

18
2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

GEOMETRIAS DE NANOCUMULOS
ATOMICOS DE NIQUEL, PLATA Y ORO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

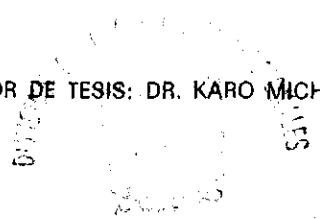
F I S I C O

P R E S E N T A :

RENDON CARMONA NELSON

281044

DIRECTOR DE TESIS: DR. KARO MICHAELIAN PAUW



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO



MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"GEOMETRIAS DE NANOCUMULOS ATOMICOS DE NIQUEL, PLATA Y ORO"

realizado por Rendon Carmona Nelson

con número de cuenta 9150865-0 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Karo Michaelian Pau

K. Michaelian Pau
M. Beltrán Sánchez

Propietario Dra. Marcela Beltrán Sánchez

Propietario Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

Alicia Oliver Gutiérrez
Rubén Santamaría Ortíz

Suplente Dr. Rubén Santamaría Ortíz

Suplente Dr. Augusto Cabrera Manuel

Augusto Cabrera Manuel

Patricia Goldstein Menache

Consejo Departamental de Física

Coordinadora

Patricia Goldstein Menache

DEDICATORIA

Así, un día decidiste volar, espontáneamente, sin razonar. Tenías una verdad que te estaba consumiendo y querías compartirla. Buscabas el principio, la causa y era todo una gran verdad plagada de mentiras que más valía sacar todo, comenzando con un ladrido o con un sueño, exponiendo la nimiedad o el ideal que mantuvo por años una señal a la que te aferraste como un creyente a su fe.

De pronto no te preocuparon los mecanismos, el orden, la forma, estabas enfermo y querías curarte mediante la palabra, tenías tu tragedia tan común pero tan vivida solo por ti, que no tenías otra alternativa más que comenzar a pintarla sobre tus propios muros en tu propia casa, para después demolerla y descubrir que la vida renace de los escombros.

Buscabas un principio con tu idea particular del tiempo, con tu psicología, tus ideologías, tu fidelidad y tus dudas. Aprendiste a callar, a sugerir, a inventar, a ser clarividente y en la medida que te aproximabas a tu verdad eras libre.

Descubriste tus impulsos silenciados y el hilo endeble que te separaba de la bestia. Los ojos estudiosos perdieron su brillo primigenio reclamaron el cielo y las fantasías, como un semidiós que intenta agregar una nueva estrella guía. En traste a otra dimensión y cada poro de tu cuerpo delató el trance que te había sometido, tu mitología se cansó de reposar y el fermento que produjo solo podía envenenarte.

Te atreviste a vivir tu locura a caminar desnudo, para sanar.

A la memoria de Sigifredo Rendon, que en 1974 viajó de azoyú a Cartagena y continuo vagando hasta abril de 1999.

AGRADECIMIENTOS

*A mi familia, a la familia de La Rosa Jiménez, a la familia Zapata Reyes.
A mis amigos: Tania, Alberto, Arturo, David, Guillermo, Ricardo y Braky.
A mi asesor, Dr. Karo Michaelian Pauw.
A la UNAM, máxima casa de estudios.*

INDICE

INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN.	4

CAPÍTULOS

I.- CONSIDERACIONES PRELIMINARES Y CÚMULOS ATÓMICOS.

I.1.- Teoría básica de la estructura atómica.	5
I.2.- <i>Algunas propiedades físicas y químicas de átomos de níquel, plata y oro.</i>	6
I.3.- Simetrías estructurales y cúmulos atómicos.	9
I.4.- Potenciales y enlaces entre átomos.	13

II.- MÉTODOS PARA CALCULAR LA ENERGÍA DE ENLACE DE CÚMULOS ATÓMICOS Y TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA LOCAL Y GLOBAL.

II.1.- Métodos para determinar la energía de enlace de cúmulos atómicos;	
II.1.1.- Cálculos cuánticos	20
II.1.2.- Cálculos semiempíricos	22
II.2.- Técnicas de optimización geométrica ;	
II.2.1.- Técnicas locales	23
a) Gradiente y el gradiente conjugado.	23
b) Simplex.	24
c) Semilla y crecimiento.	25
II.2.2.- Técnicas globales	25
a) Búsqueda aleatoria.	25
b) Simulated annealing.	25
c) Dinámica molecular.	25
d) Algoritmos genéticos (AGs) y simbióticos (ASs)	26
II.3.- Implementación de los AGs y ASs en el problema de optimización geométrica de cúmulos atómicos.	31

III.- RESULTADOS.

III.1.- Geometrías de nanocúmulos atómicos de níquel (Ni) _n , plata (Ag) _n y oro (Au) _n con n=6, 7, 12, 13, 14, 19, 38, 55 y 75 átomos y su energía correspondiente.	36
III.2.- Distribución de frecuencias de las distancias interatómicas (r _{ij}) y clasificación según la geometría del cúmulo (cristalino, euacristalino y amorfo).	48
III.3.- Factor de estructura y resultados experimentales para Au _n , n=38, 55 y 75.	52
CONCLUSIONES.	54
BIBLIOGRAFIA	55

INTRODUCCIÓN.

CÚMULOS ATÓMICOS

El estudio de los cúmulos atómicos comienza por situarlos en el contexto de la física, su estudio está comprendido dentro de una disciplina conocida como física de materiales que en la actualidad es una de las áreas de investigación más activa por su importancia económica y las aplicaciones que pueden generarse con la creación de nuevos materiales que van desde usos comunes hasta tecnología y medicina avanzada. La física de materiales se caracteriza por ser interdisciplinaria, fundamentalmente se relaciona con la física y la química. En cuanto a la física, ésta utiliza como herramienta principal la termodinámica, el electromagnetismo y la mecánica cuántica, además existen una gran variedad de especialidades y técnicas de análisis dentro de la física de materiales. Una de estas especialidades es la física de cúmulos atómicos que a su vez comprende estudios teóricos y experimentales, en particular el trabajo presentado en esta tesis es un estudio de tipo teórico, aunque actualmente se discute acerca de si la física computacional es un área nueva a la que no se puede ubicar precisamente como teórica o experimental.

Con relación a los tamaños de los objetos de estudio (del orden de nanómetros), la física de cúmulos atómicos se encuentra en la frontera entre dos áreas de la física más consolidadas; la física atómica, que estudia átomos aislados y la física del estado sólido, que trata grandes agregados de átomos con propiedades macroscópicas o de bulto.

Para iniciar el estudio de una materia particular es conveniente establecer claramente los conceptos fundamentales, su significado y origen en el contexto de la investigación. Por lo tanto para iniciar el presente trabajo habría de responderse a preguntas como¹: ¿que es un cúmulo atómico?, ¿Cómo surgen?, ¿cuales son los parámetros de estudio de los mismos?, ¿cuales son los modos de abordar el estudio de los cúmulos atómicos?.

¿Que es un cúmulo atómico?.

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas, que se encuentran en tamaños intermedios entre átomos individuales* y grandes agregados (los suficientes para constituir un volumen macroscópico de materia). Así puede decirse que dos partículas son suficientes para constituir un cúmulo, y un mol de partículas (6.02252×10^{23}) de algún elemento son mucho más partículas de las que constituyen un cúmulo. Cuando se habla de cúmulos pequeños, se considera que están constituidos por no más de unas veinte partículas, y un cúmulo grande implica estar constituido por varias decenas de partículas, con dimensiones del orden de algunos nanómetros. Una diferencia entre una molécula y un cúmulo es la abundancia de isómeros en estos últimos.

(*) Tomando como referencia el radio del átomo de hidrogeno, conocido como radio de Bohr, que tiene un valor aproximado de $a_0=0.529 \text{ \AA}$.

¿Cómo surge el estudio de los cúmulos?.

Desde los tiempos de John Dalton, cuando la teoría atómica fue generalmente aceptada, el estudio que se daba a la materia estaba dividido en dos extremos. Uno fue el reduccionista, concentrándose en las propiedades de átomos individuales y moléculas. En los años treinta, esta línea condujo a la física nuclear y a la física de partículas "elementales". El otro extremo enfatiza las propiedades de muchos, átomos o moléculas así una gran cantidad de los agregados serían tratados como si fueran infinitos, esta línea condujo a la física estadística y a la termodinámica. La región entre estos límites estuvo ignorada hasta alrededor de los setenta. Desde entonces el interés ha crecido explosivamente en los estudios que se ha dado por llamar sobre cúmulos atómicos. Este interés fue motivado por dos factores importantes; el acceso a una herramienta apropiada para su estudio tanto teórica como experimentalmente (el aspecto teórico está más desarrollado actualmente en el estudio de cúmulos pequeños) y la búsqueda de nuevos materiales con propiedades útiles.

¿Cómo se estudian teóricamente los cúmulos atómicos

Esta cuestión se discute en detalle en el capítulo dos. Brevemente podemos decir que hay dos maneras de abordar el problema; Cálculos cuánticos de primeros principios (ab initio, funcionales de la densidad), y cálculos semiempíricos empleando potenciales con parámetros ajustados a datos del bulbo y la molécula. La búsqueda de las geometrías óptimas contempla las técnicas conocidas como simulated annealing (recocido simulado), dinámica molecular, semilla y crecimiento, búsquedas aleatoria e inteligente. Este trabajo utiliza la segunda metodología (cálculos semiempíricos), con una búsqueda inteligente, llamada así por su capacidad de aprendizaje (dentro del espacio de búsqueda) y el uso de esta información para dirigir la búsqueda en una dirección apropiada. Estas técnicas proporcionan diferente información sobre los cúmulos y cada una de ellas ofrece ventajas y desventajas sobre las demás pero un estudio adecuado permite complementar y comparar la información.

¿Qué propiedades resultan de interés en los mismos?

Puede estudiarse; la estructura, esto es la configuración geométrica de los estados de más baja energía², propiedades dinámicas, termodinámicas, ópticas, electrónicas y otras propiedades cuánticas observables.

EL TRABAJO DE TESIS DENTRO DE UN PROYECTO GLOBAL DE INVESTIGACIÓN

El trabajo que se presenta en esta tesis sigue una trayectoria específica delineada por un proyecto de investigación más general titulado: "Estudio de las propiedades estructurales, dinámicas y electrónicas de nanocúmulos metálicos aislados y ensamblados con moléculas organobiológicas". Este proyecto fue presentado por los doctores Ignacio Garzón, Rubén Santamaría y Karo Michaelian (IFUNAM) y aceptado por DGAPA como el proyecto IN101297 quien brindó el apoyo económico. En cuanto al cómputo se contó con el soporte del centro de supercómputo DGSCA-UNAM. Dentro de este proyecto general, en que se relacionan distintas disciplinas teóricas y experimentales, el presente trabajo se dedica al estudio de la parte estructural mediante la utilización de una herramienta novedosa en este campo como lo son los algoritmos genéticos (AGs)³.

SOBRE LA TÉCNICA DE OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA UTILIZADA

En relación con la configuración geométrica de los cúmulos atómicos; a modo de introducción se puede mencionar la técnica de optimización geométrica utilizada, los algoritmos genéticos son una técnica de optimización inteligente que más se está empleando y estudiando actualmente con ellos se ha logrado resolver problemas de gran complejidad computacional en tiempos relativamente cortos. La teoría de la selección natural o de la supervivencia del más apto, propuesta por Charles Darwin en 1859, explica la adaptación evolutiva del mundo biológico. La relación que tienen la herencia, la reproducción sexual, los cromosomas y los genes con la aptitud para sobrevivir fue puesta de manifiesto posteriormente a través de múltiples trabajos realizados por notables investigadores de todas partes del mundo. El reconocimiento de que el proceso evolutivo natural es un método de búsqueda y optimización robusto, ha llevado al desarrollo de la computación evolutiva y particularmente al de los AGs. Los AGs se utilizan para resolver una gran cantidad de problemas y aplican el concepto de la selección basada en la aptitud a una población de soluciones compuestas, en general, de cadenas de bits de longitud fija (cromosomas) que codifican valores de variables (genes) y que evolucionan de generación en generación.

OBJETIVOS

1.- ENCONTRAR LAS CONFIGURACIONES GEOMÉTRICAS DE LOS ESTADOS DE MÍNIMA ENERGÍA (ESTADOS BASE) Y LOS ISOMEROS PROXIMOS DE CÚMULOS ATOMICOS DE NIQUEL (Ni), PLATA (Ag) Y ORO (Au).

2.- COMPARAR LAS CONFIGURACIONES GEOMÉTRICAS DE LOS ESTADOS DE MÍNIMA ENERGÍA DE CÚMULOS DE Ni, Ag Y Au Y ESTABLECER UNA RELACIÓN DE ESTAS GEOMETRÍAS CON EL ALCANCE DEL POTENCIAL DE INTERACCIÓN (POTENCIAL DE GUPTA)⁶.

El primer objetivo se logra mediante la implementación del algoritmo simbiótico (variante del algoritmo genético, que se introduce en el cap. II) en un programa de optimización sobre las coordenadas espaciales, explícitas en la función de adecuación que es la suma de la interacción del potencial de Gupta sobre n cuerpos (cap. I). Un programa para graficar en tres dimensiones llamado Xmol⁵, al cual se suministran los datos (coordenadas) obtenidas mediante la optimización anterior, permite visualizar las geometrías correspondientes de los cúmulos de mínima energía.

El segundo objetivo se alcanza en distintas etapas, desde una comparación cualitativa al analizar visualmente las geometrías obtenidas, luego una clasificación más detallada con base en los factores de estructura y las simetrías observadas. La clasificación objetiva⁷ que determina el tipo de estructura que presentan los cúmulos (ordenada y desordenada), se logra mediante un programa que analiza las distancias de separación entre parejas de átomos en los cúmulos y con base en estas determina el factor de estructura. Finalmente la relación de las geometrías encontradas con el alcance del potencial se establece al analizar toda la información mencionada.

JUSTIFICACIÓN

Debido a las profundas consecuencias económicas que producen, la ciencia de materiales, dedicada al diseño y construcción de nuevos materiales con propiedades específicas, es una de las áreas de investigación más dinámicas a nivel mundial. Los materiales nanoestructurados formados por nanocúmulos atómicos constituyen los principales candidatos a generar materiales con propiedades novedosas directamente aplicables a electrónica, óptica, catálisis, y otras áreas tecnológicamente importantes. Además por tratarse de un campo de *investigación reciente* existe un amplio material de estudio en el dominio teórico y experimental. Por ejemplo en 1996 se publicaron varios trabajos experimentales sobre la preparación y fabricación de materiales formados por cúmulos de metales nobles (en particular oro) ensamblados mediante moléculas organo-biológicas de tipo ADN. Muchas preguntas sobre las propiedades y la preparación de dichos materiales están sin respuesta dada la complejidad del problema y el poco tiempo transcurrido desde su aparición.

CAPÍTULO I

CONSIDERACIONES PRELIMINARES Y CÚMULOS ATÓMICOS.

El presente capítulo tiene por objetivo establecer los conceptos básicos útiles en los capítulos posteriores. Se aboca al estudio de átomos aislados *particularizando en los elementos de interés: níquel (Ni), plata (Ag) y oro (Au)*. Se discute brevemente el concepto de simetría, útil en el estudio de los cúmulos atómicos. Finalmente se establecen los tipos de interacción entre varios átomos según la naturaleza del enlace químico y el potencial involucrado *poniendo énfasis en el enlace metálico y el potencial de Gupta*.

1.1- TEORÍA BÁSICA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA⁸.

En 1808 Dalton postuló que todo elemento consta de partículas indivisibles denominadas átomos⁹ (en honor al ideal griego), cada uno de los cuales tiene igual masa para un elemento dado. En 1815 Prout, notando la proximidad de los pesos atómicos de los elementos a los números enteros tomando como base unidad al hidrógeno, sugirió que todos los elementos estaban constituidos de múltiplos de los átomos de hidrógeno. Otro principio importante que indicaba la existencia de una relación de orden entre los elementos era la ley periódica descubierta por Mendeléiev en 1869. Finalmente, los investigadores Nicholson, Carlisle, Davy, Berzelius y Faraday demostraron que la materia y la electricidad están asociadas íntimamente y que la electricidad misma es de naturaleza corpuscular. Estos hallazgos, seguidos por estudios de las descargas eléctricas a través de los gases rarificados y por el descubrimiento de la radioactividad, establecían que los átomos son divisibles, que constan de las mismas unidades estructurales en todos los casos que principalmente son; el electrón¹⁰ (Thomson y Millikan 1913), el protón y el neutrón¹¹ (Chadwick 1932).

Rutherford (1911) hizo el primer intento por resolver el problema de la estructura atómica, basando su teoría en las observaciones hechas por Geiger y Marsden y él mismo sobre la dispersión de las partículas alfa por las hojas metálicas. Rutherford creía que los electrones podían ocupar cualquier posición y que poseían energías cualquiera que variaban continuamente. Sin embargo, esto no correspondía con lo observado ya que con relación a la primera suposición los cálculos teóricos basados en la *electrodinámica clásica predicen* que un electrón girando es una carga acelerada y debería radiar energía continuamente y a causa de esta pérdida de energía, la órbita de revolución del mismo debería ser cada vez menor hasta precipitarse en el núcleo, lo que nunca se ha observado. Además *experimentalmente no se obtenían espectros atómicos de energía continuos, sino discretos*.

Para explicar las líneas espectrales de los elementos y eliminar las objeciones en contra del modelo atómico de Rutherford, Niels Bohr propuso en 1913 una teoría atómica radicalmente diferente de los modelos anteriores al introducir los conceptos de estados estacionarios y discontinuidad de la energía radiada en el átomo.

Un estudio espectroscópico detallado (estructura fina) muestra que se requieren cuatro números cuánticos para caracterizar un electrón en un átomo, estos son:

- 1.- Número cuántico principal, n . Solo puede tomar los valores $n= 1, 2, 3, \dots$ etc.
- 2.- Número cuántico azimutal, l . Para cada valor de n existen n valores de l , es decir, $l= 0, 1, 2, \dots, (n-1)$.
- 3.- Número cuántico magnético, m . Para cada valor de l existen $(2l+1)$ de m . Éste intervalo es desde $m=-l$ a $m=+l$ pasando por $m=0$; es decir, $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$
- 4.- El número cuántico de espín, s . Existen solo dos valores posibles de s , $s=1/2$ y $s=-1/2$ para cada valor de l .

Con esta caracterización y el principio de exclusión de Pauli (el cual dice que nunca dos electrones de un átomo pueden tener los cuatro números cuánticos iguales), puede explicarse la distribución de los electrones en los diversos elementos. Al hablar de la configuración electrónica del átomo, es usual dar la información en la forma $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Aquí los dígitos 1, 2, 3, 4 se refieren al número cuántico principal y representan, respectivamente, las capas K, L, M, N, etc. Las letras s, p, d, etc., se refieren a las subcapas con número cuántico l mientras que los superíndices señalan el número de electrones presentes en cada una de las últimas.

Así la combinación anterior señala la presencia de dos electrones s en la capa K; dos s y seis p en la capa L; dos s, seis p y ocho d en la capa M, y dos electrones en la capa N. El elemento que corresponde a esta descripción es el níquel.

Para finalizar esta sección es conveniente aclarar que aunque el modelo atómico de Bohr no explica completamente los fenómenos observados en el átomo, contiene ya lo esencial de los modelos más exactos, esto es la cuantización de una variable dinámica como lo es el momento angular. Para el desarrollo de este trabajo resulta innecesario un estudio más detallado del átomo basado en los modelos más recientes de la teoría cuántica, aunque se mencionaran brevemente como técnicas de estudio alternativas en el capítulo II.

1.2- ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ÁTOMOS DE Ni, Ag y Au.

Si las teorías de la estructura atómica son de algún valor, deben ser capaces de explicar las diferencias de reactividad de diversos elementos y también porque las propiedades físicas y químicas de los elementos se repiten de la manera en que se encuentra en la tabla periódica. La periodicidad de los elementos descarta definitivamente a la masa como factor determinante de la reactividad química, y por lo tanto, los núcleos atómicos, que es donde reside la mayor parte de la masa, no son los responsables de la conducta química. Por lo tanto se debe buscar una explicación, en la arquitectura configuracional de los electrones externos.

Para apreciar el significado de la conducta atómica, se debe hacer referencia a la clasificación periódica de los elementos mostrada en la tabla I-1. Aquí los elementos se ordenan de acuerdo con su semejanza química en grupos verticales y horizontalmente en periodos repetitivos. El primer periodo consta únicamente de dos elementos, hidrógeno y helio. El segundo y el tercero contienen ocho elementos cada uno y cada periodo

termina con su constitución de gas raro, es decir neón y argón. Por otra parte, antes del gas raro siguiente, kriptón, que se alcanza en el periodo cuarto, existen dieciocho elementos. De ellos los ocho elementos que son potasio, calcio, galio, germanio, arsénico, selenio, bromo y kriptón, se comportan de modo similar con los miembros precedentes de su propio grupo. En cambio los diez elementos que principian con el escandio y finalizan con el zinc su comportamiento es algo diferente a lo común y por esa razón se le conoce generalmente como elementos de transición. En el quinto periodo la situación es idéntica al cuarto, y consta de dieciocho elementos, ocho de los cuales tienen un comportamiento similar, mientras que los otros diez que comienzan con el itrio y finalizan con el cadmio son elementos de transición. Sin embargo al comenzar el periodo sexto, se encuentran treinta y dos elementos que para estudiarlos se clasifican en tres grupos, como se muestra en la tabla I-1: (a) cesio, bario, talio, plomo, bismuto, polonio, estatino y radón; (b) 10 elementos de transición que van del lantano al mercurio; y (c) las tierras raras comprendidas entre $Z=57$ y $Z=71$. Estos últimos elementos presentan gran analogía en sus propiedades químicas y, por esa razón, se les acomoda en el mismo grupo, en el espacio comprendido entre el bario y el hafnio. Finalmente el período séptimo contiene al francio, radio y a los elementos de la serie actínida, entre los cuales se incluyen a todos los elementos transuránicos descubiertos hasta ahora.

1 A												2						
1	2											III A	IV A	V A	VI A	VII A	He	
1	H											5	6	7	8	9	10	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B	19	20	21	22	23	24		
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89-103															
	Fr	Ra	**															

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Tierras raras
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Serie actínida
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lw	

Tabla I-1. Tabla periódica de los elementos.

Con base en lo anterior se puede iniciar el estudio de los elementos de interés que en este caso son el níquel, la plata y el oro¹⁸. Estos se clasifican como metales, en la tabla periódica se encuentran unos 75 de elementos de este tipo con propiedades físicas parecidas: brillo metálico, gran conductividad para el calor y la electricidad, solubilidad entre ellos (aleaciones), sólidos a la temperatura ambiente (excepto el mercurio) y la característica de formar cristalizaciones microscópicas. Forman en sus sales iones positivos (cationes); sus óxidos e hidróxidos tienen la mayoría carácter básico y disueltos en ácidos originan sales.

Según la afinidad que posean por el oxígeno y la resistencia a las acciones químicas, se distinguen metales nobles como plata, oro, platino, osmio, iridio, paladio, metales seminobles; estaño, níquel, cobre, tantalio, molibdeno, wolframio, y metales no nobles; hierro, manganeso y zinc, metales alcalinoterreos y térreos. Según el peso específico, se dividen en metales ligeros (peso específico hasta 4.5) y metales pesados (peso específico superior a 6). Los puntos de fusión oscilan entre $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mercurio) y $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$ (wolframio); los puntos de ebullición se establecen entre $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mercurio) y $5400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (wolframio); las durezas van desde 0.5 (sodio) hasta 9 (iridio, cromo); el peso específico entre 0.534 (litio) a 22.48 (osmio). La diferencia entre los metales y los no metales no siempre es clara por ejemplo en los elementos arsénico, antimonio y selenio se observan características intermedias entre metales y no metales.

Los metales debido a sus propiedades físicas y químicas, constituyen, desde la antigüedad, las sustancias más importantes para la humanidad en lo referente a aplicaciones prácticas. Actualmente 1/3 de los elementos metálicos tienen aplicaciones técnicas. Tal es el caso de los metales níquel, plata y oro.

El níquel¹² es un elemento del grupo del hierro en el sistema periódico. Fue descubierto en 1751 por Cronstedt. Se encuentra en una porción de $1.5 \times 10^{-2}\%$ del peso de la corteza terrestre y atmósfera. El níquel es un metal pesado de color blanco argénteo; es atacado fácilmente por los ácidos oxidantes, y muy poco por los no oxidantes. El 90 % de la producción mundial de níquel se encuentra como pirrotina en Canadá. En el interior de la tierra existen grandes cantidades de níquel. Se emplea en gran parte en aleaciones, para ennoblecir el acero, para niquelado galvánico, como catalizador para hidrogenar hidrocarburos no saturados y también en aleaciones de cobre. La configuración electrónica del níquel es; $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^8 4s^2$. El níquel (en bulto) tiene una estructura cristalina, cúbica centrada en la cara con un parámetro de red; $a=3.5241\text{ \AA}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El radio atómico de un átomo de níquel doblemente ionizado es 0.72 \AA .

La plata¹² es un elemento del grupo I de la tabla periódica. Se desconoce su descubridor, su empleo data de aproximadamente 4000 años a. C., al igual que el oro. Se encuentra en una porción del $10^{-5}\%$ del peso de la corteza terrestre y atmósfera. Es un metal noble blando, de brillo blanquecino, que conduce muy bien el calor y la electricidad; se oxida a temperaturas altas pero muy lentamente al contacto con el aire; aunque se cubre de una capa de sulfuro negra debido a la presencia de ácido sulfhídrico. Es atacada fácilmente por ácidos

oxidantes (por ejemplo ácido nítrico). Se presenta en estado nativo, o en minerales con otros metales (argentina, pirargirita) en algunos minerales (galena argentífera). Los yacimientos más importantes están en México. Es útil en la acuñación de moneda, en fotografía, los coloides de plata se usan como bactericidas; en electrónica para hacer contactos y bobinas; como catalizador; para fabricar pequeñas baterías plata-zinc etc.

La configuración electrónica de la plata es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$, y su estructura cristalina de bulto es cúbica centrada en la cara; $a=4.08570 \text{ \AA}$ a 20°C . El radio atómico de la plata ionizada es 1.13 \AA .

El oro¹² es un elemento del grupo I de la tabla periódica; se encuentra en una proporción $5 \times 10^{-7} \%$ en peso de la corteza terrestre y litosfera. Se caracteriza por su color amarillo; es además muy maleable tanto que se puede reducir a laminas de hasta 0.0001 mm de espesor (como en el experimento de dispersión de Rutherford); no es atacado por el aire ni por los ácidos; el agua regia y los oxidantes fuertes lo atacan, y los formados de complejos (solución de cianuro potásico). Su conductibilidad eléctrica es un 70% de la de la plata. Es uno de los pocos elementos que se encuentran en estado nativo. También existe en combinación con telurio, constituyendo el mineral silvanita. Los mayores yacimientos de oro están en África del Sur.

Por ser un metal blando se alea con otros, se utiliza en fotografía, para colorear cristales, hacer contactos etc. Entre los metales, el poder económico del oro a nivel mundial solo es superado por el hierro.

Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$, y su estructura cristalina de bulto es cúbica centrada en la cara, con $a=4.0782 \text{ \AA}$. Su radio atómico ionizado es 1.37 \AA .

1.3. - SIMETRÍAS ESTRUCTURALES¹³.

Para poder caracterizar y comparar la estructura geométrica de un cuerpo resulta de utilidad el concepto de simetría, tal como se establece en los tratados cristalográficos. Esta teoría puede aplicarse no solo a un sólido cristalino, sino también a cualquier estructura con cierto orden.

En el sentido más amplio, con la palabra simetría se sobrentiende la existencia de algo invariable respecto de ciertas transformaciones. Si se trata de figuras geométricas, la simetría es su propiedad de tener partes iguales uniformemente dispuestas. Haciéndola girar alrededor de un eje o reflejarse en un punto o un plano, la figura puede coincidir consigo misma. Estas operaciones se llaman transformaciones simétricas, y la imagen geométrica, que caracteriza una transformación simétrica por separado, se denomina elemento de simetría. Todo cuerpo, lo mismo que toda figura geométrica, puede considerarse como un sistema de puntos. Cada figura finita tiene por lo menos un punto que permanece en su sitio durante las transformaciones simétricas. Este es un punto singular. En este sentido los cúmulos atómicos poseen simetría puntual, cuando su estructura es cristalina. En los cristales el número de elementos de simetría es limitado. En ellos lo mismo que en las figuras finitas, se distinguen los siguientes elementos principales de simetría, el plano especular de simetría, el eje de simetría por rotación (simple y de inversión especular) y el centro de simetría o centro de inversión.

El plano especular de simetría corresponde a la reflexión simple en el plano como un espejo. Este plano divide al cuerpo en dos partes iguales que coinciden entre sí en todos los puntos al reflejarse en él (figura no. 1.1-a).

El eje de simetría por rotación simple es una recta que tiene la propiedad de que si alrededor de ella se gira, en una fracción de circunferencia igual a $1/n$, en la que n es el orden del eje, la figura, coincide consigo misma en todos los puntos. De este modo, si la figura tiene un eje de simetría de sexto orden ($n=6$), el giro será igual a $1/6$ de circunferencia o 60° (figura no. I.1-b). Además de los ejes de rotación simples existen los ejes de rotación e inversión o especulares, que combinan la acción del giro a su alrededor, en una fracción de circunferencia $1/n$, con la reflexión en un plano perpendicular. El centro de simetría, o centro de inversión, es un punto singular dentro de la figura, en el cual, al reflejarse ésta coincide consigo misma, es decir, la operación de inversión consiste en la reflexión de la figura en un punto, (figura no. I-1-c).

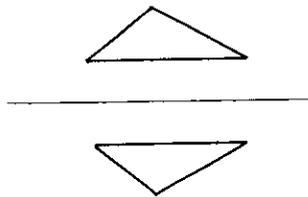


Fig. no. I.1-a). Simetría por reflexión en un plano.

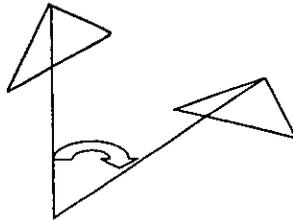


Fig. no. I.1-b). Simetría por rotación.

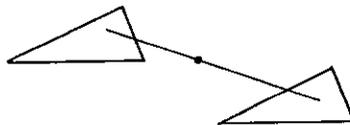


Fig. no. I.1-c). Simetría por reflexión en un punto.

En los cristales macroscópicos o de bulto solo se encuentran ejes de simetría de cinco denominaciones u ordenes distintos: primero, segundo, tercero, cuarto y sexto. Los ejes de los ordenes quinto, séptimo y superiores están prohibidos en los cristales, ya que su existencia es incompatible con la representación de la red cristalina (teorema cristalografico). ¿Será este también el caso en estructuras finitas como los cúmulos atómicos?.

Todo poliedro cristalino tiene un número determinado de elementos de simetría. El conjunto de todos los elementos que caracterizan un objeto se llama, clase de simetría. Las clases de simetría se distinguen por el número o por la disposición de los elementos de simetría. El análisis matemático completo de todos los casos posibles de combinaciones de los elementos de simetría que se presentan en los cristales ha demostrado que el número de dichas combinaciones es rigurosamente limitado y, por consiguiente, también es limitado el número de clases de cristales.

Tanto los elementos como las operaciones de simetría, están muy relacionadas. Sin embargo son de diferente tipo y conviene comprenderlas, distinguiéndolas claramente. Una operación de simetría consiste en mover un cuerpo de tal manera que, después de que dicho movimiento se ha llevado a cabo, se obtienen puntos equivalentes (quizá los mismos) que coinciden en posición con los que tenía el cuerpo en su estado original. En otras palabras, cuando observamos la posición y orientación de un cuerpo antes y después de efectuar el movimiento, hemos realizado una operación de simetría si las dos posiciones y orientaciones son indistinguibles. Otra forma de definir la operación de simetría es decir que su efecto es llevar un cuerpo a una configuración equivalente, o sea una configuración indistinguible de la original, aunque no necesariamente idéntica a ella.

Un elemento de simetría es una entidad geométrica; por ejemplo una línea, un plano o un punto, respecto a los cuales pueden efectuarse una o más operaciones de simetría. Por lo tanto, los elementos y operaciones de simetría están muy relacionados, ya que la operación puede definirse solamente respecto al elemento y, al mismo tiempo, únicamente puede demostrarse la existencia de este, demostrando que existen las operaciones apropiadas de simetría, y viceversa.

En el estudio de la simetría de los cúmulos atómicos, solo deben considerarse cuatro tipos de elementos y operaciones de simetría, los que se dan en la tabla (I.2).

Elemento de simetría	Operación(es) de simetría
1.- Plano	Reflexión en el plano.
2.- Centro de simetría o centro de inversión	Inversión de todos los átomos a través de centro.
3.- Eje propio	Una o más rotaciones alrededor del eje.
4.- Eje impropio	Una o más repeticiones de la secuencia : rotación seguida de reflexión en un plano.

Tabla (I.2) Los cuatro tipos de elementos de simetría y operaciones necesarias para determinarla.

Por último, en el análisis cualitativo de las geometrías encontradas en los cúmulos atómicos resulta útil una distinción según la similitud que presenten con los poliedros regulares. Por poliedro regular se entiende un poliedro

- (a) cuyas caras son todas polígonos regulares (ejemplo, el triángulo equilátero, el cuadrado, el pentágono regular, el hexágono, etc.) y equivalentes entre sí ;
- (b) cuyos vértices son todos equivalentes ; y
- (c) cuyas aristas son todas equivalentes.

Por equivalente se entiende, operaciones de simetría intercambiables. Se puede demostrar que solo son posibles cinco poliedros regulares (tetraedro, cubo, octaedro, dodecaedro e icosaedro), que son los que están representados en la figura (1.2) junto a una lista de sus características esenciales.

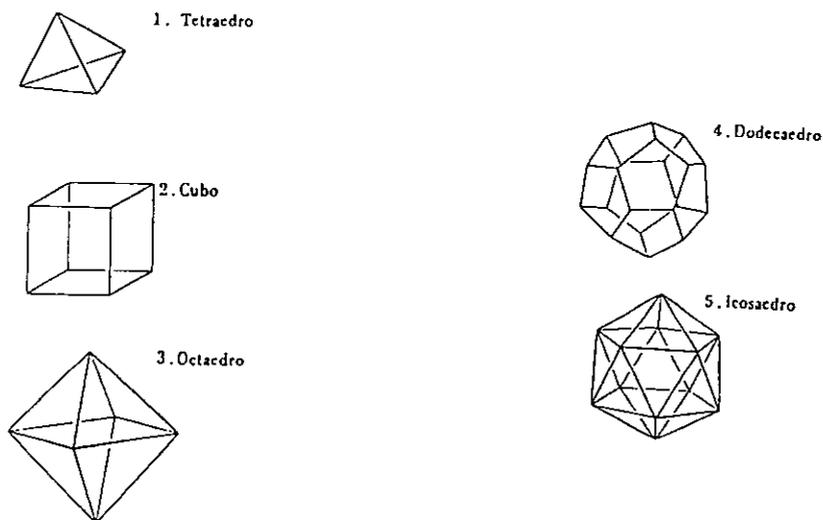


Fig. 1.2. Los cinco poliedros regulares o sólidos platónicos (tomada de la ref. 13).

I.4.- POTENCIALES Y ENLACES ENTRE ÁTOMOS.

Las fuerzas que sujetan los átomos en un cúmulo son de la misma naturaleza que las interatómicas que condicionan la formación de las moléculas¹⁴. Estas fuerzas son principalmente de origen electrostático y debidas al principio de exclusión de Pauli para fermiones idénticos que induce las fuerzas de intercambio. Las fuerzas magnéticas son normalmente muy pequeñas y las fuerzas de gravitación y nucleares se pueden despreciar. Por lo tanto, el carácter de las fuerzas de interacción entre los átomos esta determinado en primer lugar por la estructura de las capas electrónicas de los mismos.

Las fuerzas son de carácter vectorial y su magnitud y dirección, para el caso de fuerzas conservativas, esta dada por el gradiente de un campo escalar conocido como "el potencial" esto se expresa como ;

$$\mathbf{F} = - \nabla \phi \quad (1.3)$$

Existen distintos tipos de potencial, según la naturaleza de la interacción ; gravitacional, electromagnética o nuclear (fuerte o débil). Estos pueden ser atractivos o repulsivos, debido a que el potencial esta asociado con una magnitud física ; por ejemplo la carga eléctrica se relaciona con el potencial eléctrico. Además pueden ser de largo alcance (como el potencial gravitacional y electromagnético) o de corto alcance (como el potencial nuclear), según la región del espacio que resulte afectada.

El estado microscópico de un sistema se especifica en términos de la posición y el momento de las partículas constituyentes del conjunto estudiado, átomos o moléculas. Mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, es posible expresar el hamiltoniano del sistema como una función de variables nucleares. Haciendo la aproximación adicional de que es válida una descripción clásica, se puede escribir el hamiltoniano H de un sistema de N átomos como la suma de energía cinética y funciones potenciales del conjunto de coordenadas q_i y momentos p_i de cada átomo i . Esto es

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \text{donde } \mathbf{q} &= (q_1, q_2, \dots, q_N) \\ \mathbf{p} &= (p_1, p_2, \dots, p_N) \end{aligned}$$

Las aproximaciones empleadas en simulación por computadora descomponen la energía potencial en términos que involucran pares, tripletes, etc. de átomos. Por ejemplo, considerando el caso de un sistema que contenga N átomos. La energía potencial se puede dividir en términos dependientes de las coordenadas individuales de átomos, pares, tripletes etc., esto se representa matemáticamente como:

$$V = \sum_{i=1}^N v_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} v_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j>i}^{N-2} v_3(r_i, r_j, r_k) \quad (1.5)$$

La notación $\sum_i \sum_{j>i}$ indica una suma sobre todas las distintas parejas i y j excluyendo las parejas repetidas (es decir ij y ji); lo mismo para cuando se toman tripletes, etc. El primer término en la ecuación (1.5), $v_1(r_i)$, representa el efecto de un campo externo (incluido por ejemplo, las paredes contenedoras) en el sistema. Los términos restantes representan las interacciones entre partículas. El segundo término, v_2 , potencial por pares, es el más importante. Los potenciales por pares dependen solamente de la magnitud de la separación $r_{ij} = |r_i - r_j|$, que se representa escribiendo $v(r_{ij})$. El término v_3 en la ecuación (1.5) involucra interacciones tipo triplete y es muy importante no solamente en la densidad de los líquidos sino además en los cálculos de primeros principios de cúmulos.

Uno de los potenciales comúnmente usados en simulación por computadora es el potencial de Lennard-Jones

$$V(r)_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1.6)$$

que proporciona una descripción razonable de las propiedades de los gases, si los parámetros ϵ y σ son elegidos apropiadamente. Cuando un potencial depende de algunos parámetros (como por ejemplo en el caso anterior) es posible elegir un cierto grupo de unidades con los cuales dichos parámetros tomen el valor de la unidad, los resultados obtenidos proporcionan una descripción simplificada del modelo, y además tienen ventajas técnicas relacionadas con el programa de simulación. A esta representación se le conoce como unidades reducidas y se denota comúnmente mediante un superíndice asterisco, por ejemplo: potencial reducido (V^*), temperatura reducida (T^*), etc.

Otro potencial empleado comúnmente es el potencial de Morse

$$V(r) = A \left(e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r} \right) \quad (1.7)$$

donde A y α son parámetros conocidos.

Un potencial relacionado directamente con este trabajo es el potencial de Sutton-Chen³⁰, que también se utiliza en estudios de superficies y de bullo.

$$V(r) = \epsilon \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\rho_i} \right] \quad (1.8)$$

donde
$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m$$

c es un parámetro dimensional, E es un parámetro con dimensiones de energía, a la constante de la red, m y n son enteros positivos con $n > m$ y al igual que c dependen del elemento estudiado. Las unidades reducidas se establecen haciendo $E = 1$ y $a = 1$. Se han efectuado numerosos estudios, particularmente de superficies y de bulto utilizando potenciales de Sutton-Chen, la popularidad de estos potenciales se debe parcialmente a su forma que facilita su manejo computacional, además de encontrarse en acuerdo razonable con el experimento.

Potencial de Gupta

La ecuación más importante para este trabajo se refiere al potencial empleado para el estudio de los metales y cúmulos, llamado potencial de Gupta de n cuerpos. R. P. Gupta demostró⁶ que todos los potenciales tipo clásico de interacción por parejas atómicas (Morse, Lennard-Jones etc.) no son capaces de explicar ciertos fenómenos superficiales de relajación y contracción observados experimentalmente. En cambio propuso un modelo de interacción de n cuerpos más realista, considerando el comportamiento de los electrones en átomos metálicos (en un metal los electrones de las capas externas de los átomos están en todo el cuerpo interactuando con todos los átomos), este potencial fue capaz de explicar los fenómenos superficiales mencionados. El potencial de Gupta está basado en el modelo de amarre fuerte (tight-binding) para la energía cohesiva de metales de transición¹⁶. En este modelo, la parte atractiva de la interacción (segundo término en la ecuación I.9) es proporcional a la raíz cuadrada del segundo momento de la densidad de estados electrónicos (banda d). La parte repulsiva (debida al principio de exclusión de Pauli) es la suma de las parejas de potencial Born-Mayer (primer término en la ecuación I.9). Para cúmulos de n átomos, el modelo de potencial de Gupta esta dado como una función de las distancias interatómicas r_{ij} como se muestra en la siguiente expresión

$$V = \frac{U_n}{2} \sum_{j=1}^n \left[A \sum_{i(\neq j)=1}^n \exp \left\{ -p \left(\frac{r_{ij}}{r_{0n}} - 1 \right) \right\} - \left(\sum_{i(\neq j)=1}^n \exp \left\{ -2q \left(\frac{r_{ij}}{r_{0n}} - 1 \right) \right\} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (I.9)$$

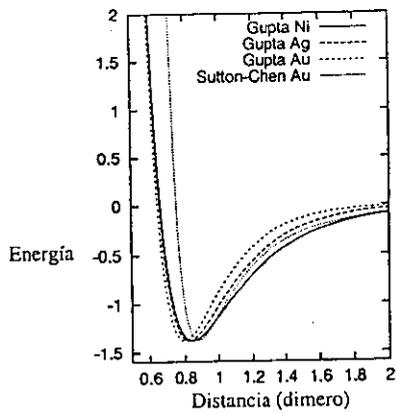


Fig. I.3. Potencial de Gupta y de sutton-chen.

Este potencial es semiempírico, pues depende de los parámetros; A , p , q y r_0 , que pueden ser obtenidos de valores experimentales, ajustados con los módulos de bulo como son las constantes elásticas, constantes de la red y la energía cohesiva¹⁷ en la estructura cristalina apropiada a una temperatura dada. Por ejemplo para los elementos estudiados aquí, se tienen los valores¹³ mostrados en la siguiente tabla

	A	p	q
Ni	0.08499	10.00	2.70
Ag	0.09944	10.12	3.27
Au	0.1184	10.15	4.13

Tabla no 1.3 ; parámetros* del potencial de Gupta

El valor de A es determinado mediante la minimización de la energía cohesiva del metal fcc** en el estado de equilibrio de sus distancias entre vecinos próximos. El parámetro U_n no solo depende del material sino también del tamaño del cúmulo, lo que se indica por la asignación del subíndice n . U_n se obtiene mediante cálculos de la energía de los cúmulos por métodos cuánticos (ab-initio)¹⁶. La diferencia analítica que distingue la interacción por pares y la de n cuerpos en la ecuación (1.9) es la extracción de raíz cuadrada en la suma de las exponenciales (parte atractiva) que la convierte en no lineal, a diferencia de la interacción por pares que es lineal.

(*) Estos parámetros fueron tomados de la referencia [14] y se consideran de segunda generación. En la referencia [16] se propone una tercera generación de parámetros, que pueden utilizarse.

(**) estructura cúbica centrada en la cara.

A continuación se discutirán los distintos tipos de enlace atómico puesto que el carácter de las fuerzas interatómicas se toma a veces como base para la clasificación de los cúmulos, así por ejemplo se tienen a los cúmulos metálicos. A su vez estas fuerzas, vienen determinadas por la estructura o configuración de las nubes electrónicas del conjunto de átomos que interactúan. Por regla general, en los enlaces interatómicos participan, en la mayoría de los elementos, todos los electrones de valencia exteriores. En la plata y el oro, a causa de que es relativamente pequeña la energía de enlace al núcleo de los electrones que ocupan las capas $5d^{10}$ y $4f^{14}$, en los enlaces entre los átomos pueden participar adicionalmente uno o dos electrones de estas capas. Por otro lado existe una serie de elementos que tienen en la capa exterior gran número de electrones de valencia, los cuales debido a sus grandes energías de enlace con el átomo, no todos pueden participar en los enlaces interatómicos, entre estos se encuentra el níquel.

El número de electrones de valencia que pueden participar en los enlaces interatómicos varían periódicamente a medida que aumenta el número atómico Z , a consecuencia del número de electrones total y la ocupación de las capas electrónicas.

En la fig. (1.4)¹⁴ se da la dependencia del primer potencial de ionización I de los átomos respecto del número atómico. El primer potencial de ionización corresponde a la energía necesaria para que se desprenda un electrón del átomo neutro no excitado. La dependencia tiene un carácter periódico claro. Como puede verse en la graf. (1.1), los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) tienen respecto de los otros elementos, los potenciales de ionización mínimos: 5.4; 5.16; 4.35; 4.18 y 3.90 eV, respectivamente. Los átomos de los metales alcalinos solo tienen un electrón de valencia, el cual se halla en una capa no llena, por lo que su enlace con el átomo es relativamente débil. A esto se debe el que, en diversas reacciones, estos elementos pierdan con facilidad el electrón exterior y formen iones cargados positivamente (cationes): Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ . Después de perder el electrón exterior, las capas electrónicas de los respectivos átomos se hacen iguales a las de los átomos de los gases inertes más próximos a ellos (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn), cuyas configuraciones electrónicas son muy estables y para los cuales el primer potencial de ionización es muy grande y varía desde 12 hasta 25 eV.

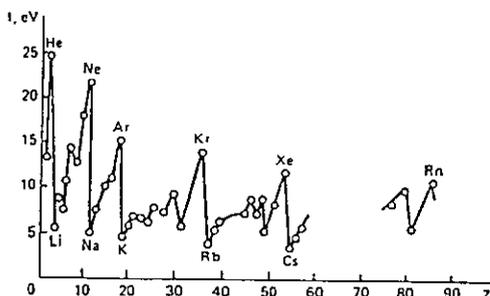


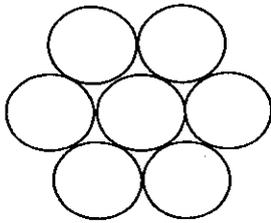
Fig. 1.4. Dependencia del primer potencial de ionización respecto al número de orden del elemento (tomada de la ref. 13).

Delante de los gases inertes se encuentran los halógenos (elementos del VII grupo del sistema periódico con valores del primer potencial de ionización entre 10 y 18 eV): F, Cl, Br e I, a los cuales les falta un electrón para formar las capas electrónicas cerradas y estables tal como ocurre en los átomos de los gases inertes más próximos a ellos, por lo que se apoderan con facilidad de un electrón y originan los respectivos iones negativos o aniones: F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻. La energía W que se libera al unirse el electrón al átomo neutro no excitado y formar el anión se llama energía de afinidad del átomo por el electrón. Con los conceptos de potencial de ionización y de energía de afinidad por un electrón esta íntimamente ligada la **valencia iónica**, que se define como el número de electrones que puede perder o adquirir un átomo. Los metales alcalinos son monovalentes positivos, puesto que tienen un electrón más que los átomos de los correspondientes elementos inertes más próximos, por ejemplo, la valencia iónica del átomo de Na es igual a +1. Análogamente, los átomos del grupo II, perdiendo dos electrones, pueden también formar iones cuyas estructuras electrónicas sean iguales a los átomos de los gases inertes más próximos: Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y, por consiguiente, estos átomos tienen valencia positiva igual a +2. Los átomos del grupo III, perdiendo tres electrones, pueden formar iones de valencia +3 y así sucesivamente. En la interacción de átomos de una clase con átomos de otra clase, el carácter del enlace químico está determinado por las propiedades de sus electrones de valencia.

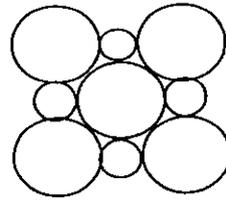
La división de los elementos químicamente activos en metales y metaloides* permite introducir tres tipos de enlace fundamentales: metálico, covalente e iónico. El enlace entre los metales fuertemente electropositivos se interpreta como enlace iónico. Como tiene lugar entre iones con cargas de signos opuestos, se le da el nombre, por la polaridad de los iones, de enlace heteropolar. Los enlaces metálicos y covalentes son homopolares. El enlace metálico se efectúa entre metal y metal, mientras que el covalente, entre no metal y no metal o metaloides. En realidad los enlaces puramente covalentes o iónicos son raros y tienen, en cierta medida, carácter parcial de ambos tipos.

En la fig. (1.5)¹⁸ se muestran los tipos principales de fuerza de enlace. En (a) se representa el tipo de **enlace de Van der Waals**; los átomos neutros están débilmente unidos mediante las fuerzas de Van der Waals asociadas con fluctuaciones cuánticas en la distribución de carga. En (b) el **enlace iónico**; algunos electrones de los átomos alcalinos han pasado a los átomos halógenos, y los iones resultantes se mantienen unidos mediante fuerzas electrostáticas atractivas entre los iones positivos y negativos. En (c) el **enlace metálico**; se han separado los electrones de valencia de cada átomo alcalino para formar "un mar de electrones" en los que están dispersados los iones positivos. En (d) **enlace covalente**; los átomos neutros aparecen enlazados entre sí mediante el solapamiento de sus distribuciones electrónicas.

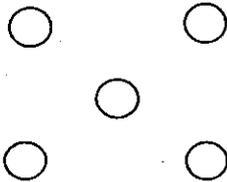
(*) Denominación dada a los semimetales o elementos de transición también llamados semiconductores.



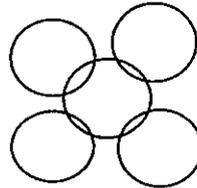
a) Enlace Van der Waals.



b) Enlace iónico.



c) Enlace metálico.



d) Enlace covalente.

Fig. I.3. Tipos principales de enlace.

Respecto al **enlace metálico** se dice¹⁴ que las propiedades específicas mencionadas en la sección 1.2 se deben esencialmente a la existencia de electrones libres en los metales. El **enlace metálico** se produce cuando interaccionan átomos de los elementos electropositivos, cuyos electrones exteriores de valencia están débilmente ligados con el núcleo. Al aproximarse los átomos, como resultado de la superposición de las funciones de onda de los electrones el movimiento de los mismos, como en el caso de los enlaces covalentes, sufre una variación radical y los electrones se "colectivizan". Con esto cada par de electrones vecinos preferiría formar una molécula, para compartirse entre dos átomos. Pero cada átomo tiene en promedio muchos vecinos y solo un electrón de valencia que debe ser compartido con cada uno de estos átomos adyacentes. A diferencia del enlace covalente, en el cual cada par de electrones, transita entre los átomos vecinos, el electrón "colectivizado" en el volumen total recorre un camino bastante complejo, visitando sucesivamente cada átomo (ion positivo). En tal situación todos los átomos poseen en común todos los electrones y estos pueden desplazarse libremente de un ion a otro.

Así, pues, en el metal, los electrones exteriores de valencia de los átomos están "colectivizados" y forman un gas líquido que llena el espacio interiónico. Los iones cargados positivamente, son oprimidos por el gas electrónico, cargado negativamente, en el cristal. De lo dicho se deduce que el enlace se produce a causa de la interacción de los iones positivos con el gas electrónico.

CAPÍTULO II

MÉTODOS PARA CALCULAR LA ENERGÍA DE ENLACE DE CÚMULOS ATÓMICOS Y TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA LOCAL Y GLOBAL.

Este capítulo tiene por objetivo estudiar los distintos métodos para determinar la geometría y la energía de enlace del estado base y de los isómeros de baja energía de cúmulos atómicos. Estos métodos se clasifican como: cálculos cuánticos de primeros principios (ab initio) y cálculos semiempíricos, los que se tratan en la primera sección. Dado el gran número de variables que se manejan en estos cálculos y entonces la complejidad del problema, se requiere de técnicas computacionales para poder realizarlos. Estas técnicas se explican en la segunda sección, dado que cada uno de estos métodos y técnicas representa un problema complejo para ser estudiado en detalle, se da una idea general y con base en esto hacer una comparación con la técnica utilizada, que se explica en mayor detalle. Finalmente, en la tercera sección, se expone el modo en que se aplicará uno de estos métodos (potencial semiempírico de n-cuerpos) con la técnica de optimización geométrica empleada (los AGs y ASs).

II.1.- MÉTODOS PARA DETERMINAR LA GEOMETRÍA Y LA ENERGÍA DE ENLACE DE CUMÚLOS ATÓMICOS;

II.1.1- CÁLCULOS CUÁNTICOS:

Como se mencionó en el capítulo anterior los nuevos fenómenos de origen atómico observados a principios de siglo condujeron a cambios radicales en las teorías físicas; se demostró el origen atómico de la materia, se estableció la discontinuidad en la naturaleza y esto condujo al modelo atómico de Bohr que explicaba parte de los fenómenos observados en el átomo.

En la física la construcción de las nuevas grandes teorías comenzó frecuentemente con la búsqueda de una relación importante, llamada ley del movimiento. Como ejemplo, una de estas leyes es la bien conocida segunda ley de Newton, que relaciona la fuerza con el movimiento de una partícula. En la física hay otra ley amplia y general, a ella se subordina no el movimiento de los cuerpos, sino la propagación de las ondas. Matemáticamente, esta ley se escribe en la forma de la llamada ecuación de onda o ecuación de D'Alembert

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (II.1)$$

donde v es la velocidad de propagación de la onda. Una función que satisface esta ecuación puede representarse como

$$\psi(r,t) = A e^{i(k \cdot r + \omega t)} \quad (II.2)$$

que representa la función de onda dependiente del tiempo con amplitud A , frecuencia, y vector de propagación k constantes.

Un siglo antes del descubrimiento de De Broglie (1924 dualidad onda-partícula), Hamilton advirtió un hecho notable: en determinadas condiciones, los fenómenos que ocurren al moverse las partículas y al propagarse las ondas son análogos (analogía óptico-mecánica). Utilizando la ecuación de Hamilton y modificándola, para tener en cuenta el carácter de las ondas de De Broglie, Schrödinger (y un año antes Heisenberg; mediante otra formalización equivalente) consiguió sintetizar el trabajo de Planck, Einstein, Compton y el mismo De Broglie. Gracias a la formulación de una ley que describiera el comportamiento de un sistema cuántico mediante la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Conocida como la ecuación de Schrödinger en una dimensión para una partícula libre de masa m . Ésta constituye el postulado dinámico fundamental de la mecánica cuántica.

Y la solución es

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{II.4})$$

Si la partícula se encuentra en tres dimensiones y en presencia de un campo de energía potencial $V(r)$ la ecuación de Schrödinger se escribe como

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, t) = H\psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} \quad (\text{II.5})$$

donde los operadores (de energía cinética y energía potencial respectivamente) encerrados entre corchetes representan el Hamiltoniano (H) del sistema.

La solución de la ecuación de Schrödinger permite determinar la energía de un sistema atómico simple, como por ejemplo una partícula libre o confinada en un pozo de potencial o el átomo de hidrógeno. Para sistemas más complejos (como por ejemplo un átomo con dos electrones o más) esta ecuación no se puede resolver exactamente por métodos analíticos, para manejar tales ecuaciones se han desarrollado diversos métodos de aproximación de las soluciones. En relación con este trabajo se ha aplicado el método de funcional de la densidad propuesto en 1964 por Hohenberg y Kohn²⁰ quienes demostraron un teorema que dio pauta a una nueva metodología en donde la densidad electrónica juega un papel primordial. En su versión práctica, la teoría de funcionales de la densidad representa un procedimiento que resuelve la ecuación de Schrödinger con mayor simplicidad que los métodos tradicionales. Esta nueva técnica se puede usar para el cálculo de estructuras moleculares así como de propiedades electrónicas de cúmulos en su estado base.

Gracias al advenimiento de computadoras electrónicas rápidas es factible resolver la ecuación de Schrödinger para centenares de partículas, que interactúan en tres dimensiones con fuerzas realistas, por lo menos para el estado base. Estos métodos han proporcionado una verdadera riqueza de datos frente a los cuales es posible comparar y comprobar la validez de las distintas teorías y aproximaciones de las soluciones de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en interacción.

II.1.2.- CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS¹⁹

Los métodos para calcular la energía de enlace de cúmulos atómicos difieren en la manera en que el potencial es determinado. Algunos autores determinan el potencial a partir de cálculos de primeros principios (mecánica cuántica), otros autores tratan varias funciones con parámetros empíricos que son determinados por comparación con resultados experimentales, por ejemplo a partir de las características del "bulto". Independientemente de los argumentos usados para obtener la energía, todas estas aproximaciones cuidan dar resultados similares y tener algunas ventajas significativas.

Dentro de los cálculos semiempíricos se distinguen los potenciales de pares y los métodos de pares funcionales. Los primeros consisten en modelos de par-potencial que incluyen un término dependiente del volumen. En este caso la energía está representada en dos partes, una parte altamente dependiente de la densidad pero independiente de la estructura y una parte dependiente de la estructura, esto es representado por una pareja de interacciones. Esta representación se sigue a partir de un modelo físico donde el metal es visto como un gas uniforme de electrones y las interacciones entre los átomos son obtenidas mediante funciones de la teoría de perturbaciones. Esta aproximación tiene serias limitaciones por ejemplo no da una descripción clara de como la parte independiente de la estructura y de la energía es tratada en una región inhomogénea, esto es un problema serio porque una gran parte de la energía de enlace está incluida en este término.

A principios de los ochentas, una gran variedad de métodos muy parecidos fueron introducidos para resolver estos problemas. Estos métodos han sido llamados métodos de pares funcionales por Carlson²¹. Algunos de los nombres asociados a estos métodos son; métodos de átomo-incrustado, teoría del medio efectivo, potencial de n cuerpos de Finnis-Sinclair, aproximación de segundo momento, y el modelo de pegamento. Estos métodos han sido comparados en detalle por Raeker y de Pisto²². Todos estos métodos proveen una descripción muy similar de la energética. La energía total está representada por una expresión de la forma:

$$E = \sum_i F \left(\sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_y \varphi_y(r_y) \quad (II.6)$$

en esta expresión, i y j se refieren a los átomos, r_{ij} es la separación entre los átomos, F , f y φ dependen de las especies atómicas involucradas, tanto como de sus argumentos. La interpretación de estos tres términos dependen del método particular en cuestión.

Para el caso del potencial de Gupta esta ecuación general se reduce al segundo sumando, el cual se describe en la sección II.3, ec. (II.8).

II.2.- TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN²³.

A continuación se definen algunos conceptos importantes involucrados en las secciones siguientes.

a) **Optimizar**; es minimizar o maximizar una función (en algún conjunto) que podría representar un rango de opciones posibles. Si la optimización se realiza en una dimensión finita, se trata de escoger los valores de un número finito de variables reales, llamadas variables de decisión, que se denotan por x_1, \dots, x_n cada posible conjunto de valores se identifica por un punto $x=(x_1, \dots, x_n)$ en el espacio R^n .

b) **Conjunto factible**; es el subconjunto C de R^n que representa a los valores permitidos para $x=(x_1, \dots, x_n)$.

c) **Función objetivo**; es la función $f(x)=f(x_1, \dots, x_n)$ que se va a optimizar en C.

d) **Restricciones**; son las condiciones laterales que se usan para especificar al conjunto C en R^n , tales como;

de igualdad: $h(x)=c$

de desigualdad: $g(x)<c$ o $g(x)>c$

de rango: $a<x<b$, $0<x$ o $0>x$ etc.

lineales : pueden expresarse como una suma de coeficientes constantes por las variables x_1, \dots, x_n .

II.2.1.- TÉCNICAS LOCALES DE OPTIMIZACIÓN

Las técnicas de optimización local restringen la búsqueda en un intervalo finito del espacio de búsqueda. En este trabajo se aplica el gradiente conjugado que resulta más efectivo en la búsqueda local, luego de obtener la mejor configuración globalmente con el algoritmo simbiótico. Los siguientes métodos se consideran técnicas de optimización local:

a) **Gradiente y gradiente conjugado²⁴**. Dentro de los métodos de descenso más rápido para encontrar un mínimo local de una función de G de R^n a R^n es necesario el cálculo del gradiente de la función ya que se procede de la siguiente manera

i) evaluar G en una aproximación inicial $x^{(0)} = (x_1^{(0)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(0)})'$;

ii) encontrar una dirección a partir de $x^{(0)}$ que resulte en un descenso en el valor de G;

iii) decidir que tanto debe moverse en esta dirección y llamar a este nuevo vector $x^{(1)}$;

iv) repetir los pasos i) a iii) reemplazando a $x^{(0)}$ por $x^{(1)}$.

En relación al inciso ii) se introduce el gradiente; si $G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, el gradiente de G en $x=(x_1, x_2, \dots, x_n)$ se define como

$$\nabla G(x) = \left(\frac{\partial G(x)}{\partial x_1}, \frac{\partial G(x)}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial G(x)}{\partial x_n} \right)' \quad (II.7)$$

El gradiente de una función multivariada es análogo a la derivada de una función de una sola variable en el sentido de que una función multivariada diferenciable puede tener un máximo o mínimo en x sólo cuando el gradiente es cero.

Un resultado estándar del cálculo de funciones multivariadas establece que la dirección que produce el valor máximo de la derivada direccional se presenta cuando se escoge v (vector unitario en la dirección de cambio) de manera que sea paralelo a $\nabla G(x)$ siempre y cuando $\nabla G(x) \neq 0$. Como consecuencia, la dirección en la que el valor de G en x decrece más es aquella dada por $-\nabla G(x)$.

El gradiente conjugado analiza la función (mínima) en direcciones llamadas conjugadas, que son ortogonales en el hiperespacio de búsqueda, por lo que esta técnica puede ser más efectiva en una implementación discreta por computadora si el gradiente de un punto está dado por un valle que este curvado²⁶.

c) **Simplex**²⁶. Los métodos simplex se basan en un diseño inicial de $n+1$ pruebas, donde n es el número de variables o la dimensión del espacio de búsqueda. Una figura geométrica en un espacio n -dimensional es llamada un simplex. Las esquinas de esta figura son llamados vértices y corresponden a las $n+1$ pruebas de la función G .

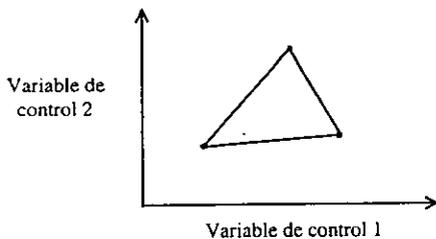


Fig. (II.1) Un simplex definido por dos variables de control.

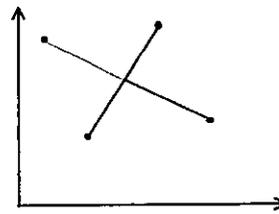


Fig. (II.2) Reflexión del punto máximo a través de la línea definida por los dos puntos de menor valor.

Con dos variables el diseño simplex se basa en tres pruebas que definen un triángulo, para tres variables se basa en cuatro pruebas que definen un tetraedro, etc.

El método simplex básico es fácil de entender y aplicar, no necesita calcular el gradiente. La optimización comienza con el diseño inicial, esta prueba inicial forma el primer simplex.

La dirección de la búsqueda esta determinada por los valores de la función en las $n+1$ pruebas. En un espacio de dos dimensiones es definida una línea conectando los dos puntos que dan un menor valor luego se realiza una reflexión del punto más alto alrededor de la línea (fig. II.2). La evaluación se hace otra vez definiendo una nueva línea y el proceso se repite tantas veces hasta que no hay mejora en el valor de la función²⁶.

d) **Semilla y crecimiento**²⁵; se ejecuta una búsqueda sistemática para una configuración mínima en una vecindad multidimensional de alguna configuración inicial elegida apropiadamente. La secuencia ordenada, usualmente se inicia colocando al átomo $N+1$ en una región determinada de un cumulo de N átomos previamente optimizado o de simetría especial (por ejemplo cubica o hexagonal). El proceso consiste en mover este átomo ($N+1$) sobre la superficie (normalmente restringida a una red predeterminada) del cumulo optimizado de N átomos tal que la energía decrezca hasta alcanzar un mínimo. El problema más grave de esta técnica de búsqueda local es la imposibilidad de escapar de un mínimo local.

II.2.2- TÉCNICAS GLOBALES:

a) **Búsqueda aleatoria**²⁶; en esta técnica se generan posiciones al azar en todo el espacio de búsqueda y se minimiza localmente con cambios continuos y suaves mediante el gradiente conjugado u otra técnica local.

b) **Simulated annealing**²⁶; la esencia del método de simulated annealing se encuentra en una analogía con la termodinámica, específicamente con el camino seguido en la congelación y cristalización de líquidos o metales enfriados y endurecidos. Para altas temperaturas, las moléculas de un líquido se mueven libremente con respecto a las demás. Si él líquido es enfriado lentamente, la movilidad térmica se pierde. Los átomos se alinean y forman un cristal (búsqueda local). El cristal está en el estado de mínima energía para este sistema. Si un metal líquido es enfriado rápidamente o "apagado", este no alcanza dicho estado (cristalino) terminando en un policristal o en un estado amorfo con una energía algo más alta.

c) **Dinámica molecular**²⁶; en este método se trabaja con las fuerzas entre los átomos por lo que se considera un método que se aproxima más a la realidad. Es posible resolver las ecuaciones clásicas de movimiento para un sistema de N átomos interactuando mediante un potencial, estas ecuaciones se plantean utilizando el formalismo de Lagrange y Hamilton que involucra coordenadas de posición, y momento, considerando la segunda ley de Newton para un sistema de N partículas es necesario resolver un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden, por lo que el costo computacional es elevado.

d) Algoritmos genéticos y simbióticos;

- El algoritmo genético²⁷

En los últimos años, la comunidad científica internacional ha mostrado un creciente interés en una nueva técnica de búsqueda basada en la teoría de la evolución que se conoce como el algoritmo genético. Esta técnica se basa en los mecanismos de selección que utiliza la naturaleza, de acuerdo con los cuales los individuos más aptos de una población son los que sobreviven. Hoy en día se sabe que los cambios se efectúan en los genes (unidad básica de codificación de cada uno de los atributos de un ser vivo), y que los atributos más deseables (i.e., los que le permiten adaptarse mejor a su entorno) son transmitidos a través de generaciones por el proceso de selección natural.

Un investigador de la universidad de Michigan llamado John Holland estaba consciente de la importancia de la selección natural, y a fines de los sesenta desarrolló una técnica que permitió incorporarla en un programa de computadora. Su objetivo era lograr que las computadoras aprendieran por sí mismas. A la técnica se le llamó originalmente "planes reproductivos", pero se hizo popular bajo el nombre "algoritmo genético" tras la publicación de su libro en 1975.

Una definición bastante completa de un algoritmo genético es la propuesta por John Koza

"Es un algoritmo matemático altamente paralelo que transforma un conjunto de objetos matemáticos individuales con respecto al tiempo usando operaciones modeladas de acuerdo al principio Darwiniano de reproducción y supervivencia del más apto, y tras haberse presentado de forma natural una serie de operaciones genéticas de entre las que destaca la recombinación sexual. Cada uno de estos objetos matemáticos suele ser una cadena de caracteres (letras o números) de longitud fija que se ajusta al modelo de las cadenas de cromosomas, y se les asocia con una cierta función matemática que refleja su aptitud".

La aplicación más común de los algoritmos genéticos ha sido la solución de problemas de optimización, en donde han mostrado ser muy eficientes y confiables. Sin embargo, no todos los problemas pudieran ser apropiados para la técnica, y se recomienda en general tomar en cuenta las siguientes características del mismo antes de intentar usarla:

- Su espacio de búsqueda (i.e., de soluciones) debe estar delimitado dentro de un cierto rango.
- Debe poder definirse una función de aptitud que indique qué tan buena o mala es una cierta solución.
- Las soluciones deben codificarse de una forma que resulte relativamente fácil de implementar en la computadora.

El primer punto es muy importante, y lo más recomendable es intentar resolver problemas que tengan espacios de búsqueda discretos (aunque estos sean muy grandes). Sin embargo la técnica también sirve en espacios de búsqueda continuos.

La función de aptitud no es más que la función objetivo del problema. El algoritmo genético busca el máximo o mínimo global. Una característica que debe tener esta función es que tiene que ser capaz de "castigar" a las malas soluciones, y de "premiar" a las buenas, de modo que sean estas últimas las que se propaguen con mayor rapidez.

La codificación más común de las soluciones es a través de cadenas binarias, aunque se han utilizado también números reales y letras. El primero de estos esquemas ha gozado de mucha popularidad debido a que es el que propuso originalmente Holland, y además porque resulta muy sencillo de implementar.

La operación de un algoritmo genético simple puede ilustrarse mediante el siguiente segmento de pseudocódigo:

```
generar una población inicial, G(0) ;
evaluar G(0) y seleccionar la mejor ;
t=0 ;
repetir
    t=t+1 ;
    generar G(t) usando la mejor de G(t-1) ;
    evaluar G(t) y seleccionar la mejor ;
hasta encontrar una solución ;
```

Primero, se genera aleatoriamente la población inicial, que estará constituida por un conjunto de cromosomas, o cadenas de caracteres que representan las soluciones del problema. A cada uno de los cromosomas de esta población se le aplicará la función de aptitud a fin de saber qué tan buena es la solución que está codificando.

Conociendo la aptitud de cada cromosoma, se procede a la selección de los mejores que se cruzarán en la siguiente generación. Los dos métodos de selección más comunes son:

1) **La ruleta:** Este método es muy simple y consiste en crear una ruleta en la que cada cromosoma tiene asignada una fracción proporcional a su aptitud³. Como un ejemplo, sin referirse a una función de aptitud particular, supóngase que se tiene una población de 5 cromosomas cuyas aptitudes están dadas por los valores mostrados en la tabla (II.1).

Con los porcentajes mostrados²⁷ en la cuarta columna de la tabla II.1 se puede elaborar la ruleta de la figura(II.3). Esta ruleta se gira 5 veces para determinar que individuos se seleccionarán. Debido a que a los individuos más aptos se les asignó un área mayor de la ruleta, se espera que sean seleccionados más veces que los menos aptos.

Cromosoma no.	Cadena	Aptitud	% del total
1	11010110	254	24.5
2	10100111	47	4.5
3	00110110	457	44.1
4	01110010	194	18.7
5	11110010	85	8.2
Total	-----	1037	100.0

Tabla II.1. Valores de ejemplo para ilustrar la selección mediante ruleta.

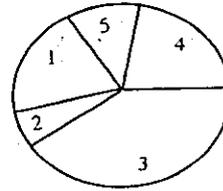


Fig. II.3. Ruleta que representa los valores de aptitud de la tabla 2.1 (ref. 27).

2) **El torneo:** La idea de este método también es muy simple. Se baraja la población y después se hace competir a los cromosomas que la integran en grupos de tamaño predefinido (normalmente compiten en parejas) en un torneo del que resultarán ganadores aquéllos que tengan valores de aptitud más altos. Si se efectúa un torneo binario (i.e. competencia por parejas), entonces la población se debe barajar 2 veces. Nótese que esta técnica garantiza la obtención de múltiples copias del mejor individuo entre los progenitores de la siguiente generación (si se efectúa un torneo binario, el mejor individuo será seleccionado 2 veces).

Una vez realizada la selección, se procede a la reproducción sexual o cruce de los individuos seleccionados. En esta etapa, los sobrevivientes intercambiarán material cromosómico y sus descendientes formarán la población de la siguiente generación. Las 2 formas más comunes de reproducción sexual son; uso de un punto único de cruce y uso de dos puntos de cruce.

Cuando se usa un sólo punto de cruce, éste se escoge de forma aleatoria sobre la longitud de la cadena que representa al cromosoma, y a partir de él se realiza el intercambio del material de los 2 individuos, tal y como se muestra en la figura (II.4).

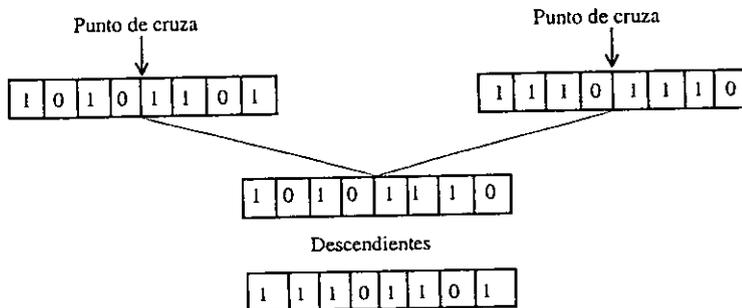


Figura II.4. Uso de un sólo punto de cruce entre dos individuos. Observe que cada pareja de cromosomas da origen a 2 descendientes para la siguiente generación. El punto de cruce puede ser cualquiera de los 2 extremos de la cadena, en cuyo caso no se realiza la cruce.

Cuando se usan 2 puntos de cruce, se procede de manera similar, pero en este caso el intercambio se realiza en la forma mostrada en la figura (II.5).

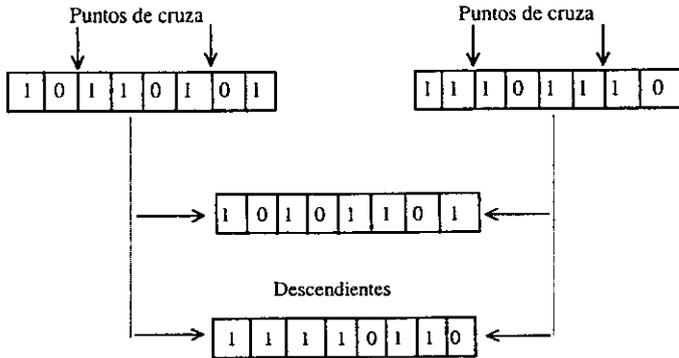


Figura (II.5).Uso de 2 puntos de cruce entre 2 individuos. Note cómo en este caso se mantienen los genes de los extremos y se intercambian los del centro. También existe la posibilidad de que uno o ambos puntos de cruce se encuentren en los extremos de la cadena, en cuyo caso se hará una cruce usando un sólo punto, o ninguna cruce, según corresponda.

Normalmente la cruce se maneja dentro de la implementación del algoritmo genético como un porcentaje que indica con que frecuencia se efectuará. Esto significa que no todas las parejas de cromosomas se cruzarán, sino que habrá algunas que pasarán intactas a la siguiente generación. De hecho existe una técnica desarrollada hace algunos años (técnica elitista) en la que el individuo más apto a lo largo de las distintas generaciones no se cruza con nadie, y se mantiene intacto hasta que surge otro individuo mejor que él, que lo desplazará.

Además de la selección y la cruce, existe otro operador llamado mutación, el cual realiza un cambio al azar a uno de los genes de un cromosoma elegido aleatoriamente. Cuando se usa una representación binaria, un bit se sustituye por su complemento (un cero cambia en uno y viceversa). Este operador permite la introducción de nuevo material cromosómico en la población, tal y como sucede en sus equivalentes biológicos. Al igual que la cruce, la mutación se maneja como un porcentaje que indica con que frecuencia se efectuará, aunque se distingue de la primera por ocurrir mucho más esporádicamente (el porcentaje de cruce normalmente es de más del 60%, mientras que el de mutación nunca supera el 5%).

Si se supiera la respuesta a la que se debe llegar de antemano, entonces detener el algoritmo genético sería algo trivial. Sin embargo, eso casi nunca es posible, por lo que normalmente se usan 3 criterios principales para terminar el proceso: 1) correr el algoritmo genético durante un número máximo de generaciones 2) detenerlo cuando la población se haya estabilizado (i.e., cuando todos o la mayoría de los individuos tengan

aptitud similar tal que exista una convergencia de tal porcentaje de los bits), 3) detener el algoritmo si el mejor individuo no ha cambiado su aptitud en un número tal de generaciones. Este último criterio es el que se emplea en este trabajo porque es sencillo de implementar.

En general se distinguen las siguientes ventajas y desventajas de los algoritmos genéticos con respecto a otras técnicas de búsqueda:

a) Ventajas

- No necesitan conocimientos detallados sobre el problema que intentan resolver.
- Operan de forma simultánea con varias soluciones, en vez de trabajar de forma secuencial como las técnicas tradicionales, por lo que resulta eficaz y fácil de ejecutarlos en las modernas arquitecturas paralelas.
- Cuando se usan para problemas de optimización (maximizar/minimizar una función objetivo) resulta menos probable ser atrapados en máximos/mínimos locales que con las técnicas tradicionales.
- Son inteligentes, aprenden del espacio de búsqueda, por lo que son muy eficientes.
- Usan operadores probabilísticos, en vez de los típicos operadores determinísticos de las otras técnicas.

b) Desventajas

- Pueden tardar mucho en converger, o no converger en absoluto, dependiendo en cierta medida de la superficie de ajuste del problema específico y de los parámetros que se utilicen (tamaño de la población).
- Pueden converger prematuramente (en un mínimo local).

- El algoritmo simbiótico²⁸

Aunque la técnica de los AGs resulta muy eficiente todavía puede mejorarse introduciendo una variante operativa, el algoritmo simbiótico, que también retoma un mecanismo de supervivencia y adaptación natural, la simbiosis en la naturaleza. La simbiosis consiste en la cooperación entre dos o más organismos para un beneficio mutuo, ésta puede ser;

- (a) Exosimbiosis : los organismos mantienen su identidad física, por ejemplo la simbiosis flores-abejas
- (b) Endosimbiosis : los organismos forman una identidad física, por ejemplo las células

La simbiosis es una componente esencial en la historia evolutiva de todos los organismos.

La eficiencia del algoritmo simbiótico se debe a que un problema complejo se divide en otros más simples que se resuelven en paralelo, entonces la función de adaptación se puede escribir aproximadamente como una combinación lineal de funciones de adaptación. Estos conceptos se aclararán en la siguiente sección donde la implementación de estos algoritmos en el problema de interés proporciona un buen ejemplo.

II.3.- IMPLEMENTACIÓN DE LOS AGs y ASs EN EL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA DE CUMULOS ATÓMICOS.

La primera aplicación de los algoritmos genéticos relacionada con este trabajo fue propuesta por Judson et al.²⁹ en un problema de conformación molecular de átomos confinados en dos dimensiones e interactuando con un potencial de Lennard-Jones. Para una introducción a los algoritmos genéticos aplicados a los cúmulos en física ver la referencia (4). En un estudio posterior Michaelian²⁸ demostró que introduciendo la variante de los algoritmos simbióticos se puede mejorar la eficiencia de búsqueda de las configuraciones de mínima de energía de cúmulos atómicos, por lo que se implementan en este trabajo. Para completar la solución local del problema, el algoritmo simbiótico es combinado con la minimización por gradiente conjugado para lograr un refinamiento de las soluciones, que resulta mucho más eficiente que otras como por ejemplo la búsqueda aleatoria o la de "simulated annealing". Puede encontrarse una buena revisión de las publicaciones relacionadas con los algoritmos genéticos en la física en el artículo de Sutton y Boyden³⁰.

El problema a resolver es; Cuales serán las configuraciones geométricas de los cúmulos atómicos tales que su energía potencial sea mínima. Para determinar estas configuraciones se tienen que encontrar las coordenadas espaciales correspondientes de los átomos del cumulo en su estado más bajo de energía.

1) **Representación.** Para poder aplicar el algoritmo genético, lo primero que se necesita determinar es cual será el esquema a utilizarse para representar las posibles soluciones del problema. En este caso se usan ocho bits para representar cada una de las coordenadas variables de posición de los átomos, ya que luego de probar el algoritmo utilizando entre seis y doce bits se logró una mayor eficiencia con ocho, el número de bits se relaciona proporcionalmente con la finura de la red de búsqueda. Se eligió una representación binaria para cada una de las variables de búsqueda (dada la facilidad computacional para manipular los bits al efectuar las operaciones de cruce y mutación), Creando códigos de la forma:

	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	...	x_n	y_n	z_n
1	100	001	010	110	101	000	...	010	000	100
2	010	101	011	110	111	010	...	110	011	110
	.									
	.									
10	001	110	101	111	010	110	...	011	101	001

Fig. (II.6) cadenas representativas de una población de diez soluciones o cromosomas distintos utilizados en la optimización, las variables x_i , y_i y z_i representan las coordenadas del átomo i -ésimo.

Estos diez cromosomas o códigos genéticos son generados aleatoriamente y representan diez posibles configuraciones espaciales, las cuales tienen asociadas respectivamente una geometría arbitraria (en el sentido de que su energía de amarre puede tomar cualquier valor). El algoritmo genético toma como base esta "población" para obtener las configuraciones de menor energía.

Se utilizan entonces $8 \times 3 \times n$ bits por cada cromosoma para un cúmulo de n átomos. Es importante hacer notar que se requiere una función de codificación (i. e. que transforme al binario las coordenadas espaciales reales) y una de decodificación (i. e. que realice el proceso inverso).

2) **Función de aptitud:** En la aproximación semiempírica con un potencial isotrópico de n cuerpos, el hiperespacio de búsqueda para las configuraciones de baja energía de los cúmulos de Ni, Ag y Au está definido por las tres coordenadas de posición de cada átomo. El espacio tiene así una dimensión de $3n - 6$, donde el menos seis se debe a la invariancia rotacional y traslacional del cúmulo (menos grados de libertad). La función de aptitud es la suma de todas las interacciones del potencial de Gupta (ver sec. I.4 y ec. I.9). La optimización se efectúa sobre las coordenadas de posición de los átomos incorporadas en el término r_{ij} dicha ecuación.

$$V = \frac{U_n}{2} \sum_{j=1}^n V_j \quad (II.8)$$

$$V_j = \left[A \sum_{i(\neq j)=1}^n \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_{0n}} - 1 \right) \right] - \left(\sum_{i(\neq j)=1}^n \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_{0n}} - 1 \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (II.9)$$

La función de aptitud (POTENCIAL DE GUPTA).

El espacio de búsqueda (de las posibles soluciones) está delimitado dentro de un cierto rango, en este caso se parte de un valor empírico aproximado de: $[-2, 2] \text{Å}$ en las tres dimensiones espaciales que corresponde a una caja cubica de 4Å de lado, donde se ha encontrado experimentalmente que se confinan los cúmulos metálicos pequeños (aprox. $n < 100$ átomos).

3) **Operadores:** Se usa un punto de cruce, la cual se efectúa de la forma en que se indica en la figura II.7. 80% de las soluciones son entrecruzadas. En cuanto a la mutación, se le asigna una probabilidad baja, tal como sugiere Goldberg³, por lo que será del 5%. El tamaño de población manejado para este ejemplo es de 5 cromosomas y el algoritmo genético se corre hasta que la energía del más apto no cambia en 7 generaciones consecutivas.

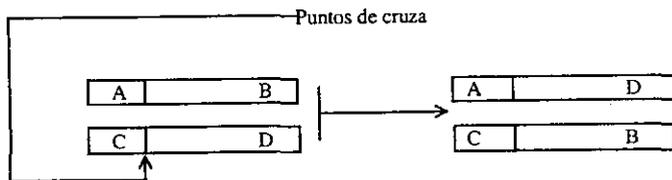


Fig. (II.7); Ejemplo de la acción del operador de cruce en dos cromosomas la información contenida en los "padres" (izquierda) se transfiere a los "hijos" (derecha), según el punto de cruce elegido.

4) **El algoritmo simbiótico:** Lo anterior resume la acción del algoritmo genético y se encuentra implícito en el algoritmo simbiótico. La introducción del algoritmo simbiótico se justifica notando una peculiaridad de la función de aptitud; para la optimización, la función de aptitud es aplicada de un modo relacionado directamente con la energía de enlace de la configuración como un todo. Sin embargo, para cúmulos o moléculas grandes el potencial interatómico es a menudo de corto alcance en comparación con el tamaño del sistema y solamente la contribución debida a las interacciones entre primeros vecinos para la energía de enlace es de magnitud significativamente grande. La adaptación genética está así altamente determinada por las estructuras de vecinos próximos. Esto significa que para una primera aproximación el problema global de muchas variables puede ser reducido a una combinación lineal de varios problemas locales de algunas variables, resultando en una considerable reducción en la complejidad y en el número de mínimos locales en las superficies de energía potencial correspondientes.

La sensibilidad local en la función de adaptación también tiene efectos adversos en la eficiencia del operador genético de cruce, considerando el orden de las coordenadas atómicas en el código genético. Si las coordenadas atómicas vecinas están localizadas próximas en el código, la cruce no es muy efectiva localmente.

En el algoritmo simbiótico se consideran soluciones localizadas y evolucionadas separadamente en celdas traslapadas del cumulo, como se muestra en la figura II.8. Las posiciones atómicas dentro de las celdas son optimizadas mutuamente, el resto de los átomos permanecen fijos y proveen una contribución de energía constante. La optimización secuencial de celda a celda, fuerza una simbiosis entre las celdas evolucionadas y el resto del cumulo como se bosqueja en la figura II.8. Además de la reducción de la complejidad de la superficie de energía potencial, este esquema hace un uso óptimo del operador de cruce, constreñido a actuar localmente, tan sólo en una celda.

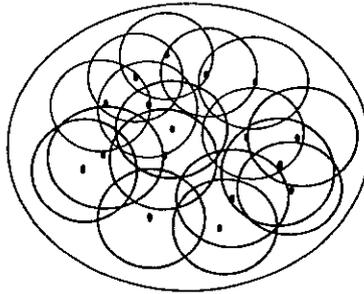


Fig. (II.8) Representación de un cúmulo atómico evolucionado mediante simbiosis. Cada círculo representa una celda que contiene un número promedio de átomos.

A continuación se discute en detalle el modo en que opera el algoritmo simbiótico; Los átomos en los cúmulos están ligados a través de un potencial tipo Gupta, ec. (II.9). El algoritmo simbiótico se inicia generando una configuración inicial aleatoria de las coordenadas de los n átomos del cúmulo dentro de una esfera de radio $1.62x(n/75)^{1/3}$. Se codifica una plantilla de filas genéticas para esta configuración en 8 bits código Grey binario, donde los genes corresponden a las coordenadas cartesianas de los átomos. Se define entonces una celda esférica de radio 0.68 que contiene, en promedio, $m=8$ átomos y centrada en el punto del espacio físico del primer átomo que aparece en la fila genética. Las variables correspondientes a las primeras coordenadas de los átomos que están contenidos dentro de la celda son optimizadas mutuamente usando la técnica evolutiva standard (AGs, descrita anteriormente) de mutación y cruza con la selección basada en la función de aptitud de la celda

$$V_c = \frac{U_n}{2} \sum_{l=1}^m V_l \quad (II.10)$$

donde la suma en l se efectúa solamente sobre los m átomos dentro de la celda y V_l esta definido por la ecuación (II.9).

Los $(n-m)$ átomos fuera de la celda permanecen fijos pero proveen una contribución en energía a la celda que depende tanto de la configuración de la propia celda como de la configuración del resto del cúmulo. Las coordenadas atómicas dentro de la celda son evolucionadas hasta que la mejor energía para la celda no cambia en 7 generaciones consecutivas. En este punto se efectúa una simbiosis entre la celda y el resto del cúmulo mediante la actualización de la plantilla de filas genéticas con las coordenadas de la celda optimizada si ésta acción da una energía baja para el cúmulo entero tal como la determinada mediante la función de aptitud para el cúmulo entero (ec. II.8).

Enseguida se define una celda similar, centrada en el segundo átomo que aparece en la fila genética y el proceso evolutivo y simbiótico se repite del mismo modo hasta que la mejor energía para el cúmulo entero no cambia en 15 eventos simbióticos consecutivos. En este punto el cúmulo entero es optimizado localmente

mediante la aplicación de minimización del gradiente conjugado. Para cada tamaño de cumulo de cada elemento, se efectuaron 50000 optimizaciones simbióticas para cúmulos pequeños y 80000 para los más grandes ($n= 55, 75$), partiendo de distintas configuraciones aleatorias iniciales.

CAPITULO III

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos tales como: las configuraciones geométricas de los isómeros de más baja energía de los nanocúmulos atómicos y su energía correspondiente. Se analizan estos resultados y se comparan con los factores de estructura experimentales que han sido publicados por otros investigadores. Finalmente se establece la relación entre la forma del potencial y la geometría del mínimo global del cúmulo.

III.1.- Geometrías de nanocúmulos atómicos de níquel (Ni_n), plata (Ag_n) y oro (Au_n) con $n=6, 7, 12, 13$

14, 19, 38, 55 y 75 átomos y su energía correspondiente.

A diferencia de otras implementaciones del algoritmo genético, el algoritmo simbiótico no simplemente se fija en la búsqueda de un mínimo global sino que además proporciona una distribución completa de las energías de los isómeros más fuertemente enlazados, esta información se presenta en las figuras III.1 que muestra la distribución en energía de los puntos estacionarios de baja energía encontrados en 50000 corridas del algoritmo simbiótico para los tres tipos de cúmulos metálicos estudiados en un tamaño menor o igual a 38 átomos, y 80000 corridas para $n=55$ y 75 átomos. Para cúmulos grandes, el algoritmo simbiótico encontró mas de 10000 puntos estacionarios pero solamente las 100 más bajas energías son gráficas en esta figura. La separación en energía de los estados de menor energía, en particular la existente entre el estado base y los otros isómeros, parece tener una relación directa con el rango del potencial (grande para níquel y pequeña para el oro). En general, la frecuencia encontrada de los mínimos globales decrece cuando decrece el rango del potencial y también con el tamaño del cúmulo indicativo de un incremento en el número de mínimos locales y un decremento en la anchura de la cuenca de atracción del mínimo global. La excepción es Au_{38} que tiene una gran anchura de la cuenca de atracción para su mínimo global (con una estructura desordenada). En la parte superior de las figuras correspondientes se muestra la densidad de configuraciones en energía como una función de la energía. Notando que la densidad de estados para Au es significativamente más grande que para los otros elementos Ni o Ag en los distintos tamaños estudiados. Estos detalles en la distribución de la energía de los isómeros de baja energía juegan un papel crucial en la capacidad calorífica y en las temperaturas de transición de fase de los isómeros y la termodinámica de los cúmulos metálicos que puede tratarse en estudios posteriores.

Los resultados presentados en la figura III.2, corresponden a la geometría de los tres isómeros de más baja energía encontrada para los tres metales estudiados (Ni, Ag y Au) en los distintos tamaños ($n=6,7,12,13,14,19,38,55,75$).

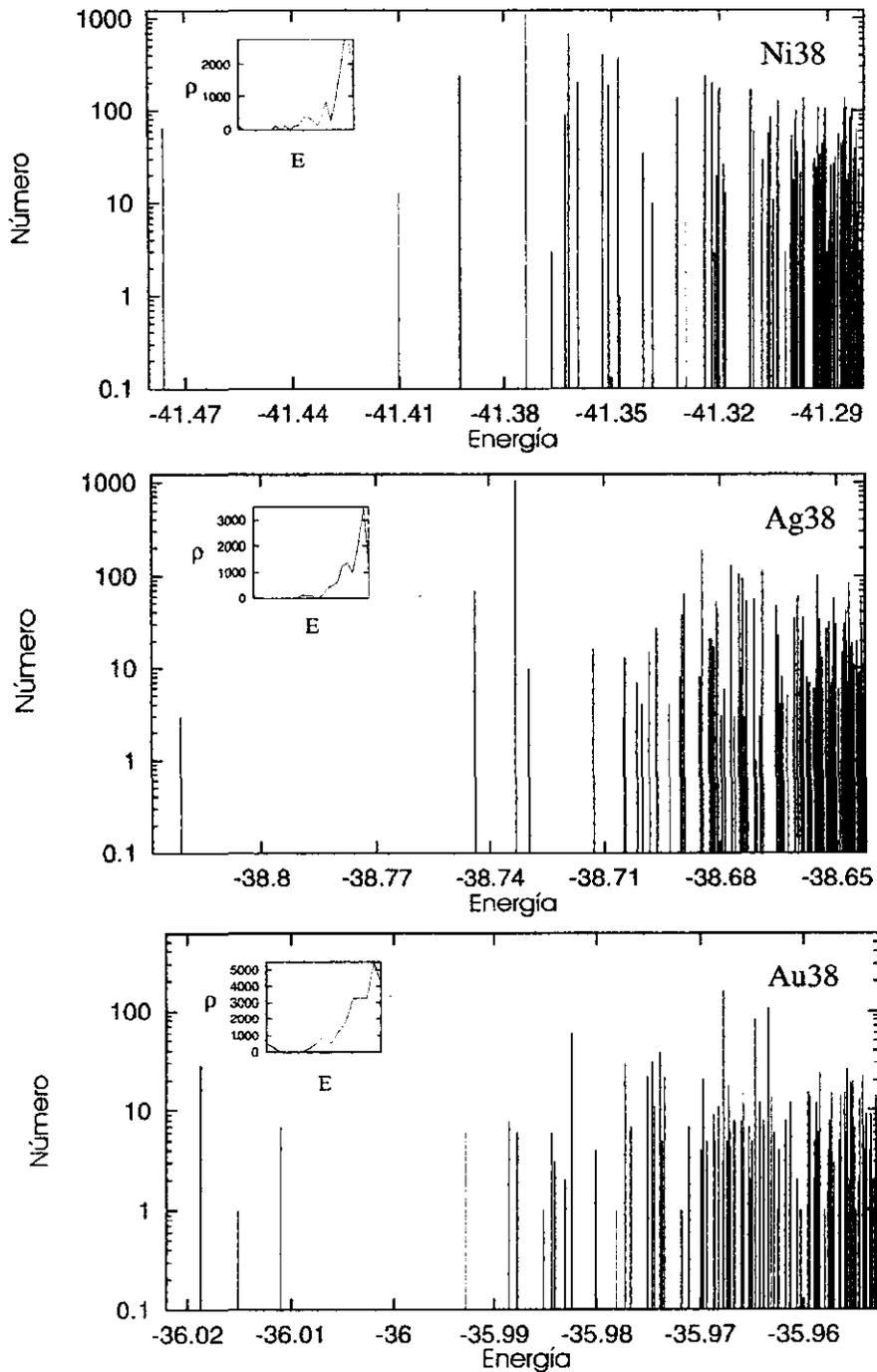


Figura III. 1-a) Distribución de la energía de los cien puntos estacionaros de más baja energía en 50000 corridas del algoritmo simbiótico. Los valores de la energía están en unidades reducidas y el número de veces que se encontraron los puntos está representado en escala logarítmica en el eje y. En el recuadro superior izquierdo se muestra la densidad de estados de energía respecto al mismo rango de la distribución correspondiente.

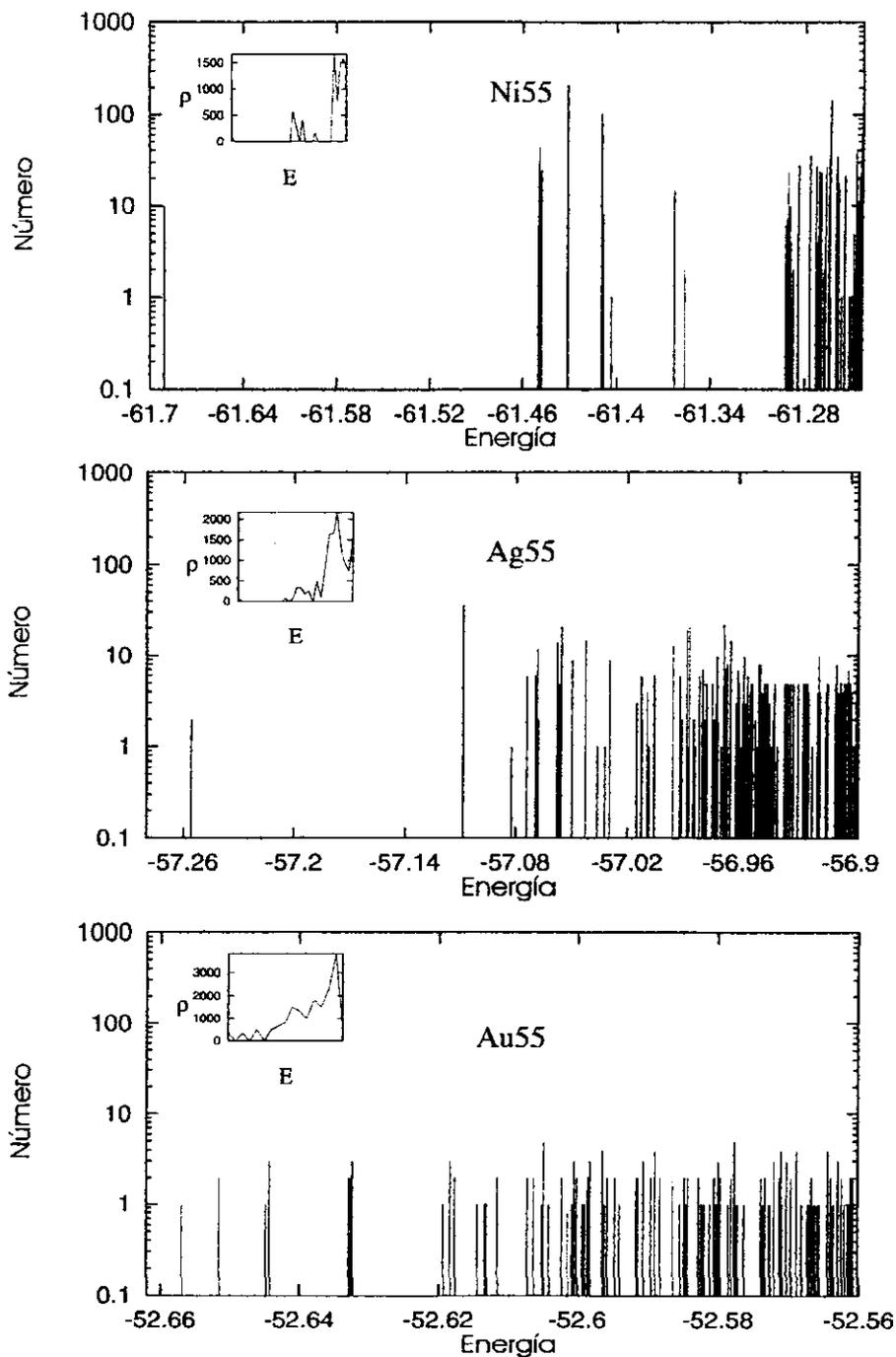


Figura III.1-b) Distribución de la energía de los cien puntos estacionaros de más baja energía en 50000 corridas del algoritmo simbiótico. Los valores de la energía están en unidades reducidas y el número de veces que se encontraron los puntos está representado en escala logarítmica en el eje y. En el recuadro superior izquierdo se muestra la densidad de estados de energía respecto al mismo rango de la distribución correspondiente.

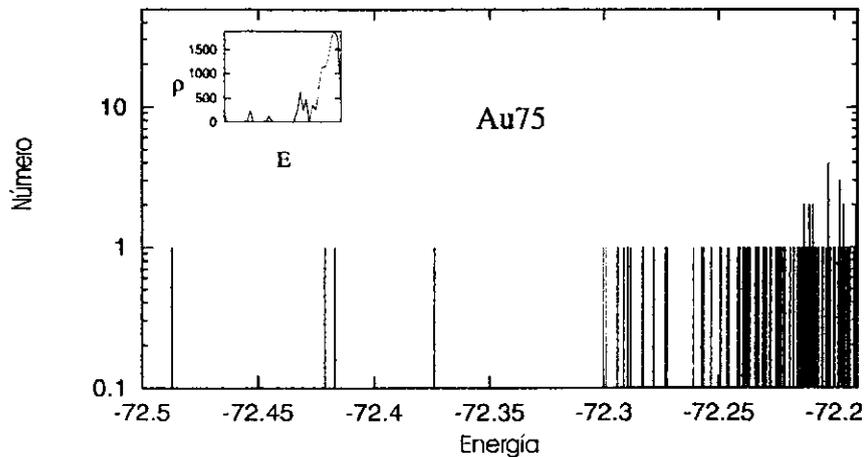
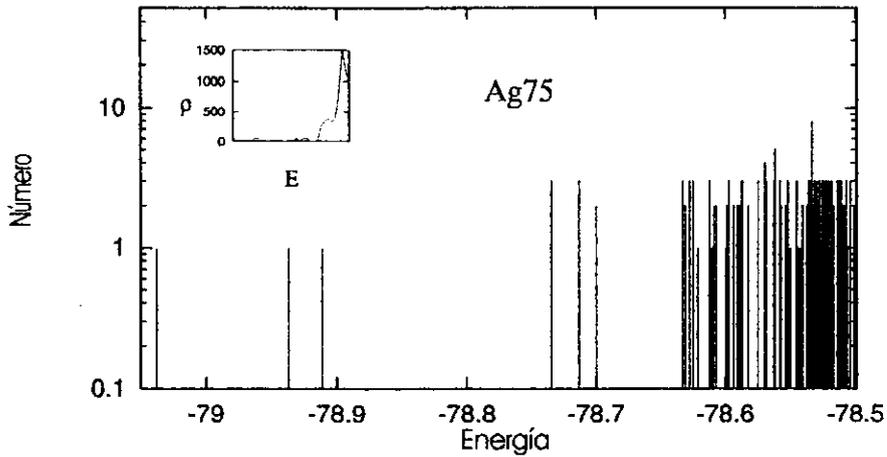
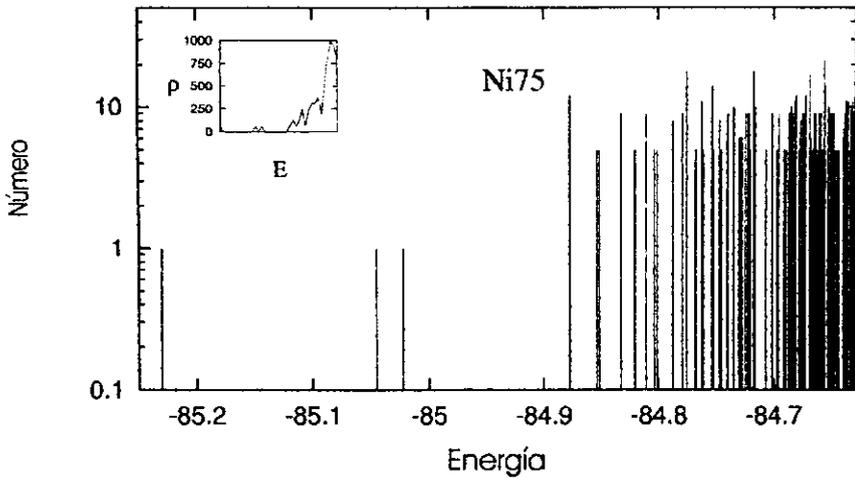
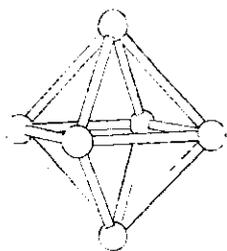
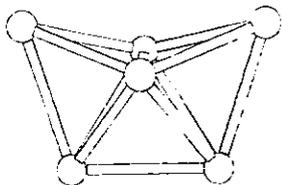


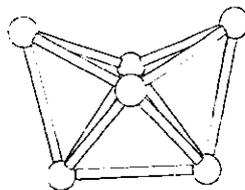
Figura III.1-c) Distribución de la energía de los cien puntos estacionaros de más baja energía en 50000 corridas del algoritmo simbiótico. Los valores de la energía están en unidades reducidas y el número de veces que se encontraron los puntos está representado en escala logarítmica en el eje y. En el recuadro superior izquierdo se muestra la densidad de estados de energía respecto al mismo rango de la distribución correspondiente.



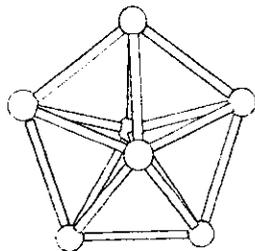
Ni6(1), Ag6(1), Au6(1)



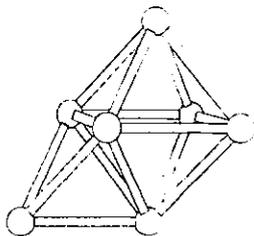
Ni6(2), Ag6(2), Au6(2)



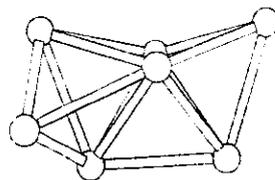
Ni6(3), Ag6(3), Au6(3)



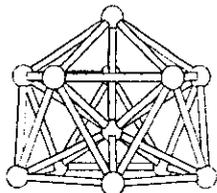
Ni7(1), Ag7(1), Au7(1)



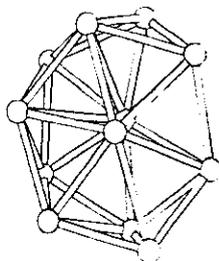
Ni7(2), Ag7(2), Au7(2)



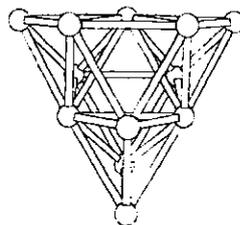
Ni7(3), Ag7(3), Au7(3)



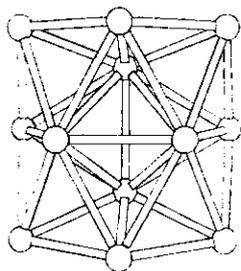
Ni12(1), Ag12(1)



Ni12(2), Au12(2)

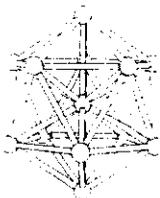


Ni12(3), Ag12(3), Au12(3)

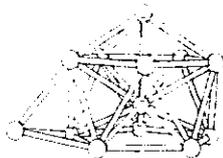


Ni12(4), Ag12(2), Au12(1)

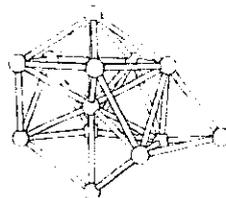
Figura III.2-a) Geometrias de los tres isómeros de más baja energía para cúmulos de Ni_n, Ag_n y Au_n con n = 6, 7 y 12. El número entre paréntesis indica el número de isómero.



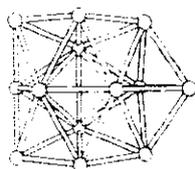
Ni13(1), Ag13(1), Au13(1)



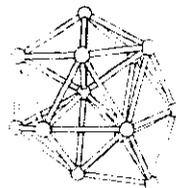
Ni13(2)



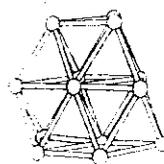
Ni13(3)



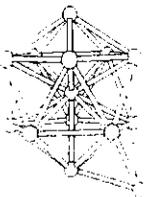
Ag13(2), Au13(2)



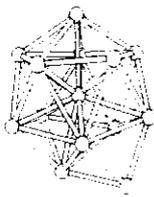
Ag13(3)



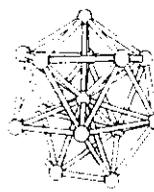
Au13(3)



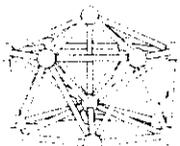
Ni14(1), Ag14(1)



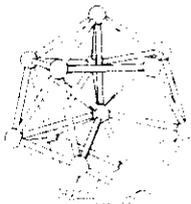
Ni14(2), Ag14(2)



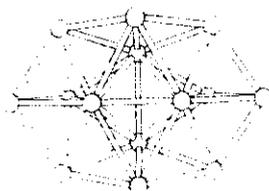
Ni14(3), Ag14(3)



Au14(1)



Au14(2)



Au14(3)

Figura III.2-b) Geometrías de los tres isómeros de más baja energía para cúmulos de Ni_n , Ag_n y Au_n , con $n = 13$ y 14 . El número entre paréntesis indica el número de isómero.

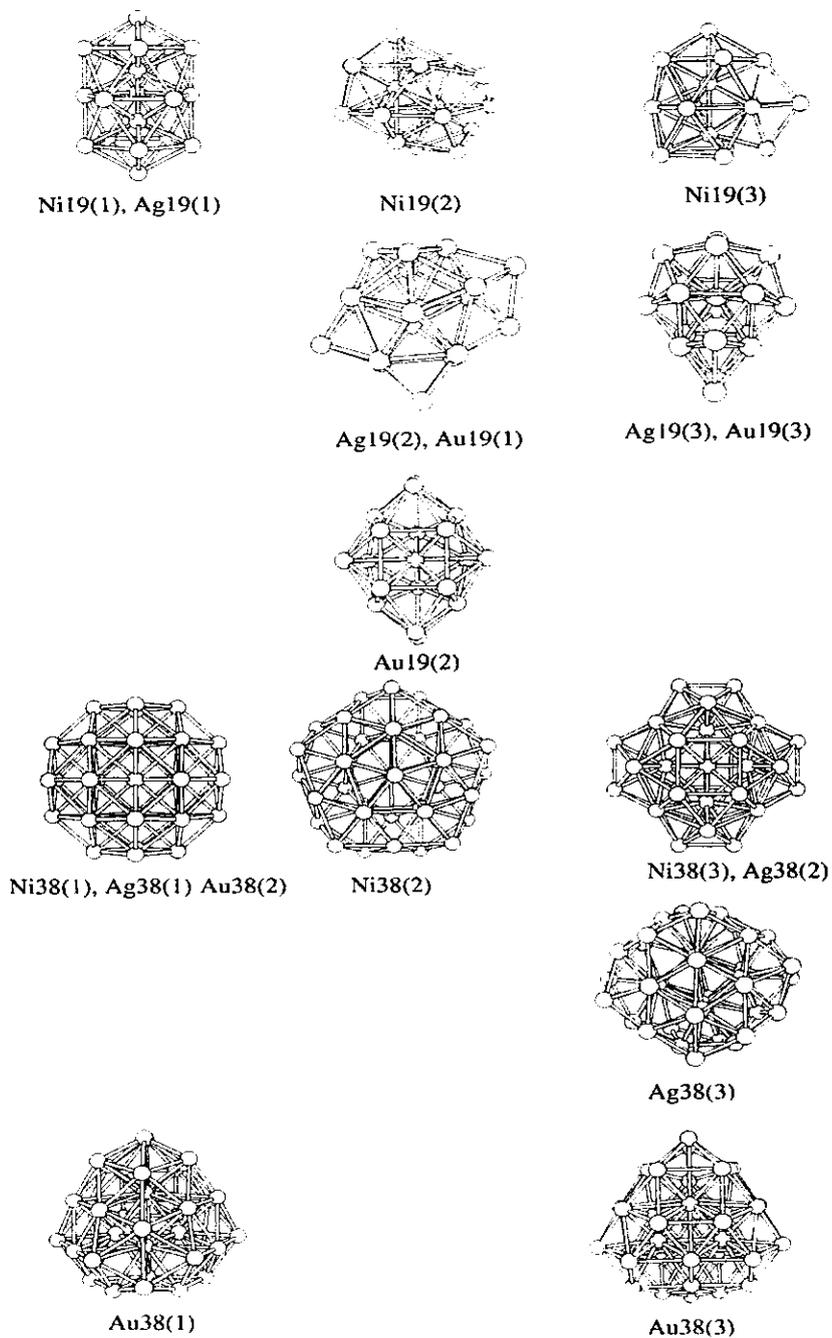
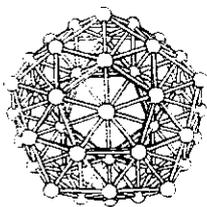
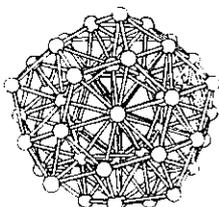


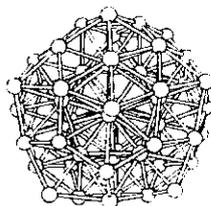
Figura III.2-c) Geometrías de los tres isómeros de más baja energía para cúmulos de Ni_n , Ag_n y Au_n con $n = 19$ y 38 . El número entre paréntesis indica el número de isómero.



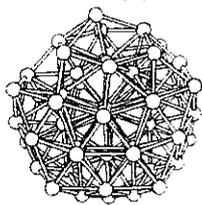
Ni55(1), Ag55(5)



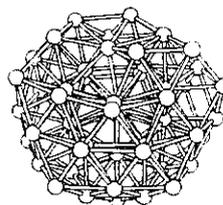
Ni55(2)



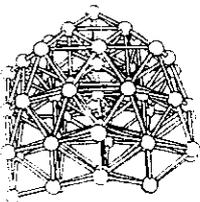
Ni55(3)



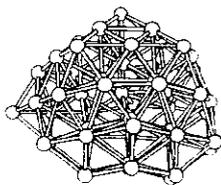
Ag55(2)



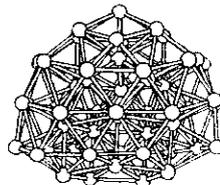
Ag55(3)



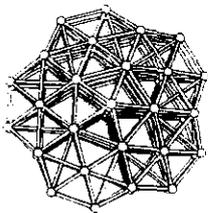
Au55(1)



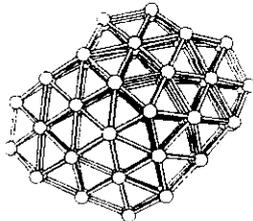
Au55(2)



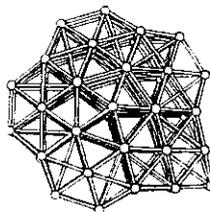
Au55(3)



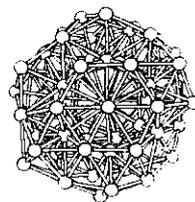
Ni75(1), Ag75(1), Au75(1)



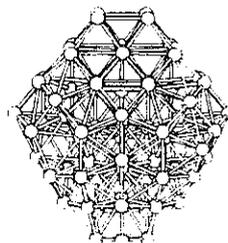
Ni75(2), Ag75(2), Au75(2)



Ni75(3), Ag75(3), Au75(3)



Ni75(4)



Ag75(4), Au75(4)

Figura III.2-d) Geometrías de los tres isómeros de más baja energía para cúmulos de Ni_n, Ag_n y Au_n, con n = 55 y 75. El número entre paréntesis indica el número de isómero.

No obstante que los cúmulos presentan un gran número de isómeros próximos al estado de menor energía, el presente trabajo se limita al estudio de los tres más bajos isómeros. De las geometrías encontradas se observa que para $n=6$ y $n=7$, los tres metales tienen los mismos tres isómeros de menor energía, y con el mismo orden de energía. El mínimo global es octaédrico y pentagonal bipyramidal respectivamente, en acuerdo con los resultados obtenidos empleando el potencial de Sutton-Chen^{31, 32}. Es notable observar que las diferencias en el ordenamiento de los isómeros comienzan a aparecer en cúmulos de tamaño de 12 átomos. El mínimo global para cúmulos de Ni y Ag está basado en variantes de la estructura icosaédrica para $n= 12, 13, 14, 19$ y 55 . Para el Ni con $n= 12, 13, 14$ y 19 el mínimo global encontrado aquí con el potencial de Gupta es idéntico en geometría que el encontrado con el potencial de Sutton-Chen³². Para $n= 13$ los tres metales presentan estructura de capa cerrada icosaédrica*, en acuerdo con los resultados utilizando el potencial de Sutton-Chen³¹ y también con un potencial de Morse de dos cuerpos³⁴.

Para Ni_{13} , Ni_{19} y Ni_{38} se encontró una estructura icosaédrica cuasicristalina, dos icosaédricas entrecruzadas y la fcc octaédrica respectivamente para las configuraciones de más baja energía, en acuerdo con otros estudios del Ni usando un potencial de Gupta similar³⁵. Para $n= 55$ el Ni y el Ag toman una estructura de capa cerrada icosaédrica. Esta estructura de capa cerrada para el estado base también a sido predicha por la teoría de medio efectivo corregida³⁶ y por el método de átomo inmerso (embedded atom method EAM) para Ni_{55} ³⁷ y con el potencial de Sutton-Chen para Ni_{55} y Ag_{55} ³¹. Para $n=38$, el Ni y la Ag toman una estructura fcc pero con $n=75$ presentan una geometría conocida como Marks - decaédrica (cuasicristalina). Esto nuevamente en acuerdo con la búsqueda usando el potencial de Sutton-Chen³¹.

La situación es significativamente diferente para el oro. El mínimo global para el Au_{13} toma una estructura icosaédrica y para $n=12$ y 14 el mínimo global se basa en un motivo hexagonal. Au_{19} es una estructura única difícil de clasificar, pero con indicios de desorden. Y Au_{38} toma una estructura desordenada, no obstante posee un plano de simetría por reflexión. En contraste, EAM y el potencial de Sutton-Chen predicen un mínimo global fcc para Au_{38} como para Ni_{38} y Ag_{38} ^{31, 38}. El mínimo global y los 360 isómeros de menor energía de Au_{55} son desordenados y tienen menor energía que la estructura icosaédrica. Nuevamente en desacuerdo con los resultados de Sutton-Chen y EAM que predicen la estructura icosaédrica para el isómero de menor energía de Au_{55} . Para Au_{75} , la energía mas baja obtenida con el potencial de Gupta aparece como la Marks-decaédrica, como lo es para Ag y Ni, en acuerdo con Sutton-Chen y el modelo EAM, sin embargo estos ($n=75$) presentan muchos isómeros desordenados de estabilidad muy similares.

En la tabla no. III.1 se presentan las energías correspondientes a cada uno de los tres isómero incluido el mínimo global, para cada elemento en los distintos tamaños.

(*) Se designan como estructuras de capa cerrada a aquellas que definen polígonos regulares en la superficie del cúmulo, es decir que no tienen átomos "suelos" fuera del cuerpo del cúmulo.

Cúmulo	Energía de los Isómeros en unidades reducidas		
	1	2	3
Ni ₆	-5.2968	-5.2055	-5.2006*
Ag ₆	-5.2365	-5.1643	-5.1532*
Au ₆	-5.1869	-5.1375	-5.1276*
Ni ₇	-6.3489	-6.2861	-6.2403
Ag ₇	-6.2389	-6.1841	-6.1405
Au ₇	-6.1264	-6.0904	-6.0607
Ni ₁₂	-11.7938	-11.6472	-11.6453
Ag ₁₂	-11.3054	-11.2350	-11.2312
Au ₁₂	-10.8049	-10.8040	-10.7966
Ni ₁₃	-13.0867	-12.7764	-12.7714
Ag ₁₃	-12.4724	-12.2621	-12.2577
Au ₁₃	-11.7739	-11.7571	-11.7457
Ni ₁₄	-14.0604	-14.0206	-14.0141
Ag ₁₄	-13.4067	-13.3735	-13.3625
Au ₁₄	-12.7449	-12.7109	-12.7069
Ni ₁₉	-19.7169	-19.5278	-19.5255
Ag ₁₉	-18.6212	-18.5614	-18.5591
Au ₁₉	-17.5617	-17.5586	-17.5536
Ni ₃₈	-41.4760	-41.4102	-41.3928
Ag ₃₈	-38.8207	-38.7438	-38.7329
Au ₃₈	-36.0187	-36.0151	-36.0110
Ni ₅₅	-61.6910	-61.4498	-61.4496
Ag ₅₅	-57.4001	-57.2738	-57.2728
Au ₅₅	-52.6569	-52.6260	-52.6140
Ni ₇₅	-85.2305	-85.0224	-84.8773
Ag ₇₅	-79.0378	-78.9112	-78.8902
Au ₇₅	-72.4872	-72.4173	-72.3739

Tabla no. III.1 : Energías (en unidades reducidas) de los tres mas bajos isómeros encontrados para los distintos tamaños. La marca "*" indica un punto silla. Todos los demás son mínimos verdaderos.

Las figuras III.4 a,b,c) muestran la naturaleza desordenada de algunos de los isómeros de Au_{38} , Au_{55} , y Au_{75} al comparar sus funciones de distribución de distancia entre pares que se obtuvieron para las geometrías respectivas. Notando que los cúmulos icosaédricos de 38 y 75 átomos de tamaño no corresponden a capas cerradas y por lo tanto presentan deformaciones estructurales considerables, que se manifiestan en sus funciones de distribución de pares.

Para un mejor entendimiento de la aparente anomalía de las estructuras de nanocúmulos de Au modelados por el potencial de Gupta, se han graficado las diferencias de energía entre las estructuras desordenadas y fcc para $n=38$ átomos como una función de los parámetros p y q del potencial de Gupta en la figura III.3. Para estos cálculos, el valor del parámetro A del potencial de Gupta ha sido optimizado para dar la más baja energía para el bulto fcc de este conjunto de valores de p y q . En la figura III.3 existe una región significativa del plano p - q para la cual las estructuras desordenadas son más bajas en energía que las estructuras fcc, los parámetros del potencial de Gupta para el oro caen dentro de esta región, no así los de níquel y plata. Para el caso del potencial de Sutton-chen los resultados indican que los estados amorfos son más altos en energía que las configuraciones de fcc. Sin embargo, la estructura amorfa para Au_{38} es un mínimo local del potencial de Sutton-Chen y este tiene una energía solamente 0.08 mayor que el mínimo global fcc. Es notable que las estructuras desordenadas se encuentran en una estrecha banda de energía, la región marcada como "desordenado" en el plano p - q (fig. III.3).

En esta misma figura se muestra una región en el plano p - q , que se ha marcado como región de transición en que ni las estructuras desordenadas o fcc son estables. La configuración estable en esta interesante región aparece como una acumulación espacialmente fija de dímeros y trímeros que mantienen su distribución espacial regular a temperaturas distintas de cero.

Comparando las veces encontradas de los isómeros tipo amorfo y ordenados de Au obtenidos por identificación de las geometrías de mínima energía en las distribuciones de energía de la figura III.1, la estructura desordenada es el resultado más probable en la condensación de cúmulos de gas a fase líquida. Se verifica que estas estructuras son también las más estables a temperatura finita por comparación con la energía libre de las estructuras desordenadas y cristalinas como una función de la temperatura. Se confirmó también la estabilidad y el orden de energía de estados desordenados con respecto a los estados cristalinos usando DFT-LDA para algunos de los tamaños estudiados aquí en que los estados amorfos son abundantes, $n=38$, 55 y 75. En efecto, aunque para cúmulos de oro de tamaño $n=75$ el potencial de Gupta predice una estructura Marks-Decaédrica mas baja en energía que el estado desordenado, la teoría de funcionales de la densidad predice el estado amorfo como el mas bajo.

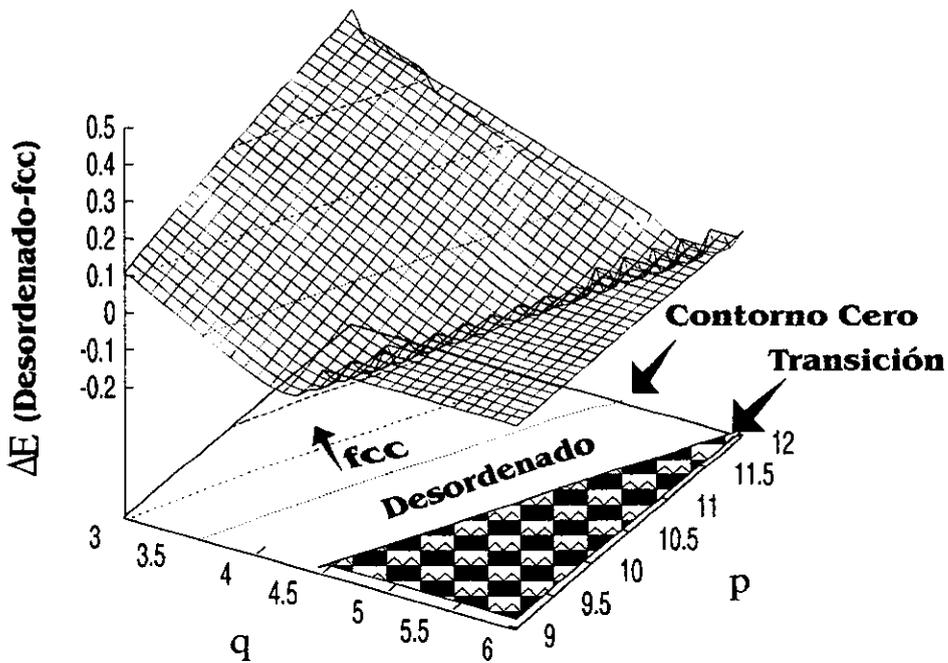


Figura III.3. Gráfica tridimensional con líneas de contorno de la diferencia de energía (desordenado - fcc) para la optimización de la estructura de un cúmulo de 38 átomos como función de los parámetros p y q del potencial de Gupta, nótese que la estructura desordenada es la más estable en una región significativa del plano p y q a partir de la línea de contorno cero. Las líneas de contorno cero principian en cero y crecen superiormente en intervalos de energía de 0.1 moviéndose hacia la parte superior izquierda de la figura. Las regiones del plano p - q marcadas como “desordenadas” y “fcc” corresponden a regiones donde las estructuras desordenadas y fcc son el mínimo global, respectivamente. La región de transición se explicó en el texto.

III.1.2.- Distribución de frecuencias de las distancias interatómicas (r_{ij}) y clasificación según la geometría del cúmulo (cristalinos, cuasicristalinos y desordenados).

En los cúmulos, al igual que en los sólidos, se puede establecer una clasificación según el arreglo geométrico (cristalino, amorfo o cuasicristalino) mediante un histograma de frecuencias de las distancias interatómicas del cúmulo, las gráficas siguientes explican este hecho cualitativamente.

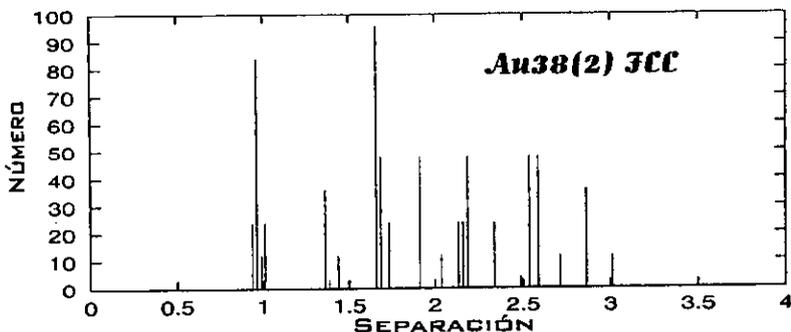


Fig. III.4-a'). Histograma de frecuencias de las distancias interatómicas que representan una estructura cristalina típica.

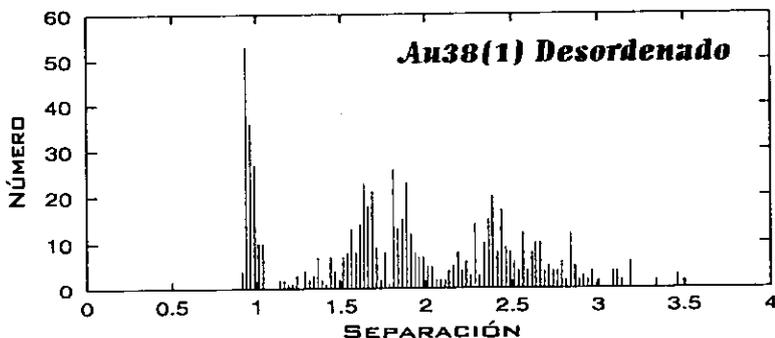
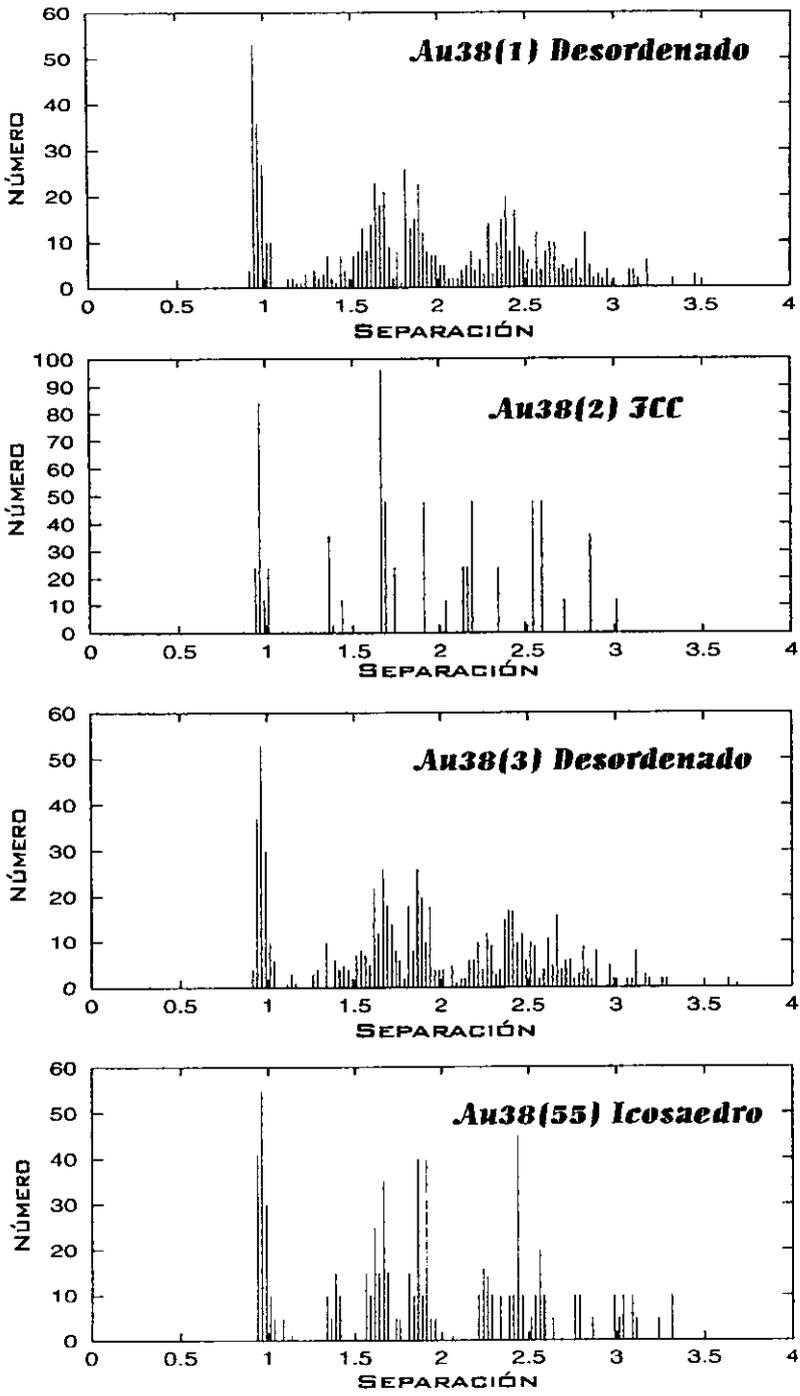


Fig. III.4-a''). Histograma de frecuencias de las distancias interatómicas que representan una estructura desordenada típica.

En la figura III.4-a') se representa un cúmulo cristalino, las distancias de separación toman valores mas espaciados, notoriamente discretos. En III.4-a'') se tiene la representación de un cúmulo desordenado, las distancias de separación tienden a "llenar" el intervalo. Observando que esta caracterización no siempre es tan clara.

Nótese que no es válido hablar de cristalinidad en el sentido de simetría de largo alcance como en los sólidos cristalinos pues en el caso de los cúmulos se tiene una estructura finita ($2-5\text{Å}$) Con una superficie a veces distorsionada debido a efectos de capas abiertas. Las figuras III.4 a,b,c) muestran las funciones de distribución de pares encontradas en cúmulos de tamaño 38, 55 y 75 átomos cuyas estructuras resultaron más complejas.



ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura III.4-a) Funciones de distribución de pares en cúmulos de 38 átomos que muestran distintos tipos de estructuras. El número entre parentesis indica el número de isómero.

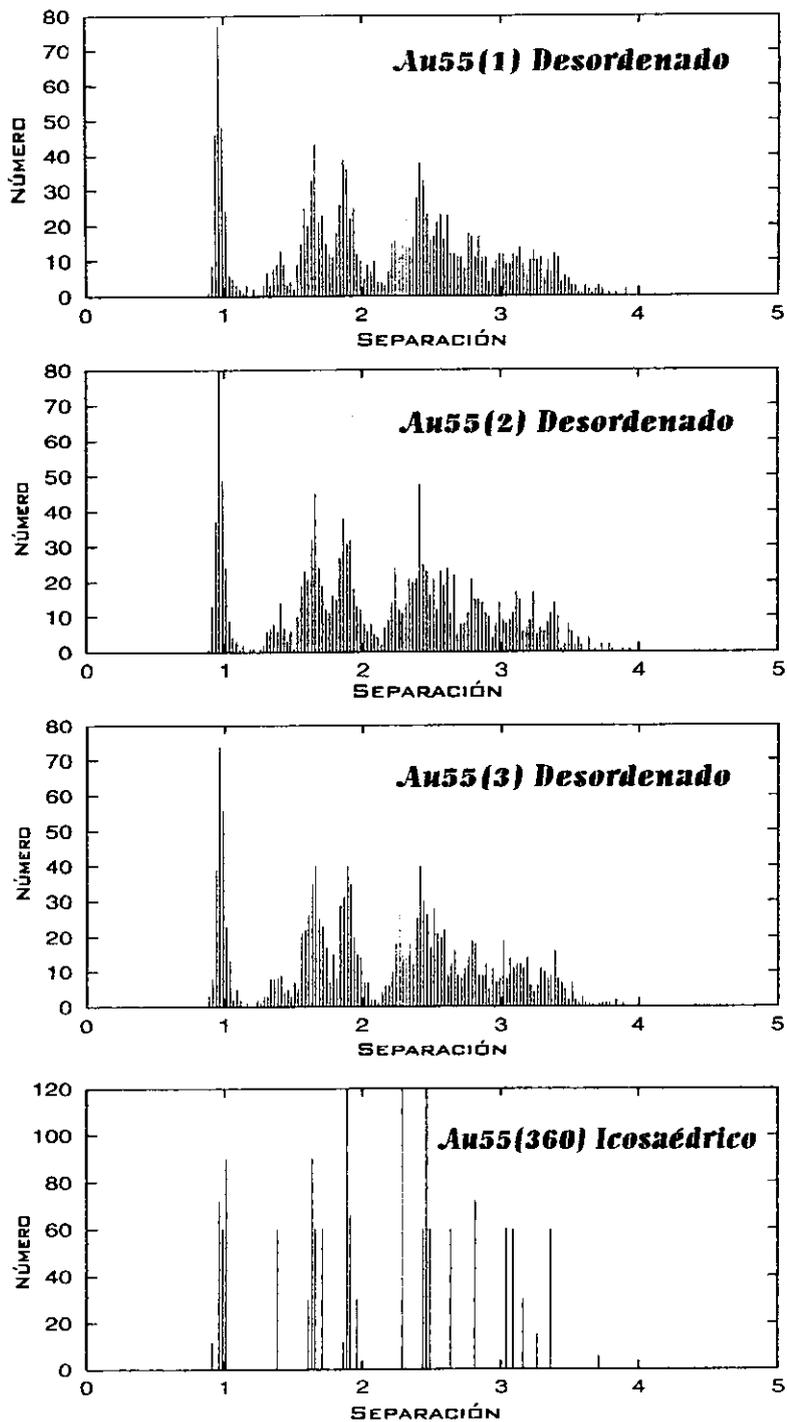


Figura III.4-b) Funciones de distribución de pares en cúmulos de 55 átomos que muestran distintos tipos de estructuras. El número entre paréntesis indica el número de isómero.

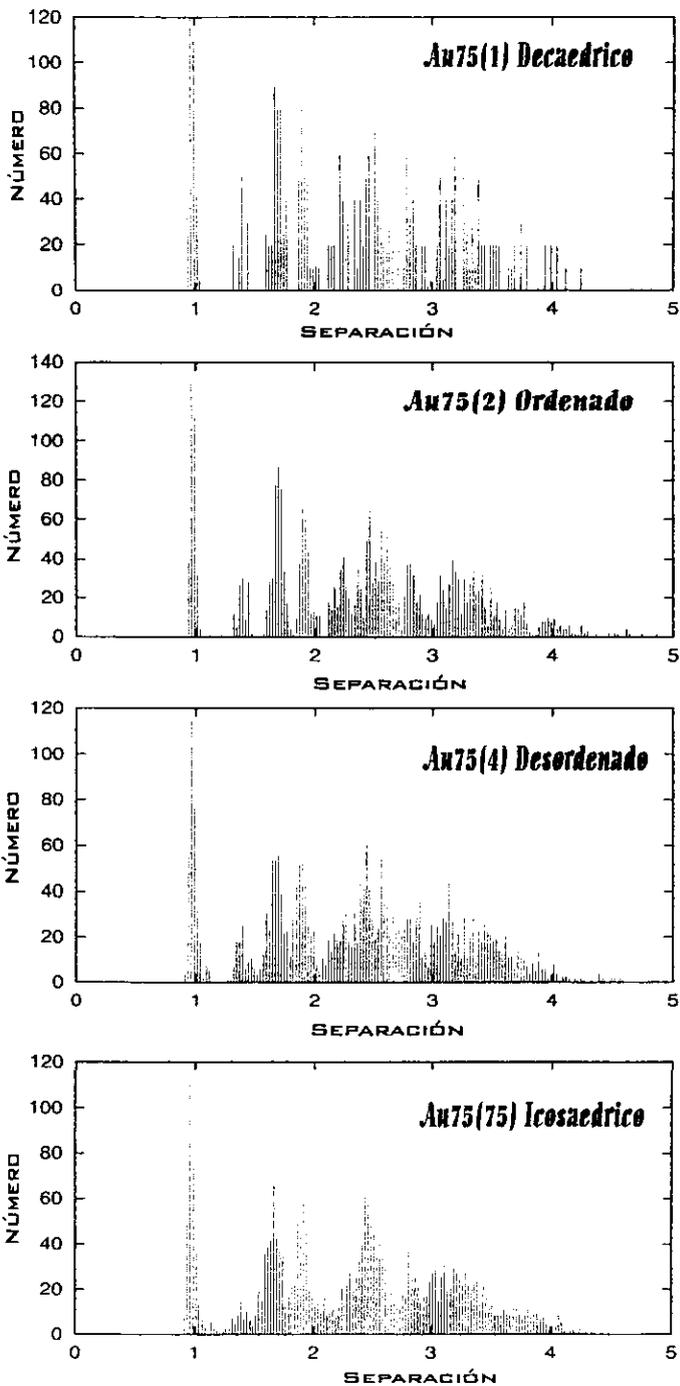


Figura III.4-c) Funciones de distribución de pares en cúmulos de 75 átomos que muestran distintos tipos de estructuras. El número entre paréntesis indica el número de isómero.

III.1.3- Factor de estructura y resultados experimentales para Au_n, n=38 y 75

El factor de estructura permite identificar objetivamente la geometría de un cúmulo. Experimentalmente se basa en el análisis de los espectros de dispersión que resultan de la interacción de la radiación de rayos-x con el cúmulo. Se tienen resultados experimentales para cúmulos de oro de tamaño n=38, y 75 (ref. 38 y 39 respectivamente). En esta sección se presentan los factores de estructura calculados de los cúmulos estudiados Au_n, Ag_n y Ni_n, n=6, 7, 12, 13, 14, 19, 38, 55, 75 de aquí es posible comparar (en los tamaños correspondientes) con los resultados experimentales mencionados anteriormente.

Los factores de estructura correspondientes a dos cúmulos distintos (n=38 y n=75), se muestran en la figura III.4. Estos se calculan de acuerdo con la ecuación

$$I(s) = e^{-\frac{Bs^2}{2}} \sum_{i,j}^n f_i f_j \frac{\text{sen}(2\pi sr_{ij})}{2\pi sr_{ij}} \quad (\text{III.1})$$

donde $s=2\text{sen}(\theta/\lambda)$, y en el experimento, θ y λ son el ángulo y la longitud de onda de los rayos-x incidentes. r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j en los cúmulos. El factor de amortiguamiento exponencial es incluido para considerar los efectos térmicos. El valor de B es relativamente independiente del tamaño del cúmulo y toma el valor de 0.013 como se especifica en la referencia (38), se determina ajustando varios factores de estructura simulados a una función experimental de un cúmulo de 146 átomos. Los factores de dispersión atómicos f_i y f_j toman el valor de 1 y representan factores de dispersión normalizados para este caso (átomos iguales). Los factores de dispersión obtenidos experimentalmente por rayos-x también se presentan en la fig. III.5-a) y b).

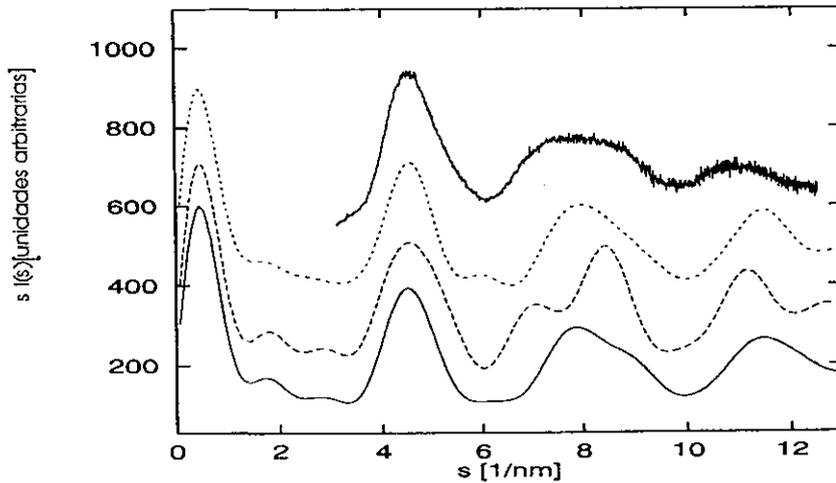


Figura III.5-a) Comparación de factores de estructura calculados mediante la ecuación III.1 con el obtenido experimentalmente³⁴ (línea superior) para cúmulos de oro de 38 átomos. La distancia real se obtiene mediante cálculos de DFT-LDA. La línea continua representa una estructura desordenada, la línea de punto doble representa una estructura fcc y la línea punto simple representa una estructura icosaédrica.

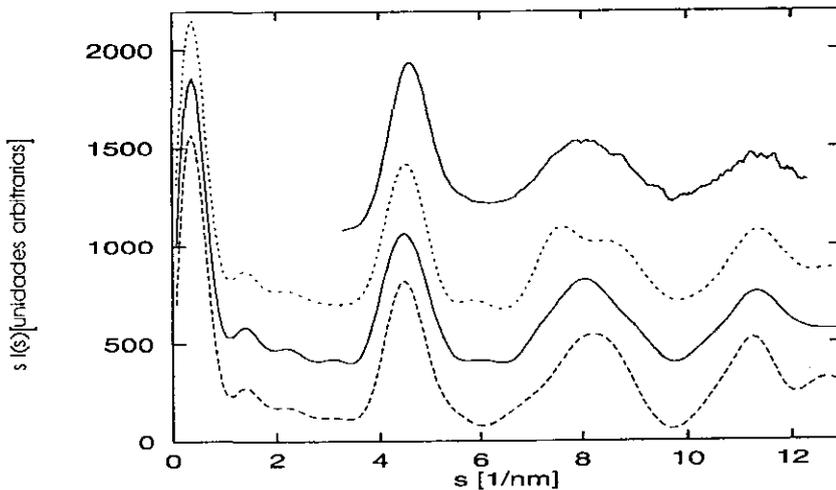


Figura III.5-b) Comparación de factores de estructura calculados mediante la ecuación III.1 con el obtenido experimentalmente³⁹ (línea superior) para cúmulos de oro de 75 átomos. La distancia real se obtiene mediante cálculos de DFT-LDA. La línea continua representa una estructura desordenada, la línea de punto doble representa una estructura marks decaédrica y la línea punto simple representa una estructura icosaédrica.

CONCLUSIONES

Se encontraron los isómeros de más baja energía en las superficies de energía potencial de nanocúmulos metálicos pequeños usando un algoritmo simbiótico eficiente y global, se encontraron estructuras desordenadas en el caso del oro como mínimos de energía para un rango de tamaño de cúmulos de 19 a 75 átomos.

Se encontró el efecto de la forma del potencial en la geometría del mínimo global del cúmulo y en el orden de la energía de los isómeros de baja energía. El ordenamiento en energía de los isómeros comienza a separarse para los diferentes metales alrededor de $n=12$. Dado que el parámetro repulsivo, p , para los tres metales es similar en magnitud, esto se atribuye en mayor parte a los diferentes rangos atractivos del potencial. Los cúmulos de Ni y Ag prefieren la estructura icosaédrica excepto para $n=19, 38$ y 75 con estructura fcc y decaédrica respectivamente, que tienen la más baja energía. Los cúmulos de Au muestran preferencia por la estructura hexagonal para $n=12$ y 14 y estructura tipo desordenada para $n=38, 19$ y 75 . La estructura de más baja energía para $n=75$ es conocida como Marks-decaédrica pero hay muchos isómeros tipo desordenado de similar energía.

Para cúmulos de 38 átomos, se estudio en detalle la diferencia en energía entre las estructuras desordenadas y fcc dependiendo de los valores de los parámetros del potencial, encontrándose una región en el espacio p - q del potencial de Gupta donde las estructuras desordenadas se ven favorecidas como se muestra en la figura III.6. Los parámetros del potencial de Gupta para el Au caen dentro de esta región, pero los de Ni y Ag no. La forma del potencial de Sutton-Chen para el Au es tal que sus combinaciones en los extremos del potencial (core-range) tampoco caen dentro de esta región. La estructura del mínimo global y de los isómeros de baja energía es una función sensible de la forma del potencial. En otra región interesante del plano p - q (p chico y q grande) se encontró que ninguna de las estructuras amorfas o fcc son estables. Las configuraciones estables aparecen aquí como acumulación de dímeros y trímeros con una relación espacial definida. Se prevé completar esta información en trabajos posteriores. La diferencia en energía entre el mínimo global y los demás isómeros, y la densidad en energía de estados estables, se muestran como una función, principalmente de la parte atractiva del potencial para los metales estudiados.

Las frecuencias encontradas de las configuraciones estables en 50000 (u 80000) corridas distintas son tabuladas y relacionadas con el ancho de la cuenca de atracción. Los estados desordenados de cúmulos de Au de tamaño 19,38,55 y 75 átomos tienen la cuenca de atracción más grande, y, combinando esto con el hecho de que estos son las más estables de todas las configuraciones para una temperatura finita, se predice que estas pueden ser los resultados más probables de cúmulos condensados a partir de gases o líquidos. En apoyo a esta predicción, se citan los resultados de cálculos mediante funcionales de la densidad y el hecho de que, los factores de estructura experimentales para Au_{38} y Au_{75} son mas parecidos a los que generan las estructuras desordenadas encontradas aquí que a los obtenidos a partir de estructuras ordenadas. Se pone énfasis en que esta conclusión contrasta con lo que se dice en la literatura referente a cúmulos de oro^{38, 39}. Los estados desordenados no fueron encontrados anteriormente a causa de que las investigaciones anteriores se fijaron en la búsqueda de un mínimo global y diferencias sutiles en la forma del potencial conducen a más altas energías para las estructuras desordenadas. Se sugiere que la controversia entre orden/desorden concierne a la estructura de los nanocúmulos metálicos resulta de las diferentes elaciones en el rango (core-attractive) de los distintos potenciales usados y a la falta de una búsqueda exhaustiva.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) CLUSTERS OF ATOMS AND MOLECULES vol. I.Ed. by H. Haberland, (Springer series in Chemical Physics vol. 52 ; Springer-Verlag,Berlín, 1994).
- (2) K. Michaelian, N. Rendon, I. L. Garzón, Phys. Rev. B, vol. 6, no. 3, (1999).
- (3) D. E. Goldberg, GENETIC ALGORITHMS IN SEARCH...
(Addison-Wesley publishing co., Massachusetts 1989).
- (4) K. Michaelian, American Journal of Physics, vol. 66, no. 3, Mar. 1998, p. 231.
- (5) Xmol Version 1.3.1, Research Equipement Inc. Copyrighth 1993;
dba Minesota Supercomputer Center. Inc.
- (6) R. P. Gupta, Phys. Rev. B, vol 23, no. 12, Jun. 1981, p. 6265.
- (7) C. H. Cleveland, et al, Z. für Phys. D, vol. 40, 1997, 503.
- (8) S. H. Maron, C. F. Pruton, PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY;
2th ed., (Macmilan co., New York 1951).
- (9) Haken, Wolf, THE PHYSICS OF ATOM AND QUANTA;
3th ed., (Springer- Verlag, New York 1993).
- (10) R. A. Millikan, THE ELECTRON;
2th ed., (University of Chicago Press, Chicago 1942).
- (11) D. J. Hughes, HISTORIA DEL NEUTRON;
4th ed., (ed. Universitaria de Buenos Aires, Buenos Aires).
- (12) METALS HANBOOK volumen I; properties and selection of metals.
8th ed. 1977, (American Society for metals, USA).
- (13) F. A. Cotton, LA TEORIA DE GRUPOS APLICADA A LA QUIMICA;
2^a ed., (Limusa México, 1977).

- (14) P. V. Pavlov, A. F. Jójlov, FISICA DEL ESTADO SOLIDO;
1ª ed., (MIR Moscú 1985).
- (15) V. Rosato, et al, Phil. Mag. A, vol. 59. No. 2, 1989, p. 221.
- (16) I. L. Garzón, A. Posadas-Amarillas, Phys. Rev.-B, vol 54, no. 15, oct. 1996-I, p. 10362.
- (17) F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B, vol. 48, no. 1, 1 July 1993-I, p. 22.
- (18) C. Kittel, INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS.
2nd ed. (Wiley ed., New York 1986)
- (19) S. M. Folies, MRS Bulletin, February 1996, p. 24.
- (20) W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev., vol. 140, 1965, p. 1133.
- (21) A. E. Carlsson, IN SOLID STATE PHYSICS, vol. 43;
(Academic Press, New York 1990).
- (22) T. J. Raeker and A. E. De Pristo, Intern. Rev. Phys. Chem., vol. 93, 1991, p. 1.
- (23) S. Gómez, OPTIMIZACION SIN RESTRICCIONES
congreso ENOAN-96, abril de 1996, Puebla, Pue.
- (24) R. L. Bourden, NUMERICAL ANALYSIS;
2th ed. (Boston Mass., Prindle Weber Schmidt, 1981).
- (25) M. R. Hoare and P. Pal PHYSICAL CLUSTERS MECHANICS
- (26) William H. Press, S. A. Teukolsky, et al. NUMERICAL RECIPES IN C
2nd ed. (New York, Cambridge University, 1992).
- (27) C. A. C. Coello, Soluciones avanzadas, enero 1997, p. 5.
- (28) K. Michaelian, Chem. Phys. Lett. 293 (1998) P. 202
- (29) R. S. Judson, et al , Comp. Chem. 14 (1993) p. 1407.

- (30) P. Sutton and S. Boyden, *Am. J. Phys.* 62 (1994) p. 549.
- (31) J. P. K. Doye and D. J. Wales, *J. Phys. B* 29, 4859 (1996) ; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 4233 (1997)
- (32) S. Y. Nayac, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *J. Phys. Chem. A* 101, (1997) p. 1070.
- (33) I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, et al. *Phys Rev. Lett.*, vol. 81(1998) p. 1600.
- (34) W. Hu, L. M. Mei, H. Li, *Solid State Communications*, 100, (1996) p. 129.
- (35) F. Aguilera-Granja, S Bourab, M. J. López, A. Vega, J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iniguez, J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* 57, (1998) p. 12469.
- (36) T. L. Wetzel and A. E. De Pristo, *Chem. Phys.* 105, (1996) p. 572.
- (37) J. Jellinek, IN *METAL-LIGAND INTERACTIONS*;
edited by N. Russo and D. R. Salahub (kluwer Academic, Dordrecht, 1996), p. 325.
- (38) C. L. Cleveland, U. Landman, T. L. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1873 (1997) ; C. L. Cleveland, U. Landman, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, *Z. Phys. D* 40, (1997) p. 503.
- (39) T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, et al., *J. Phys. Chem. B*, vol. 101 (1996) p. 7885.