



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**“Caracterización del Orden Estructural Local de  
Nanopartículas Metálicas”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Físico**

**P R E S E N T A :**

**Alejandro Julián Castrejón**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa  
2015**

**Ciudad Universitaria, D. F.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**1.- Datos del alumno:**

Julián  
Castrejón  
Alejandro  
044 55 64 32 13 16, alediego@ciencias.unam.mx  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
305018371

**2.- Datos del tutor:**

Dr.  
Garzón  
Sosa  
Ignacio Luis

**3.-Datos del sinodal 1:**

Dr.  
Alonso  
Huitrón  
Juan Carlos

**4.-Datos del sinodal 2:**

Dra.  
Sánchez  
Morales  
Vicenta

**5.-Datos del sinodal 3:**

Dr.  
Paz  
Borbón  
Lauro Oliver

**6.-Datos del sinodal 4:**

Dra.  
Molina  
Brito  
Bertha

**7.-Datos del trabajo escrito:**

“Caracterización del Orden Estructural Local de Nanopartículas Metálicas”  
47 p.  
2015

# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Motivación .....	2
1.3. Estructuras de cúmulos atómicos .....	3
1.4. Técnicas de análisis computacional para la clasificación de arreglos atómicos.....	5
<b>2. Metodología</b>	<b>9</b>
2.1. Método de dinámica molecular clásica .....	9
2.1.1. Algoritmo de Verlet .....	9
2.1.2. Potencial de Gupta .....	10
2.2. Simulación para la generación de nanopartículas con defectos .....	11
2.3. Análisis de orden de enlace .....	13
2.3.1. Aplicación de los BOPs a nanopartículas de oro .....	16
2.4. Desarrollo del método para la clasificación de estructuras .....	16
2.4.1. Átomos identificados por el criterio establecido .....	22
<b>3. Resultados</b>	<b>26</b>
3.1. Obtención de isómeros .....	26
3.2. Análisis de isómeros de un cúmulo de oro con 887 átomos .....	27
3.3. Caracterización estructural de $Au_{887}$ .....	32
3.4. Estudio energético .....	33
<b>4. Conclusiones</b>	<b>37</b>

<b>A. Tabla de armónicos esféricos</b>	<b>39</b>
A.1. Armónicos esféricos con $l = 4$ .....	39
A.2. Armónicos esféricos con $l = 6$ .....	40
<b>B. Isómeros del <math>Au_{887}</math></b>	<b>42</b>
B.1. Estructuras cúbicas centradas en las caras (FCC) .....	42
B.2. Estructuras de Decaedros .....	43
B.2. Estructuras de Icosaedros .....	44
<b>Bibliografía</b>	<b>45</b>

# Resumen

En este trabajo se realizó un estudio estructural de los isómeros (mínimos locales) de un cúmulo de oro formado por 887 átomos, mediante una exploración de la superficie de energía potencial utilizando simulaciones de dinámica molecular. Para ello, se propuso un método para identificar y clasificar el orden estructural local de dichos isómeros, basado en la existencia de dominios o simetrías estructurales, características de nanopartículas metálicas con morfologías cúbicas centradas en la cara (FCC), decaedrales (DEC) e icosaedrales (ICO).

Para realizar dicha clasificación estructural local se usaron los parámetros de orden de Steinhardt (BOPs) ( $Q_4, Q_6$ ). Al calcular estas cantidades para cada uno de los átomos en las nanopartículas se puede identificar el entorno estructural (FCC, dislocación, simetría pentagonal o simetría icosaedral) en el cual se encuentra embebido dicho átomo del cúmulo.

Primeramente, se comenzó por calibrar los parámetros de orden de enlace ( $Q_4, Q_6$ ) usando las estructuras perfectas FCC ( $\text{Au}_{928}$ ), icosaedro de Mackay ( $\text{Au}_{923}$ ) y decaedro de Marks ( $\text{Au}_{887}$ ). Al graficar el par de BOPs de cada átomo con respecto a la distancia del centro de masa de la nanopartícula se pudieron evidenciar sus características estructurales. De esta manera se logró crear rangos de clasificación para los átomos dependiendo de sus valores de ( $Q_4, Q_6$ ), que dan lugar a cuatro tipos de estructuras locales, FCC, dislocación (o twinning), simetría 5 (Dec) y simetría  $Ih$  (o icosaedral).

Se analizaron cuatro grupos,  $\{G^i$  con  $i=1, \dots, 4\}$ , de 100 nanopartículas,  $G^i = \{X_j^i, j = 1, \dots, 100\}$ , cada una de estas nanopartículas,  $X_j^i$ , contenía 887 átomos de oro,  $\text{Au}_{887}$ . Las estructuras se obtuvieron usando enfriamientos por dinámica molecular clásica usando el algoritmo de Verlet y el potencial de  $n$ -cuerpos de Gupta, combinado con gradiente conjugado. La diferencia entre cada uno de los grupos de estructuras,  $G^i$ , fue el tiempo total de enfriamiento,  $T_{total,i}$  con  $T_{total,4} > \dots > T_{total,1}$ , permitiendo así, ver el efecto del tiempo de enfriamiento en las energías obtenidas y en las morfologías de las nanopartículas. La simulación parte de una estructura atómica inicial en fase líquida, donde el sistema es capaz de visitar cualquier mínimo local en la superficie de potencial, después se hace el enfriamiento simulado por dinámica molecular hasta obtener una estructura en fase sólida. Los tiempos de enfriamiento fueron  $T_{total,1} = 1$  ns,  $T_{total,2} = 2$  ns,  $T_{total,3} = 4$  ns y  $T_{total,4} = 6$

ns. Al finalizar el enfriado, las estructuras se encuentran a una temperatura aproximada de 300 K, en este punto se aplica una optimización por gradiente conjugado para obtener un mínimo local de la estructura.

Una vez obtenidos los isómeros (mínimos locales de la superficie de potencial), se procedió a clasificarlos en estructuras tipo FCC, decaedros o icosaedros. Para ello, se utilizaron los criterios basados en la morfología de las estructuras con alta simetría mencionados arriba.

Se encontró que las estructuras más abundantes fueron los icosaedros, después seguían las partículas con estructura FCC, siendo las partículas con motivos decaedrales las que eran menor en abundancia. También se encontró que, las energías de las estructuras tienden a disminuir conforme aumenta el tiempo de enfriamiento y que la estructura más estable clasificada correspondía a los decaedros y pertenecía al tiempo de enfriamiento más largo, con 6 nanosegundos. Las energías de las estructuras estudiadas se analizaron con respecto a la energía del decaedro de Marks de oro con 887 átomos, dado que, hasta el momento, es la estructura conocida con la menor energía para este número de átomos.

Los resultados aquí obtenidos nos dan una idea de la importancia de ampliar los criterios de clasificación de estructuras, ya que para nanopartículas relativamente grandes (~3 nm), no es posible usar los métodos convencionales conocidos, dado que, en general, las estructuras obtenidas son policristalinas. También, estos resultados sirven para darnos una idea de la importancia de explorar la superficie de energía potencial de nanopartículas y estudiar las estructuras de menor energía (isómeros estables), que a su vez, nos permite interpretar algunos resultados experimentales recientes.



# Capítulo 1

## Introducción

### *1.1. ANTECEDENTES*

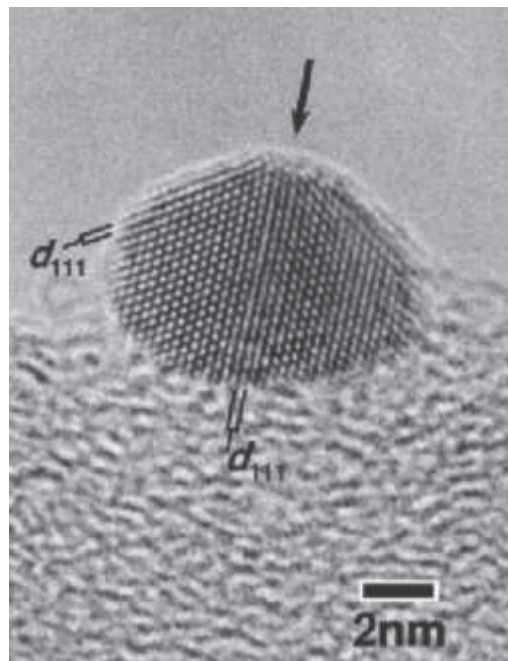
Desde los tiempos de John Dalton, cuando la teoría atómica llegó a ser aceptada, el estudio de cómo se comporta la materia se dividió en dos corrientes. Uno ha sido reduccionista, concentrándose en las propiedades individuales de los átomos y moléculas, y fue en la década de 1930 donde esta línea condujo a la física nuclear y luego a la física de partículas. La otra corriente ha enfocado su estudio a las propiedades de numerosos átomos y moléculas juntas, tanto que estos agregados pueden considerarse como infinitos. El campo entre los límites de estas dos corrientes ha crecido explosivamente y a la materia que se encuentra en este rango de tamaños la han dado por llamar: cúmulos atómicos o nanopartículas [1]. Los cúmulos atómicos o nanopartículas son agregados de átomos y moléculas de tamaño nanométrico cuyo número está en el rango de  $10$  a  $10^6$  [2].

Este nuevo campo, comúnmente llamado nanociencia, se ha extendido a través de la física, química e ingeniería en gran número de direcciones para contestar importantes cuestiones, que van desde las bases de la ciencia hasta la búsqueda de una gran variedad de aplicaciones tecnológicas (también llamada nanotecnología). El propósito de la nanociencia y la nanotecnología es el de entender, controlar y manipular sistemas de tamaños nanométricos (1-100 nm) [3].

Las propiedades de los cúmulos atómicos y nanopartículas son peculiares pues poseen cualidades diferentes de sus partes elementales y sus piezas macroscópicas de materia. En contraste con las moléculas, los cúmulos atómicos no tienen un tamaño ni composición fija. Los cúmulos atómicos contienen no más de unos pocos de cientos de partículas (con diámetro de 1-3 nm) teniendo una fuerte dependencia en sus propiedades con su tamaño (por ejemplo su geometría, estructura electrónica, energía de enlace o su temperatura de fusión). Los cúmulos grandes o nanopartículas, con muchos cientos de átomos y diámetros en el rango de 10 nm o más, tienen un comportamiento que se asemeja al bulto y mientras más vaya creciendo de tamaño más va perdiendo sus cualidades como cúmulo.

Los cúmulos atómicos son empleados en varias aplicaciones y estas cada vez van en aumento. Por ejemplo, existen interesantes aplicaciones en catálisis heterogénea [4], porque

su razón de superficie/radio es favorable para diferentes tipos de reacciones químicas. Recientemente, ha habido desarrollos hacia usos en la biología. Por ejemplo, estudios de nanopartículas de oro con pequeños segmentos de ADN [5] podrían servir de base en exámenes de lectura para obtener secuencias genéticas simples [6]. Algunas aplicaciones de los cúmulos atómicos tienen una historia mucha más antigua. Se ha descubierto [7] que los artistas del Renacimiento en Italia, usaban nanopartículas en las decoraciones de cerámica con brillo metálico. Debido a la inclusión de estas nanopartículas de elementos de plata y cobre, el brillo metálico daba una hermosa iridiscencia de diferentes colores.



**Figura 1.1:** Se muestra una imagen de  $8.6 \times 6.3 \text{ nm}^2$  de una partícula de oro obtenida mediante el microscopio electrónico de transmisión en forma de un decaedro depositado en carbono amorfo. La imagen fue tomada de la referencia [3].

## 1.2. MOTIVACIÓN

Los cúmulos atómicos no poseen una estructura fija y conocer la manera en que los átomos se acomodan para un cierto tamaño y potencial es una rama de investigación actual. Existen varias formas experimentales para averiguar la estructura de un cúmulo (por ejemplo las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución), pero no siempre son eficientes porque dependen mucho de en qué manera el cúmulo esté orientado hacia el instrumento a ocupar, entonces una alternativa para esta tarea es el de hacer una simulación por computadora, mediante la cual se recrea el

experimento y poder tener más control en las condiciones finales de la estructuras a estudiar.

### 1.3. ESTRUCTURAS DE CÚMULOS ATÓMICOS

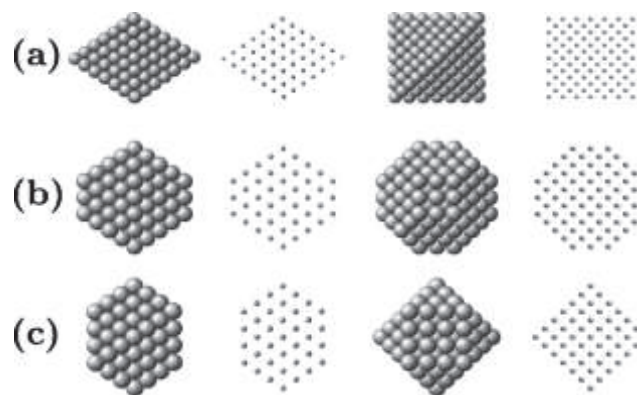
Una de las características más notables de los sistemas a nivel nanométrico es la variedad de estructuras que estos presentan, ya que pueden tener una cantidad enorme de mínimos locales (isómeros) en su superficie de energía potencial, según la composición y el número de partículas en el cúmulo. Cada uno de estos mínimos corresponde a un isómero con estructura estable o metaestable. Encontrar el mínimo global es una tarea importante ya que nos proporciona la información acerca de cuál es la estructura de más baja energía, pero también es fundamental conocer las estructuras correspondientes a los diferentes mínimos locales ya que puede ser muy probable que se tengan las condiciones adecuadas para encontrar estas estructuras.

Si se obtiene un cúmulo atómico de cortar un cristal FCC en bulto, de tal manera que se tuviera una estructura de capa cerrada de átomos, un posible resultado sería el de obtener un octaedro. Esta estructura puede estar formada por dos pirámides de base cuadrada, aunque su energía no es la más óptima porque la razón de superficie/volumen es alta. El número de átomos en un octaedro (Oh) es:

$$N(n) = \frac{1}{3} (2n^3 + n) \quad (1.1)$$

donde  $n$  es el número de átomos que hay en una de las orillas. Cúmulos atómicos con una forma más esférica se pueden obtener al cortar los vértices de un octaedro, lo cual produce los octaedros truncados (TO). Estas estructuras tienen una mayor estabilidad energética en muchos materiales. El número de átomos en este caso es:

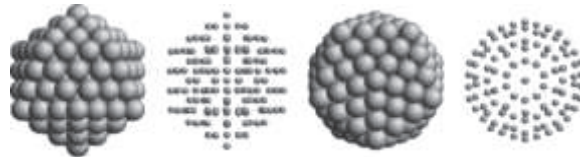
$$N(n) = \frac{1}{3} (2n^3 + n) - 2n^3 - 3n^2 - n. \quad (1.2)$$



**Figura 1.2:** Cúmulos atómicos cúbicos centrada en la cara (FCC). (a) Octaedro;(b) Octaedro truncado; (c) Cuboctaedro; [3].

Cúmulos con una forma todavía más esférica y compacta fueron encontrados por Mackay [8], quien propuso el icosaedro Mackay. El icosaedro Mackay es una estructura no cristalina organizada por capas, tipo cebolla. Los icosaedros están formados por 20 tetraedros que comparten un mismo vértice y tienen más caras de todos los otros 5 poliedros regulares. La distancia interatómica entre capas es más pequeña que entre los átomos que están en la misma capa. Es por esto que las morfologías icosaédricas se encuentran en cúmulos pequeños en los que se tiene un cociente de superficie/volumen alto. El número de átomos de un icosaedro (Ih) con  $k$  capas es:

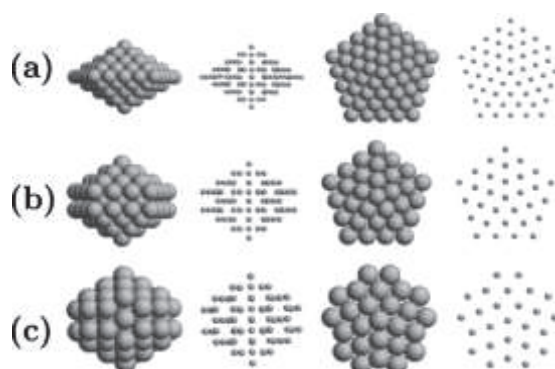
$$N(k) = \frac{10}{3} k^3 - 5k^2 + \frac{11}{3} k - 1. \quad (1.3)$$



**Figura 1.3:** Cúmulos atómicos icosaédricos (Ih) cuyo material en bulto tiene un arreglo fcc; [3].

Un decaedro está formado por dos pirámides pentagonales que comparten su base. A partir del decaedro se han construido otras dos estructuras, el decaedro de Ino [9], que consiste en cortar las 5 orillas del pentágono que se forma en la base de las pirámides, dejando expuestos 5 caras rectangulares; y el decaedro de Marks [10] que consiste en cortar las cinco orillas, generando 5 entradas que separan a las caras rectangulares. Podemos caracterizar cualquier decaedro en términos del decaedro de Marks con tres parámetros  $(m, n, p)$ , donde  $m$  y  $n$  son respectivamente el número de átomos que tienen cada uno de los lados de las caras rectangulares, y  $p$  es la profundidad de las separaciones entre caras rectangulares en número de átomos. Si  $p = 1$  tenemos un decaedro de Ino, mientras que si  $n = p = 1$  tenemos un decaedro no truncado. El número de átomos que conforman un decaedro de Marks es:

$$N(m, n, p) = \frac{1}{6} \{30p^3 - 135p^2 + 207p - 102 + [5m^3 + (30p - 45)m^2 + (60(p^2 - 3p) + 136)m] + n[15m^2 + (60p - 75)m + 3(10p^2 - 30p) + 66]\} - 1. \quad (1.4)$$



**Figura 1.3:** Cúmulos atómicos decaedricos. (a) decaedro regular. (b) decaedro truncado Iro. (c) decaedro truncado Marks; [3].

#### 1.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS COMPUTACIONAL PARA LA CLASIFICACIÓN DE CÚMULOS ATÓMICOS

Los métodos de simulación atómica tales como la dinámica molecular (MD), estadística molecular y Monte Carlo son comúnmente utilizados para estudiar materiales cristalinos a una escala atómica. En muchos casos los defectos de los cristales desempeñan un papel crítico en el comportamiento de los materiales e identificarlos es esencial para la comprensión de las propiedades del material.

Muchos métodos de análisis estructural han sido desarrollados en el pasado y su tarea es la de asignar un tipo de índice a cada átomo o partícula en los arreglos atómicos, basado en su entorno local. La mayoría de estos métodos tratan de comparar la estructura local con una idealizada (tales como las tipo FCC o BCC). Esta información puede ser usada para caracterizar el orden estructural de los cúmulos atómicos y visualizarlos durante la simulación.

Aquí solo hablaremos de algunas de las técnicas más recurrentes de análisis estructural, ya que éstas ofrecen muchas herramientas de visualización y códigos de simulación accesibles para poderlos utilizar de manera libre. Pero también porque han sido empleadas en recientes estudios de simulación encontrados en la literatura. En este trabajo se utilizarán métodos de caracterización estructural basados en simulaciones de dinámica molecular.

## Filtrado de energía

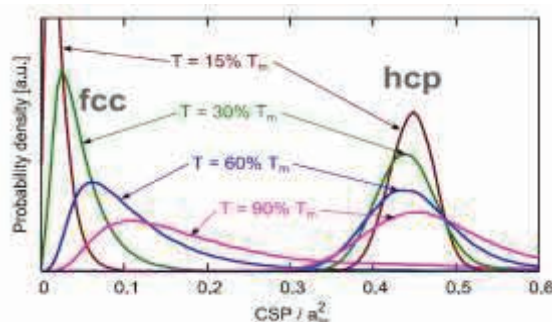
Este método se basa en usar la energía potencial de un átomo como un simple indicador para decidir si posee una red perfecta en su vecindad. Los átomos que forman parte de un defecto del cristal tienen usualmente una energía mayor que la de la red perfecta (estado base), uno puede detectar átomos deficientes usando un simple límite para un criterio: átomos que tienen una energía potencial arriba del límite son considerados átomos deficientes, mientras que átomos con energía menor que el límite son clasificados como átomos de cristales regulares.

## Parámetro de Centrosimetría

La propiedad de centrosimetría de alguna red (por ejemplo FCC y BCC) puede ser usada para distinguir estructuras o defectos en los cristales en donde la simetría de enlace local se ha roto. Kelchner [11] desarrolló una métrica llamada parámetro de centrosimetría (CSP), la cual cuantifica la pérdida local de centrosimetría en un sitio atómico dentro de la red y esto es una característica de cristales con defectos. La CSP de un átomo con  $N$  vecinos cercanos está definido como:

$$CSP = \sum_{i=1}^{N/2} |\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i+N/2}|^2 \quad (1.5)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_{i+N/2}$  son vectores del átomo central [12], donde hay  $N(N-1)/2$  posibles pares de vecinos  $(i, j)$  que pueden contribuir a la fórmula de arriba. La suma de dos vectores de enlace,  $|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j|^2$ , son calculados y solamente los  $N/2$  más pequeños son usados para el cálculo del CSP. El CSP es cercano a cero para estructuras regulares o perfectas y son distintas de cero para átomos con defectos. El número de vecinos más cercanos para estructuras perfectas toman valores de  $N = 12$  para FCC y  $N = 8$  para BCC.



**Figura 1.4:** Distribución de valores de CSP (Normalizado por el cuadrado del parámetro de red) medido para varias temperaturas de un cristal de Cu. Los valores CSP han sido tomados de átomos localizados en defectos en una red FCC y HCP. Imagen tomada de la referencia [13].

## Análisis de orden de enlace

La caracterización de estructuras con este método es por medio de parámetros de orden de enlaces (BOPs) y fue introducido por Steinhardt [14], también llamado *Parámetros de Orden de Steinhardt*, y ha llegado a ser una herramienta estándar para la identificación de diferentes estructuras cristalinas, notablemente para estructuras cúbicas centrada en la cara (FCC), cristalinas hexagonales compactas (HCP) y cúbicas centradas en el cuerpo (BCC). Los parámetros de orden de los enlaces exhiben valores característicos para cada estructura cristalina, lo que permite distinguir las diferentes formas que puede presentar un cristal.

**Tabla 1.1:** Valores de los parámetros de orden de enlaces ( $q_l$ ) para configuraciones con alta simetría. Para estructuras BCC, FCC, HCP, Icosahedral y SC, donde  $n$  es el número a primeros vecinos. Tabla tomada de la referencia [31].

	bcc $Im\bar{3}m$ $n = 8$ $n = 14$		fcc $Fm\bar{3}m$ $n = 12$	hcp $P6_3/mmc$ $n = 12$	Icosahedral $n = 12$	Simple cubic $Pm\bar{3}m$ $n = 6$
$q_2$	0	0	0	0	0	0
$q_3$	0	0	0	0.076	0	0
$q_4$	0.509	0.036	0.190	0.097	0	0.764
$q_5$	0	0	0	0.252	0	0
$q_6$	0.629	0.511	0.575	0.484	0.663	0.354
$q_7$	0	0	0	0.311	0	0
$q_8$	0.213	0.429	0.404	0.317	0	0.718
$q_9$	0	0	0	0.138	0	0
$q_{10}$	0.650	0.195	0.013	0.010	0.363	0.411
$q_{11}$	0	0	0	0.123	0	0
$q_{12}$	0.415	0.405	0.600	0.565	0.585	0.696

## Análisis de vecinos comunes

El método de análisis de vecinos comunes (CNA) [15,16] consiste en asignar una estructura cristalina a un átomo con tres números característicos para los  $N$  enlaces de los vecinos de un átomo central. El número de átomos vecinos del átomo central,  $n_{cn}$ ; el número total de enlaces entre los vecinos,  $n_b$ ; y el número de enlaces en la cadena más



larga que conectan a los vecinos,  $n_{lcb}$ . Este conjunto de  $N$  tripletes  $(n_{cn}, n_b, n_{lcb})$  es comparado con un conjunto de referencias para asignarle un tipo de estructura.

**Tabla 1.2:** Estructuras cristalinas asignadas por CNA. Por ejemplo: Coordenadas de un átomo HCP con seis enlaces tipo (421) y seis de tipo (422). Esto se refiere que cualesquiera dos vecinos en un cristal HCP tienen exactamente cuatro vecinos cercanos, los cuales están conectados por dos enlaces y la cadena más larga continua tiene uno o dos enlaces. Imagen tomada de la referencia [13].

fcc ( $N = 12$ )	hcp ( $N = 12$ )	bcc ( $N = 14$ )	Cubic diamond ( $N = 16$ )
12 × (421)	6 × (421)	8 × (666)	12 × (543)
	6 × (422)	6 × (444)	4 × (663)

### Análisis del ángulo de enlace

El análisis del ángulo de enlace (BAA) fue desarrollado por Ackland y Jones [18] para distinguir estructuras FCC, HCP y BCC. De los  $N$  vectores de enlace del átomo central, un histograma de 8-bin se realiza con los  $N(N - 1)/2$  cosenos de los ángulos de enlace,  $\cos\theta_{ijk}$ . Los  $\theta_{ijk}$  denotan los ángulos formados por el átomo central  $i$ , y dos de sus vecinos  $j$  y  $k$ . El histograma que se obtiene es evaluado usando un conjunto de reglas de decisiones heurísticas para determinar la estructura más probable. Estas reglas han sido optimizadas por los autores de tal manera que se hace una discriminación rigurosa para la clasificación de las estructuras de los cristales y estas son archivadas.



# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR CLÁSICA

En la dinámica molecular, el proceso mediante el cual los átomos del sistema evolucionan en el tiempo, es puramente clásico, es decir, simplemente se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las partículas. Lo que nos interesa conocer con ayuda de la dinámica es la energía potencial y cinética del sistema, por lo tanto, nos basta saber la posición  $\vec{r}_i(t)$  y la velocidad  $\dot{\vec{r}}_i(t)$  de cada uno de los átomos, ya que la energía potencial depende solo de la posición de los átomos y la energía cinética de sus velocidades. Esta información podemos obtenerla para distintos tiempos durante la evolución del sistema utilizando el algoritmo de Verlet [19,20,21].

#### 2.1.1. ALGORITMO DE VERLET

Este algoritmo se obtiene a partir del desarrollo en series de potencias de la posición en función del tiempo  $r(t)$  en términos de pequeños intervalos de tiempo  $\Delta t$  y  $-\Delta t$ :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{\vec{r}}_i \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \dddot{\vec{r}}_i \Delta t^3 + \dots, \quad (2.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \dot{\vec{r}}_i \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{\vec{r}}_i \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \dddot{\vec{r}}_i \Delta t^3 + \dots, \quad (2.2)$$

Sumando las ecuaciones 2.1 y 2.2 y despejando  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  obtenemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = -\vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \ddot{\vec{r}}_i \Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (2.3)$$

Si restamos las ecuaciones 2.1 y 2.2 y despejamos  $\dot{\vec{r}}_i$  obtenemos:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) \} + O(\Delta t^3), \quad (2.4)$$

Las ecuaciones 2.3 y 2.4 conforman el algoritmo de Verlet.

Para comenzar la dinámica necesitamos dar las coordenadas del sistema al tiempo  $t - \Delta t$  y al tiempo  $t$ , en particular para estas simulaciones proporcionamos la primera estructura estable donde cada una de las partículas tienen velocidad nula ( $\dot{\vec{r}}_i = 0$ ), y la siguiente estructura se obtiene al dejar evolucionar el sistema un tiempo  $\Delta t$  y utilizando la ecuación 2.1. Donde la aceleración  $\ddot{\vec{r}}_i$  la obtenemos de la segunda ley de Newton y del potencial de Gupta ( $U_{coh}$ ):

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{m} \vec{F}_i(t) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla}_i U_{coh} \quad (2.5)$$

Podemos así utilizar el algoritmo de Verlet y obtener información acerca de las coordenadas  $\vec{r}_i(t)$  y las velocidades  $\dot{\vec{r}}_i(t)$  del sistema para cualquier tiempo  $t$ .

### 2.1.2. POTENCIAL DE GUPTA

Los metales no pueden ser simulados utilizando un potencial por pares, necesitamos un potencial que considere las interacciones de muchos cuerpos. Estas proveen una descripción más precisa de las propiedades de los metales usando métodos computacionales. Para obtener nuestras estructuras utilizamos el potencial de Gupta que es un potencial semiempírico de muchos cuerpos y se obtiene a partir de la aproximación para el segundo momento de la densidad de estados electrónicos en el modelo de amarre fuerte [22,23]. El modelo de amarre fuerte considera que es posible escribir las funciones de onda de los electrones de valencia como una combinación de orbitales atómicos centrados en cada átomo. Es un buen método para el caso en el que los electrones de valencia corresponden a electrones deslocalizados en el material sólido, mientras los electrones del carozo permanecen localizados y los niveles de energía discretos del carozo se expanden ligeramente. Es apropiado cuando la distancia interatómica es grande comparada con la extensión de los orbitales atómicos, y es por esto que funciona para los metales de transición que tienen una estructura electrónica en la que la banda  $d$  es muy angosta y una banda  $s$  extendida que se traslapa con la  $d$ .

Este potencial ha servido como potencial modelo para investigar nuevas propiedades de cúmulos atómicos [24,25] y ha sido probado en elementos como el oro, plata y el sodio, logrando reproducir resultados experimentales [26].

La energía que mantiene unidos a los átomos está compuesta por un término repulsivo  $E_r^i$  y un término atractivo  $E_b^i$

$$U_{coh} = \sum_i (E_r^i + E_b^i) \quad (2.6)$$

El término conocido como *repulsión de Born-Mayer* es:

$$E_r^i = A \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (2.7)$$

y un término atractivo de *interacción de muchos cuerpos* debido a la energía del enlace metálico de n-cuerpos.

$$E_b^i = -\zeta \left( \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Los parámetros  $p$  y  $q$  dependen del tipo de átomos y se obtienen ajustándolos a la distancia interatómica de equilibrio y las constantes elásticas para el material en bulto, respectivamente. El valor de  $A$  se obtiene minimizando la energía cohesiva del cristal FCC, mientras que  $\zeta$  se ajusta al módulo de volumen del bulto. Por lo tanto, las magnitudes de los parámetros se obtienen a partir de los valores experimentales [27,28]. Las  $r_{ij}$  son las distancias interatómicas y  $r_0$  es la distancia a primeros vecinos. Los valores que se utilizaron para el caso del oro fueron los siguientes [23]:  $p = 10.229$ ,  $q = 4.036$ ,  $\zeta = 1.79$  (eV),  $A = 0.2061$  (eV).

## 2.2 SIMULACIÓN PARA LA GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON DEFECTOS

El método que se utilizó para obtener los isómeros que corresponden a estructuras con defectos fue por la técnica de enfriamiento simulado (*simulated quenching*), la cual consiste en escoger una estructura atómica inicial con energía cinética nula, después se calienta el sistema suministrando energía cinética a cada una de las partículas. La evolución del sistema se hace a través del método de dinámica molecular hasta llegar a su fase líquida, donde el sistema es capaz de visitar cualquier mínimo local en la superficie de potencial. Después se enfría el sistema utilizando el mismo método de dinámica molecular hasta conseguir una estructura estable. La estructura atómica inicial que se escogió en este trabajo fue la del decaedro de Marks con 887 átomos de Au:

Los siguientes pasos describen el algoritmo que se utilizó:

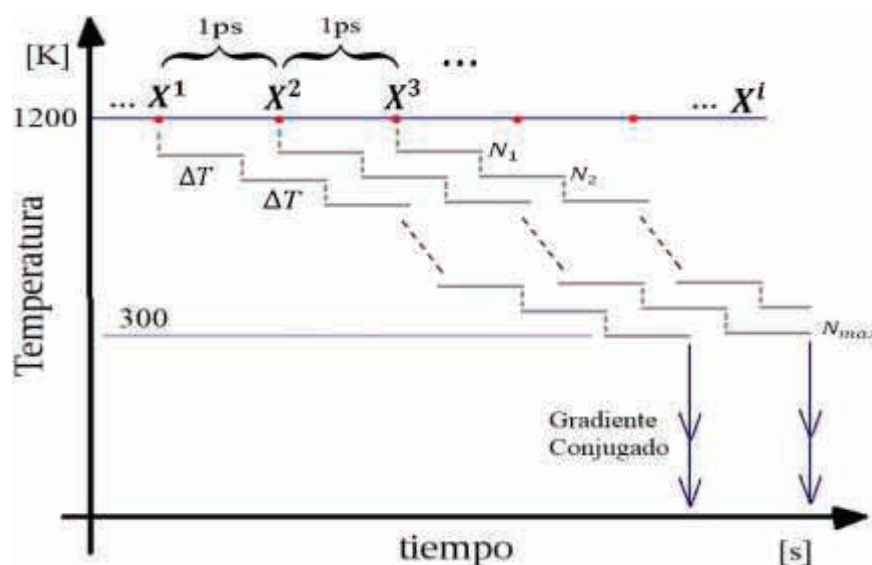
- Para generar la fase líquida del material bajo estudio (**Au<sub>887</sub>**) se consideró que la temperatura de fusión de una nanopartícula de 3 nm de diámetro de Au se encuentra alrededor de los 850 K, por lo que se calentó hasta una temperatura promedio de 1200 K ( $= T_{\max}$ ). Una vez que el sistema se encuentra completamente equilibrado a dicha temperatura, se hizo una dinámica molecular a energía constante, usando la metodología descrita en las secciones anteriores.
- Se guardaron las posiciones,  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ , y velocidades,  $\vec{v}_i(t - \Delta t)$ , de los átomos de la nanopartícula, cada 1 ps, hasta tener un conjunto de 100 configuraciones a una temperatura de  $T_{\max}$ . Este conjunto de estructuras  $\{\mathbf{X}^i(t = 0); i=1, \dots, 100\}$  serán nuestras condiciones iniciales.
- Después se multiplican las velocidades de la estructura inicial por un factor  $\beta$ . Si  $\beta > 1$  se suministra energía cinética (aumento de la temperatura), si  $\beta < 1$  se absorbe energía del sistema (enfriamiento) y si  $\beta = 1$  el algoritmo permite que el sistema evolucione según la forma del potencial y sin modificar la energía cinética.
- El tiempo de simulación  $\Delta T$  es el tiempo donde el sistema evoluciona haciendo iteraciones del algoritmo de Verlet y permitiendo que el sistema se relaje, es decir, el tiempo entre cada cambio de temperatura.
- Para el enfriamiento se empieza utilizando cada una de las estructuras iniciales, se permite que el sistema se relaje por un tiempo  $\Delta T$ , en donde al final las velocidades son  $\vec{v}_i(\Delta T)$ , después se hace un re-escalamiento con el factor  $\beta < 1$ , de tal manera que las velocidades quedan como  $\beta \vec{v}_i(\Delta T)$ . Ahora las nuevas velocidades iniciales para el uso de la dinámica serán  $\vec{r}_i(\Delta T)$  y  $\beta \vec{v}_i(\Delta T)$ . Si de nuevo se evoluciona por un tiempo  $\Delta T$  y re-escalando las velocidades, se obtiene que el siguiente conjunto de condiciones iniciales en la iteración número  $N = 2$  son:  $\{\vec{r}_i(2\Delta T)$  y  $\beta \vec{v}_i(2\Delta T)\}$ . En cada una de las iteraciones  $N$ , la temperatura promedio del sistema va decreciendo por un factor  $\beta^2$ , aproximadamente.

$$T^{(f)} = \frac{2}{(3N-6)k_B} \langle E_K^{(f)} \rangle = \frac{2}{(3N-6)k_B} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m(v_j^{(f)})^2 \right\rangle \quad (2.9)$$

$$= \frac{2}{(3N-6)k_B} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m(\beta v_j^{(i)})^2 \right\rangle = \beta^2 T^{(i)}.$$

$$\text{Donde} \quad v_j^{(f)} = \beta v_j^{(i)}.$$

- El proceso anterior se repite hasta un número de  $N_{max}$  de iteraciones, de tal manera que se cumpla la condición de  $T < 300 K (= T_{min})$ . En un punto intermedio del enfriamiento, la nanopartícula pasa del estado líquido al sólido, adquiriendo así una geometría definida.
- El tiempo de simulación total fue de  $T_{total} = N_{max}\Delta T$ . Aquí, nos olvidamos de las velocidades, ya que a estas temperaturas los átomos solo se encuentran oscilando alrededor de sus posiciones de equilibrio, y podemos asumir que esta será su estructura a temperatura cero. Teniendo esto en mente, aplicamos el método de gradiente conjugado a la configuración al tiempo  $T_{total}$ , para obtener una estructura final,  $X^{final}$ , que es un mínimo local de la nanopartícula en cuestión. Este mismo proceso se repite para todas las configuraciones  $i$ , con  $i=1, \dots, 100$ , con lo que obtendremos 100 mínimos locales de la nanopartícula.



**Figura 2.1:** Proceso de enfriamiento para las nanopartículas de Au con 887 átomos.

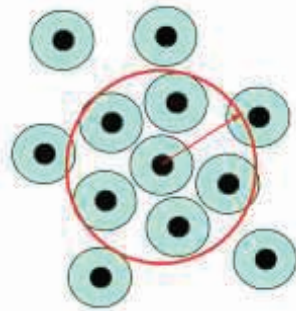
El tiempo total de simulación  $T_{total} = N_{max}\Delta T$  y el número de iteraciones,  $N_{max}$ , necesarias para llegar a  $T < T_{min}$ , está dada por el ritmo de escalamiento de las velocidades,  $\beta$ . En el caso particular de nanopartículas con 887 átomos de Au y  $\beta = 0.99$ , el número máximo de iteraciones es  $N_{max} = 200$ .

Para obtener las 400 estructuras de las nanopartículas de Au con 887 átomos con defectos, se usaron tiempos totales de simulación diferentes, 100 estructuras fueron creadas usando un tiempo  $\Delta T_1 = 5 \times 10^{-12}$  s, 100 con un tiempo de  $\Delta T_2 = 1 \times 10^{-11}$  s, 100 con  $\Delta T_3 = 2 \times 10^{-11}$  s y 100 con  $\Delta T_4 = 3 \times 10^{-11}$  s. Estos tiempos correspondían a un tiempo total de  $T_{total(1)} = 1$  ns,  $T_{total(2)} = 2$  ns,  $T_{total(3)} = 4$  ns y  $T_{total(4)} = 6$  ns. Todas las estructuras tenían  $N_{max}$  y  $\beta$  fijos.

### 2.3 ANÁLISIS DE ORDEN DE ENLACE

El método considera arreglos geométricos para asignar un conjunto de vecinos más cercanos alrededor de un átomo central de acuerdo a un radio de corte, Figura 2.2.

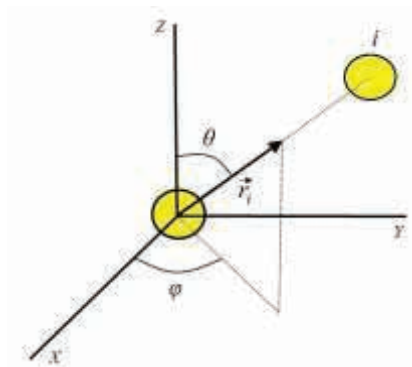
El radio de corte usado para calcular los parámetros de enlace está definido como  $1.2\sigma$ , donde  $\sigma$  es la posición del primer máximo en la función de distribución radial [14]. En nuestro caso los arreglos fueron obtenidos de una estructura de oro FCC, entonces  $\sigma = 2.884 \text{ \AA}$ . Así, el radio de corte es igual a:  $r_{cut} = 3.4 \text{ \AA}$ .



**Figura 2.2:** Representación de una estructura en 2D para la asignación de los vecinos más cercanos de un átomo central de acuerdo a un radio de corte. Los puntos negros representan los centros de los átomos.

El análisis empieza asociando un conjunto de armónicos esféricos a las longitudes de los átomos más cercanos, donde “longitudes” para este estudio significan líneas rectas que conectan a los átomos.

De un átomo central se proyectan vectores a los puntos medios de los enlaces, Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Los vectores se asignan al punto medio de los enlaces de los vecinos más cercanos.

Teniendo en cuenta así los  $N$  vectores ( $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N$ ) de un átomo central, los parámetros de orden de enlace se obtienen de los armónicos esféricos relacionados con cada vector [ver Apéndice A]:

$$q_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_l^m(\boldsymbol{\theta}(\vec{\mathbf{r}}_i), \boldsymbol{\varphi}(\vec{\mathbf{r}}_i)) \quad (2.10)$$

Es decir, se obtienen los valores de las  $q_{lm}$  de la forma:

$$q_{l(l)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_l^l(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (2.11)$$

$$q_{l(l-1)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_l^{l-1}(\vec{\mathbf{r}}_i)$$

⋮

$$q_{l(1-l)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_l^{1-l}(\vec{\mathbf{r}}_i)$$

$$q_{l(-l)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_l^{-l}(\vec{\mathbf{r}}_i)$$

Donde  $N$  corresponde al número de primeros vecinos y las funciones complejas  $Y_l^m(\mathbf{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos de grado  $l$  y orden  $m$  (donde  $-l \leq m \leq l$ ).

Posteriormente se utiliza la relación

$$Q_l = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} |q_{lm}(\boldsymbol{\theta}(\vec{\mathbf{r}}), \boldsymbol{\varphi}(\vec{\mathbf{r}}))|^2 \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

para obtener los parámetros deseados de cada átomo de la estructura.

Hay que notar que el conjunto de parámetros de enlace,  $\{Q_l\}$  con  $l = 1, 2, 3, \dots$ , son invariantes bajo rotaciones del sistema coordenado (lo que significa que son independientes de las rotaciones del cristal). Los parámetros de enlace de orden son cero hasta  $l = 3$  para

redes con simetría cúbica, entonces usualmente se toman los valores de  $Q_4$  y  $Q_6$  para discriminar estructuras entre FCC, HCP y BCC.

La elección del índice  $l$  tiene un papel importante en el análisis y solamente BOPs con valores específicos son considerados en este trabajo. Cada uno de los parámetros puede ser usado para identificar diferentes tipos de simetría. BOPs con índices  $l = 4$  y  $l = 6$  son usados de manera efectiva para distinguir estructuras cúbicas y hexagonales [30]. Por esta razón fueron estos índices los que se eligieron para el análisis.

### 2.3.1 APLICACIÓN DE LOS BOPs A NANOPARTÍCULAS DE ORO

El método de análisis de orden de enlace es comúnmente usado [30] para clasificar estructuras pequeñas ( $\approx 15$  átomos), porque solo *un* par de BOPs pueden dar la información necesaria para averiguar el arreglo local de los átomos.

El *objetivo principal* de este trabajo es evidenciar la gran utilidad de los BOPs (con los índices  $l = 4$  y  $l = 6$ ) en la detección de dominios estructurales (FCC, icosaedrales y decaedrales) en nanopartículas de hasta 1000 átomos. Por esta razón en este trabajo se propone calcular el par de BOPs ( $Q_4$  y  $Q_6$ ) para cada uno de los átomos de la estructura y con esto identificar arreglos característicos de estructuras con alta simetría.

A continuación se presenta la aplicación del método tomando de referencia estructuras perfectas como FCC, icosaedro de Mackay y el decaedro de Marks.

## 2.4 DESARROLLO DEL MÉTODO PARA LA CLASIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS

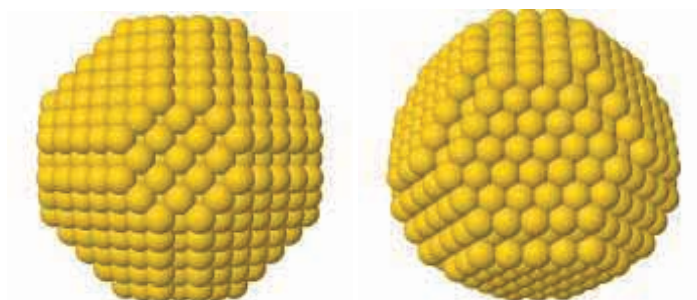
Para el cálculo de los parámetros de enlace de los átomos, se utilizó el programa de la referencia [29] escrito por Alexander Stukowski de acuerdo con el método presentado en la sección anterior. El programa de Stukowski estaba pensado para su uso en cúmulos pequeños, pues solo proporciona la clasificación del átomo que estaba más cerca del origen. Entonces para obtener el par de BOPs de cada átomo de las estructuras se procedió a modificar el programa, esto para que proporcionara no solo los BOPs del átomo que estuviera más cerca del origen, sino también los BOPs de cada átomo de la estructura y el número de vecinos de cada átomo.

Para obtener el criterio de clasificación se realizó un análisis con el programa modificado a estructuras perfectas, FCC, ICO y DEC, para poder así observar el comportamiento que tienen los parámetros de enlace de cada estructura con respecto a la



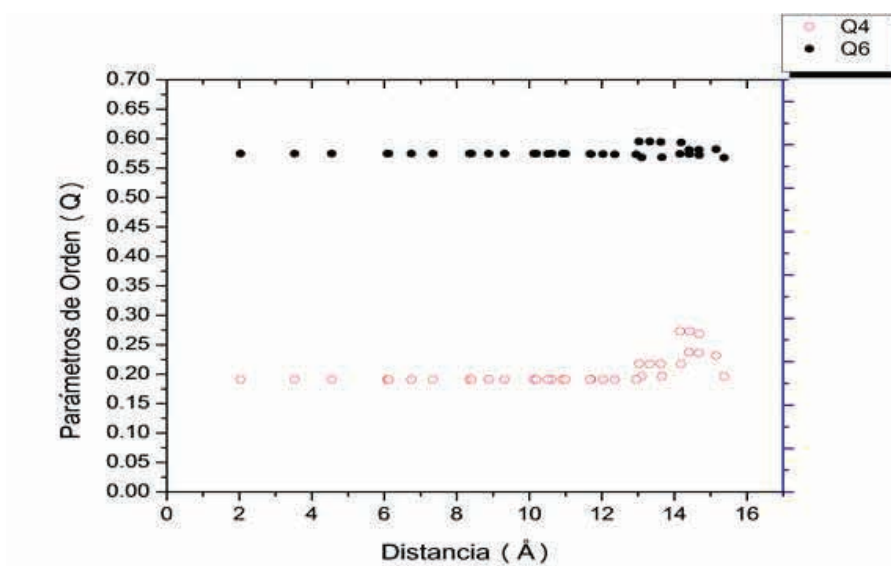
distancia del centro de masa. Con los resultados que se obtuvieron al aplicar dicho método, se reunió información suficiente para crear criterios de clasificación local y global de las estructuras.

### Cúmulo de oro con 928 átomos y estructura FCC



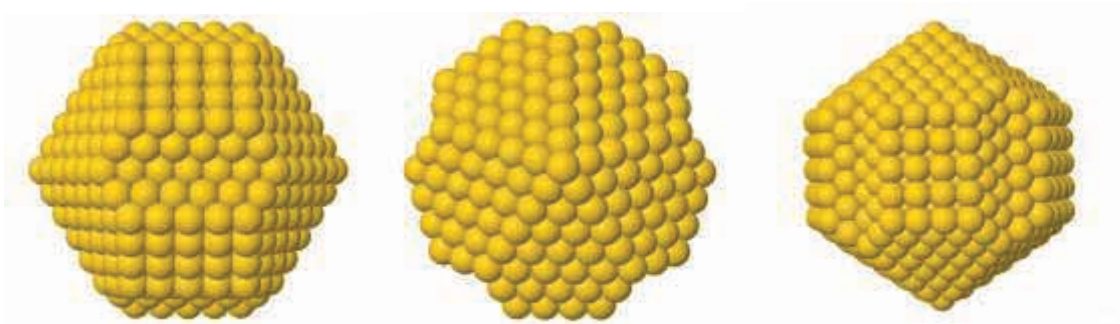
**Figura 2.4:** Imágenes del cúmulo de 928 átomos con estructura FCC que se utilizó para el análisis de los parámetros de orden.

En la Figura 2.5 se graficaron los BOPs de cada átomo con respecto a la distancia al centro de masa, se observa que después de una cierta distancia los parámetros se vuelven desordenados y estos corresponden a los átomos que se sitúan en la superficie de la estructura. También se observa que muchos parámetros están degenerados para una cierta distancia, es decir, para diferentes átomos dentro de la estructura les correspondía un mismo par de BOPs.



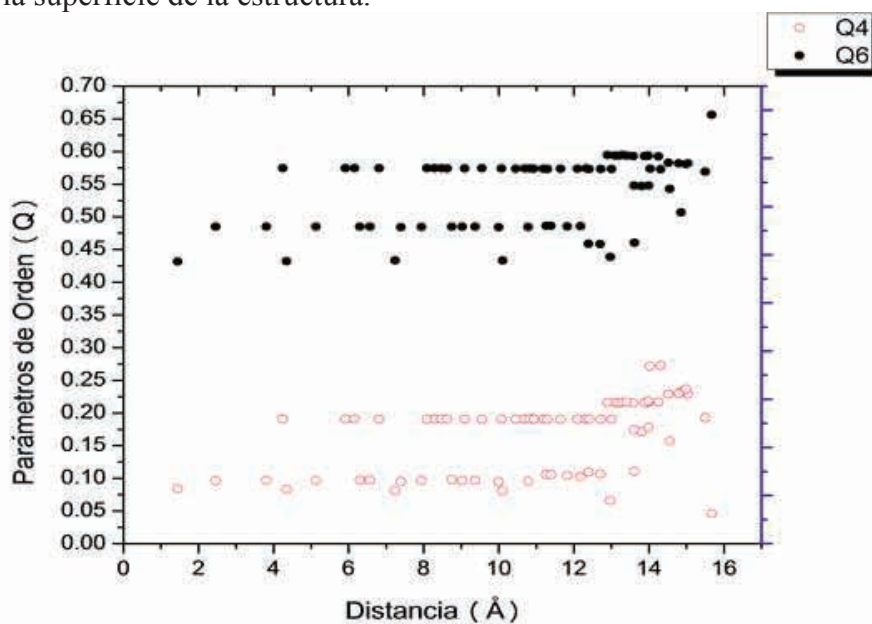
**Figura 2.5:** Q4 y Q6 como función de la distancia al centro de masa para los átomos en el cúmulo Au<sub>928</sub> FCC. Círculos rojos y negros corresponden a Q4 y Q6, respectivamente.

### Cúmulo de oro con 887 átomos y estructura de decaedro



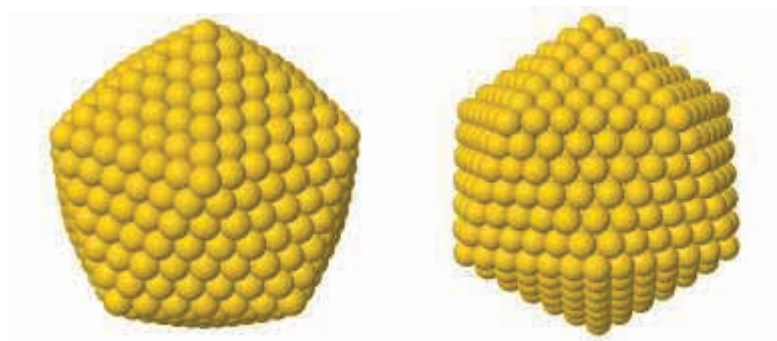
**Figura 2.6:** Imágenes del cúmulo de 887 átomos con estructura de decaedro que se utilizó para el análisis de los parámetros de orden.

En la Figura 2.7 se observa el mismo comportamiento desordenado para los átomos que están cerca de la superficie de la estructura.



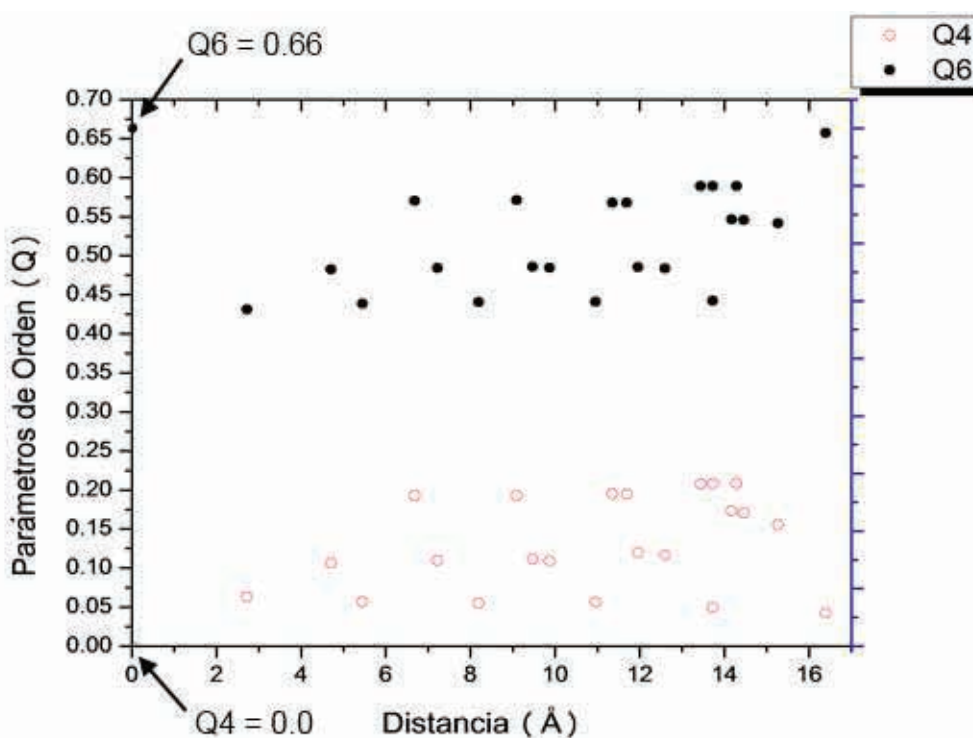
**Figura 2.7:** Q4 y Q6 como función de la distancia al centro de masa para los átomos en el cúmulo Au<sub>887</sub> decaedro de Marks. Círculos rojos y negros corresponden a Q4 y Q6.

### Cúmulo de oro con 923 átomos y estructura de icosaedro



**Figura 2.8:** Imágenes del cúmulo de 923 átomos con estructura de icosaedro que se utilizó para el análisis de los parámetros de orden.

La Figura 2.9 muestra dos valores para los BOPs característicos de este tipo de estructura, los cuales son:  $Q_4 = 0$  y  $Q_6 = 0.66$ .



**Figura 2.9:**  $Q_4$  y  $Q_6$  como función de la distancia al centro de masa para los átomos en el cúmulo  $\text{Au}_{923}$  icosaedro de Mackay. Círculos rojos y negros corresponden a  $Q_4$  y  $Q_6$ .

Al observar el comportamiento de los BOPs en las gráficas de  $Q_l$  vs distancia, se identifica un comportamiento regular hasta una cierta distancia para cada estructura. En la

Figura 2.10 se identificaron y se graficaron líneas de colores para valores promedios de los BOPs hasta una distancia de 12 Å del centro de masa para cada una de las tres figuras mostradas anteriormente.

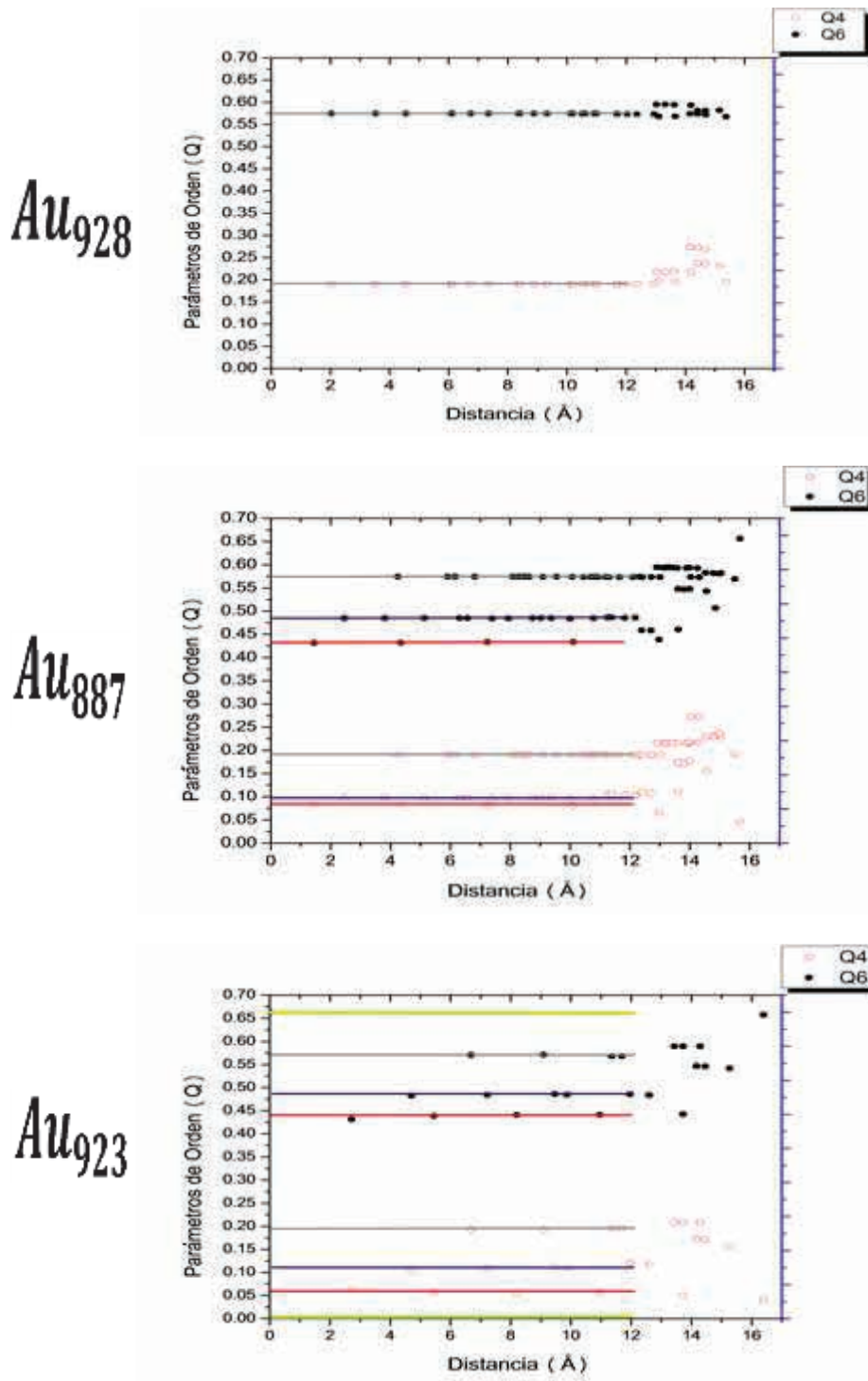


Figura 2.10: Las líneas muestran las regularidades de los BOPs hasta una distancia de 12 Å.

Los valores promedios de los pares de BOPs de cada átomo y el número de vecinos hasta una distancia menor de 12 Å, se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Valores promedios de los BOPs y número de vecinos.

Color de la línea	Promedio de $Q_4$	Promedio de $Q_6$	Número de vecinos
<i>Gris</i>	<i>0.19</i>	<i>0.57</i>	<i>12</i>
<i>Azul</i>	<i>0.11</i>	<i>0.48</i>	<i>12</i>
<i>Rojo</i>	<i>0.06</i>	<i>0.44</i>	<i>12</i>
<i>Amarillo</i>	<i>0.0</i>	<i>0.66</i>	<i>12</i>

Para establecer el criterio de clasificación se crearon rangos de posibles valores que pudieran tomar los BOPs. Los valores promedios encontrados en los cúmulos de estructuras perfectas están dentro de los rangos propuestos.

La Tabla 2.2 muestra el criterio que se estableció para la clasificación de los átomos de las estructuras perfectas.

**Tabla 2.2:** Criterio usado para clasificar la estructura local de átomos.

Clasificación	Rango de $Q_4$	Rango de $Q_6$	Número de vecinos
<i>fcc</i>	<i>[0.14 ; 0.27]</i>	<i>[0.52 ; 0.64]</i>	<i>Aleatorio</i>
<i>dislocaciones</i>	<i>[0.09 ; 0.14]</i>	<i>[0.45 ; 0.52]</i>	<i>Aleatorio</i>
<i>simetría de orden 5</i>	<i>[0.0 ; 0.09]</i>	<i>[0.36 ; 0.45]</i>	<i>Aleatorio</i>
<i>icosaedro</i>	<i>[0.0 ; 0.05]</i>	<i>[0.64 ; 0.80]</i>	<i>12</i>
<i>Desordenados</i>	<i>Otros casos</i>		

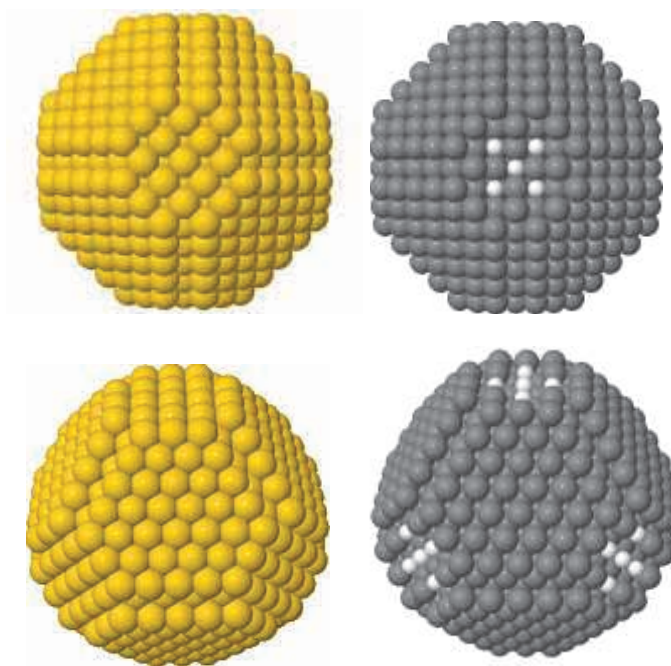
Con esta información de las estructuras, se procedió a continuación a implementar este criterio en un programa hecho en lenguaje C para que se pudieran identificar y visualizar los átomos de la estructura, y con esto la clasificación de la estructura completa.

### 2.4.1 ÁTOMOS IDENTIFICADOS POR EL CRITERIO ESTABLECIDO

Para identificar los átomos que cumplieran con alguno de los criterios de clasificación propuestos, se les asignó un color dependiendo del rango en el que se encontraban sus  $Q_4$  y  $Q_6$  con respecto a la Tabla 2.2. De esta manera se pudieron distinguir las características estructurales de los cúmulos. Los resultados son los siguientes:

#### Cúmulo de $Au_{928}$

Las imágenes muestran que para este tipo de estructura casi todos sus átomos se ubican dentro del rango FCC de la Tabla 2.2. El color gris de los átomos se tomó como referencia para distinguirlos.



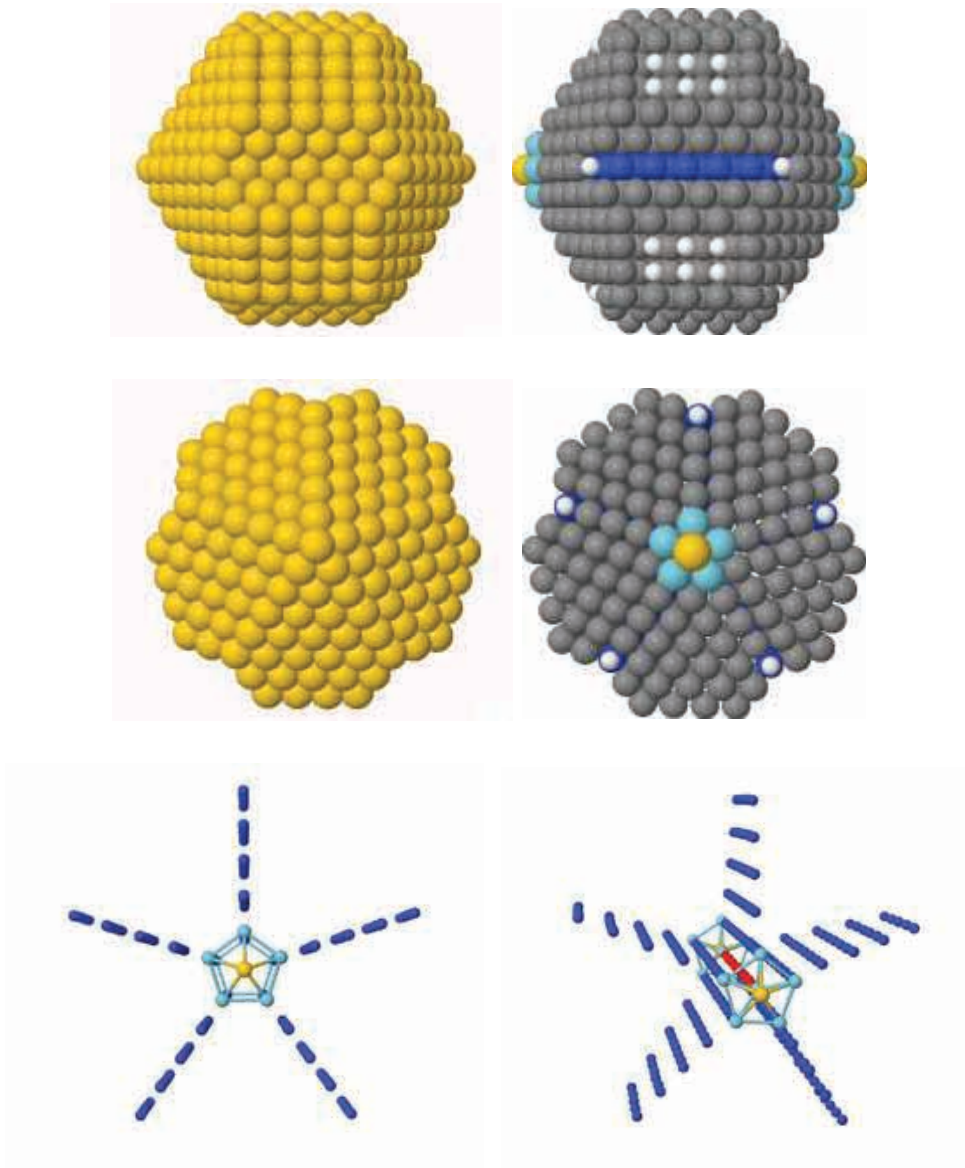
**Figura 2.11:** Imágenes del cúmulo de 928 átomos con estructura FCC una vez que se le aplicaron los criterios de la Tabla 2.2.

Los átomos de color blanco de la figura 2.11 son átomos que tienen valores de  $Q_4$  y  $Q_6$  que no se encuentran en los intervalos de clasificación propuestos en la tabla 2.2. Estos átomos se identifican por pertenecer al mismo plano (100).



### Cúmulo de $Au_{887}$

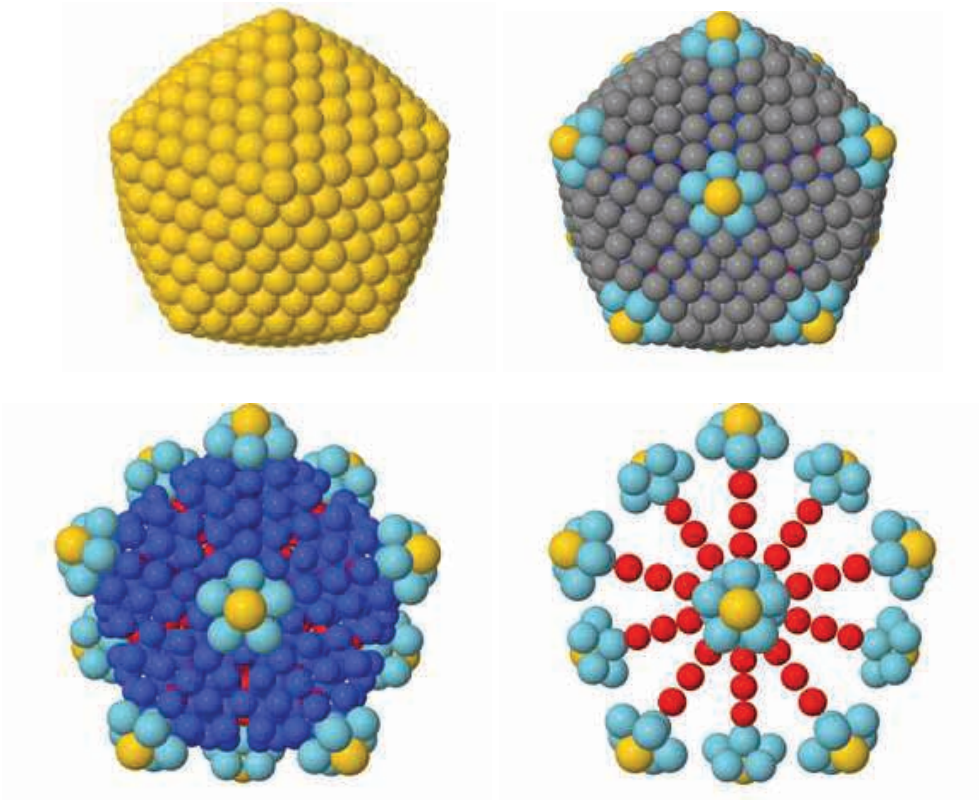
Las imágenes muestran que para este tipo de estructura existe un eje de simetría de orden 5 (átomos de color rojo) y 5 planos de dislocación (átomos de color azul) que convergen al eje de simetría de orden 5. Los átomos de color amarillo se ubican dentro del intervalo de clasificación para los icosaedros pero no poseen 12 átomos dentro de su radio de corte.



**Figura 2.12:** Imágenes del cúmulo de 887 átomos con estructura de decaedro al aplicarle los criterios de la Tabla 2.2.

### Cúmulo de $Au_{923}$

Las imágenes muestran que para este tipo de estructura existe en su centro un átomo (color amarillo) que está dentro del intervalo para los icosaedros y posee 12 átomos (color azul claro) dentro de su radio de corte. Las imágenes también muestran que esta estructura tiene 12 ejes de simetría de orden 5.

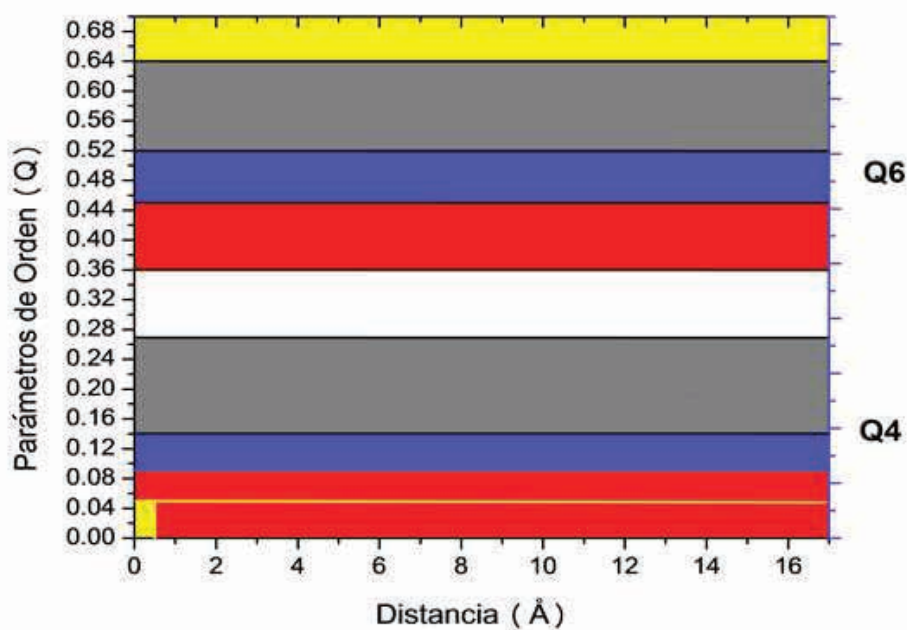


**Figura 2.13:** Imágenes del cúmulo de 923 átomos con estructura de icosaedro al aplicarle los criterios de la Tabla 2.2.

En la Figura 2.14 se muestran los intervalos que se dieron para los posibles valores de los BOPs. Los intervalos de color gris son para átomos clasificados como FCC, de color azul para átomos de dislocación, de color rojo átomos con simetría de orden 5 y de color amarillo para átomos clasificados como icosaedros.



La Figura 2.14 muestra sólo un traslape para dos intervalos propuestos: el intervalo para los icosaedros  $[0.0 ; 0.05]$  y el intervalo para los átomos con simetría de orden 5  $[0.0 ; 0.09]$



**Figura 2.14:** Intervalos de valores de los BOPs.

En el siguiente capítulo se muestran los detalles de la clasificación de las estructuras de isómeros con 887 átomos, obtenida al aplicar este método.

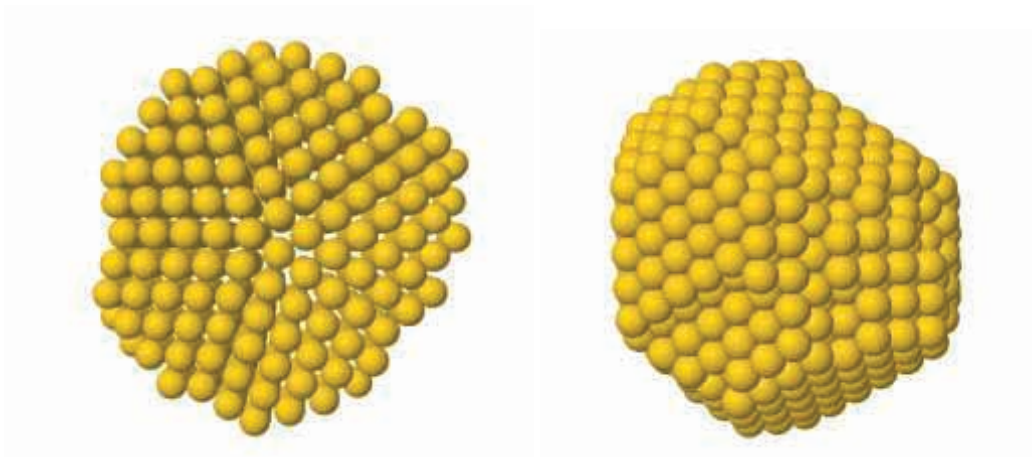
# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 OBTENCIÓN DE ISÓMEROS

Al aplicar la técnica de enfriamiento simulado a un decaedro de Marks con 887 átomos se pudieron obtener 400 estructuras de Au con defectos estructurales, estas poseían una morfología desordenada y la forma de detectar propiedades estructurales tipo FCC, icosaedrales o decaedrales no es fácil.

Las imágenes mostradas a continuación son ejemplos de nanopartículas obtenidas por la técnica de enfriamiento simulado.



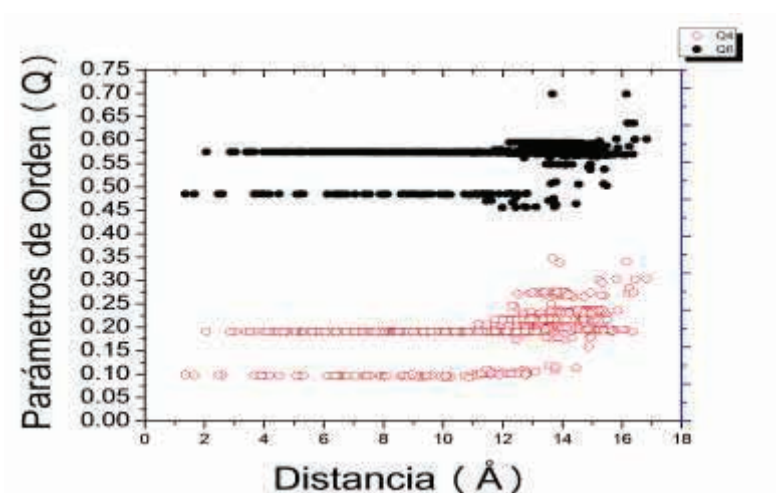
**Figura 3.1:** Ejemplos de nanopartículas obtenidas por la técnica de enfriamiento simulado.

Las siguientes secciones muestran la gran utilidad que tienen los BOPs para realizar una clasificación estructural de nanopartículas hasta con 1000 átomos.

### 3.2 ANÁLISIS DE ISÓMEROS DE UN CÚMULO DE ORO CON 887 ÁTOMOS

Al graficar el par de BOPs de cada átomo con respecto a la distancia del centro de masa se pudo evidenciar características estructurales que poseen las nanopartículas.

La Figura 3.2 muestra una de las gráficas encontradas para un isómero con defectos, la cual fue clasificada como FCC.



**Figura 3.2:** Ejemplo de una gráfica de Q vs Distancia que muestra el comportamiento de los BOPs para un isómero clasificado como estructura FCC .

En el apéndice B se dan más ejemplos de graficas de Q4 y Q6 como función de la distancia al centro de masa, los cuales se encontraron para algunos isómeros clasificados.

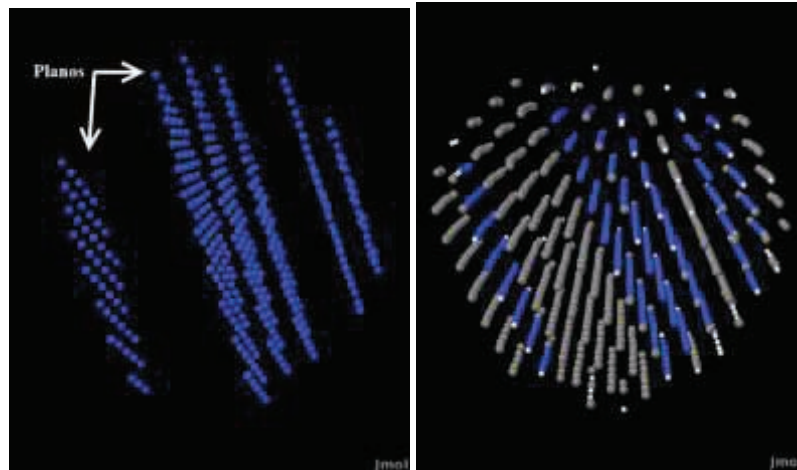
Para distinguir y clasificar las estructuras de 887 átomos de oro con tiempos de enfriamiento de 1, 2, 4 y 6 nanosegundos se utilizaron ciertos criterios que se propusieron y se mencionan en esta sección.

Las figuras mostradas a continuación son ejemplos de isómeros encontrados en este trabajo y las imágenes fueron generadas con el programa Jmol.

## CRITERIOS

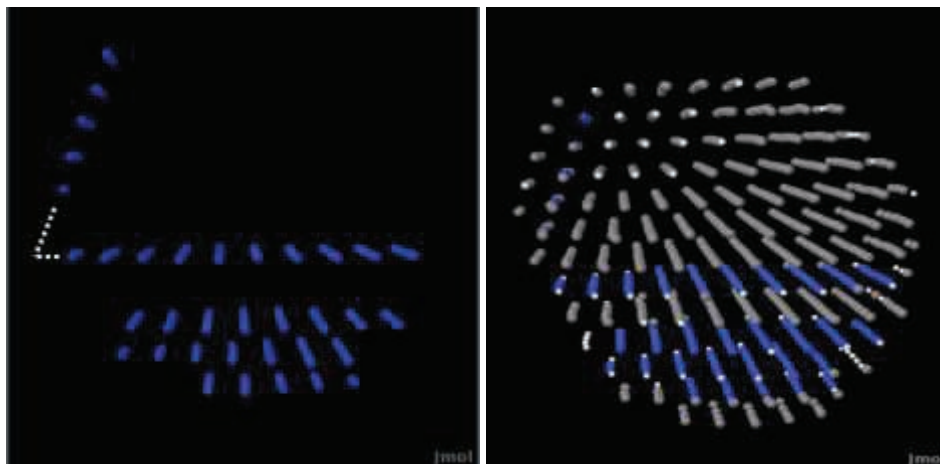
Para clasificar a un isómero como FCC se estableció como requisito que todos sus planos de dislocación fueran paralelos. Esto se ilustra en la Figura 3.3, donde en la parte derecha se puede ver la estructura con los átomos coloreados, de tal forma que los grises son los que se encuentran en una vecindad FCC, los azules forman los planos de dislocación y los blancos, que en general están en la superficie, no tienen una clasificación asignada. A la izquierda se identifican los planos de dislocación que se encuentran dentro

de la estructura, esto se realiza quitando los átomos con motivos FCC y átomos que no se encuentran en el intervalo de clasificación.



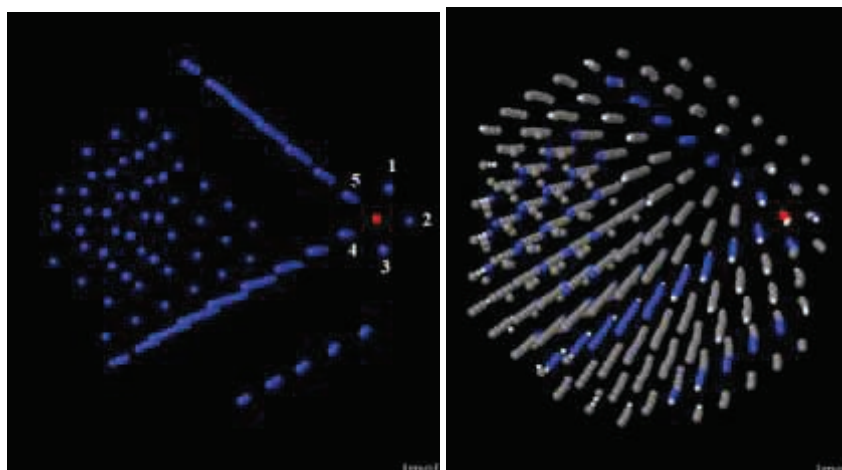
**Figura 3.3:** A la izquierda se muestra un isómero solo con sus átomos de dislocación ( $0.09 < Q_4 < 0.14$  y  $0.45 < Q_6 < 0.52$ ), los cuales forman planos paralelos y a la derecha el isómero completo. Los átomos que no entran en ningún criterio de acuerdo a la Tabla 2.2 están de color blanco.

Para distinguir una estructura FCC de un decaedro fue necesario identificar dos o más de sus planos de dislocación y observar si no hay intersección en ellas. Si solo hay tal intersección al prolongarse las dos líneas en la dirección de los planos, el isómero se clasificaría como una estructura FCC.



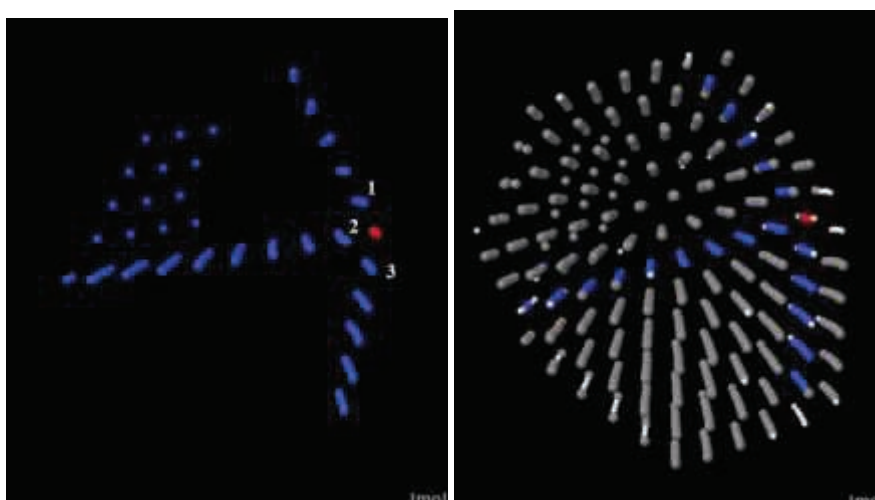
**Figura 3.4:** A la izquierda átomos de dislocación de un isómero sin que intersecten y a la derecha está el isómero completo.

Un criterio que se estableció para clasificar a un isómero con estructura decaedra fue el de encontrar átomos de simetría de orden 5 formando una línea (puntos rojos) e identificar 5 líneas paralelas a él en su vecindad. Este eje de simetría 5, es la intersección de dos o más planos de dislocación. En la Figura 3.5 se ilustra este criterio.



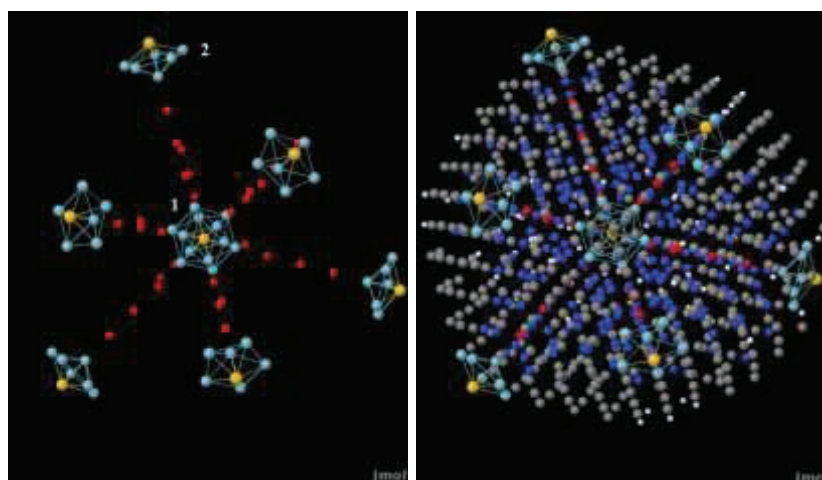
**Figura 3.5:** A la izquierda átomos con simetría de orden 5 (color rojo) con 5 líneas paralelas a él. A la derecha el isómero completo.

En el caso de que aparezca un eje de simetría 5, pero este no cumpla con el criterio de tener a 5 ejes paralelos como primeros vecinos (ver Figura 3.6), entonces la estructura se clasifica como FCC.



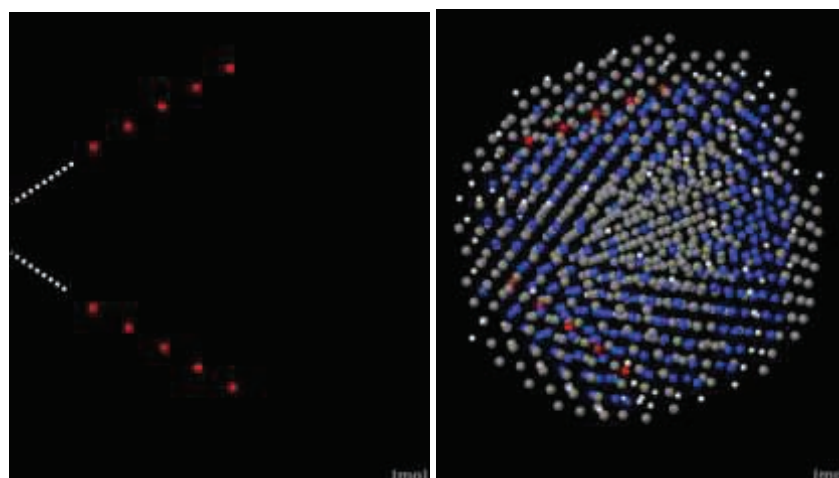
**Figura 3.6:** A la izquierda átomos de simetría 5 con menos de 5 átomos en su vecindad. A la derecha el isómero completo.

Hasta el momento hemos analizado estructuras con arreglos atómicos muy regulares, pero tal y como se ha demostrado experimentalmente, bajo ciertas condiciones, estas estructuras no son las más abundantes, sino los icosaedros. Estas estructuras son complicadas de visualizar debido a que tienen muchos dominios FCC orientados en diferentes direcciones. Pero usando este método, el análisis se vuelve más simple. La forma para distinguir a un isómero con estructura icosaedral fue el de encontrar un punto que cumpliera con los requisitos necesarios para la  $Q_4$ ,  $Q_6$  y tener 12 primeros vecinos (Tabla 2.2)



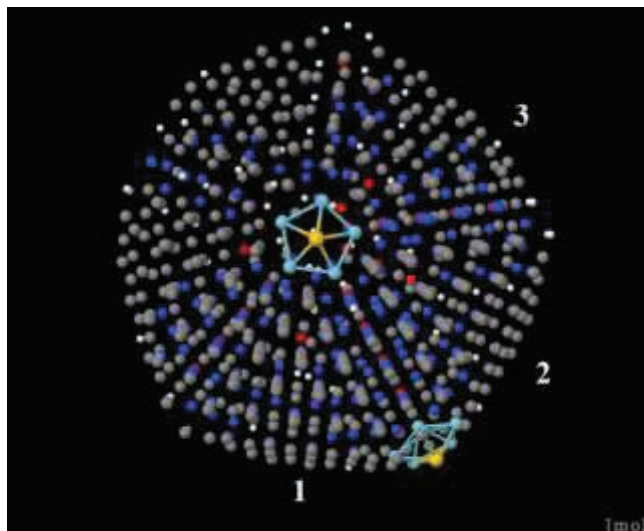
**Figura 3.7:** A la izquierda se muestra un átomo con los requisitos de icosaedro (1), como también se muestran átomos con propiedades de icosaedro en formación (2). A la derecha se muestra el isómero completo.

El segundo criterio para darle a un isómero la etiqueta de icosaedro es el de contar con más de un eje de simetría 5 y que estos no sean paralelos entre sí, tal y como se aprecia en la Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Átomos de simetría 5 que no son paralelos. A la derecha el isómero completo.

Para asignar una geometría icosaédrica a un isómero se estableció que 12 de sus 20 caras estuvieran bien definidas, porque para estas caras se podrían distinguir 3 secciones de la estructura. Para menos de 3 secciones no se les asignó ninguna clasificación.

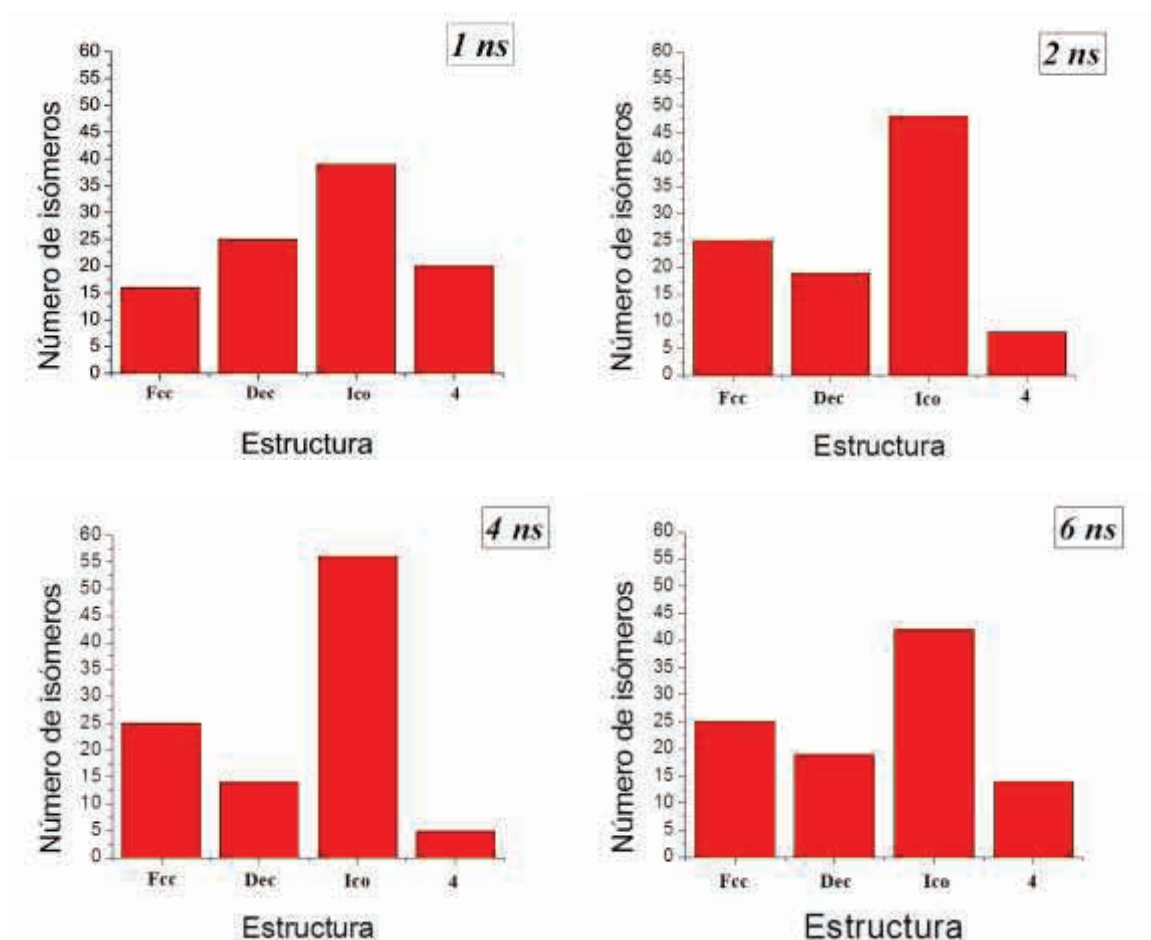


**Figura 3.9:** Isómero con 3 lados bien definidos de una estructura de icosaedro.



### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE $Au_{887}$

Para cada una de las simulaciones con diferente tiempo de enfriamiento se obtuvo el histograma con el número de estructuras de acuerdo a la clasificación estructural propuesta. Esto sirvió para ver de manera cualitativa el porcentaje de estructuras que van apareciendo de acuerdo al tiempo de enfriamiento. En la Figura 3.10 se muestran 4 histogramas para las simulaciones de 1, 2, 4 y 6 nanosegundos.



**Figura 3.10:** Arriba a la izquierda, el histograma de la simulación con tiempo de enfriamiento de 1 ns, a la derecha el histograma de la simulación con tiempo de enfriamiento de 2 ns, abajo a la izquierda el histograma con tiempo de enfriamiento de 4 ns y a la derecha el histograma de 6 ns. El número 4 en la escala horizontal representa los isómeros sin clasificación.

En el conjunto de estructuras que se analizaron aparecieron isómeros que no tienen una estructura bien definida, sin embargo, presentan similitudes con los icosaedros y decaedros,



debido a que tenían algunos átomos que presentan propiedades con simetría de orden 5. Se esperaba que si se deja un tiempo más grande de enfriamiento, estas estructuras lleguen a formar icosaedros o decaedros bien definidos. A este tipo de estructuras no se les asignó una clasificación y por esta razón se les colocó en la región 4 de los histogramas.

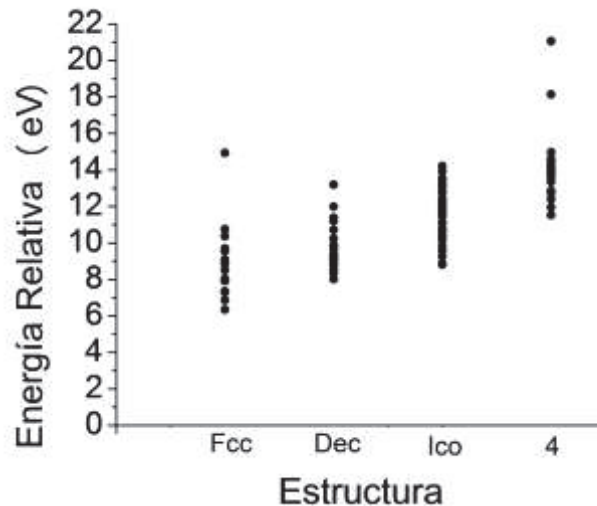
### 3.3. ESTUDIO ENERGÉTICO

Se sabe que la estructura más estable con 887 átomos, hasta el momento, es la del decaedro y esta tiene una energía de  $-3248.892$  eV. Para poder comparar las energías de las estructuras que se obtuvieron con los diferentes tiempos de enfriamiento y la estructura más estable, se definió una energía relativa:

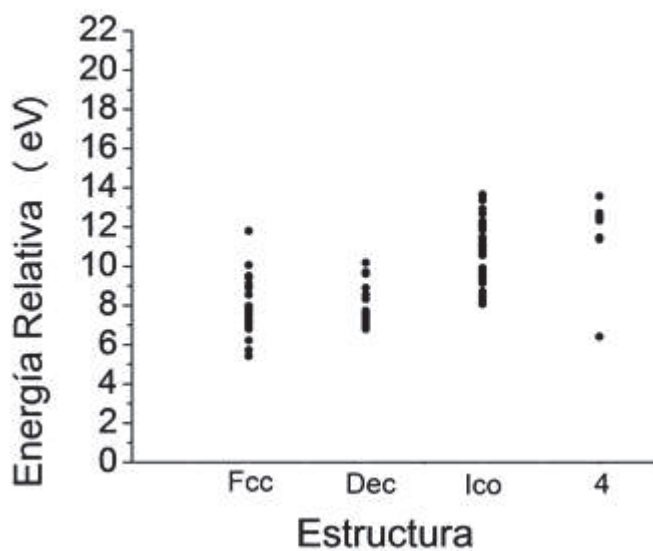
$$E_{rel} = E_{iso} - E_0 \quad (3.1)$$

donde  $E_{rel}$  es la energía relativa,  $E_{iso}$  es la energía del isómero y  $E_0$  es la energía del decaedro más estable para 887 átomos.

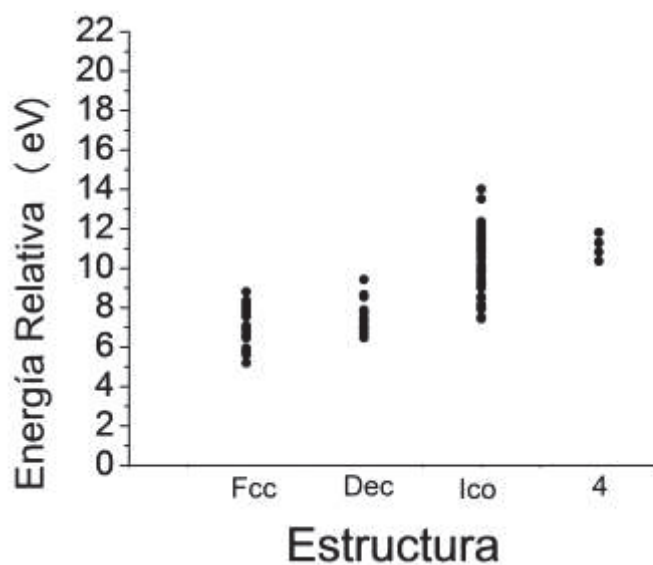
Los resultados de las comparaciones de las energías se muestran en las Figuras 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14.



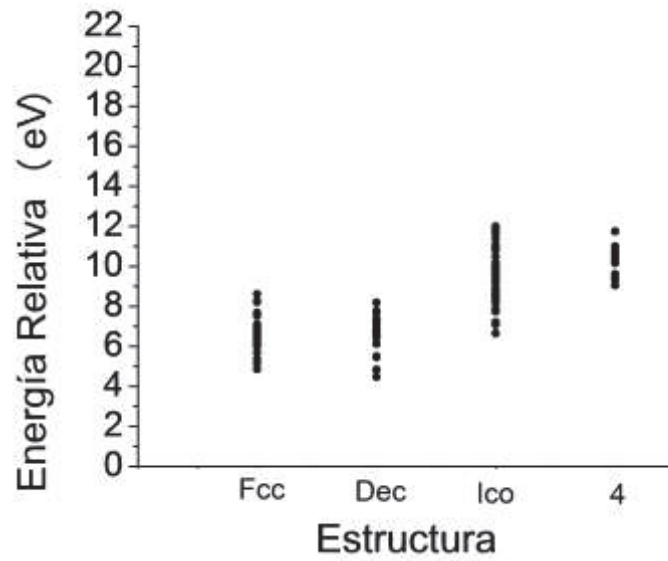
**Figura 3.11:** Los puntos representan la energía relativa de cada isómero. Se observa que la estructura más estable que se encontró en la simulación con tiempo de enfriamiento de 1 ns fue la FCC. El número 4 representa los isómeros sin clasificación.



**Figura 3.12:** En la gráfica para la simulación con tiempo de enfriamiento de 2 ns las estructuras FCC siguen siendo las más estables. El número 4 representa los isómeros sin clasificación.



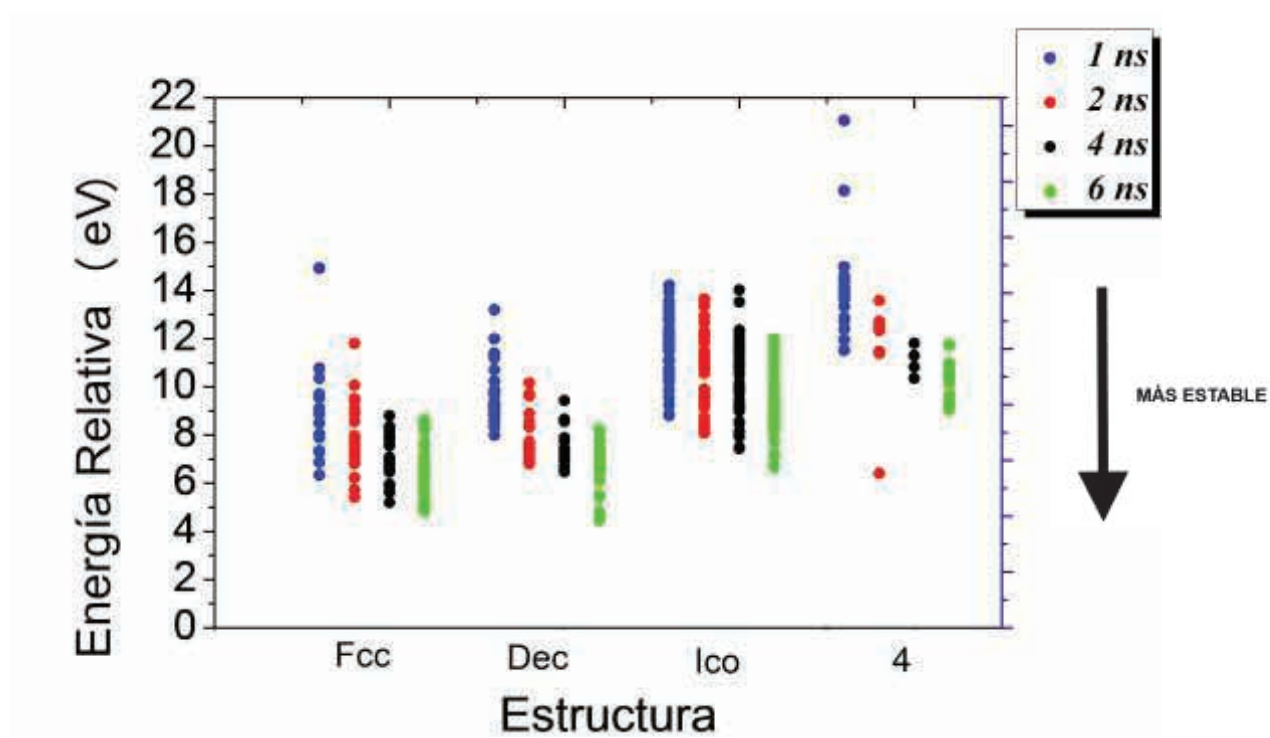
**Figura 3.13:** En la gráfica para la simulación de 4 ns los isómeros con propiedades de FCC siguen siendo las más estables con respecto a las otras estructuras.



**Figura 3.14:** La gráfica muestra que para la simulación de 6 ns los isómeros con propiedades de decaedro son las más estables con respecto a las otras estructuras.

Encontramos que para las estructuras con tiempos de enfriamiento de 1, 2 y 4 ns los isómeros con menor energía son los que tienen propiedades de FCC, pero los isómeros con tiempos de 6 ns tienen estructuras más estables que corresponden a los decaedros.

En la Figura 3.15 se unen las cuatro gráficas anteriores para comparar sus energías y ver su comportamiento con respecto a los tiempos de enfriamiento.



**Figura 3.15:** Energías de las simulaciones con tiempos de enfriamiento de 1, 2, 4 y 6 ns.

Encontramos que las energías de cada estructura tienden a disminuir con respecto al tiempo de enfriamiento. Los isómeros con tiempo de enfriamiento en las simulaciones de 1, 2 y 4 ns presentan estructuras FCC más estables que las de los decaedros e icosaedros. Las estructuras con propiedades de decaedro con el tiempo de enfriamiento de 6 ns resultaron ser las más estables con respecto a todas las estructuras clasificadas.

# Capítulo 4

## Conclusiones

En este trabajo se estudió la estructura de los isómeros (mínimos locales) de un cúmulo de oro con 887 átomos a través de una exploración de su superficie de energía potencial, utilizando el método de dinámica molecular clásica. Además, se propuso un método para identificar y caracterizar el orden estructural local de dichos isómeros, basado en la existencia de dominios estructurales característicos de octaedros truncados (FCC), decaedros e icosaedros, usando los parámetros de orden de enlace de Steinhardt.

Al utilizar estos parámetros de orden con el fin de caracterizar estructuras de oro con 928, 887 y 923 átomos para el estudio del entorno geométrico local, se encontró que dichos parámetros tenían un comportamiento regular hasta una cierta distancia desde el centro de masa (12 Å), correspondiente a los átomos en la penúltima capa de las estructuras. También, se encontró que para ésta distancia los átomos de las estructuras tenían un número de 12 vecinos más cercanos. Con esta información se estableció un rango de clasificación para los posibles valores de los parámetros de enlace.

Cuando los rangos de clasificación fueron aplicados a los cúmulos de 887 átomos de oro con tiempos de enfriamiento de 1, 2, 4 y 6 nanosegundos, se pudo clasificar los isómeros con criterios que permiten caracterizar la morfología de cada estructura.

Con la clasificación que se hizo de las 400 estructuras de cúmulos de 887 átomos de oro para los tiempos de 1, 2, 4 y 6 nanosegundos, observamos que la energía de los isómeros, con respecto a la energía relativa del decaedro truncado de Marks de 887 átomos, disminuye conforme los tiempos de enfriamiento van aumentando. Se encontró que en todos los casos, las nanopartículas más abundantes son los icosaedros.

Hemos observado que para los tiempos de 1, 2 y 4 nanosegundos la estructura más estable encontrada en los isómeros es la de una cubica centrada en la cara (FCC), pero para el tiempo de 6 nanosegundos la estructura más estable encontrada fue la del decaedro truncado, aunque el número de estructuras para esta morfología fue la menor encontrada. Esto sugiere que para tiempos más largos de enfriamiento los isómeros tienden a formar decaedros. También observamos que en la mayoría de los casos la geometría de mínima energía y la geometría más frecuente, no coinciden. Por lo tanto, la geometría más

favorable no necesariamente es la de mínima energía potencial. Esto se debe a que algunas cuencas de atracción de los mínimos de la superficie de potencial son más grandes que las cuencas del mínimo global, y por lo tanto, es más difícil obtener el mínimo global.

El siguiente paso a realizar es obtener estructuras con tiempos de enfriamiento más largos para observar el comportamiento de sus energías y el número de geometrías que van apareciendo. También sería interesante refinar los criterios de clasificación estructural tomando en cuenta otras perspectivas de formación de los cúmulos considerados en este trabajo, esperando mejorar el método propuesto.

En conclusión, este trabajo teórico-computacional ilustra una forma de estudiar la superficie de energía potencial de cúmulos con alrededor de 1000 átomos (3 nm), y de manera paralela propone un método de clasificación estructural de los isómeros correspondientes a mínimos locales de dicha superficie de energía potencial. Los resultados obtenidos se espera que sean de utilidad para interpretar resultados experimentales que actualmente se están realizando mediante la síntesis química y caracterización estructural utilizando microscopía electrónica [32].

# Apéndice A

## Tabla de armónicos esféricos

Aquí se presentan las tablas de armónicos esféricos ortonormalizados para los grados  $l = 4$  y  $l = 6$ .

### A.1 Armónicos esféricos con $l = 4$

$$Y_4^{-4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{-4i\varphi} \cdot \text{sen}^4\theta$$

$$Y_4^{-3}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \text{sen}^3\theta \cdot \cos\theta$$

$$Y_4^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \text{sen}^2\theta \cdot (7\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_4^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \text{sen}\theta \cdot (7\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_4^0(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$

$$Y_4^1(\theta, \varphi) = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \text{sen}\theta \cdot (7\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_4^2(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \text{sen}^2\theta \cdot (7\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_4^3(\theta, \varphi) = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \text{sen}^3\theta \cdot \cos\theta$$

$$Y_4^4(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{4i\varphi} \cdot \text{sen}^4\theta$$

## A.2 Armónicos esféricos con $l = 6$

$$Y_6^{-6}(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} \cdot e^{-6i\varphi} \cdot \text{sen}^6\theta$$

$$Y_6^{-5}(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} \cdot e^{-5i\varphi} \cdot \text{sen}^5\theta \cdot \cos\theta$$

$$Y_6^{-4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \cdot e^{-4i\varphi} \cdot \text{sen}^4\theta \cdot (11 \cos^2\theta - 1)$$

$$Y_6^{-3}(\theta, \varphi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \text{sen}^3\theta \cdot (11 \cos^3\theta - 3 \cos\theta)$$

$$Y_6^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \text{sen}^2\theta \cdot (33 \cos^4\theta - 18 \cos^2\theta + 1)$$

$$Y_6^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \text{sen}\theta \cdot (33 \cos^5\theta - 30 \cos^3\theta + 5 \cos\theta)$$

$$Y_6^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \cdot (231 \cos^6\theta - 315 \cos^4\theta + 105 \cos^2\theta - 5)$$



$$Y_6^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{16} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \text{sen } \theta \cdot (33 \cos^5 \theta - 30 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta)$$

$$Y_6^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \text{sen}^2 \theta \cdot (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1)$$

$$Y_6^3(\theta, \varphi) = \frac{-1}{32} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \text{sen}^3 \theta \cdot (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_6^4(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \cdot e^{4i\varphi} \cdot \text{sen}^4 \theta \cdot (11 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_6^5(\theta, \varphi) = \frac{-3}{32} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} \cdot e^{5i\varphi} \cdot \text{sen}^5 \theta \cdot \cos \theta$$

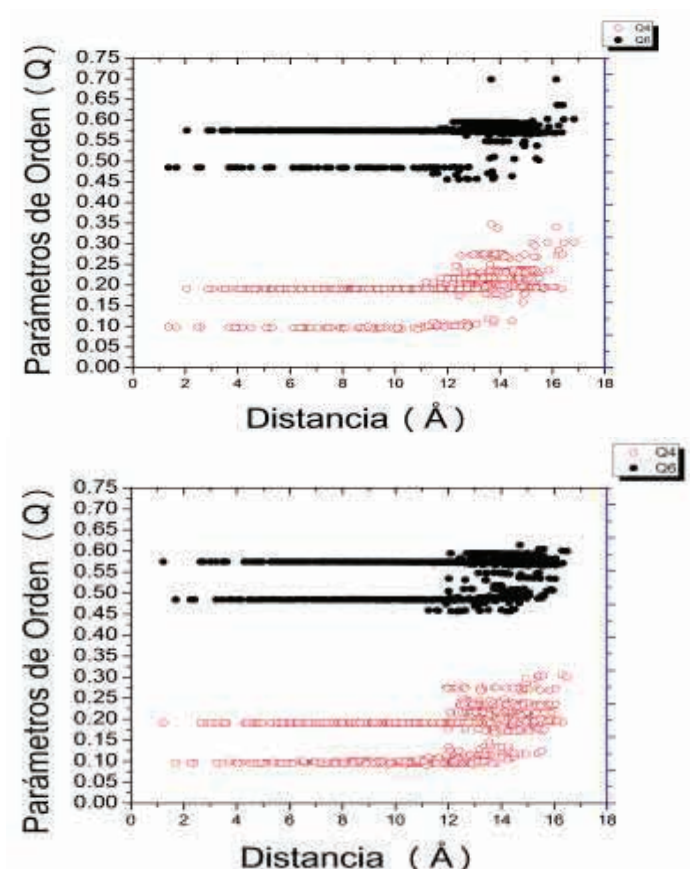
$$Y_6^6(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} \cdot e^{6i\varphi} \cdot \text{sen}^6 \theta$$

# Apéndice B

## Isómeros del $Au_{887}$

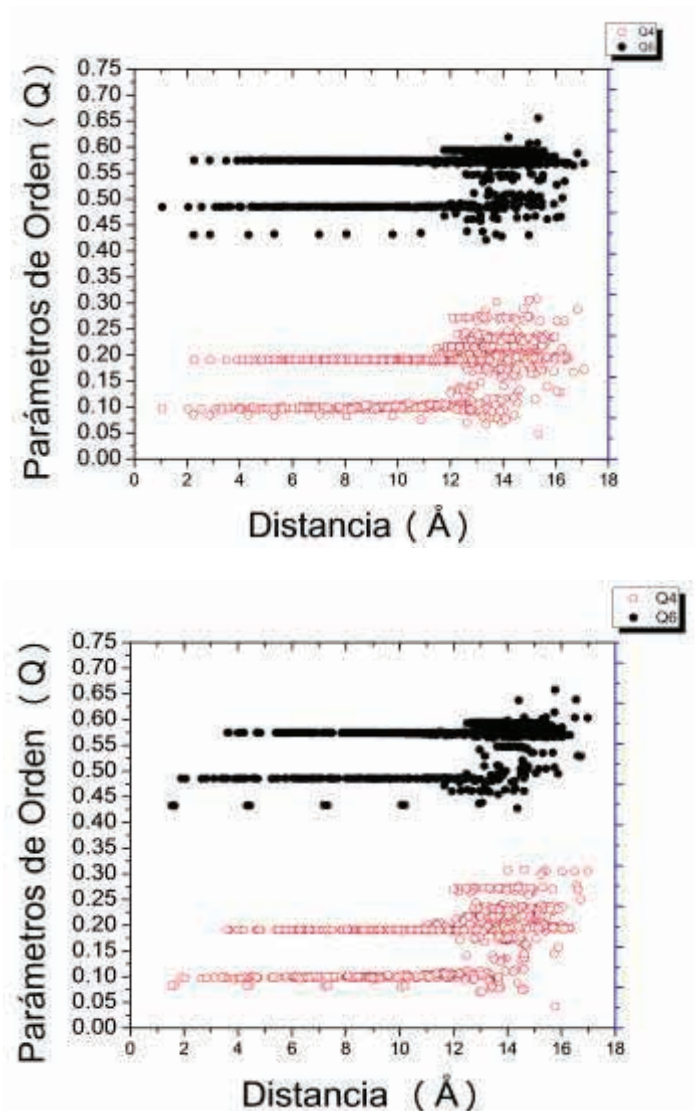
En este apéndice se muestran las gráficas de las Q4 y Q6 como función de la distancia al centro de masa para las estructuras de oro con 887 átomos con defectos. Se presentan 2 gráficas por cada estructura clasificada. Los isómeros que se incluyen aquí son ejemplos de estructuras encontradas en el análisis y clasificadas según los criterios propuestos.

### B.1 Estructuras cúbicas centradas en las caras (Fcc)



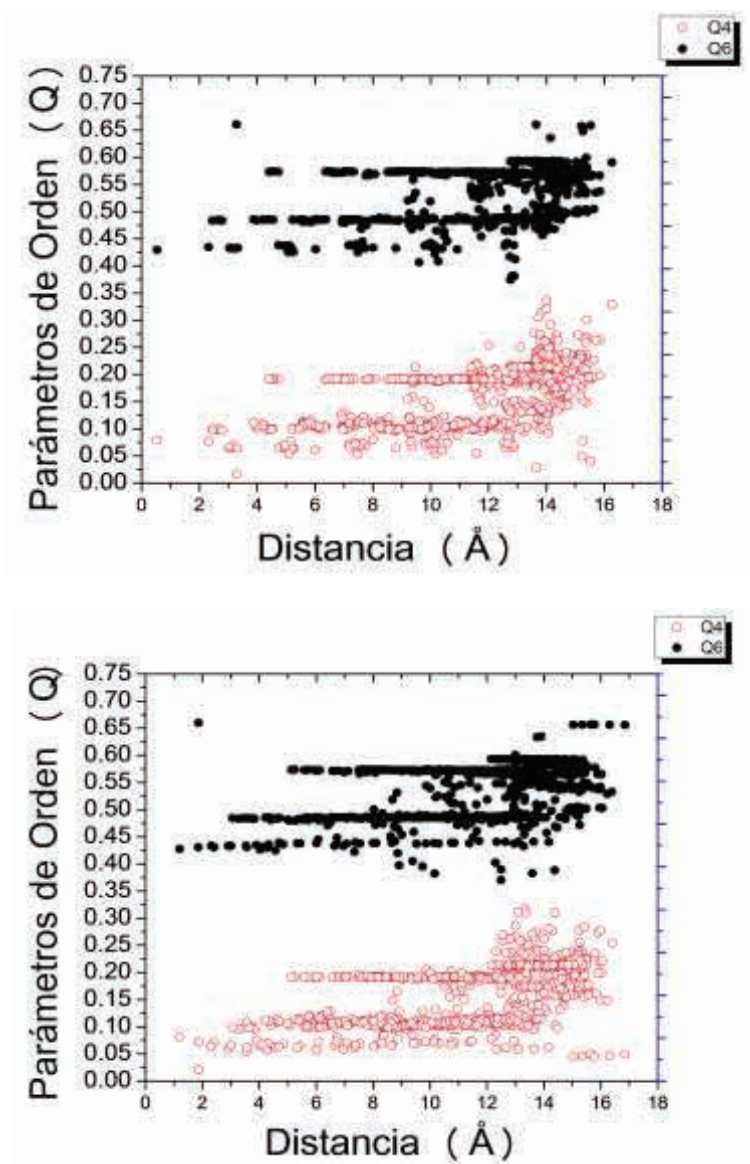
**B.1:** Gráficas que muestran el comportamiento de las Q4 y Q6 para isómeros clasificados con estructura FCC.

**B.2 Estructuras de Decaedros**



**B.2:** Gráficas que muestran el comportamiento de las Q4 y Q6 para isómeros clasificados con estructura de decaedro.

### B.3 Estructuras de Icosaedros



**B.3:** Gráficas que muestran el comportamiento de las Q4 y Q6 para isómeros clasificados con estructura de icosaedro.

# Bibliografía

- [1] Hellmut Haberland; “*Clusters of Atoms and Molecules. Theory, Experiment and Clusters of Atoms*”, Springer Series in Chemical Physics **52**, Springer-Verlag (1994).
- [2] D. J. Wales; “*Energy Landscapes with Application to Clusters, Biomolecules and Glasses*”, Cambridge University, Cambridge, England (2003).
- [3] F. Baletto, R. Ferrando; “*Structural properties of Nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects*”, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
- [4] Henry C. R.; “*Surface studies of supported model catalysts*”, Surf. Sci. Rep. **31**, 235 (1998).
- [5] Alivisatos, A. P., K. P. Johnsson. X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, and P. G. Schultz; “*Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA*”, Nature (London) **382**, 609 (1996).
- [6] Alivisatos, A. P.; “*Less is more in medicine*”, Scientific American **285**, 66 (2001).
- [7] I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti; “*Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery*”, Appl. Surf. Sci. **185**, 206 (2002).
- [8] Mackay A. L.; “*A dense non-crystallographic packing of equal spheres*”, Acta Cryst. **15**, 916 (1962).
- [9] S. Ino; “*Stability of Multiple-Twinned Particles*”, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 941 (1969).
- [10] L. D. Marks; “*Surface Structure and Energetics of Multiply-twinned Particles*”, Phil. Mag. **A49**, 81 (1984).
- [11] Kelchner C L., Plimpton S. J. , Hamilton J. C.; “*Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation*”, Phys. Rev. B **58**, 11085 (1988).
- [12] Bulatov V. V., W. Cai; “*Computer Simulation of Dislocation*”, Oxford, Oxford University Press (2006).
- [13] Alexander Stukowski; “*Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials*”, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **20**, 045021 (2012).

- [14] Steinhardt P. J., Nelson D. R., Ronchetti M.; “*Bond-orientational order in liquids and glasses*”, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
- [15] Honeycutt J. D., Andersen H. C.; “*Molecular dynamic study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*”, Phys. Chem: **91**, 4950 (1987).
- [16] Faken D., Jonsson H.; “*Systematic analysis of local atomic structure combined with 3d computer graphics*”, Comput. Mater. Sci. **2**, 279 (1994).
- [17] Tsuzuki H., Branicio P. S., Rino J. P.; “*Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood*”, Comput. Phys. Commun. **177**, 518 (2007).
- [18] Ackland G. J., Jones A. P.; “*Application of local crystal structure measures in experiment and simulation*”, Phys. Rev. B **73**, 054104 (2006).
- [19] J. A. Reyes Nava; “*Fusión de Cúmulos de Sodio*”, Tesis doctoral, Posgrado en ciencias físicas, IF-UNAM, México D.F. (2005).
- [20] L. Verlet; “*Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*”, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [21] A. M. Angulo Martínez; “*Estructura atómica y morfología de nanopartículas de plata*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México D.F. (2007).
- [22] R. P. Gupta; “*Lattice relaxation at a metal Surface*”, Phys, Rev. B **23**, 6265 (1981).
- [23] H. E. Saucedá Félix; “*Propiedades estructurales y vibracionales de nanobarras de Au*”, Tesis de Maestría, Posgrado en ciencias físicas, IF-UNAM, México D.F. (2011).
- [24] I. L. Garzón, H. E. Saucedá, D. Mongin, P. Maioli, A. Crut, M. Pellarin, N. Del Fatti, F. Vallée; “*Vibrational Properties of Metal Nanoparticles: Atomistic Simulation and Comparison with Time-Resolved Investigation*”, J. Phys. Chem. C **116**, 25147 (2012).
- [25] I. L. Grazón, H. E. Saucedá, F. Salazar, L. A. Pérez; “*Size and Shape Dependence of the Vibrational Spectrum and Low-Temperature Specific Heat of Au Nanoparticles*”, J. Phys. Chem. C **117**, 25160 (2013).
- [26] K. Michaelian, N. Rendón, I. L. Garzón; “*Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters*”, Phys. Rev. B **60-3**, 2000 (1999).
- [27] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrend; “*Thermodynamical and structural properties of fcc transition metal using a simple tight-binding model*”, Phil. Mag. A **59**, 321 (1989).

- [28] M. Sigalas, D. Papaconstantopoulos; “*Transferable total-energy parametrizations for metals: Applications to elastic-constant determination*”, Phys. Rev. B **49**, 1574 (1994).
- [29] Código de análisis de estructuras atómicas, A. Stukowski; <http://asa.ovito.org/>
- [30] Lechner W, Dellago C; “*Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters*”, J. Chem. Phys. **129**, 114707 (2008).
- [31] Walter Mickel, Sebastian C. Kapfer, Gerd E. Schröder-Tur, Klaus Mecke; “*Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter*”, J. Chem. Phys. **138**, 044501 (2013).
- [32] Daniel Bahena, Nabraj Bhattarai, Ulises Santiago, Alfredo Tlahuice, Arturo Ponce, Stephan B. H. Bach, Bokwon Yoon, Robert L. Whetten, Uzi Landman, Miguel Jose-Yacaman; “*STEM Electron Diffraction and High-Resolution Images Used in the Determination of the Crystal Structure of the Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> Cluster*”, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 975 (2013).