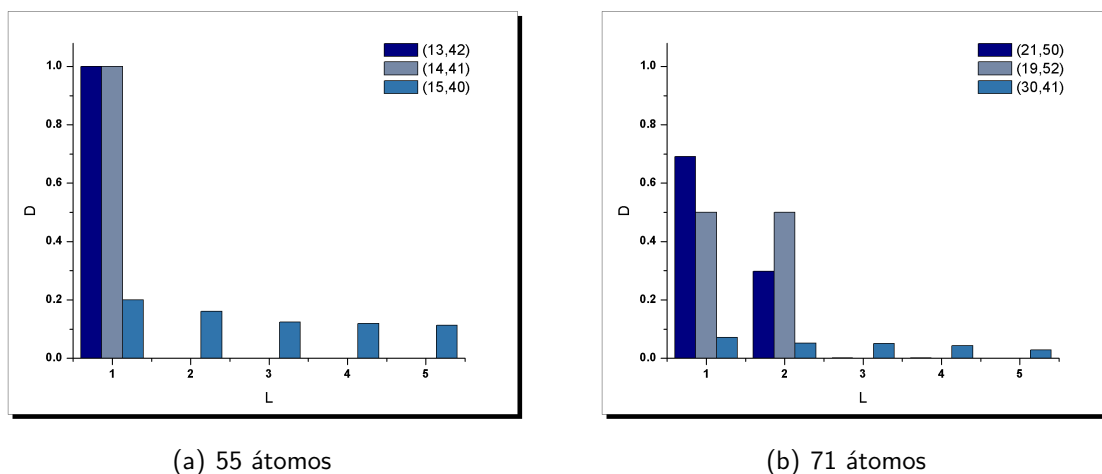


Figura 5.22: Distribución de poblaciones que ocupan a los isómeros 1, 2, 3, 4 y 5 de las composiciones correspondientes a: la de menor energía de acuerdo con la energía de exceso, en color azul fuerte; la de segunda menor energía de exceso, color gris azulado; la composición correspondiente a la tercera menor energía, en color azul rey. Los gráficos corresponden a los cúmulos de: (a) 34 átomos totales; (b) 71 átomos totales.

En la Figura 5.22(a) se observa que la distribución de las partículas se localiza en la conformación estructural correspondiente al isómero 1 para las composiciones (13,42) y (14,41). Por otra parte, la composición (15,40) muestra una distribución de poblaciones uniforme en las conformaciones estructurales de los primeros cinco isómeros, donde la ocupación de cualquiera de esas conformaciones es menor al 20%.

En la Figura 5.22(b) se observa que la composición (21,50) prefiere ocupar la conformación estructural del isómero 1 a 300 K. Sin embargo, esta conformación no está completamente favorecida. Existe la ocupación de las poblaciones en la conformación del isómero 2. Del isómero 3 a posteriores no se aprecia una distribución favorable.

Para la composición (19,52) existe la presencia de la conformación estructural del isómero 1 y 2, casi de igual magnitud. Por lo tanto, a 300 K se va a encontrar la presencia de ambas conformaciones para la composición (19,52). Ninguna de las composiciones estructurales de la composición (30,41) se muestra favorecida de acuerdo con el gráfico.

5.4. Cúmulo de 127 átomos

En este apartado se discuten los resultados obtenidos de la búsqueda de mínimos globales de diferentes composiciones del cúmulo de 127 átomos. El interés de su estudio es debido a que los valores de energía de exceso, segunda diferencia de energía de enlace y diferencia energética entre isómeros inferiores al resto de los cúmulos, que lo describen como un cúmulo altamente estable.

Antes de empezar con la discusión de resultados del cúmulo de 127 átomos se mencionan algunos de los percances que se tuvieron. Puede observarse en los gráficos de las Figuras 5.14 a 5.16 que a medida que el número total de átomos incrementa las variaciones en los índices de estabilidad también lo hacen. Esto se debe a la sensibilidad que el método tiene ante las condiciones iniciales al incrementar el tamaño del cúmulo y.⁵¹

En la búsqueda de los mínimos globales de ciertas composiciones para el cúmulo de 127 átomos se encontraban estructuras que no concordaban con el valor de energía total que resultaba después del cálculo, por ello es que tuvo que emplearse la metodología empleada de optimizar y reoptimizar las estructuras obtenidas. Además se encontraban problemas de convergencia en algunas de las composiciones.

Después de reoptimizar las estructuras obtenidas, se obtuvieron resultados congruentes para la mayoría de las composiciones donde se tenían problemas. Con la reoptimización se lograron eliminar problemas de convergencia y de estructuras que no correspondían al valor de energía. Pese a la reoptimización, hubo algunas composiciones en las que los problemas de convergencia persistieron. Sin embargo, se logró eliminar, en la mayoría de las composiciones, el problema de que la energía no correspondía a la estructura. Por tal motivo, los mínimos encontrados para algunas de las composiciones del cúmulo de 127 átomos totales se descartarán de este estudio y se discutirán aquellas cuyos resultados sean pertinentes. Primero se comenzará con el análisis de los índices de estabilidad como la energía de exceso y la diferencia de energía entre isómeros de menor energía. La segunda diferencia de la energía de exceso, o función de estabilidad, no tiene cavidad en este análisis ya que no se tienen resultados de las composiciones de forma consecutiva. Después, se proporcionan

los resultados de la distribución poblacional correspondiente a los primeros cinco isómeros.

5.4.1. Índices de estabilidad

En la Figura 5.24 se observa que el valor de la energía de exceso para la composición (55, 72) es mínima, -0.1248 eV/átomo . Este valor no sólo es mínimo en el cúmulo sino que también es el valor mínimo, obtenido para este índice, de todos los tamaños estudiados y discutidos anteriormente.

La conformación estructural corresponde a un icosaedro cuyo núcleo está formado por un icosaedro tipo MIC⁶⁸ de 55 átomos de níquel, el ordenamiento es *core – shell*. Por otra parte, la capa de plata que cubre al núcleo se posiciona en los sitios T. El grupo puntual correspondiente a esta estructura es I_h , de alta simetría.

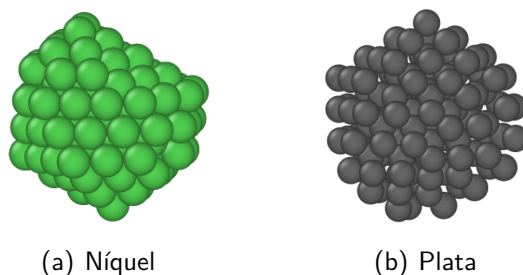


Figura 5.23: Arreglo estructural de los cúmulos puros de (a) níquel y (b) plata de 127 átomos

El arreglo estructural de la composición (55, 72) es de interés ya que el acomodo estructural de los cúmulos puros es un icosaedro tipo MIC de 147 átomos incompleto, por los 20 átomos faltantes. Véase la Figura 5.23 del arreglo estructural de los cúmulos puros de níquel plata.

La composición de segundo menor valor para la energía de exceso está compuesta por 56 átomos de níquel y 71 átomos de plata, tal valor es $-0.12309 \text{ eV/átomo}$. La estructura de la composición de segunda menor energía de exceso es similar a la de la composición (55, 72), la diferencia radica en que en la composición (56, 71) un átomo de níquel se sitúa en la superficie. Por lo tanto, el grupo puntual asignado a la composición es C_s .

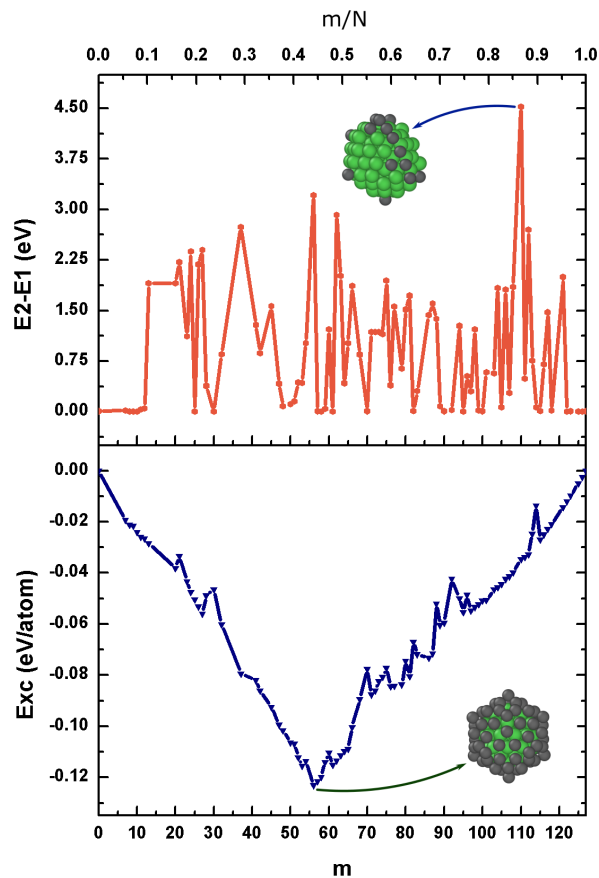


Figura 5.24: Energía de exceso y diferencia de energía entre isómeros de menor energía en función del número de átomos de níquel, m , y la fracción atómica de níquel, m/N . Las estructuras son las del valor más favorable para cada uno de estos índices. Los átomos de níquel se representan como esferas de color verde.

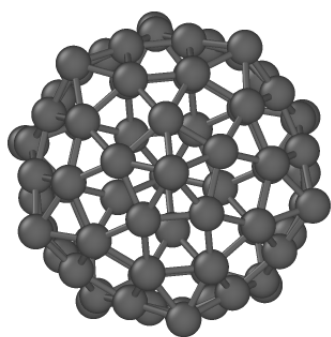
En cuanto a la diferencia de energía entre isómeros de menor energía se encuentra que el isómero 1 de la composición (110, 17) es el más estable estructuralmente frente a cambios de temperatura, su valor es 4.5278 eV . Sin embargo, los valores de este índice son altos en la mayoría de los casos, las magnitudes de este índice son más grandes que las presentadas en los cúmulos de menor tamaño.

Para la composición cuyo valor de energía de exceso es mínimo se tiene un valor en la diferencia de energía entre isómeros de 1.1794 eV . Este valor de DE es mayor que en los cúmulos de menor tamaño. Por lo tanto, se tiene que el isómero 1 de la composición (55, 72) también es estable al variar la temperatura.

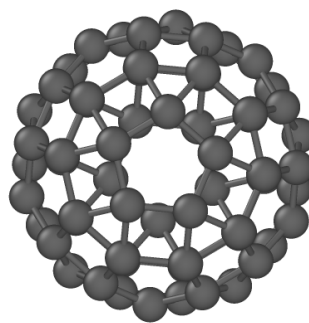
Es de gran importancia que se observe que la composición (55, 72) a la cual le corresponde el menor valor de energía de exceso tiene una fracción de níquel de 0.433. Como ya se había comentado en apartados anteriores, cuando el tamaño del cúmulo incrementa la cantidad de níquel presente en las composiciones de menor valor de la energía de exceso también lo hace.

5.4.2. Capa externa del cúmulo $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{72}$

Si se extrae la capa externa de plata del cúmulo más estable de 127 átomos de composición $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{72}$, los 72 átomos de plata forman una estructura hueca icosaédrica, véase figura 5.25(a). El grupo puntual correspondiente a esta estructura es I_h . Si se quitan los átomos de los 12 vértices de la capa de plata que forman el icosaedro queda una estructura rombicododecaedro de 60 átomos, esta estructura tiene 62 caras donde 20 de ellas tienen forma de triángulo equilátero, 30 forma de cuadrado y 12 de pentágono, véase figura 5.25(b).



(a) Capa de 72 átomos.



(b) Capa de 60 átomos

Figura 5.25: Estructura de la capa externa de plata del cúmulo bimetalico $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{72}$ donde en (a) se muestra la capa icosaédrica completa y en (b) se muestra la estructura de la capa sin los 12 átomos de plata centrales de las caras pentagonales del rombicododecaedro.

5.4.3. Distribución de poblaciones en los isómeros

En este apartado se discutirá la distribución de las partículas en los primeros 5 isómeros, a pesar de que para el cálculo de la misma se consideraron a los 100 isómeros obtenidos, correspondientes a las tres composiciones de menor valor en la energía de exceso.

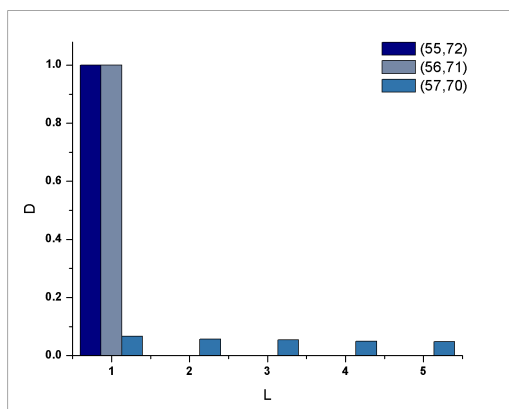


Figura 5.26: Distribución de poblaciones que ocupan a los isómeros 1, 2, 3, 4 y 5 de las composiciones correspondientes a: la de menor energía de acuerdo con la energía de exceso, en color azul fuerte; la de segunda menor energía de exceso, color gris azulado; la composición correspondiente a la tercera menor energía, en color azul rey.

En la Figura 5.26 se observa que tanto para la composición (55, 51), de menor energía de exceso, como para la composición (56, 71) la distribución de las poblaciones se encuentra ocupando la conformación estructural correspondiente al isómero 1. Dejando así una probabilidad escasa de que el arreglo estructural sea el del resto de los isómeros.

Las composiciones (55, 72) y (56, 71) tienen un valor de DE de $0.8198 eV$ y $3.2149 eV$ respectivamente. Por otra parte, a la composición (57, 70) le corresponde un valor de DE de 0.0042 , y a dicha composición se le atribuye una distribución molecular uniforme en los isómeros. Como se ha mencionado anteriormente, se observa una clara relación entre DE y la distribución de las moléculas en los isómeros. Dicha relación es entendible debido a que si se tiene una alta estabilidad estructural a los cambios de temperatura en una conformación estructural, la mayoría de las partículas presentes se encontrarán arregladas estructuralmente de esa forma.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se investigó la estabilidad de cúmulos bimetálicos de Ni_mAg_n que van de los 13 a los 127 átomos mediante el método *Basin-hopping* empleando el potencial de Gupta. De este estudio se puede concluir lo siguiente:

La metodología empleada ayudó en la eliminación de problemas característicos del método cuando se tienen cúmulos de gran tamaño.

Fue posible determinar de forma eficiente y práctica la superficie de energía potencial de cúmulos compuestos de varios átomos mediante el método Basin-Hopping. El cual nos da una primera aproximación de dicha superficie.

Los tamaños característicos encontrados son cuando $N = 13, 19, 34, 55, 71$ y 127 y sus composiciones características son $(1,12), (2,17), (7,27), (13,42), (19,52)$ y $(55,72)$ respectivamente.

Se encontró que el cúmulo bimetálico de composición $Ni_{55}Ag_{72}$ presenta mayor estabilidad que el cúmulo bimetálico Ni_7Ag_{27} . Donde en ambos cúmulos, las capas externas tienen estructura anti-Mackay.

Se encontró una relación entre la estequiometría y el número total de átomos en las composiciones estables. De forma que, a medida que incrementa el número total de átomos incrementa la relación de níquel presente en el cúmulo de composición más estable de acuerdo con la energía de exceso. Para el caso de estructuras anti-Mackay la fracción de

níquel es mayor que en las estructuras Mackay.

Cuando el tamaño del cúmulo crece, la fracción de níquel también. Esto es debido a que el ordenamiento core-shell es más estable cuando se tiene sólo una capa de plata sobre un núcleo de níquel.

De acuerdo con las distribuciones de Boltzmann de las partículas en los isómeros se encuentra una relación entre esta y la diferencia de energía entre isómeros de menor energía. A mayor diferencia de energía mayor distribución de población tendrá el isómero 1.

Bibliografía

- [1] Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, L. J. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **1996**, *382*, 607.
- [2] Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Jr, M. P. B.; Schultz, P. G. Organization of nanocrystal molecules using DNA. *Nature* **1996**, *382*, 609.
- [3] Henry, C. R. Surface Studies of Supported Model Catalysts. *Surface Science Reports* **1998**, *31*, 231–325.
- [4] Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 845–910.
- [5] Mahara, Y.; et al., Enhanced CO Oxidation Activity of Ni@Ag Core-Shell Nanoparticles. *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 910–912.
- [6] Senapati, S.; Scrivastava, S. K.; Singh, S. B.; Mishra, H. N. Magnetic Ni/Ag core-shell nanostructure from prickly Ni nanowire precursor and its catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 6899.
- [7] Lee, C.-C.; Chen, D.-H. Large-scale synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3049–3099.
- [8] Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; et al., Resonant Raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles. *Physical Review B* **2002**, *65*, 165422.

- [9] Gaudry, M.; Cottancin, E.; et al., Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B* **2003**, *67*, 155409.
- [10] Baletto, F.; Mottet, C.; Rapallo, A.; Rossi, G.; Ferrando, R. Growth and energetic stability of AgNi core-shell clusters. *Surface Science* **2004**, *566-568*, 192–196.
- [11] Rossi, G.; Rapallo, A.; Mottet, C.; an F. Baletto, F.; Ferrando, R. Magic Policosahedral Core-Shell Clusters. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 105503.
- [12] Rapallo, A.; Ferrando, R.; Johnston, L.; et al., Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 194308.
- [13] Fakel, D.; Jónsson, H. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science* **1994**, *2*, 279–286.
- [14] Ferrando, R.; Furtunelli, A.; Rossi, G. Quantum effects of pure and binary metallic nanoclusters. *Physical Review B* **2005**, *72*, 085449.
- [15] Harb, M.; Rabilloud, F.; Simon, D. Density Functional Study of Structural and Electronic Properties of Small Bimetallic Silver-Nickel Clusters. *Journal of Physical Chemistry* **2007**, *111*, 7726–7731.
- [16] Ferrando, R.; Furtunelli, A.; Johnston, L. Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 640–649.
- [17] Calvo, F.; Cottancin, E.; Boyer, M. Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters: Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **2008**, *77*, 121406.
- [18] Molayem, M.; Grigoryan, V.; Springborg, M. Theoretical Determination of the Most Stable Structures of Ni_mAg_n . *The Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, *115*, 7179–7192.

- [19] seitz, F.; Turnbull, D. *Solid State Physics*; Academic Press Inc.: New York, 1955; Vol. 1; p 108.
- [20] Klabunde, K. J. *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles*; Academic Press: California, 2004.
- [21] Jortner, J. Cluster size effects. *Atoms, Molecules and Clusters* **1992**, *24*, 247–275.
- [22] Poole, C. P.; j. Owens, F. *Introduction to Nanotechnology*; Wiley: United States of America, 2003.
- [23] Gadre, S. R.; Yeole, S. D.; Sahu, N. Quantum Chemical Investigations on Molecular Clusters. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12132–12173.
- [24] Pittaway, F.; Paz-Barbón, L. O.; Johnston, R. L.; Furtunelli, A.; et al., Theoretical Studies of Palladium- Gold Nanoclusters: Pd-Au Clusters with up to 50 Atoms. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9141–9152.
- [25] Johnston, R. L. *Atomic and Molecular Clusters*; Taylor and Francis: London, 2002.
- [26] González, G. *Cluster Chemistry*; Springer: New York, 1993.
- [27] Calvo, F. *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*; Elsevier: ■, 2013.
- [28] Jellinek, J.; Krissinel, E. Ni_nAl_m alloy clusters: analysis of structural forms and their energy ordering. *Chemical Physics Letters* **1996**, *258*, 283–292.
- [29] Lordeiro, R. A.; Guimaraes, F. F. Determination of Main Structural Compositions of Nanoalloy Clusters of Cu_xAu_y ($x+y \leq 30$) Using a Genetic Algorithm Approach. *International Journal of Quantum Chemistry* **2003**, *95*, 112–125.
- [30] Misra, P. *Handbook of Metal Physics. Metallic Nanoparticles*; Elsevier: Hungary, 2009.
- [31] Jena, P.; Behera, S. *Clusters and Nanostructured Materials*; Nova Science: New York, 1996.

- [32] Ferrando, R. *Frontiers of nanoscience*; Elsevier: Italia, 2016; Vol. 10.
- [33] Bachmann, M. *Thermodynamics and Statistical Mechanics of Macromolecular Systems*; Cambridge University Press: Reino Unido, 2014.
- [34] Wales, D. *Energy Landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*; Cambridge University Press: Reino Unido, 2003.
- [35] Baletto, F.; Ferrando, R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamics and Kinetic Effects. *Rev. of Modern Physics* **2005**, *77*, 371–423.
- [36] k. Rademann,; Kaiser, B.; Even, U.; Hensel, F. Size Dependence of the Gradual Transition to Metallic Properties in Isolated Mercury Clusters. *Physical Review Letters* **1987**, *59*, 2319–2321.
- [37] Couchman, P.; Ryan, C. L. The Lindmann Hypothesis and the Size-Dependence of Melting Temperature. *Philosophical Magazine A* **19878**, *37*, 369–373.
- [38] Doye, J.; Meyer, L. Mapping de Magic Numbers in Binary Lenard-Jones Clusters. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 063401.
- [39] Levine, I. *Química Cuántica*; Pearson: Madrid, 2001.
- [40] Mehrotra, R. C. *Organometallic Chemistry*; New Age International: New Delhi, 2004.
- [41] Mansoori, G. A. *Principles of Nanotechnology: Molecular-based Study of Condensed Matter in Small Systems*; World Scientific: USA, 2005.
- [42] Jones, J. E. L. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society* **1931**, *43*, 461.
- [43] Gupta, R. P. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B* **1981**, *23*, 6265–6270.
- [44] Gupta, R. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B* **1981**, *23*, 6265–6270.

- [45] Borbón, L. O. P. *Computational studies of transition metal nanoalloys*; Springer: Alemania, 2011.
- [46] Sugano, S. *Microcluster Physics*; Springer Verlag: Berlin, 1991.
- [47] Cleri, F.; Rosato, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B* **1993**, *48*, 22–33.
- [48] Kaplan, I. G. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*; John Wiley and Sons, Ltd: Inglaterra, 2006.
- [49] Tsai, C. J.; Jordan, K. D. Use of an eigenmode method to locate the stationary points on the potential energy surfaces of selected argon and water clusters. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11227–11237.
- [50] Doye, J. P. K.; Wales, D. J. Calculation of thermodynamic properties of small Lennard-Jones clusters incorporating anharmonicity. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9659–9672.
- [51] Wales, D. J.; Doye, J. P. K. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem A* **1997**, *101*, 5111–5116.
- [52] Papadimitriou, C. H. The euclidean traveling salesman problem in NP-Complete. *Theoretical Computer Science* **1977**, *4*, 237–244.
- [53] Karp, R. M. Probabilistic analysis of partitioning algorithms for the traveling-salesman problem in the plane. *Mathematics of Operations Research* **1977**, *2*, 209–224.
- [54] S, K.; Gelatt, C. D.; Vecchi, Optimization by Simulated Annealing. *Science* **1983**, *220*, 671–680.
- [55] Wille, L. T.; Vennik, J. Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1985**, *18*, L419–L422.

- [56] Stillinger, F. H.; Weber, T. A. Nonlinear Optimization Simplified by Hypersurface Deformation. *Journal of Statistical Physics* **1988**, *52*, 1429–1445.
- [57] Stillinger, F. H.; Stillinger, D. K. Clusters optimization simplified by interaction modification. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6106–6107.
- [58] Li, Z.; Scheraga, H. A. Monte Carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding. *Proc. Natl. Acad. Sci* **1987**, *84*, 6611–6615.
- [59] Springborn, M.; Joswig, J.-O. *Chemical Modelling: Volume 12*; Royal Society of Chemistry: Inglaterra, 2015.
- [60] Doye, J. P. K. *Global Optimization*; Vol. 85; Chapter 5.
- [61] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [62] Holland, J. H. *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence*; MIT Press: USA, 1992.
- [63] Goldberg, D. E. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*; Addison-Wesley Longman Publishing Co. Inc.: Boston, USA, 1989.
- [64] Balletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 155420.
- [65] Molayem, M.; Grigoryan, V. G.; Springborg, M. Global Minimum Structures and Magic Clusters of Cu_mAg_n Nanoalloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22148–22162.
- [66] Kabir, M.; Mookerjee, A.; Bhattacharya, A. Structure and stability of copper cluster: A tight-binding molecular dynamics study. *Phys. Rev. A* **2004**, *2004*, 043203.

- [67] Guenault, T. *Statistical Physics*; Springer: Países Bajos, 2007; p 21.
- [68] Alonso, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637–677.