



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

AMPARO ELIZABETH CANO BASAVE



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA

2005

M3513/0





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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo reposicional.
 NOMBRE: Amparo Elizabeth Cano Basave
 FECHA: 11/11/2005
 FIRMA: [Signature]

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Propiedades estructurales y electrónicas de nanopartículas metálicas"

realizado por Cano Basave Amparo Elizabeth

con número de cuenta 09851360-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis
- Propietario Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa
- Propietario Dr. Luis Antonio Pérez López
- Propietario Dra. Rosa María Méndez Vargas
- Suplente Dr. Alejandro Crespo Sosa
- Suplente Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido

[Signature]
 Luis Antonio Pérez López
[Signature]
 Alejandra Crespo Sosa
[Signature]

Consejo Departamental de Física



[Signature]
 M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ

FACULTAD DE CIENCIAS
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Agradecimientos

A mi familia por el apoyo que me brindaron durante toda la carrera, sin el cual no hubiera podido finalizar mis estudios.

A mi asesor de tesis por animarme y orientarme en mi tesis de la mejor manera.

A mis amigos, en especial a César Cañas, quien me impulsó a terminar con este trabajo.

A la UNAM por darme una educación de calidad.

Índice general

Índice general.....	1
Resumen.....	5
Capítulo 1.....	6
Introducción.....	6
1.1 Nanociencia y Nanomateriales.....	6
1.2 Nanoestructuras y Simulación Computacional.....	8
1.2.1 Métodos de primeros principios.....	9
1.2.2 Métodos Clásicos.....	10
1.3 Propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de Ag.....	10
Capítulo 2.....	12
Metodología.....	12
2.1 Potenciales modelo.....	12
2.1.1 Potencial de Gupta.....	12
2.2 Métodos de optimización.....	13
2.2.1 Algoritmos genéticos.....	13
2.3 El problema electrónico.....	15
2.3.1 Aproximación Born-Oppenheimer.....	15
2.4 Teoría de funcional de la densidad (DFT).....	16
Capítulo 3.....	27
Resultados X_n^v ($X = Ag; v = -1, 0, +1; n = 37, 38, 39$).....	27
3.1 Propiedades estructurales y electrónicas.....	28
3.2 Contraparte experimental.....	42
Capítulo 4.....	47
Conclusiones.....	47
Bibliografía.....	49

Índice de figuras

3.1.1 Geometrías de equilibrio de los seis isómeros de menor energía para Ag_{37}^{ν} ($\nu = -1, 0, +1$).....	29
3.1.2 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{37}^0	30
3.1.3 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^{-} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{37}^{-}	31
3.1.4 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^{+} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{37}^{+}	32
3.1.5 Geometrías de equilibrio de los seis isómeros de menor energía para Ag_{38}^{ν} ($\nu = 0, -1, +1$).....	34
3.1.6 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38}^0	35
3.1.7 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38}^{-} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38}^{-}	36
3.1.8 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38}^{+} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38}^{+}	37
3.1.9 Geometrías de equilibrio de los seis isómeros de menor energía para Ag_{39}^{ν} ($\nu = 0, -1, +1$).....	39
3.1.10 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39}^0	39

3.1.11	Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39}^- . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39}^-	40
3.1.12	Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39}^+ . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39}^+	41
3.2.1	Muestra un esquema general del experimento para la obtención de patrones de difracción de clusters iónicos atrapados.....	44
3.2.2	Muestra el aparato de difracción de clusters iónicos atrapados. La configuración experimental incluye una estructura de alineamiento sobre cada uno de los componentes montados.....	45
3.2.3	Dispersión de electrones en moléculas	45
3.2.4	Difracción de iones atrapados de C_{60}^+ . A la derecha se muestran los datos de fondo de la CCD.....	46

Índice de tablas

- 3.1.1** Ag_{37}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.1, la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.1), la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).....30
- 3.1.2** Ag_{38}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.5, la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.5, la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).....34
- 3.1.3** Ag_{39}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.9 la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.9 la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).....39

Resumen

El objetivo principal de ésta tesis es el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de plata en el rango de tamaños de 37-39 átomos. Para éste estudio se utilizan las configuraciones de mínima energía de estos sistemas previamente obtenidas al realizar una búsqueda global, proponiendo un potencial que simule la interacción de muchos cuerpos entre los átomos que forman el cúmulo. Los isómeros, es decir, las diferentes geometrías de un cúmulo de tamaño dado, están en correspondencia con los mínimos locales de la superficie de energía potencial. En ésta tesis se realizará unos análisis comparativos de las propiedades estructurales y electrónicas para estos isómeros, calculados utilizando métodos de primeros principios basados en la teoría de funcional de la densidad.

Estos estudios son relevantes porque recientemente se han realizado medidas experimentales de las estructuras de cúmulos de plata que han sido separados en función de su tamaño en el rango de 36-55 átomos. Para poder interpretar estos resultados experimentales, basados en difracción de electrones, se requiere información teórica precisa sobre las posibles estructuras geométricas de los cúmulos de plata de cada tamaño.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Nanociencia y Nanomateriales

La nanociencia tiene como objetivo el estudio y control de la materia a escala nanométrica utilizando las herramientas de la física, la química, la biología y la ciencia de materiales. La materia es todo aquello que nos rodea, que ocupa un lugar en el espacio y que está hecha de átomos. En 1 cm^3 de materia, se tiene un número inmensamente grande de átomos (10^{23}), sin embargo en los nanomateriales, es decir, en la materia cuyo tamaño está entre 1 y 10 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) el número de átomos presente es mucho menor, aproximadamente entre 10 y 10^6 átomos. Estos nuevos materiales de tamaño nanométrico también llamados nanopartículas o nanoestructuras, tienen propiedades muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores de micrómetros o milímetros, por ejemplo [1].

En años recientes la ciencia y la tecnología han aprovechado el desarrollo de la capacidad para medir, manipular y controlar la materia a escala nanométrica. La nanoescala no es sólo una tendencia hacia la miniaturización, sino una escala cualitativa bien definida, cuya conducta está dominada por la mecánica cuántica. En los sistemas nanométricos, la física, la química, la biología, la ciencia e ingeniería de materiales convergen hacia los mismos principios y herramientas. Como resultado, el progreso en nanociencia tendrá un gran impacto en la forma de entender nuevos materiales y dispositivos.

Uno de los grandes retos en la investigación de materiales es el descubrimiento de nuevas técnicas para la elaboración de nanomateriales que permitan alterar sus propiedades físicas y químicas para propósitos específicos [2]. Una vía muy prometedora para esta investigación es el desarrollo de materiales ensamblados por nanocúmulos - un nanocúmulo es un agregado que contiene un número relativamente pequeño de átomos, y cuyas dimensiones características son de unos cuantos nanómetros. Las aplicaciones potenciales de estos materiales reside en su capacidad de alterar las propiedades de las partículas que lo constituyen, al controlar su tamaño junto con la conducta colectiva de estas partículas al formar una fase sólida, similar a la conducta colectiva que surge del arreglo periódico de

átomos en un sólido cristalino.

A finales de 1970 y principios de los 80's el descubrimiento de los 'cúmulos mágicos' - un cúmulo formado espontáneamente con un número de átomos bien definido - abrió la posibilidad de formar materiales nanoestructurados autoensamblados a partir de estos cúmulos. Sin embargo, estos materiales son metaestables, y su estructura se puede estabilizar únicamente si existe una barrera de potencial (como por ejemplo una capa dieléctrica) que evite la interacción entre cúmulos individuales, entre cúmulos vecinos, o con otras sustancias involucradas en su producción. Más aún, si el acoplamiento entre cúmulos en un sólido es muy fuerte, tal interacción puede destruir la naturaleza discreta de los cúmulos junto con las propiedades que los hacen potencialmente útiles [3]. Un ejemplo de materiales nanoestructurados son aquellos basados en macromoléculas de fulerenos (fuleritas) tales como C_{60} y C_{70} , aunque también existen materiales nanoestructurados formados por cúmulos de oro pasivados con moléculas orgánicas [4].

Entre los cúmulos atómicos de mayor interés por sus posibles aplicaciones en áreas tecnológicas se encuentran los cúmulos de metales de transición, metales alcalinos y metales nobles, en particular cúmulos de Ni, Pd, Pt, Au, Ag pues han mostrado propiedades catalíticas que aumentan la reactividad química de varias sustancias [3,5]. Los metales siempre han sido objeto de estudio en el campo de estado sólido debido a su propiedad de conducción de electrones en la llamada banda de conducción. En este caso, la banda de valencia y la banda de conducción se traslapan permitiendo de esta manera que los electrones libres participen en el proceso de conducción [6]. Por esta y otras razones es que los cúmulos metálicos son de gran interés pues aunque no se puede hablar de bandas de energía como en el caso de los sólidos, se tendrán niveles de energía discretos debido al confinamiento de los átomos del sistema.

Los elementos metálicos forman una gran variedad de cúmulos, dentro de los que podemos mencionar los metales de las primeras dos columnas de la tabla periódica (tales como los metales alcalinos y alcalino-terreos), donde el enlace es metálico, delocalizado, y no direccional, este tipo de enlace involucra primordialmente, los orbitales de valencia s , otro ejemplo son los metales sp (tales como el aluminio) donde los enlaces involucran tanto los orbitales s como los p y tienen carácter covalente; y finalmente los metales nobles y de transición donde el grado de covalencia es mayor y existe una mayor direccionalidad en los enlaces, los cuales involucran los orbitales de valencia d . Los cúmulos metálicos pueden estar compuestos de uno o más elementos metálicos, dando lugar a la subclase de cúmulos intermetálicos o nanoaleaciones [7].

1.2 Nanoestructuras y Simulación Computacional

Debido a que los nanomateriales son complejos por naturaleza, es necesario diseñar nuevos métodos teórico-computacionales que junto con los estudios experimentales permitan avanzar en la investigación de los materiales nanométricos. En el pasado los métodos teórico-computacionales se aplicaron a la materia macroscópica, cristales puros, por ejemplo, y también a materiales con defectos y fronteras de grano. Gracias al progreso de la tecnología en computación se ha abierto una nueva era en la cual se pueden tratar nanomateriales, tan complejos como sean. Uno de los primeros avances ocurrió en el ámbito de la química cuántica computacional. En los 80's, se utilizaron cálculos de orbitales moleculares para calcular las propiedades de compuestos químicos que eran de interés para la investigación y la industria farmacéutica [3]. Hoy en día, diversos compuestos químicos incluyendo las medicinas, primero se diseñan teóricamente aplicando cálculos de orbitales moleculares sugiriendo prototipos basados en resultados teóricos para posteriormente fabricar los compuestos finales. Esto significa que mediante cálculos teórico-computacionales, se pueden diseñar compuestos químicos con las propiedades que se deseen. Las propiedades físicas y químicas de moléculas gigantes como es el caso del ADN también se han podido estudiar recientemente, optimizando programas de cómputo que requieren el uso de supercomputadoras [8].

La simulación computacional basada en implementar algoritmos en programas de cómputo constituye en la actualidad una de las principales herramientas no solo para el diseño de nuevos fármacos sino para predecir las propiedades físicas y químicas de otros sistemas físicos como los nanomateriales. En la actualidad los métodos de simulación computacional se clasifican en métodos atomísticos donde los átomos que forman los nanomateriales interactúan mediante potenciales modelo y los métodos microscópicos (de primeros principios o *ab initio*) en los cuales se toma en cuenta la interacción explícita entre los electrones que forman los átomos de dichos materiales [3].

1.2.1 Métodos de primeros principios

Como un ejemplo de los métodos de primeros principios se puede mencionar el método de orbitales moleculares (OM) en el cual se asume que los OM son una combinación lineal de orbitales atómicos. Si bien parece suficiente expresar el orbital molecular de esta forma, se necesita un gran número de funciones base para representar de manera aproximada la función de onda total electrónica y por lo tanto, la densidad de carga. En algunos casos, se utiliza la aproximación de Hartree-Fock [9] para describir los efectos de interacción electrón-electrón y electrón-núcleo. Se sabe que ésta aproximación es muy burda, debido a que no incluye los efectos de correlación electrónica.

Otro método de primeros principios es la teoría de funcional de la densidad (DFT) que brinda otra alternativa para obtener las propiedades del estado base del sistema. Dentro de esta teoría las aproximaciones de densidad local (LDA) y la de gradiente generalizado (GGA) son adecuadas para el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas [9] (se discutirán brevemente en el capítulo 2). Sin embargo, estas aproximaciones no se pueden aplicar al estudio de estados excitados y sistemas altamente correlacionados.

El uso de métodos de primeros principios para describir propiedades de materiales reales con 10^{23} átomos/cm³ es impráctico debido a su excesivo costo computacional. Aún utilizando la supercomputadora más rápida y de mayor memoria, podríamos describir por mucho unos cuantos cientos de átomos [3]. Las condiciones de frontera periódicas sirven para eliminar los efectos de superficie y estudiar cristales periódicos con mucho menos átomos, sin embargo, no son útiles para el estudio de nanomateriales. Por lo tanto, otros métodos semiempíricos o atomísticos, tales como el método de amarre fuerte y dinámica molecular clásica, podrían ser adecuados para describir la complejidad presente en los nanomateriales [10]. En estos métodos, los potenciales de interacción contienen parámetros que se ajustan a experimentos o a cálculos de primeros principios, sin embargo, estos parámetros son únicamente válidos en la región para la que fueron ajustados pero no más allá [3]. Es por esto que es necesario combinar de manera adecuada los métodos clásicos y de primeros principios de manera que permitan abordar el estudio de nanomateriales. Este procedimiento se describirán a continuación.

1.2.2 Métodos Clásicos

En los métodos clásicos o atomísticos, las interacciones existentes entre los átomos que forman los nanomateriales se describen mediante potenciales modelo que dependen de las posiciones espaciales de cada uno de ellos. En analogía con la física del estado sólido (sin tomar en cuenta la naturaleza cuántica del sistema), estos potenciales describen interacciones iónicas, covalentes, metálicas y de van der Waals en los nanomateriales, y contienen parámetros que se ajustan tanto a datos experimentales como a resultados de primeros principios de las propiedades físicas de los materiales estudiados. Estos potenciales se utilizan en diversos métodos de simulación computacional como dinámica molecular clásica y algoritmos genéticos para la optimización de las propiedades estructurales [3, 9, 10].

Para nanoestructuras metálicas, uno de los potenciales de interacción más utilizados en la actualidad es el potencial de Gupta de muchos cuerpos [11]. El potencial de Gupta que modela el enlace metálico se basa en la aproximación de segundo momento para la densidad de estados electrónicos dentro del modelo de amarre-fuerte. Este potencial contiene un término atractivo debido a la densidad de estados de la banda d y un potencial de pares repulsivo de corto alcance.

El potencial de Gupta de muchos cuerpos se ha utilizado para encontrar las geometrías de nanopartículas metálicas utilizando métodos de optimización global basados en algoritmos genéticos [5].

1.3 Propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de Ag

Históricamente los métodos teórico-computacionales han jugado un papel muy importante en el estudio de nanocúmulos. Debido a que varias de sus propiedades (como por ejemplo, la geometría más estable y sus energías de enlace) no son fácilmente medibles experimentalmente, los métodos teórico-computacionales han sido de gran ayuda. Por ejemplo, han sido relevantes para interpretar resultados obtenidos mediante técnicas experimentales como por ejemplo espectrometría de masas [3, 7].

Uno de los retos de la investigación teórica en nanocúmulos es predecir y entender la estructura y ligadura química existente en ellos, aplicable a un amplio rango de tamaños desde unos cuantos átomos hasta millones de ellos. Para llevar a cabo lo anterior, es necesario conocer, dado un tamaño y composición específicos, cual es la estructura de cúmulo más estable desde el punto de vista energético, lo cual queda definido al conocer

el mínimo global de la superficie de energía potencial del cúmulo. La superficie de energía potencial es el resultado de las interacciones entre los átomos y electrones que constituyen el cúmulo.

El objetivo principal de ésta tesis es el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de plata en el rango de 37-39 átomos. Para éste estudio se utilizan las configuraciones de mínima energía de estos sistemas previamente obtenidos al realizar una búsqueda global mediante métodos de optimización con algoritmos genéticos, proponiendo un potencial que simule la interacción de muchos cuerpos entre los átomos que forman el cúmulo [12]. Los isómeros, es decir, las diferentes geometrías de un cúmulo de tamaño dado, están en correspondencia con los mínimos locales de la superficie de energía potencial. En ésta tesis se realizará un análisis comparativo de las propiedades estructurales y electrónicas para estos isómeros, calculadas utilizando el método de simulación computacional conocido como dinámica molecular y métodos de primeros principios basados en la teoría de funcional de la densidad.

Estos estudios son relevantes porque recientemente se han realizado medidas experimentales de las estructuras de cúmulos de plata que han sido separados en función de su tamaño en el rango de 36-55 átomos. Para poder interpretar estos resultados experimentales, basados en difracción de electrones, se requiere información teórica precisa sobre las posibles estructuras geométricas de los cúmulos de plata de cada tamaño [9, 10].

Capítulo 2

Metodología

2.1 Potenciales modelo

2.1.1 Potencial de Gupta

De acuerdo a la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía potencial de un sistema de N átomos es la suma de la energía electrónica U_{el} (atractiva) más la energía correspondiente a la repulsión de los núcleos U_{rep} :

$$U_{coh} = U_{el} + U_{rep} \quad (2.1)$$

Para sistemas metálicos un modelo de energía potencial de interacción muy utilizado es el potencial de Gupta de muchos cuerpos [11]:

$$U_{coh} = \sum_{i=1}^n U_{coh}(i)$$
$$U_{coh}(i) = \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} - \zeta_0 \left[\sum_{j \neq i} e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

El primer término representa el potencial de repulsión de Born-Mayer y el segundo corresponde a la energía de atracción de n -cuerpos en una ligadura metálica. Los parámetros ϵ_0 , ζ_0 , r_0 , p y q dependen del tipo de material que se esté estudiando y se obtienen mediante ajustes a valores

experimentales de la energía de cohesión, constantes elásticas y distancias de equilibrio [5,11].

Este potencial se ha usado extensamente para modelar la interacción atómica en cúmulos de metales nobles y de transición [5].

En el caso de la plata, los valores de los parámetros ajustados a sus propiedades de bulto son los siguientes [13]:

$$p=10.12, q=3.37, \zeta_0=1.178 \text{ eV}, r_0=2.88 \text{ \AA}, \epsilon_0=0.1028 \text{ eV}$$

2.2 Métodos de optimización

Los métodos de optimización tienen como objetivo encontrar o identificar la mejor solución posible entre las soluciones potenciales para un problema dado, en términos de algún o algunos criterios de efectividad o desempeño.

Un ejemplo de un problema de optimización es el encontrar los puntos extremos de una función de muchas variables, en particular su mínimo global y mínimos locales. Para resolver este problema existen numerosas estrategias de optimización que llevan a encontrar mínimos locales. Entre los métodos de optimización local más conocidos se encuentran los métodos de Newton o de "steepest descent", los cuales encuentran el mínimo local más cercano al punto de inicio. Estos métodos no son efectivos para obtener el mínimo global cuando el espacio de configuraciones sobre el que se quiere optimizar una función $E(X)$ es de alta dimensionalidad. Hasta ahora no se ha encontrado un algoritmo general que pueda encontrar un mínimo global de una función continua de N variables, en un espacio continuo, dentro de un tiempo finito.

Sin embargo, se han desarrollado métodos poderosos que encuentran con cierta probabilidad el mínimo global de dicha función. Un ejemplo de este tipo de métodos es el caso de los algoritmos genéticos [3, 9, 14].

2.2.1 Algoritmos genéticos

Los algoritmos genéticos (AG) nos ofrecen una manera de generar configuraciones aleatorias dentro del espacio de configuración para explorar las propiedades topológicas de una función de N variables. Con éste algoritmo es posible cambiar la configuración de un sistema a una muy distinta con respecto a la inicial. Los cambios en las configuraciones se

basan en la teoría de la evolución y en la capacidad de supervivencia de una especie biológica [3, 10]. La búsqueda de la configuración más estable de nanocúmulos atómicos, constituye un problema de optimización global, en este caso la función de N variables corresponde a la hipersuperficie de energía potencial. En este problema, cada una de las coordenadas cartesianas de cada átomo en la hipersuperficie de energía se representará por un "gen". De esta manera, el conjunto de coordenadas (cromosoma) conformarían la posible estructura de un cúmulo (individuo). Estas coordenadas, pueden ser expresadas mediante un código binario con objeto de mejorar la eficiencia computacional [14].

Para buscar las coordenadas óptimas (individuos con los mejores genes), se comienza por proponer una población (conjunto de cúmulos con diferentes geometrías), la cual será evaluada mediante la función a optimizar (para el caso de optimización de estructuras atómicas será la energía potencial del sistema). Para poder llegar a este tipo de configuraciones óptimas es necesario que los individuos evolucionen, es decir, que entre la población exista un cruzamiento entre parejas (el cruzamiento consiste en combinar la mitad de los genes de un individuo con la mitad de los genes del otro individuo) que genere nuevos individuos, y así se continúa generación tras generación. Se espera que después de cierto número de generaciones el individuo haya evolucionado de manera que esté mejor adaptado que sus antecesores (es decir que su energía de potencial sea menor que la de los demás). En caso de no ser así, se procede a una mutación (la mutación consiste en tomar unos cuantos bits de una secuencia de genes de manera aleatoria, e invertirlos (es decir, cambiar 0 por 1 y 1 por 0)) con el objetivo de cambiar los individuos que conforman la población; estos nuevos individuos podrán ser mejores o peores, sin embargo los individuos que sobrevivirán serán los mejores.

De ésta manera, se espera obtener individuos con mejores genes después de cada generación. Ninguna técnica de optimización global puede garantizar que se ha llegado al mínimo global, la única forma de que la probabilidad de encontrar el mínimo global sea uno, es que se realice un muestreo sobre cada uno de los posibles mínimos y de entre ellos elegir el menor. Sin embargo, es posible alcanzar un estado estable al fijar un umbral a partir del cual la configuración obtenida dé como resultado un "buen" mínimo (mínimo global con alta probabilidad). Si después de un número dado de generaciones el mejor individuo no ha cambiado, se detiene el algoritmo y se toma a éste como el resultado de la optimización (es decir, la configuración del cúmulo con menor energía ha sido encontrada). El algoritmo genético antes descrito, es en realidad muy general, y es necesario adaptar el cruzamiento y las mutaciones al problema específico [14].

Una vez obtenido el mínimo global con cierta probabilidad se utilizan

métodos de relajación local, estos son métodos de optimización local (sobre la superficie de potencial estudiada), que nos aseguran acercarnos aún más al mínimo más cercano obtenido a partir del algoritmo genético. Un ejemplo de este tipo de métodos de optimización local es el método de gradiente conjugado [3].

2.3 El problema electrónico

Para poder resolver la ecuación de Schödinger independiente del tiempo es necesario encontrar una aproximación adecuada. En unidades atómicas, el Hamiltoniano para N electrones y M núcleos es

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

donde M_A es la razón entre la masa del núcleo A y la masa de un electrón, y Z_A es el número atómico del núcleo A. Los operadores laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 se refieren a diferenciaciones con respecto a las coordenadas i-ésima del electrón, y A-ésima del núcleo. El primer término de la ecuación (2.3) es el operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador para la energía cinética del núcleo, el tercer término representa la atracción coulombiana entre electrones y núcleo, el cuarto y quinto términos representan la repulsión entre electrones y núcleos, respectivamente.

2.3.1 Aproximación Born-Oppenheimer

Esta aproximación consiste en considerar que los núcleos se mueven más lento que los electrones debido a que son mucho más pesados que estos últimos. De esta manera se puede considerar que los electrones se mueven sobre un campo de núcleos fijos. En esta aproximación el segundo término de la ecuación (2.3), es decir la energía cinética del núcleo, se desprecia, y el último término de (2.3), es decir la repulsión entre núcleos, se puede considerar constante. Cualquier constante sumada a un operador solo se agrega a los eigenvalores del operador y no tiene efecto sobre las eigenfunciones del operador. Los términos restantes de (2.3) son entonces el hamiltoniano que describe el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales,

$$H_{elec} = -\sum_{i=2}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger anterior que involucra el hamiltoniano electrónico,

$$H_{elec} \Phi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Phi_{elec} \quad (2.5)$$

es la función de onda electrónica,

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}, \{R_A\}) \quad (2.6)$$

la cual describe el comportamiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas y al igual que la energía, depende también paraméricamente (es decir que para diferentes arreglos del núcleo, Φ_{elec} es una función diferente de las coordenadas electrónicas), de las coordenadas nucleares. Dado que las coordenadas nucleares no aparecen de manera explícita en Φ_{elec} , la energía total para los núcleos fijos debe incluir la repulsión nuclear constante.

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

La solución aproximada de la ecuación (2.5) se obtendrá mediante la teoría de funcional de la densidad que se describe brevemente a continuación.

2.4 Teoría de funcional de la densidad (DFT)

Hasta finales de la década de los sesenta, la teoría utilizada para el estudio átomos y moléculas, se remonta principalmente a las ecuaciones de Hartree-Fock, y a la aproximación de gas electrónico de Slater para dichas ecuaciones [3, 15]. La solución del problema electrónico correspondiente al método de Hartree-Fock se le conoce como aproximación de campo autoconsistente, y describe a un electrón sometido a un campo promedio producido por los demás electrones y los iones. La función de onda inicial que se propone, es una función de onda antisimetrizada, por lo que se obtiene un término adicional a la energía del sistema, llamado energía de intercambio.

La teoría de funcional de la densidad surge como un método alternativo en los cálculos de estructura electrónica en 1964 y fue propuesta por Kohn, Hohenberg y Sham [3, 16, 17]. Una cantidad fundamental en la teoría de funcional de la densidad es la densidad electrónica del sistema, pues ésta juega el papel de la función de onda en el método de Hartree-Fock. Se pueden derivar ecuaciones análogas a la teoría de Hartree-Fock que contienen efectos de correlación además de los efectos de intercambio.

En un sistema molecular se sabe que la densidad electrónica depende del potencial que se le esté aplicando. El principio fundamental en el que se basa la teoría de funcional de la densidad es considerar que se está estudiando un conjunto de electrones sometido a un potencial efectivo, que es causado por los núcleos y electrones de la molécula [1, 3].

Según el teorema de Hohenberg-Kohn [17], es posible determinar la forma del potencial si se conoce la densidad electrónica, e inversamente la distribución de los electrones está determinada por el potencial. Es decir, la información que se obtiene del potencial es la misma que la de la densidad electrónica. Así, la principal característica de la teoría de DFT, es poder calcular la densidad electrónica en el estado base, si el potencial que sienten los electrones es conocido.

De esta manera el valor esperado de la energía como una funcional de la densidad electrónica ρ está dado por:

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

donde $V[\rho(\vec{r})]$ es el potencial externo (producido por los iones en esta aproximación), el segundo término es la energía de Hartree y $G[\rho(\vec{r})]$ es la función universal de Hohenberg-Kohn que contiene los términos de energía cinética y energía de intercambio.

Kohn y Sham consideran que la descripción de Hartree-Fock es incompleta e introducen otra corrección a la energía del sistema llamada energía de correlación (esta, surge de considerar orbitales excitados en la expresión de la función de onda). La energía de correlación es introducida dentro de la teoría de funcional de la densidad junto con el término de energía de intercambio en la funcional universal

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

donde T_s es la energía cinética del sistema de electrones sin interacción y con densidad $\rho(\vec{r})$ y E_{xc} es la energía de intercambio y correlación del sistema con densidad $\rho(\vec{r})$ definida por .

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.12)$$

donde v_{xc} es la energía de intercambio y correlación por electrón.

Utilizando el principio variacional [18], se considera que la funcional $E[\rho]$ tiene un mínimo para la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ que corresponde a la energía del estado base del sistema ($\delta E[\rho] = 0$).

Considerando un conjunto de estados doblemente ocupados Ψ_i además de la condición de normalización:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (2.13)$$

donde

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi_i|^2 \quad (2.14)$$

y haciendo uso de (2.13), obtenemos

$$\hat{H}^{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.15)$$

donde

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

es el Hamiltoniano de Kohn y Sham y donde V, V_H, V_{xc} son los potenciales externo, de Hartree y de intercambio y correlación respectivamente. Así la energía total del sistema es:

$$E_{TOT} = 2 \sum_i \varepsilon_i + \frac{e^2}{2} \left[\sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|} - \int \rho(\bar{r}) d\bar{r} \int \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] + \int \rho(\bar{r}) d\bar{r} [V_{xc}[\rho(\bar{r})] - \mu_{xc}[\rho(\bar{r})]] d\bar{r} \quad (2.17)$$

en donde

$$\mu_{xc}[\rho(\bar{r})] = \frac{d}{d\rho} \rho(\bar{r}) V_{xc}[\rho(\bar{r})] \quad (2.18)$$

La energía total no es la suma de los eigenvalores de la ecuación de Kohn y Sham (2.15), pues se están sobrecontando los efectos de la interacción electrón-electrón en la energía de Hartree y en la energía de intercambio y correlación[19]. La solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se aproxima de forma numérica y requieren de autoconsistencia.

Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Para la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham[16], se requiere del conocimiento del potencial de intercambio y correlación. En la aproximación de gradiente generalizado se propone la energía de intercambio y correlación de los electrones, no solo en función de la densidad electrónica, sino también dependiente del gradiente de la misma.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\bar{r}) v_{xc}[\rho(\bar{r}), \nabla \rho(\bar{r})] d\bar{r} \quad (2.19)$$

Esta aproximación es útil para cúmulos metálicos como los que se estudian en este trabajo, debido a que la densidad electrónica no puede ser considerada más como una densidad uniforme como se supone en la aproximación de densidad local (LDA) [3]. Concretamente la energía de intercambio y correlación de los sistemas mencionados, se desvía del resultado de un gas homogéneo de electrones. Es decir, permite considerar variaciones de la densidad de punto a punto sin considerar que el gradiente de la densidad sea nulo.

Esta desviación puede ser expresada en función del gradiente de derivadas espaciales de órdenes mayores de la densidad de carga total. Es

importante señalar que la aproximación GGA mejoran los resultados que se puedan obtener al utilizar la aproximación de densidad local, pero solo para sistemas donde hay pequeñas variaciones de la densidad de carga ($\nabla\rho \rightarrow 0$).

En este trabajo se utiliza la forma funcional de la energía de intercambio y correlación en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\vec{r} (\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}) \quad (2.20)$$

donde ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} es la densidad de electrones con espín hacia arriba y espín hacia abajo respectivamente. El funcional de intercambio se propone como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} E_{XC}^{GGA}[2\rho_{\uparrow}] + \frac{1}{2} E_{XC}^{GGA}[2\rho_{\downarrow}] \quad (2.21)$$

con

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho \varepsilon_X[\rho] F_X^{PBE}(s)$$

en donde

$$\varepsilon_X[\rho] = -\frac{3k_f}{4\pi}, \quad k_f = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}, \quad s = \frac{\nabla\rho}{2k_f\rho}$$

y también

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

donde $\mu = 0.21951$ y $k = 0.804$.

El funcional de correlación se propone como:

$$E_C^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\vec{r} \rho \{ \varepsilon_C(r_s, \xi) + H^{PBE}(r_s, \xi, t) \} \quad (2.22)$$

donde

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right), \quad \xi = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\phi\rho}$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \xi)^{\frac{2}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{2}{3}} \right], \quad k_s = \left(\frac{4k_f}{\pi} \right)$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\} \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon_c}{\gamma\phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

y $\gamma = 0.0031091$, $\beta = 0.066725$.

Pseudopotenciales

Para facilitar la forma de obtener la solución al problema electrónico es necesario hacer otra aproximación. El potencial externo o iónico se puede escribir de otra forma: el potencial electrostático de interacción con los núcleos y un potencial modelo que reemplaza a la interacción con los electrones de coraza, llamado pseudopotencial. Así los pseudopotenciales modelan la interacción entre la coraza (núcleo mas electrones internos) con los electrones de valencia.

Una de las ventajas de utilizar pseudopotenciales se puede ver claramente cuando se piensa en los recursos computacionales que se requieren para llevar a cabo un cálculo incluyendo todos los electrones del sistema. En este cálculo, se requiere un conjunto muy grande de funciones para la expansión de los orbitales moleculares y para modelar el comportamiento oscilatorio de las funciones de onda de los electrones en la región de la coraza. Esto implicaría el uso de tiempos de cómputo muy grandes.

Por otra parte, la razón física que permite el uso de los pseudopotenciales es, que las funciones de onda de los electrones de coraza de un átomo permanecen sin cambio cuando son localizados en ambientes químicos distintos. En los sólidos, por ejemplo, los electrones que juegan el papel fundamental en lo que respecta a sus propiedades de conducción son los electrones de valencia.

Además, los electrones de coraza para el caso de átomos cuya masa es relativamente grande, no son importantes para la descripción de la naturaleza del enlace entre dos átomos. La mayor contribución de los electrones de coraza al enlace químico es forzar la ortogonalidad entre las funciones de onda de los electrones de valencia y las funciones de los electrones de coraza [22].

Para generar el pseudopotencial, se desarrollan cálculos "all-electron", en el estado base (y algunos estados excitados) para un determinado átomo, utilizando una forma dada del potencial de intercambio y correlación. Se obtienen entonces un conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia del átomo.

Se elige una forma parametrizada del pseudopotencial. Los parámetros de este pseudopotencial son ajustados de tal forma que en un cálculo utilizando el pseudopotencial (además del mismo potencial de intercambio correlación que se usó en el cálculo "all-electron") se conserve la norma. Esto es, las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia y sus magnitudes (densidad de carga) deberán de estar en correspondencia con las eigenfunciones de onda reales fuera de un radio de corte r_c y los eigenvalores obtenidos a partir de los pseudopotenciales deberán coincidir con los eigenvalores reales.

El radio de corte r_c es el radio de una circunferencia que delimita la región de interacción de los electrones de coraza. De esta manera se puede garantizar la generación de pseudopotenciales de onda que aproximan las funciones de onda reales de los electrones de valencia, fuera de un radio de corte r_c de la coraza. En este trabajo se utiliza el método propuesto por Troullier y Martins [22] para la generación del pseudopotencial.

Bases

El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) es la aproximación que se utiliza para la expansión de las funciones de onda en la búsqueda de la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham. El programa SIESTA utiliza concretamente la forma de expansión propuesta por Sankey y Niklewski [23], en este método se sugiere la expansión de la función de onda en pseudorbitales atómicos (PAO's).

Al utilizar el pseudopotencial de la sección anterior, se obtienen los pseudorbitales atómicos de los electrones de valencia para un átomo en el estado base. En la aproximación de enlace fuerte, se utilizan funciones de

onda atómicas que tienen un largo alcance por lo que es necesario evaluar un gran número de elementos matriciales.

Sankey y Niklewski proponen que los pseudorbitales atómicos sean de corto alcance al imponer una condición de frontera la cual consiste en anular los pseudorbitales a partir de un cierto radio de corte:

$$\phi^{PAO}(\vec{r}) \Big|_{r=r_c} = 0 \quad (2.23)$$

Esta condición de frontera, induce una pequeña contribución de orbitales excitados del átomo dentro del radio de corte r_c y elimina los elementos de la matriz entre orbitales suficientemente alejados, de esta manera se reduce considerablemente el tiempo de cómputo.

Así, se considera una base de estos pseudorbitales atómicos localizados en las posiciones de los núcleos en las que se expande la función de onda

$$|\Psi_i\rangle = \sum C_i(\mu, \ell) \phi_\mu^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.24)$$

donde ℓ es el subíndice que refiere la posición del ión ℓ y el subíndice μ refiere los estados que se consideran $\mu = s, p_x, p_y, p_z$, etc.

Para obtener los elementos de matriz de la representación matricial del hamiltoniano de Kohn y Sham, se minimiza la energía ε_i en la ecuación electrónica (2.15)

$$\frac{\delta \varepsilon_i}{\delta C_i(\mu, \ell)} = 0 \quad \forall \mu, \ell \quad (2.25)$$

en donde

$$\varepsilon_i = \frac{\langle \Psi_i | \hat{H}^{KS} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$$

la ecuación (2.25) nos conduce al conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{\mu, \ell} (\hat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu \nu} C_i(\mu, \ell) = \varepsilon_i \sum_{\mu, \ell} S_{\ell k}^{\mu \nu} C_i(\mu, \ell) \quad (2.26)$$

en donde $(\hat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu\nu}$ son los elementos de matriz del hamiltoniano electrónico de Kohn y Sham y $S_{\ell k}^{\mu\nu}$ son los elementos de la matriz de traslape

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | \hat{H}^{KS} | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \\ S_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \end{aligned} \quad (2.27)$$

El sistema de ecuaciones (2.26) tendrá solución solo si se cumple la siguiente ecuación:

$$\det | H^{KS} - \varepsilon S | = 0 \quad (2.28)$$

donde H^{KS} es la representación matricial del hamiltoniano electrónico en la base considerada y S es la representación matricial de la función de traslape en la misma base.

La solución de las ecuaciones (2.28) proporciona un conjunto de eigenvalores ε que se pueden sustituir en las ecuaciones (2.26) y de esta manera buscar el valor de los coeficientes $C_i(\mu, \ell)$. Con estos últimos, se obtiene la correspondiente aproximación a los orbitales moleculares (2.24). Así se construye la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i|^2$$

que se introduce en los funcionales de Hartree, de intercambio y correlación y en el pseudopotencial, esto para construir el nuevo hamiltoniano de Kohn y Sham y con este hamiltoniano se vuelve a buscar la solución para la ecuación electrónica (2.15), completando así un ciclo en el proceso de autoconsistencia y el proceso continua hasta obtener la convergencia de las funciones de onda.

Los elementos de matriz correspondientes a la energía cinética, energía de intercambio y correlación y el potencial iónico son:

$$\begin{aligned} T_{\ell k}^{\mu\nu} &= \left\langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) \left| \frac{p^2}{2m} \right| \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \right\rangle \\ (E_{XC})_{\ell k}^{\mu\nu} &= \left\langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) \left| E_{XC}^{GGA} \right| \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \right\rangle \\ V_{\ell k}^{\mu\nu} &= \left\langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) \left| V_{ION}[\rho] + V_{PS}[\rho] \right| \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \right\rangle \end{aligned}$$

estas integrales son evaluadas según la metodología propuesta por Sankey y Niklewski [23].

Fuerzas Interatómicas

Una vez obtenida la convergencia de las funciones de onda, SIESTA realiza una optimización estructural del sistema; para hacer esto, se calculan las fuerzas que actúan sobre cada uno de los átomos. Si dichas fuerzas son menores a un cierto valor (cercano a cero), entonces se dice que el sistema se encuentra en un mínimo de energía.

En el caso contrario, se hace una minimización de la energía del sistema utilizando la técnica de Gradiente Conjugado (CG) [3], donde básicamente se indagan las direcciones preferentes en la búsqueda del mínimo de una función. Las fuerzas se calculan haciendo uso del teorema de Hellmann-Feynmann cuya expresión es:

$$F_k = \frac{\delta E_T}{\delta R_k} \quad (2.29)$$

en donde E_T es la energía total del sistema y R_k son las coordenadas de los iones.

Las coordenadas obtenidas de la minimización, se toman como las nuevas coordenadas de los iones que se introducirán como condiciones iniciales en las ecuaciones de Kohn y Sham y se procede a la búsqueda de una nueva solución y así sucesivamente.

SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es un código de propósito general utilizado para realizar cálculos de primeros principios, diseñado para estudiar sistemas que contiene miles de electrones. El problema de muchos electrones se aborda utilizando la teoría de funcional de la densidad, en las aproximaciones de densidad local y de gradiente generalizado. Los electrones de coraza se reemplazan por pseudopotenciales que conservan la norma. Se obtiene el hamiltoniano de un electrón autoconsistente y se resuelve usando orbitales atómicos numéricos como funciones base. Este programa permite el estudio de sistemas con varios cientos de átomos utilizando clusters de computadoras).

Algunas de las aproximaciones básicas utilizadas en *SIESTA* son las siguientes:

- Aproximación Born-Oppenheimer para todos los sistemas implementados.
- Los átomos se pueden mover de acuerdo a diferentes esquemas que incluyen, relajaciones estructurales por gradiente-conjugado y dinámica molecular.
- Para abordar el problema de muchos electrones se utiliza la teoría de funcional de la densidad en la aproximación de densidad local (LDA) y en las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA), ambas con o sin polarización de espín.

SIESTA puede utilizar diversos pseudopotenciales, el utilizado en este trabajo fue el propuesto por Troullier y Martins [22]. Este código utiliza orbitales atómicos numéricos como conjunto base, aunque admite cualquier base proporcionada por el usuario. En este trabajo se usaron orbitales pseudoatómicos de alcance finito propuestos por Sankey y Niklewski, los cuales son el resultado de resolver el problema atómico con DFT. Para lograr el grado de convergencia deseado, es necesario considerar que el radio de corte de los diferentes orbitales depende del caso en estudio, así como también de los propios orbitales específicos.

En este trabajo utilizamos pseudopotenciales escalares relativistas que conservan la norma. Se generaron con las configuraciones de electrones de valencia $4d^{10} 5s^1$ para Ag, los radios de corte (en unidades atómicas a_0) son:

Ag : $s(2.49), p(2.59), d(2.20)$.

Se utilizaron combinaciones lineales de orbitales pseudoatómicos numéricos como conjunto base del tipo múltiple- ξ y orbitales de polarización. Para estos cálculos se utilizaron bases doble- ξ para los orbitales s, d, con un radio de corte en 7.39 \AA [24].

Capítulo 3

Resultados X_n^v ($X = Ag; v = -1, 0, +1; n = 37, 38, 39$)

Mediante el estudio de las propiedades de los cúmulos atómicos en función de su tamaño, será posible comprender como es que sus características evolucionan a aquellas que se encuentran en las propiedades de bulto, y encontrar de este modo, las características específicas para tamaños específicos que difieren enormemente con su contraparte de bulto.

En especial, las características de cúmulos de metales nobles se han estudiado tanto teórica como experimentalmente por más de veinte años. Tales propiedades permiten su aplicación en nuevos nano-dispositivos electrónicos.

Utilizando la metodología presentada en el capítulo 2 se estudiaron los sistemas de cúmulos metálicos X_n^v ($X = Ag; v = -1, 0, +1; n = 37, 38, 39$) (donde v se refiere a la carga del cúmulo (positiva, neutra o negativa) y n al número de átomos en el cúmulo) obteniendo así sus propiedades electrónicas y sus correspondientes estructuras geométricas. Aplicando el potencial de Gupta propuesto y mediante cálculos de optimización con algoritmos genéticos se encontraron seis configuraciones de mínima energía para cada uno de los sistemas nanométricos antes mencionados. Los isómeros se obtienen de la búsqueda de mínimos locales y globales de la hipersuperficie del potencial; debido a que existe un gran número de mínimos de la función del potencial solamente reportamos los seis de menor energía

Para realizar los estudios correspondientes a sus estructuras electrónicas, se utilizó la teoría de funcional de la densidad, pseudopotenciales de primeros principios (11 electrones de valencia, de acuerdo a la configuración electrónica de la plata, $[Kr].4d^{10}.5s^1$) y la funcional de intercambio correlación en la aproximación de gradiente generalizado (funcional de Perdew, Becke, Erzenhoff); esta metodología está implementada en el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic

Simulations of Thousands of Atoms) [21]. Las soluciones de las ecuaciones de Kohn y Sham, como se ha visto, proporcionan las eigenfunciones y sus energías correspondientes. La teoría de funcional de la densidad, permite hacer una optimización local de las estructuras de cúmulos metálicos a nivel mecánico cuántico y mejorar los resultados obtenidos a partir del potencial empírico de *Gupta*.

Introduciendo al programa SIESTA como datos de entrada, las coordenadas de las estructuras de menor energía (encontradas mediante la optimización hecha con el potencial de Gupta y algoritmos genéticos), el programa calcula las fuerzas interatómicas de la estructura en estudio usando el teorema de Hellman-Feynman de manera iterativa hasta llegar a un umbral predeterminado ($F_{INT} \leq 0.01 \text{ eV/\AA}$) que define una configuración de equilibrio.

3.1 Propiedades estructurales y electrónicas

Con SIESTA, al resolver las ecuaciones de DFT obtenemos para cada sistema la energía total para cada isómero correspondiente, obteniendo así las tablas: 3.1.1 para $Ag_{37}^{\nu} (\nu = -1, 0, +1)$, 3.1.2 para $Ag_{38}^{\nu} (\nu = -1, 0, +1)$, y 3.1.3 para $Ag_{39}^{\nu} (\nu = -1, 0, +1)$.

Para obtener información sobre las propiedades estructurales de cada cúmulo, se realiza un cálculo de las distancias interatómicas entre todos los átomos del cúmulo. Las estructuras encontradas para cada cúmulo se muestran en las figuras 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3

TABLA 3.1.1 Ag_{37}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.1, la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.1), la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).

N	NEUTRO				ANIÓN				CATION			
	G	d(Å)	E_t/N (eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E_t/N (eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E_t/N (eV)	H-LGAP
1	1	2.874	0.000	0.15	4	2.882	0.000	0.19	2	2.877	0.000	0.30
2	2	2.870	0.019	0.12	8	2.900	0.047	0.07	3	2.900	0.080	0.19
3	3	2.883	0.070	0.11	7	2.901	0.065	0.16	1	2.872	0.178	0.22
4	4	2.877	0.247	0.21	2	2.867	0.085	0.10	5	2.895	0.253	0.17
5	5	2.881	0.273	0.14	1	2.877	0.100	0.14	6	2.870	0.309	0.03
6	6	2.875	0.341	0.03	6	2.870	0.131	0.36	7	2.896	0.313	0.12

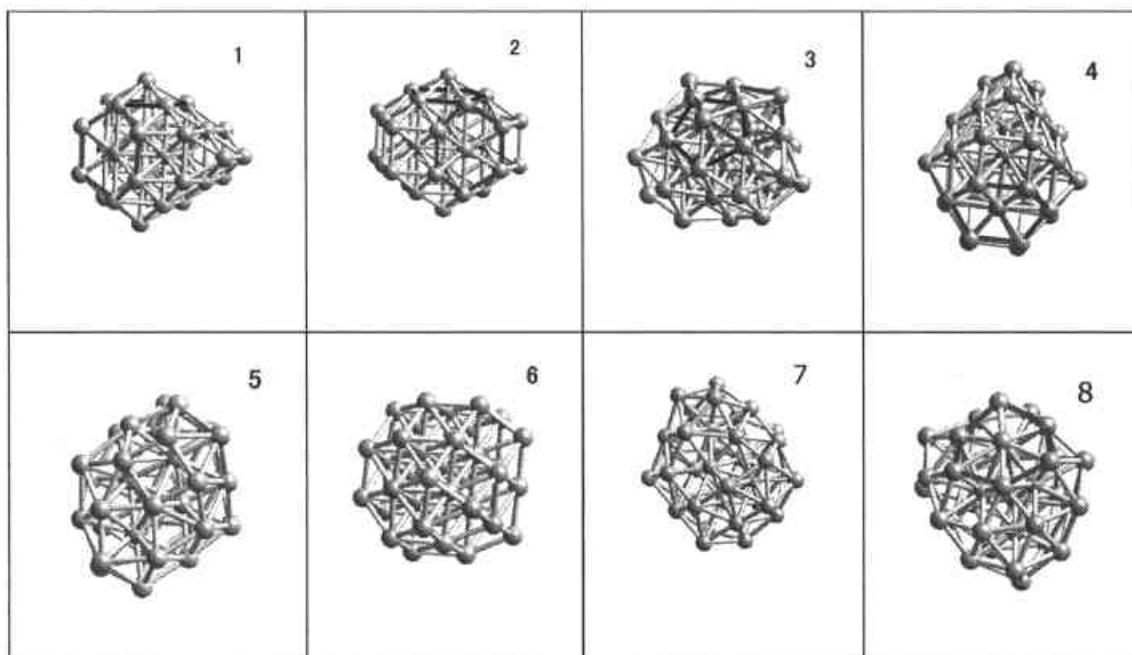


Fig.3.1.1 Geometrías de equilibrio de los ocho isómeros de menor energía para

Ag_{37}^v ($v = -1, 0, +1$). Se recalcan las simetrías correspondientes a las estructuras de menor energía.

Las estructuras más estables para cúmulos de plata de 37 átomos, para neutro, anión y catión, corresponden a geometrías no cristalinas, todas ellas presentan al menos un sitio de simetría local pentagonal por lo que no pueden considerarse piezas de una red cristalina.

Para Ag_{37}^0 encontramos que los dos isómeros de menor energía presentan tendencias a formar una estructura de decaedros decorados incompletos, ambos casos, presentan también por lo menos un sitio de simetría local hexagonal. En Ag_{37}^- observamos que los dos isómeros de más baja energía presentan nuevamente sitios de simetría local pentagonal, sin embargo, sólo en el segundo isómero de más baja energía se observan sitios de simetría local hexagonal. A diferencia de las geometrías encontradas en el Ag_{37}^0 , estas presentan menor simetría.

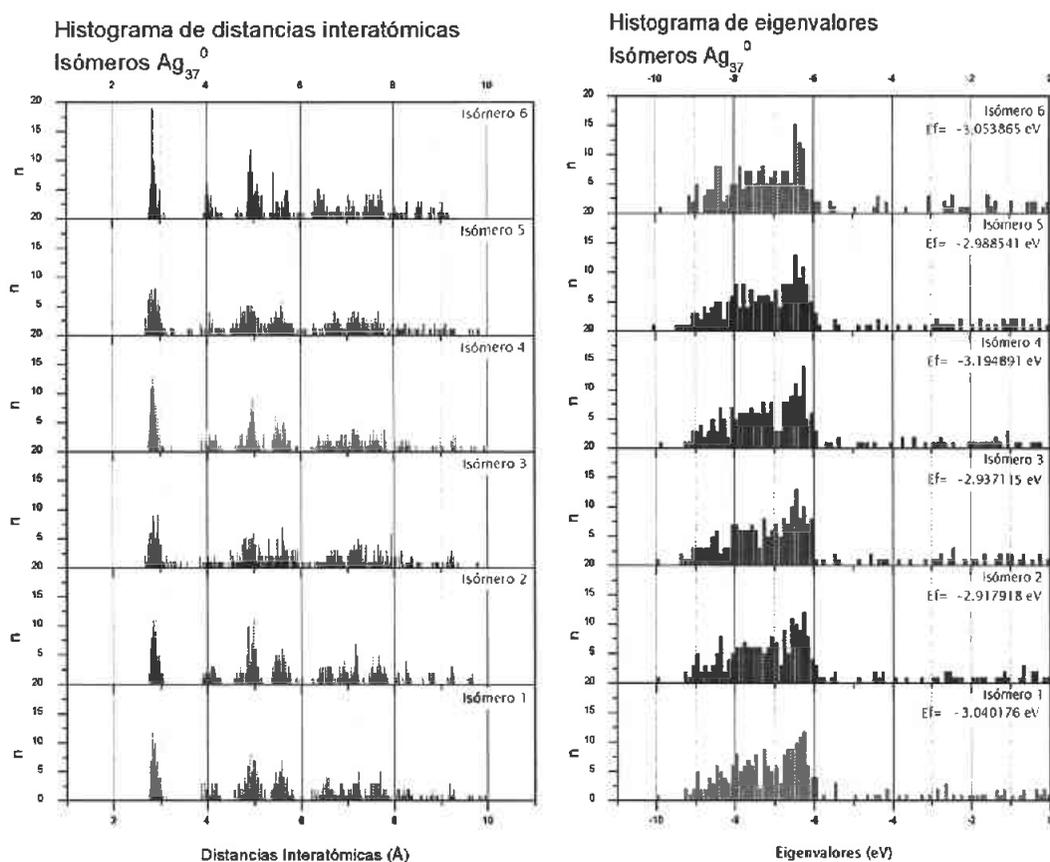


Fig. 3.1.2 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvectores para los isómeros de Ag_{37}^0 . E_f indica la energía de Fermi de cada isómero.

Las geometrías de los dos isómeros de menor energía para clusters catiónicos de Ag_{37}^+ , ambos presentan sitios de simetría local pentagonal, sin embargo, observamos también que el isómero de menor energía muestra motivos de decaedro decorado, mientras que el segundo isómero de más baja energía tiene tendencia a formar una estructura de mucho menor simetría.

Los histogramas de distancias interatómicas permiten dar una descripción cuantitativa de las geometrías descritas anteriormente. Una característica general de estas estructuras es que las geometrías que presentan un alto grado de simetría mostrarán una distribución de distancias con mayor degeneración que las correspondientes a geometrías de baja simetría en las cuales la distribución de distancias interatómicas se vuelve más ancha.

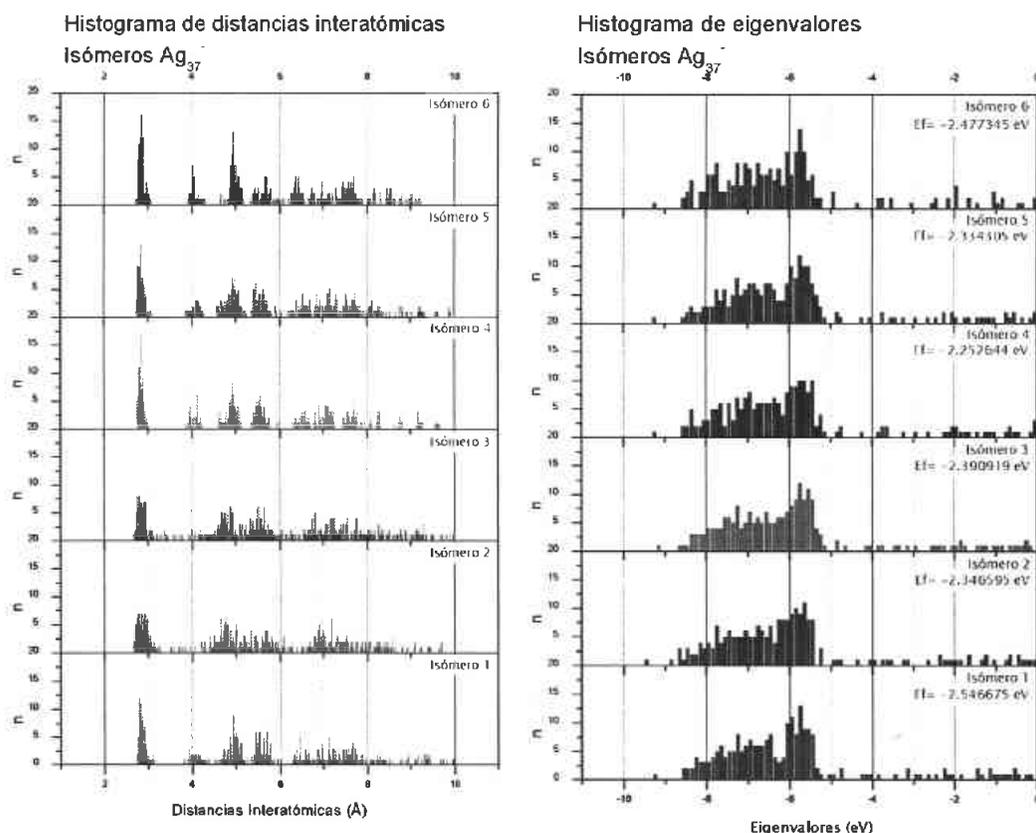


Fig. 3.1.3 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^+ . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{37}^+ .

Para el caso de Ag_{37}^0 encontramos que las distancias promedio a primeros vecinos de los seis isómeros de menor energía se encuentran en el rango de $2.87 \text{ \AA} - 2.88 \text{ \AA}$ donde el isómero correspondiente al estado base se encuentra por debajo del promedio con 2.87 \AA . En Ag_{37}^+ la distancia promedio entre primeros vecinos va del rango de $2.87 \text{ \AA} - 2.90 \text{ \AA}$; el isómero

de menor energía se encuentra justo en el promedio de los seis isómeros con 2.88 Å. Finalmente para Ag_{37}^+ el rango de distancias promedio a primeros vecinos se encuentra en el rango de 2.87 Å -2.90 Å encontrándose la distancia promedio a primeros vecinos correspondiente al isómero de menor energía por debajo del promedio.

El histograma de eigenvalores de energía refleja como las propiedades electrónicas del sistema dependen fuertemente de la estructura geométrica de los isómeros. Una estructura de alta simetría espacial, presentará un histograma de eigenvalores de energía con alta degeneración, mientras que una geometría que presenta baja simetría, presentará un histograma de eigenvalores de energía, con menor degeneración y mayor dispersión en el rango de energía correspondiente. En el caso de los cúmulos de plata de Ag_{37}^0 el rango de valores de energía se extiende de -10 eV hasta aproximadamente -2.91 eV. Para Ag_{37}^+ el rango de energía va de -10 eV a -2.25 eV. El rango de energía para Ag_{37}^+ va de -10 eV a -3.66 eV.

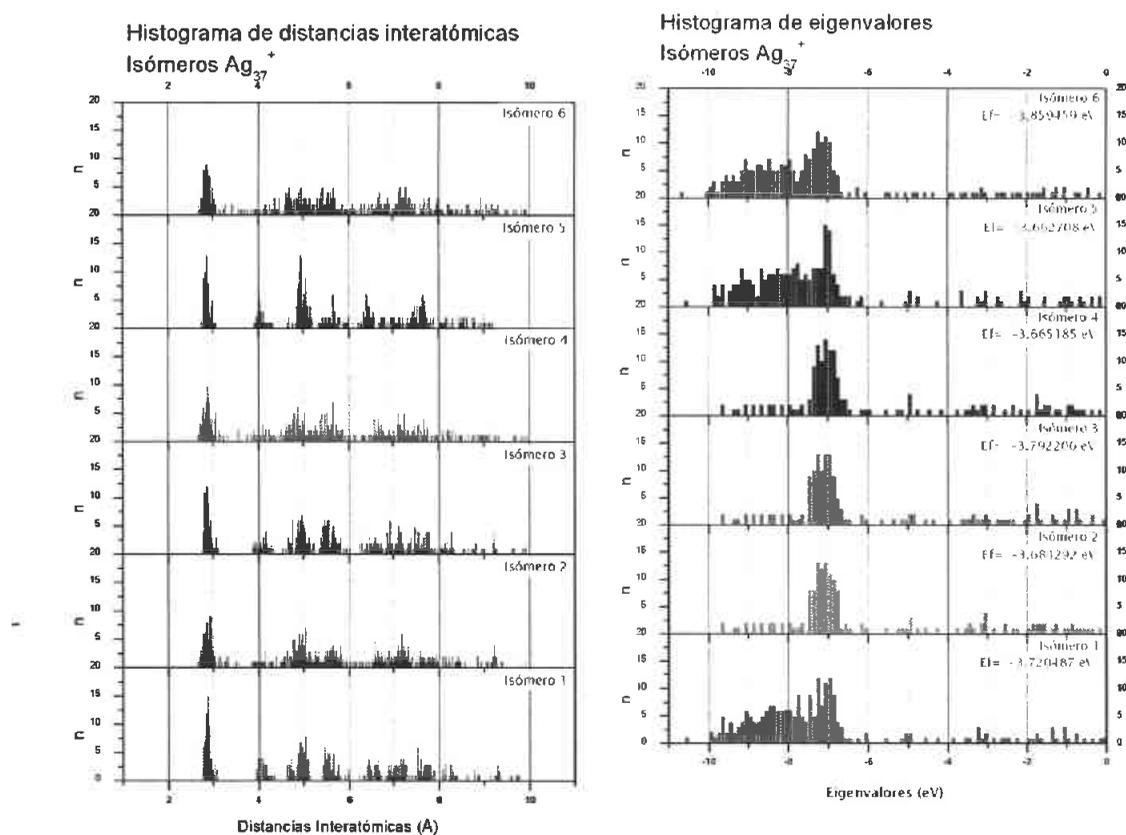


Fig. 3.1.4 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{37}^+ . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{37}^+ . E_F indica la energía de Fermi de cada isómero.

De la información contenida en el histograma de eigenvalores de energía, se puede extraer información sobre el valor de la brecha HOMO-LUMO, la cual nos da la separación entre el valor de energía del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el valor de energía del orbital desocupado de menor energía (LUMO). Para Ag_{37}^0 encontramos que su brecha HOMO-LUMO es relativamente pequeña (0.15 eV) con respecto a la del anión (0.19 eV) y a la del catión (0.30 eV) (para los isómeros de menor energía respectivamente).

En el caso de Ag_{37}^- el isómero de menor energía presenta un incremento en la brecha HOMO-LUMO (0.19 eV) con respecto al del neutro; finalmente Ag_{37}^+ presenta la mayor brecha HOMO-LUMO (0.30 eV). Además encontramos que, en el caso de los cúmulos catiónicos de los seis isómeros atómicos la mayor brecha HOMO-LUMO corresponde precisamente al isómero de menor energía.

TABLA 3.1.2 Ag_{38}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.5, la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.5, la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).

Ag ₃₈	NEUTRO				ANIÓN				CATION			
	N	G	d(Å)	E _T /N(eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E _T /N(eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E _T /N(eV)
1	1	2.884	0.000	0.30	2	2.869	0.000	0.34	3	2.890	0.000	0.37
2	2	2.883	0.018	0.36	1	2.891	0.186	0.35	1	2.870	0.044	0.01
3	3	2.871	0.141	0.34	5	2.884	0.203	0.36	4	2.888	0.063	0.13
4	4	2.893	0.211	0.13	3	2.899	0.335	0.18	2	2.881	0.176	0.41
5	5	2.899	0.240	0.04	4	2.888	0.387	0.13	5	2.902	0.264	0.05
6	6	2.889	0.637	0.02	6	2.893	0.529	0.11	6	2.883	0.674	0.15

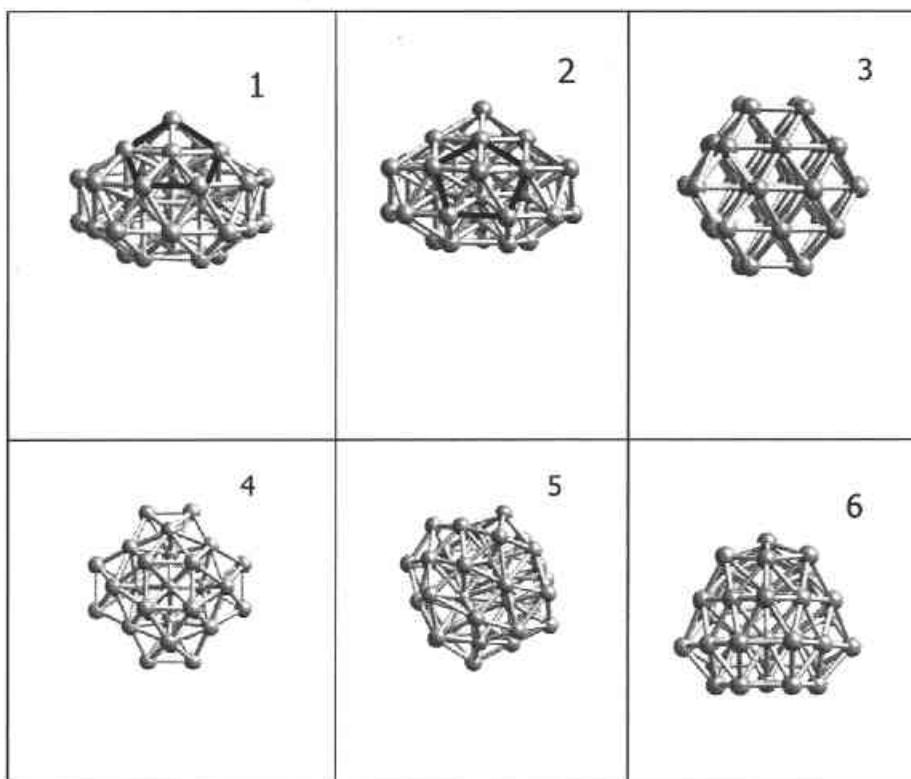


Fig.3.1.5 Geometrías de equilibrio de los seis isómeros de menor energía para Ag_{38}^v ($v = 0, -1, +1$). Se recalcan las simetrías correspondientes a las estructuras de menor energía.

Para los clusters de plata Ag_{38} neutros y aniónicos, encontramos una tendencia a formar estructuras con por lo menos un sitio de simetría pentagonal las cuales corresponden a estructuras no cristalinas, sin embargo para el isómero de menor energía del catión se encuentra una estructura de octaedro truncado, la cual es un fragmento de una estructura cristalina (fcc). Para Ag_{38}^0 , encontramos que los dos isómeros de menor energía (1,2) presentan geometrías con sitios de simetría pentagonal y tendencia a formar decaedros decorados incompletos. Para Ag_{38}^- , sus dos isómeros de menor energía son nuevamente aquellos encontrados para el neutro pero en orden inverso. Para Ag_{38}^+ , el isómero de menor energía muestra una geometría de octaedro truncado la cual se considera parte de una estructura cristalina; el segundo isómero de menor energía coincide con el del neutro.

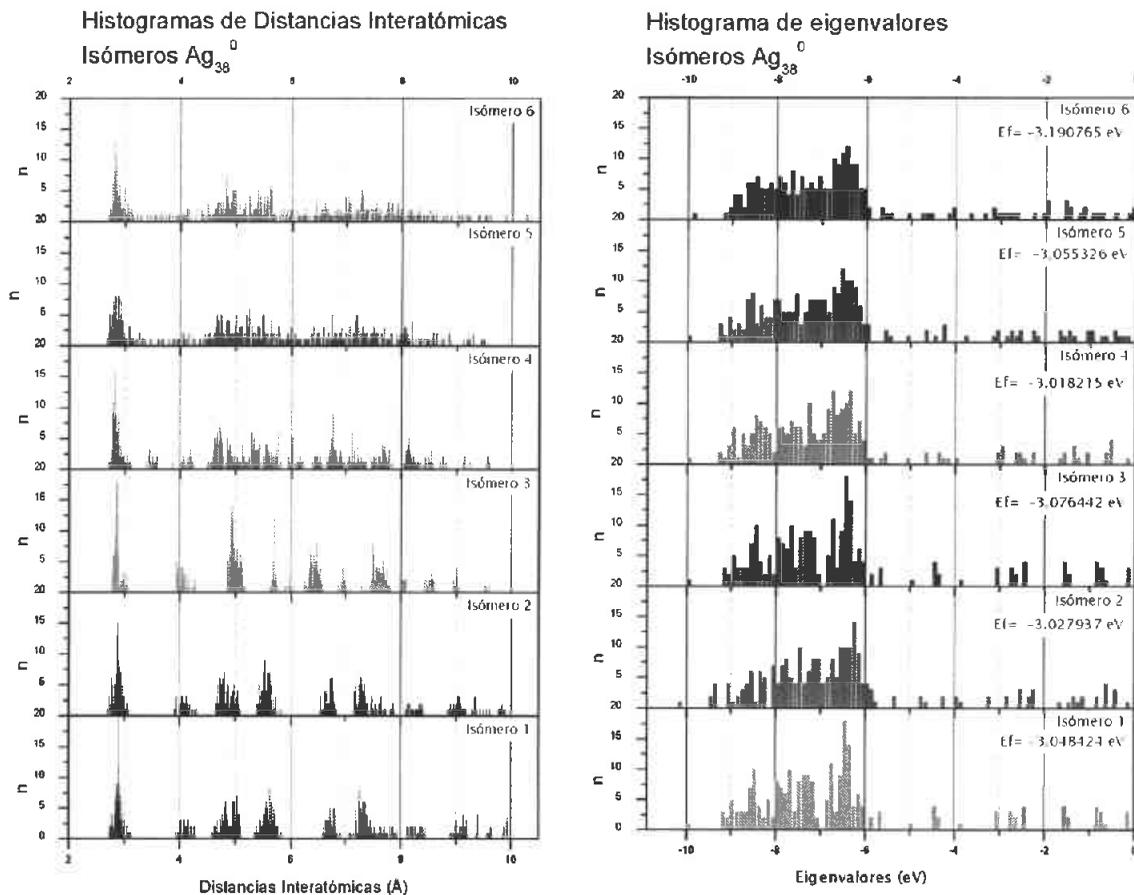


Fig. 3.1.6 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38}^0 .

La característica principal que se observa en los histogramas de distancias interatómicas es la tendencia a mostrar una distribución de distancias con mayor degeneración para las estructuras con alta simetría, y una mayor dispersión en la distribución de distancias para estructuras de baja simetría.

Para Ag_{38}^0 encontramos que los seis isómeros analizados de menor energía presentan una distancia promedio a primeros vecinos que se encuentra en el rango de $2.87 \text{ \AA} - 2.89 \text{ \AA}$. El isómero de menor energía (2.88 \AA) se encuentra por debajo del promedio. Para los clusters de Ag_{38}^+ encontramos que la distancia promedio a primeros vecinos se encuentra dentro del rango de $2.87 \text{ \AA} - 2.89 \text{ \AA}$, y el isómero de menor energía se encuentra por debajo del promedio con 2.86 \AA . Finalmente para Ag_{38}^+ , encontramos que la distancia promedio a primeros vecinos, se encuentra en el rango de $2.88 \text{ \AA} - 2.90 \text{ \AA}$, y la distancia promedio a primeros vecinos del isómero de menor energía se

encuentra por arriba del promedio con 2.89 Å. La comparación de los histogramas de distancias interatómicas, muestra que para el isómero con geometría de octaedro truncado (el de menor energía en el caso del catión (3)), las distancias interatómicas se distribuyen de manera análoga a las existentes en una red fcc.

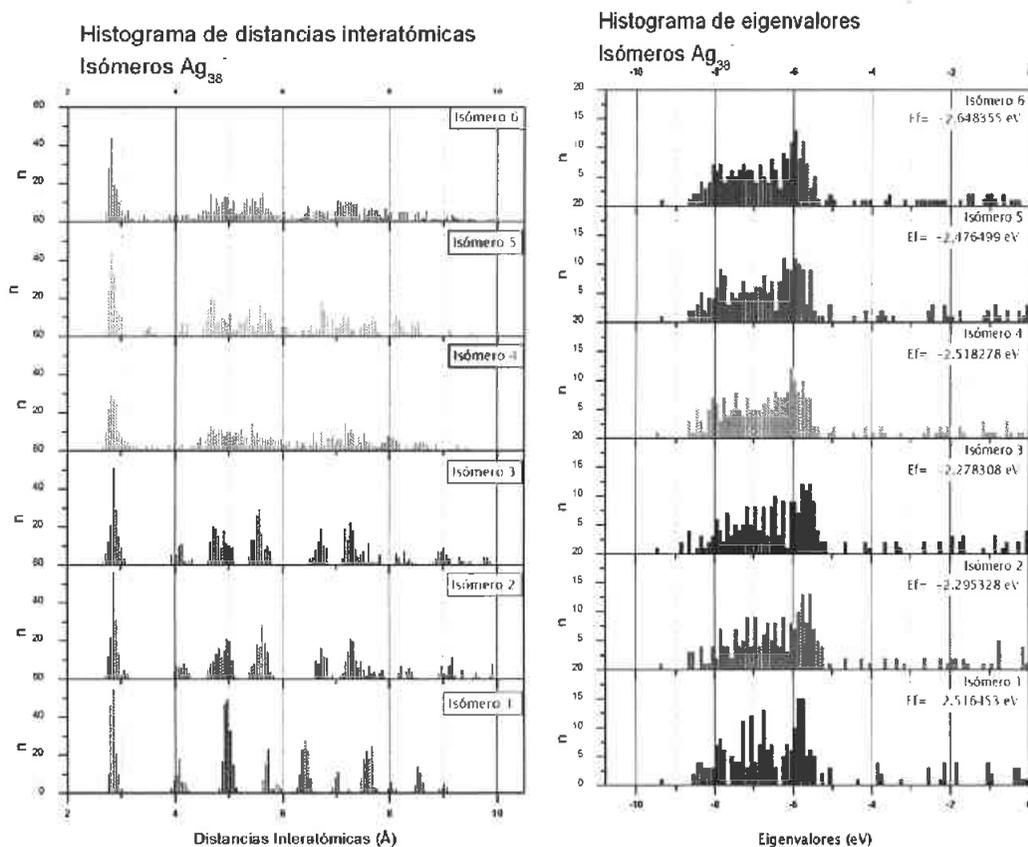


Fig. 3.1.7 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38} .

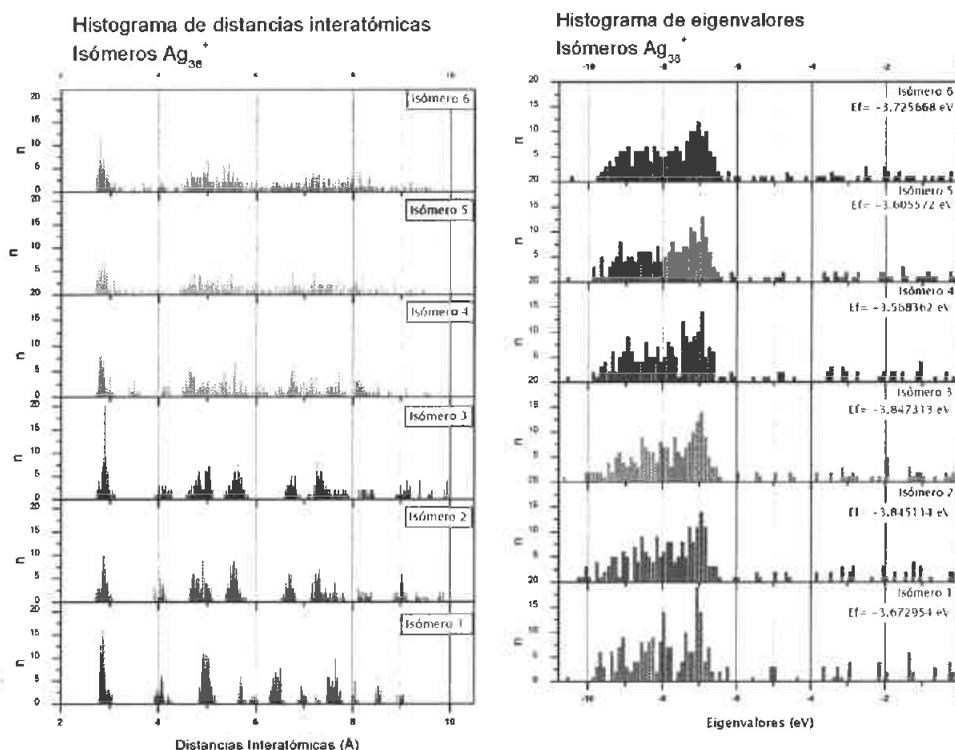
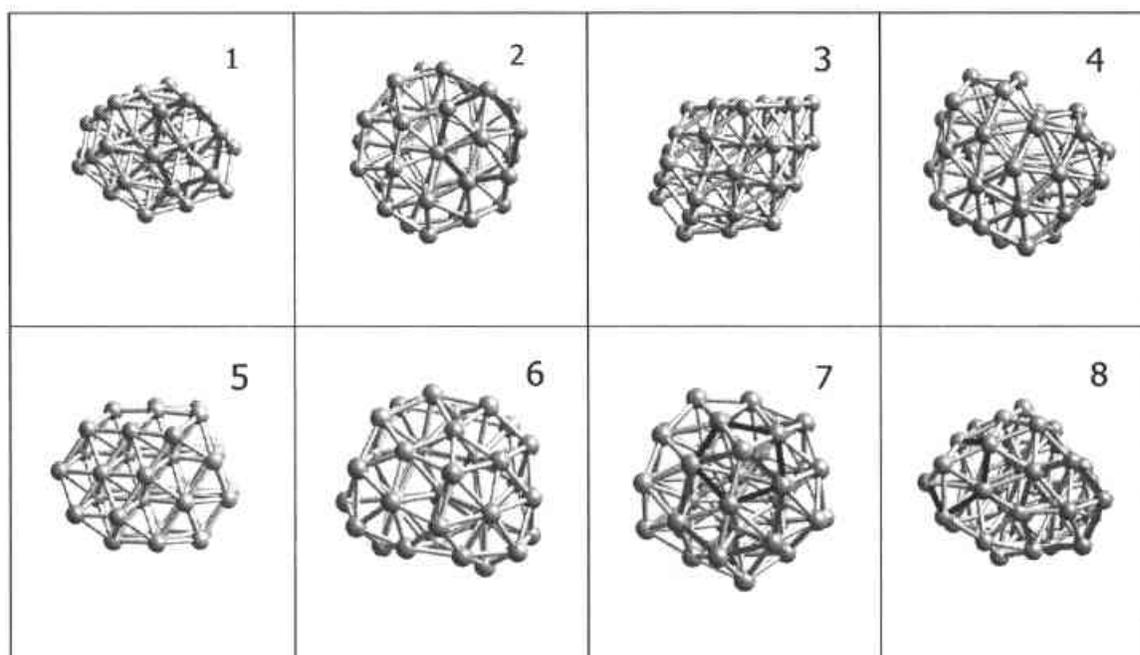


Fig. 3.1.8 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{38}^+ . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{38}^+ .

La relación entre las propiedades electrónicas del sistema y su dependencia con la estructura geométrica se puede observar en el histograma de eigenvalores de energía. Para el caso de estructuras con alta simetría, la tendencia en el histograma de eigenvalores será a mostrar una mayor degeneración en la distribución de energía, mientras que para una estructura con baja simetría la tendencia será a mostrar histogramas con distribuciones mas dispersas. Observamos que para Ag_{38}^0 el rango de energía va de -10eV a -3.1 eV , para Ag_{38}^{\cdot} de -10 eV a -2.27 eV y finalmente para Ag_{38}^+ de -10 eV a -3.56 eV .

TABLA 3.1.3 Ag_{39}^v ($v = 0, -1, +1$) La primer columna se refiere a los índices correspondientes con la figura 3.1.9 la segunda columna muestra el índice de la geometría correspondiente a cada isómero, (la notación de la geometría hace referencia al índice de la figura 3.1.9 la tercer columna se refiere a las distancias a primeros vecinos (Å), la cuarta columna a las energías totales (relativas a la mínima) encontradas para cada isómero y la quinta a la brecha HOMO(energía del orbital ocupado de mayor energía)-LUMO(energía del orbital molecular desocupado de menor energía).

Ag ₃₉	NEUTRO				ANIÓN				CATION			
	N	G	d(Å)	E _T /N(eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E _T /N(eV)	H-LGAP	G	d(Å)	E _T /N(eV)
1	1	2.889	0.000	0.22	7	2.892	0.000	0.01	1	2.881	0.000	0.25
2	2	2.899	0.202	0.11	8	2.898	0.170	0.14	2	2.880	0.004	0.10
3	3	2.877	0.383	0.34	2	2.888	0.202	0.01	5	2.880	0.095	0.35
4	4	2.878	0.384	0.18	9	2.912	0.206	0.05	3	2.873	0.263	0.18
5	5	2.868	0.431	0.11	10	2.907	0.234	0.04	4	2.868	0.267	0.04
6	6	2.901	0.499	0.13	3	2.880	0.235	0.16	6	2.885	0.269	0.05



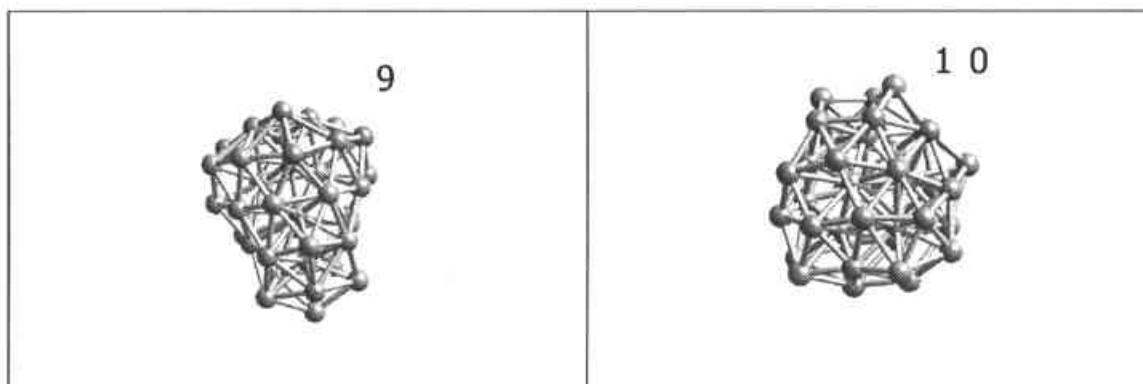


Fig.3.1.9 Geometrías de equilibrio de los diez isómeros de menor energía para Ag_{39}^v ($v = 0,+1$). Se recalcan las simetrías correspondientes a las estructuras de menor energía.

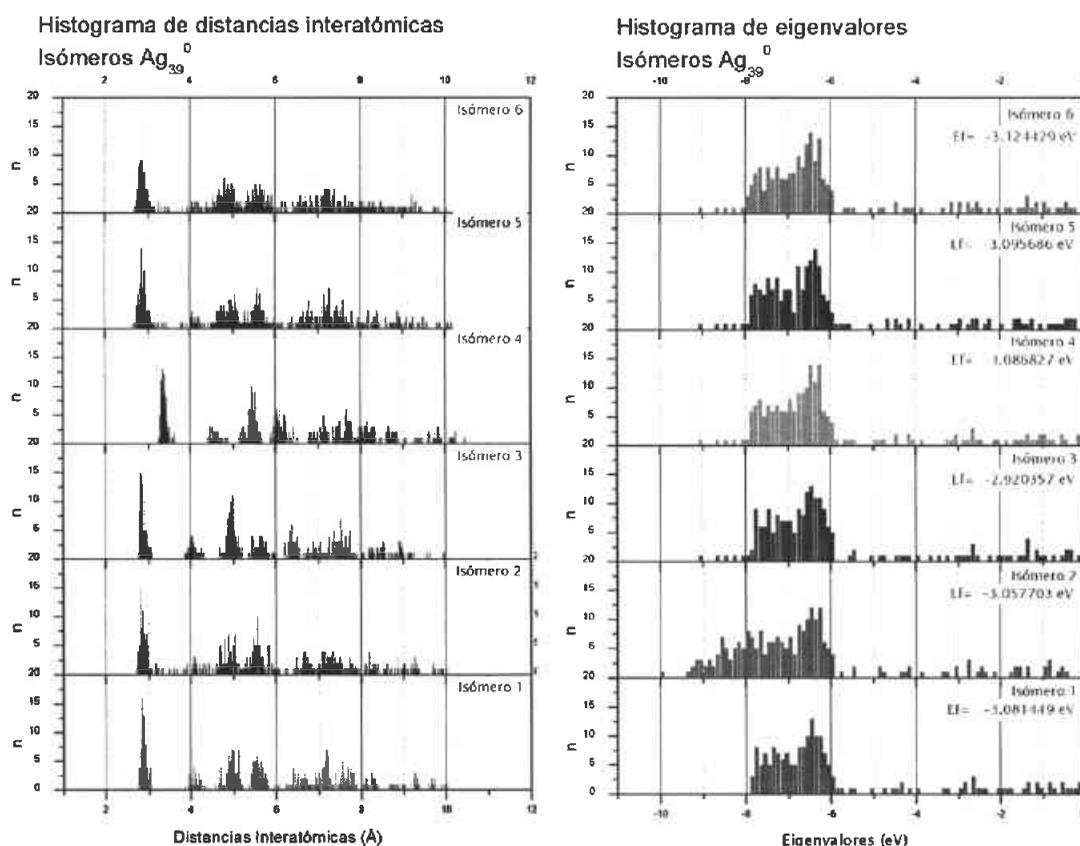


Fig. 3.1.10 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39}^0 . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39}^0 .

De la información contenida en el histograma de eigenvalores de energía, podemos calcular la diferencia entre los valores de energía de el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor

energía (LUMO), así, encontramos que para Ag_{38}^0 su homo-lumo gap fue relativamente alto (0.30 eV) comparado con isómeros neutros de mayor energía, pero baja, comparada con los el isómero de menor energía del catión (0.37 eV) y del anión (0.34 eV).

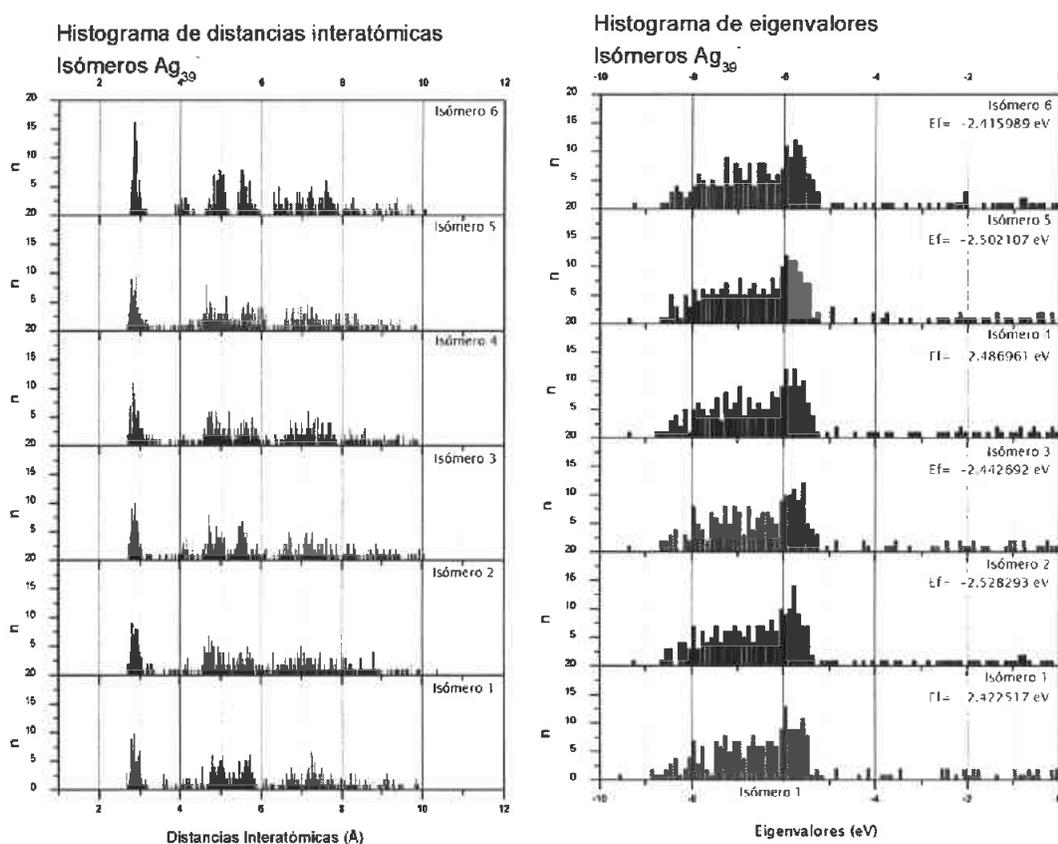


Fig. 3.1.11 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39} . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39} .

Los cúmulos de plata de Ag_{39} neutros, aniónicos y catiónicos muestran estructuras no cristalinas de las geometrías analizadas en todas ellas se encuentra al menos un sitio de simetría local pentagonal. Para Ag_{39}^0 encontramos que sus dos isómeros de menor energía (1,2) muestran sitios de simetría local pentagonal; el isómero de menor energía presenta una estructura de decaedro decorado mientras que el segundo isómero de energía más baja, tiene una estructura que presenta sitios de simetría local hexagonal. En Ag_{39} , las geometrías de los dos isómeros de menor energía corresponden a los isómeros 7 y 8 de la fig3.1.9. El isómero de menor energía presenta una geometría con sitios de simetría local pentagonal y sitios simetría local hexagonal. El segundo de menor energía muestra una geometría similar aunque de más baja simetría. Para Ag_{39}^+ observamos que los dos isómeros de menor energía coinciden con aquellos de menor energía

encontrados para el caso neutro.

Mediante los histogramas de distancias interatómicas obtenemos una descripción cuantitativa de las estructuras de los distintos isómeros. Los histogramas de distancias interatómicas, presentan una mayor degeneración en la distribución de distancias para aquellas estructuras en las que la simetría es alta, y una distribución mas dispersa para las estructuras que muestren una simetría mas baja. Encontramos que para Ag_{39}^0 las distancias a primeros vecinos se encuentran en el rango de 2.868 Å -2.901 Å donde el isómero de menor energía presenta una distancia a primeros vecinos por arriba del promedio con 2.889 Å. En Ag_{39}^- las distancias a primeros vecinos están en el rango de 2.880 Å -2.912 Å, el isómero de menor energía tiene una distancia promedio a primeros vecinos de 2.892 Å que se encuentra por debajo, pero muy cercana al promedio. En Ag_{39}^+ la distancia promedios a primeros vecinos van de 2.86 Å-2.88 Å donde el isómero de menor energía se encuentra por arriba del promedio con 2.882 Å.

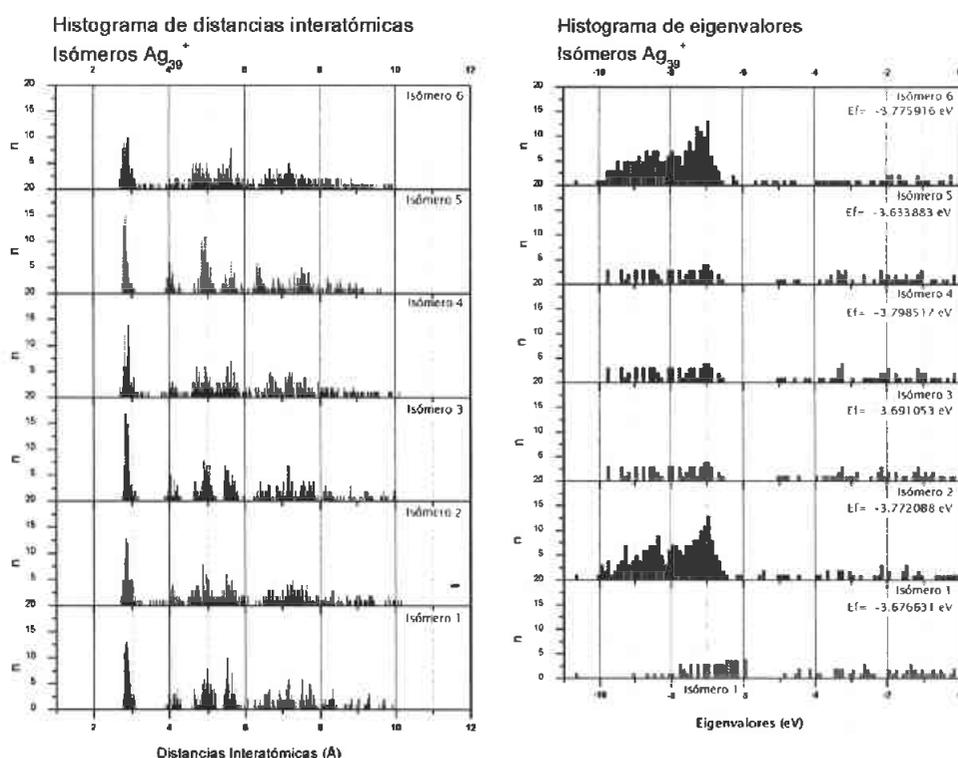


Fig. 3.1.12 Del lado izquierdo se muestran los histogramas de distancias interatómicas para los seis isómeros de menor energía de Ag_{39}^+ . Del lado derecho se muestran los histogramas de eigenvalores para los isómeros de Ag_{39}^+ .

En los histogramas de eigenvalores podemos observar la relación entre las propiedades electrónicas y la estructura geométrica que presentan

los isómeros; las estructuras de alta simetría presentan un histograma de eigenvalores con mayor degeneración en la distribución de energía y las estructuras de baja simetría muestran un histograma de eigenvalores con una gran dispersión en la distribución de energía. Encontramos que para Ag_{39}^0 que el rango de energía va de -10eV a -3.1 , para Ag_{39}^- de -10eV a -2.41eV y finalmente para Ag_{39}^+ de -10eV a -3.63eV .

A partir de la información del histograma de eigenvalores de energía del isómero de más baja energía de Ag_{39}^0 su brecha HOMO-LUMO fue relativamente alto (0.22) con respecto a isómeros neutros de menor energía. En el isómero de menor energía de Ag_{39}^- la brecha HOMO-LUMO fue muy baja (0.01 eV, observemos que presenta baja simetría), y finalmente el isómero mas bajo de Ag_{39}^+ presenta una brecha HOMO-LUMO relativamente alto con 0.25 eV.

La tendencia general obtenida al hacer el estudio comparativo de las propiedades estructurales de los cúmulos de plata estudiados, indica la existencia de geometrías no cristalinas, muchas de las cuales presentan por lo menos un sitio de simetría local pentagonal, mientras que otros presentaron sitios de simetría local hexagonal. La geometría más abundante encontrada en estos sistemas corresponde a decahedros decorados incompletos. Sin embargo, la estructura del cúmulo de menor energía de Ag_{38}^+ corresponde a la de un octaedro truncado la cual es un fragmento de una estructura cristalina (fcc), esto es interesante pues los sistemas contiguos (Ag_{37}^+ y Ag_{39}^+) presentan estructuras no cristalinas con sitios de simetría local pentagonal en ambos casos.

3.2 Contraparte experimental

Como hemos comentado en capítulos anteriores, las nanopartículas, constituyen un paso intermedio entre las moléculas y la materia condensada, de ahí la importancia de poder conocer como evolucionan sus propiedades a las del bulto a medida que aumentan su tamaño. Por ejemplo, los efectos de tamaño finito nos generan propiedades magnéticas, electrónicas y otras propiedades físicas muy diferentes a aquellas características de las moléculas o de la materia condensada [1].

Abordar el estudio de los clusters metálicos desde un enfoque teórico nos permite extender el campo de estudio que de manera experimental en algunas ocasiones es imposible cubrir. La simulación computacional es una

herramienta que nos permite realizar cálculos detallados sobre la estructura geométrica y electrónica (en nuestro caso de cúmulos metálicos) a partir de la aplicación de la teoría de funcional de la densidad. Estos cálculos nos permiten tener una primera aproximación de las propiedades estructurales y electrónicas de los clusters en estudio.

Durante los últimos años ha habido un avance importante en el desarrollo de técnicas experimentales para estudiar las propiedades físicas de los nanomateriales[7]. Los experimentos que estudian las propiedades de cúmulos se dividen en tres grandes grupos: la síntesis o fabricación de cúmulos, la caracterización de sus propiedades donde se utilizan técnicas de espectroscopía, microscopía y otras técnicas de caracterización, y la detección de cúmulos (generalmente mediante el uso de espectrometría de masas). Es importante resaltar que el progreso en la nanociencia se debe en gran parte al desarrollo de nuevas técnicas experimentales. En particular, la técnica de haces moleculares ha permitido el estudio de clusters en fase gaseosa en un ambiente "libre de interacción" (pues previamente en algunas técnicas experimentales se utilizaban sustratos donde se colocaban las nanopartículas en estudio, sin embargo la interacción de la nanopartícula con el sustrato podía modificar algunas de sus propiedades). El estudio de los clusters en fase gaseosa presenta varios problemas con la medición de las propiedades físicas de las partículas individuales y con la generación de haces de clusters de un tamaño específico. Algunos de los experimentos, involucran la deposición de clusters de un tamaño seleccionado sobre un sustrato (como por ejemplo el grafito, sílice o algún óxido inorgánico) o la implantación de ellos dentro de una matriz sólida. Si bien tales técnicas permiten el estudio de clusters individuales mediante técnicas de caracterización, las propiedades medidas no corresponden a las de un cluster libre debido a la interacción con el sustrato o la matriz sólida [7].

Para resolver este problema, se ha desarrollado una técnica para confinar clusters metálicos de un tamaño previamente seleccionado en una trampa electromagnética. Para medir las propiedades estructurales de los clusters atrapados se ha utilizado la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa [25]. Para estos estudios la aplicación de técnicas de trampas Paul de radiofrecuencia (rf) es útil porque permite atrapar clusters iónicos con una masa previamente seleccionada así como controlar su energía interna. Esto ha permitido la posibilidad de aplicar métodos de difracción de electrones de fase gaseosa (GED (Gas phase electron diffraction)) para estudiar la estructura de clusters dependientes del tamaño así como cambios estructurales debido a la temperatura.

Un esquema general del equipo experimental para obtener el patrón de difracción de clusters iónicos atrapados se muestra en la figura 3.2.1. Los

clusters iónicos se pueden almacenar en una trampa Paul de rf mediante ionización in-situ de un haz efusivo emitido por un horno. Los iones atrapados se exponen a un haz de electrones de alta energía para obtener un patrón de difracción adecuado y poder derivar información relativa a su estructura. Como resultado del desorden orientacional y espacial de los clusters iónicos atrapados, el patrón de difracción que se obtiene es en forma de anillos de Debye-Scherrer [26].

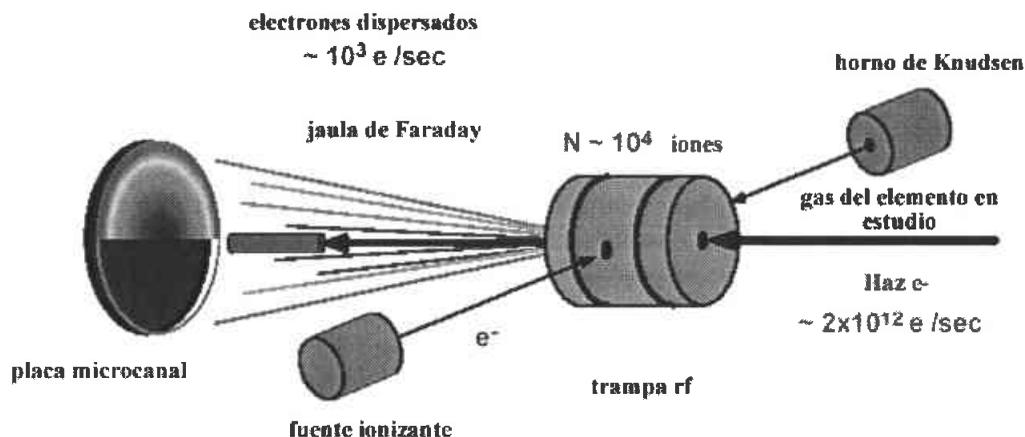


Fig 3.2.1 Muestra un esquema general del experimento para la obtención de patrones de difracción de clusters iónicos atrapados.

El equipo experimental consta de una fuente ionizante, una trampa de Paul de radiofrecuencia, un detector de placa multicanal y una cámara con carga acoplada (CCD Charged-coupled device) montado sobre un eje común para mantener una simetría cilíndrica alrededor del eje de la fuente ionizante (fig.3.2.2). En GED la dispersión orientacionalmente promediada de la estructura molecular, produce un patrón de anillo super impuesto sobre un fondo suave resultado de la dispersión atómica.

La fuente de clusters emite un haz que dentro de la trampa es ionizado a través de una fuente. El haz de electrones pasa a través de la trampa que contiene una nube de iones produciendo así electrones difractados que se representan en la figura 3.2.2 mediante líneas discontinuas. El primer haz entra en la jaula de Faraday y los electrones difractados golpean la placa multicanal, produciendo un patrón de anillo sobre la pantalla de fósforo. La imagen que queda sobre la pantalla es extraída por una cámara CCD montada fuera de la cámara de ultra alto vacío [26, 27].

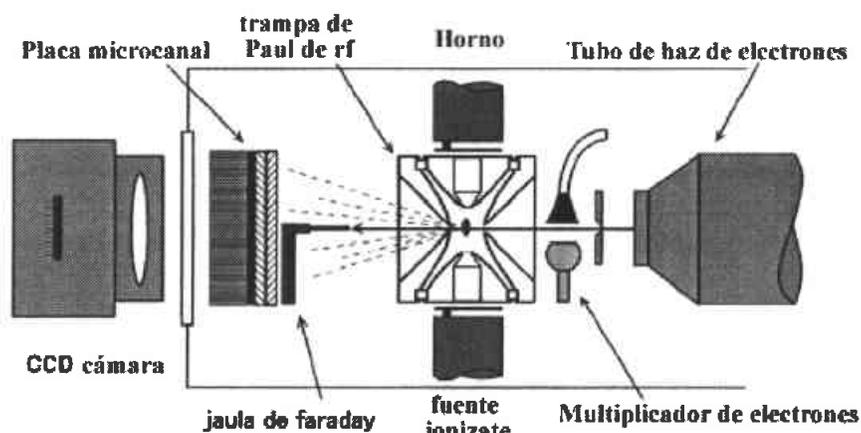
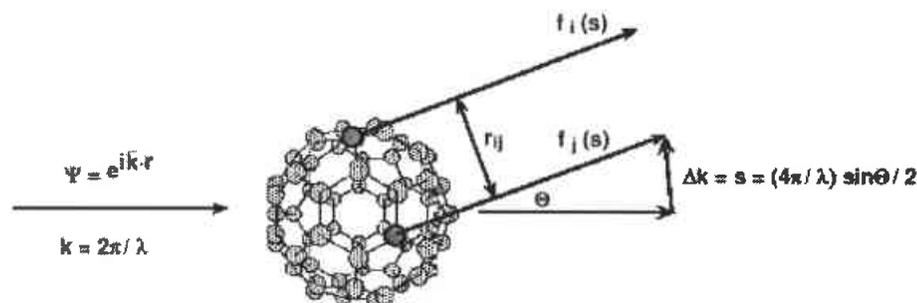


Fig 3.2.2 Muestra el aparato de difracción de clusters iónicos atrapados. La configuración experimental incluye una estructura de alineamiento sobre cada uno de los componentes montados.

La dispersión de electrones de moléculas en fase gaseosa se compone de una dispersión elástica de los átomos individuales, de la interferencia de las ondas dispersadas por átomos separados por distancias características de la estructura molecular, y por la dispersión inelástica característica de los estados de energía de los electrones moleculares. La contribución elástica promediada horizontalmente se expresa en la figura 3.2.3, en términos de las amplitudes f_{ij} de dispersión atómica, la separación atómica r_{ij} y las amplitudes vibracionales medias I_{ij} .



$$I_{\text{elastic}} = \sum_i I_{\text{atom}}(\mathbf{s}) + \sum_{i,j} I_{\text{molec}}(\mathbf{s}) \propto \sum_i |f_i(\mathbf{s})|^2 + \sum_{i,j} f_i(\mathbf{s}) f_j^*(\mathbf{s}) \frac{\sin(\mathbf{s}r_{ij})}{sr_{ij}} e^{-I_{ij}^2 \mathbf{s}^2/2}$$

Fig. 3.2.3. Dispersión de electrones en moléculas

A manera de ejemplo se puede utilizar un haz de C_{60} para calibrar el aparato experimental y probar esta técnica mediante el espectro de GED de C_{60} que es ya bien conocido. Se obtuvieron patrones de difracción de $\sim 10^4$ iones atrapados de C_{60}^+ . El fondo de dispersión de electrones se mide contando el número de eventos de electrones detectados por el detector

microcanal de placa de fosforo (MCP Microchannel plate/phosphor screen detector) a una incidencia baja de corriente de haz de electrones ($\sim 2\text{nA}$) en ausencia de clusters iónicos y a la presión base de la cámara. Los datos encontrados se muestran en la figura 3.2.4.

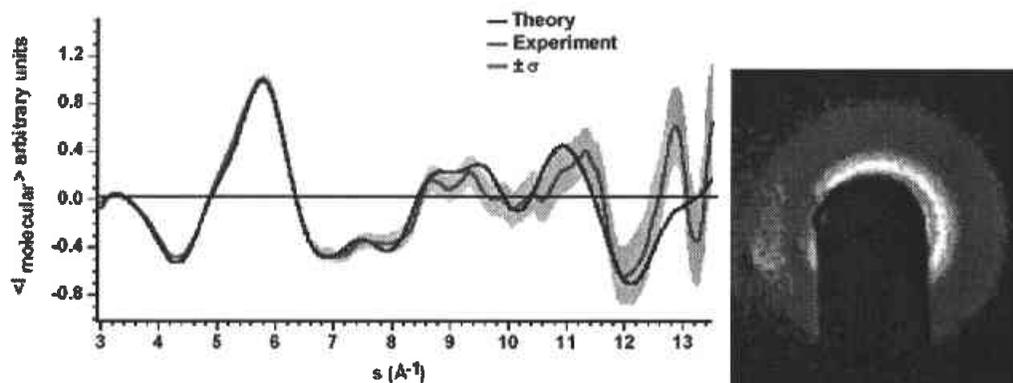


Fig. 3.2.4 Difracción de iones atrapados de C^{+60} . A la derecha se muestran los datos de fondo de la CCD. Donde $s = \Delta k = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{\text{sen}\phi}{2}$

Como puede verse en la figura 3.2.4 al comparar la curva experimental con la curva teórica obtenida calculada a partir del patrón de difracción de un fullereno, el acuerdo entre teoría y experimento es razonablemente bueno.

Mediante la técnica antes descrita es posible encontrar el patrón de difracción correspondiente a un cluster atómico. Si con ésta técnica se obtuvieran datos correspondientes a clusters de plata de los tamaños estudiados en esta tesis, sería posible interpretar los datos encontrados experimentalmente con los obtenidos teóricamente, utilizando las coordenadas de las estructuras de menor energía.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos metálicos X_n^v ($X = Ag; v = -1, 0, +1; n = 37, 38, 39$) a partir de sus configuraciones de mínima energía. Estas configuraciones se obtuvieron previamente utilizando el método de optimización global denominado algoritmos genéticos, el cual requiere de un potencial que simule la interacción de n-cuerpos [12]. Para esto se utilizó el potencial de Gupta, que se basa en la aproximación de segundo momento para la densidad de estados electrónicos dentro del modelo de amarre fuerte.

Después de obtener las configuraciones de menor energía con el procedimiento anterior se utiliza la teoría de funcional de la densidad para obtener las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos en estudio. En este trabajo se presenta una comparación de estas propiedades para diferentes tamaños en el rango de $n = 37-39$ y para los casos eléctricamente neutros, catiónico y aniónico

Una primera conclusión de este trabajo es que los sistema a escala nanométrica presentan propiedades muy distintas a aquellas existentes a escala macroscópica. En el rango de tamaños de cúmulos estudiados la presencia o ausencia tanto de un átomo como de un electrón influye dramáticamente en las propiedades estructurales y energéticas del sistema, como se puede observar al comparar las tablas 3.1.1-3.1.3.

Con respecto a las propiedades estructurales, la mayoría de los cúmulos metálicos aquí estudiados, muestran una tendencia a formar geometrías no cristalinas, muchas de las cuales presentan por lo menos un sitio de simetría local pentagonal, mientras que otros presentaron sitios de simetría local hexagonal. La geometría no cristalina más abundante en todos los casos estudiados corresponde a decahedros decorados incompletos. Sin embargo, la estructura del cúmulo de menor energía de Ag_{38}^+ corresponde a la de un octaedro truncado la cual es un fragmento de una estructura cristalina (fcc), esto es interesante pues los sistemas contiguos (Ag_{37}^+ y Ag_{39}^+) presentan estructuras no cristalinas con sitios de simetría local pentagonal en ambos casos.

Los histogramas de distancias interatómicas calculados, permitieron

dar una descripción cuantitativa de las geometrías descritas anteriormente. Una característica general de estas estructuras es que las geometrías que presentan un alto grado de simetría muestran una distribución de distancias con mayor degeneración que las correspondientes a geometrías de baja simetría en las cuales la distribución de distancias interatómicas se vuelve más ancha. Los rangos de distancias promedio a primeros vecinos van de 2.87 Å para el caso de Ag_{37}^0 hasta 2.89 Å para Ag_{38}^+ .

El histograma de eigenvalores de energía refleja como las propiedades electrónicas del sistema dependen fuertemente de la estructura geométrica de los isómeros. Las estructuras de alta simetría espacial, presentan un histograma de eigenvalores de energía con alta degeneración, mientras que las geometrías que presentan baja simetría, presentan un histograma de eigenvalores de energía, con menor degeneración y mayor dispersión en el rango de energía correspondiente. Los rangos de energía de Fermi de los sistemas en estudio van de -3.67 eV en el caso de Ag_{38}^+ a -2.42 eV para Ag_{39}^- . Los valores de la brecha HOMO-LUMO, la cual nos da la separación entre el valor de energía del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el valor de energía del orbital desocupado de menor energía (LUMO) se encuentran en el rango de 0.01 eV para Ag_{39}^- hasta 0.37 eV para Ag_{38}^+ .

Un resultado notorio del estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de plata, es que no se encontró una correlación entre valores grandes para la brecha HOMO-LUMO y una alta simetría estructural del cúmulo. Por ejemplo el cuarto isómero de Ag_{38}^+ con una geometría de baja simetría presenta una brecha HOMO-LUMO de 0.41 eV.

Los resultados sobre las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de plata obtenidos en este trabajo pueden ayudar a la interpretación de algunos resultados experimentales recientes [12]. Por otro lado, también pueden ser el punto de partida para estudiar las propiedades estructurales a temperaturas finitas así como posibles transiciones de fase en cúmulos metálicos.

Bibliografía

- [1] J. Jellinek, *Theory of Atomic and Molecular Clusters with a Glimpse at Experiments*, Springer (New York) 1999.
- [2] S.N. Khanna, A.W. Castleman, *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, Springer (New York) 2002.
- [3] K. Ohno, K.Esfarjani, Y. Kawasoe, *Computational Materials Science From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. Springer (New York) 2002.
- [4] I.L. Garzón, J.A. Reyes-Nava, J.I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M.R. Beltrán, and K. Michaelian, *Chirality in Bare and Passivated Gold Nanoclusters*, Phys. Rev. B **66**, 073403 (2002).
- [5] K. Michaelian, N. Rendón, and I.L. Garzón, *Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters*, Phys. Rev. B **60**, 2000 (1999).
- [6] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, Inc, (New York) 1995.
- [7] Roy Johnston, *Atomic and Molecular Cluster*, London and New York Press, 2002.
- [8] S. Graham, *DNA Helps Nanoparticles Pull Themselves Together*, Scientific American, Enero 2005.
- [9] Y. Kawasoe, K. Ohno, T. Kondow, *Clusters and Nanomaterials*, Springer (New York) 2001.
- [10] D.J. Wales, *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Cambridge University Press 2003.
- [11] R.P. Gupta, *Lattice Relaxation at a metal surface*, Phys, Rev. B **23**, 6265 (1981).

- [12] X.Xing, R.M.Danell, I.L.Garzón, K.Michaelian, M.N.Blom, M.M.Burns and J.H.Parks *Size-dependent fivefold and icosahedral symmetry in silver clusters*, Phys. Rev. B **72**,081405 (2005).
- [13] V.Rosato, M.Guillope, and B.Legrand, *Thermodynamical and structural properties of f.c.c transition metals using a simple tight-binding model*, Phil. Mag. A, **59**,321 (1989).
- [14] K. Michaelian, A.Taméz, I.L. Garzón, *Efficient statistical mapping of energy surfaces of nanoclusters and molecules*, Chem. Phys. Lett. **370**, 654 (2003).
- [15] K. Capelle, *A Bird's-Eye View of Density -Functional Theory*, Departamento de Física Teórica e Informática, Insitituto de Física de São Carlos. Universidad de São Paulo, Brasil 2004.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects*, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. Lett. **136**, 864 (1964).
- [18] F. Baletto, A. Rapallo, G. Rossi and R. Ferrando. *Dynamical effects in the formation of magic cluster structures*, Phys. Rev. B **69**,235421 (2004).
- [19] Attila Szabo, Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*, Dover (New York) 1989.
- [20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., **64**,1045 (1992).
- [21] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Large scale DFT calculations with SIESTA*.Phys. Rev. B. **53**, 10441 (1996).
- [22] N. Troullier and J.L. Martins. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B **43**,1993 (1991).
- [23] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. *Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent system*, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).

- [24] E. M. Fernández, J. M. Soler, I.L. Garzón, L. C. Balbás, *Trends in the structure and bonding of noble metal clusters*, Phys. Rev. B **70**, 1665403 (2004).
- [25] M.Maier-Borst, D.Cameron, M Rokni, J.H. Parks, *Electron Diffraction of Trapped Cluster Ions*, Rowland Institute for Science, Cambridge, MA. 1998.
- [26] M. Maier-Borst, D.B. Cameron, M. Rokni, and J.H. Parks, *Electron diffraction of trapped cluster ions*, Phys. Rev. A **59**, R3162 (1999).
- [27] S. Krückeberg, D. Schoos, M. Maier-Borst, and J.H. Parks, *Diffraction of Trapped $(Cs)_nCs^+$: The Appearance of Bulk Structure*, Phys.Rev.Lett. **85**, 4494 (2002).
- [28] F. Baletto, A. Rapallo, G. Rossi and R. Ferrando. *Modern Density Functional Theory A Tool for Chemistry*, Elsevier (New York) 1995.