

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ESTUDIO DEL AUTOENSAMBLE DE CÚMULOS DE ORO

POR

M. C. JOEL ANTÚNEZ GARCÍA

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

San Nicolás de los Garza, N. L. Julio de 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

El comité de tesis

---

Dr. Sergio J. Mejía Rosales  
Director de Tesis

---

Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina  
Secretario

---

Dr. Juan M. Montejano Carrizales  
Miembro Sinodal

---

Dr. Manuel García Méndez  
Miembro Sinodal

---

Dra. Nora Elizondo Villareal  
Miembro Sinodal

Vo.Bo.

---

Dr. Jose L. Comparán Elizondo  
División de estudios de posgrado

## Resumen

En este trabajo, en términos de simulaciones de dinámica molecular, hemos estudiado el auto-ensamble de dos cúmulos de Au bajo interacciones cercanas y colisionales. Las simulaciones se desarrollaron a energía constante considerando distintas condiciones: variando la temperatura del sistema, el tiempo de relajación, la orientación relativa entre cúmulos, la morfología inicial de los cúmulos (icosaedral y esférica) y la velocidad relativa de impacto. Nuestras simulaciones muestran que independientemente de las condiciones iniciales, las estructuras auto-ensambladas cubren un amplio rango de motivos estructurales que incluyen de manera dominante la icosaedral y la decaedral y en una menor proporción, *fcc* y nanorodillos helicoidales de multicapas. Para partículas con el mismo número de átomos, se encontró que los motivos icosaedrales presentan los planos (111) con el mayor orden al cual un motivo estructural puede acceder.

Por otro lado, en términos de considerar dos tasas de incremento de temperatura, se condujeron simulaciones de calentamiento de cúmulos de diferente tamaño y morfología. Los resultados producto de este análisis, mostraron que para los cúmulos icosaedrales y nanorodillos helicoidales, la temperatura de fundido no depende de la tasa de calentamiento, mientras que para clusters decaedrales y *fcc*, se pueden inducir transformaciones estructurales que conduce a diferentes temperaturas de fundido. Estos resultados, en conjunto con los obtenidos en términos de simulaciones del auto-ensamble de clusters, apoya la idea de que el delicado balance entre las energías superficiales e internas a una cierta temperatura, frecuentemente producen una compleja dependencia entre el tamaño del cúmulo y la estructura en equilibrio. Adicionalmente, como función de la temperatura, se realizó un estudio energético-estructural. En este estudio, se encontró que a pesar de que dos cúmulos pueden presentar una estructura totalmente distinta, existe un “parentesco estructural” que las liga.

*En honor y agradecimiento a mi madre.*

## Agradecimientos

A el Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina quien me brindo tanto la invitación como todo el apoyo para realizar mis estudios de posgrado en la UANL.

A el Dr. Sergio J. Mejía Rosales por su tutoría y las muestras de paciencia puestas en mi.

Al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Estado de Nuevo León, por el apoyo que me otorgaron a través de la beca de Doctorado.

A mis compañeros Carlos Fernández, Alfredo Tlahuice y Miguel A. Pinilla de quienes voy a extrañar sus comentarios y discusiones.

A Monica Menchaca, Victor German, Alfredo Menchaca y Diana Olivia con quienes compartí una gran amistad en Monterrey. En particular a Monica Menchaca, le agradezco en gran parte las distintas ocasiones en las cuales me saco de grandes apuros y pesadumbres.

A las secretarias del posgrado en Ingeniería Física Industrial Alma Rosa Salinas Salinas, Verónica Aranda Guardiola y María de Jesús Mendoza Reyes a quienes tengo mucho que agradecer por el apoyo en las cuestiones administrativas.

A Raul O. Ramos Chavez y a su esposa Yuri Castro Santiesteban, dos amigos que siempre estuvieron pendientes de mi situación en Monterrey.

A todos y cada uno de mis amigos que de alguna manera influyeron en mi y supieron estar en el momento correcto...

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Métodos experimentales</b>	<b>7</b>
2.1. Métodos físicos . . . . .	8
2.2. Métodos químicos . . . . .	9
2.3. Resultados experimentales . . . . .	10
<b>3. Marco teórico</b>	<b>16</b>
3.1. Potenciales interatómicos . . . . .	17
3.1.1. Potenciales a pares <i>vs.</i> potenciales de muchos cuerpos . . . . .	21
3.1.2. Potenciales de muchos cuerpos . . . . .	23
3.2. Algoritmos de integración . . . . .	25
3.2.1. El algoritmo de Verlet . . . . .	25
3.2.2. El algoritmo corrector-predicor de Gear . . . . .	27
3.3. Termalización de un sistema . . . . .	28
3.3.1. Termostato de Berendsen . . . . .	29
<b>4. Procedimientos y metodología de análisis</b>	<b>31</b>
4.1. Detalles de las simulaciones . . . . .	32
4.1.1. Análisis estructural . . . . .	34
4.2. Geometrías de cúmulos ideales . . . . .	36
<b>5. Interacciones cúmulo-cúmulo cercanas y colisionales</b>	<b>45</b>
5.1. Conjunto I . . . . .	47
5.1.1. HNR <i>vs.</i> un segundo cúmulo . . . . .	50
5.2. Conjuntos II-IV . . . . .	52
5.3. Observaciones estructurales generales . . . . .	57
5.4. Monitoreo de cantidades durante la evolución . . . . .	59
5.5. El incremento en temperatura . . . . .	63
5.6. Discusión general . . . . .	64

<b>6. Análisis de calentamiento de clusters</b>	<b>66</b>
6.1. Curvas calóricas . . . . .	66
6.2. Observaciones generales . . . . .	71
<b>7. Análisis energético-estructural</b>	<b>74</b>
7.1. Distribución de energía vs. temperatura . . . . .	74
7.2. Discriminación estructural . . . . .	81
<b>8. Conclusiones</b>	<b>90</b>

# Índice de figuras

2.1. Nanopartículas y su distribución en tamaño, obtenidas en términos de distintas técnicas experimentales. a) barrido por gases [46], b) tobera de eyección supersónica [70], c) ablación láser [117], d) generación de nanopartículas por biomasa [42], e) precipitación química [56] y f) microemulsión [118]. Las nanopartículas que se muestran en las distintas imágenes son de Au, con excepción de las que se muestran en a) en cuyo caso son de Ag. . . . .	14
2.2. Imagen de HREM de una película ultrafina (superred nanocristalina) compuesta de nanopartículas de Au de alrededor de 2 nm, acompañada de su correspondiente patron de difracción y el modelo que explica esos patrones. La imagen a la derecha, muestra que el patron morfológico es sugerentemente el de un octaedro truncado. Esta superred cristalina fue obtenida a través de un método químico y pasivada en presencia de un surfactante alquiloliado [75]. . . . .	15
2.3. Ilustración de los procesos cinéticos que conducen a la formación de nanopartículas en métodos físicos y químicos. . . . .	15
4.1. Distintas configuraciones consideradas en nuestras simulaciones: $C_1$ ) Dos icosaedros con una orientación relativa vértice <i>vs</i> vértice, $C_2$ ) plano (111) <i>vs</i> plano (111), $C_3$ )plano (111) <i>vs</i> vértice y $C_4$ ) dos cúmulos esféricos con estructura <i>fcc</i> . Los cúmulos aquí mostrados, corresponden al tamaño I descrito en la Tabla 4.1. . . . .	32
4.2. Ilustración de la descomposición de la función de distribución radial (RDF) para un modelo de esferas duras [144]. En esta figura, la RDF total representa una firma estructural de un entorno atómico local (dentro del rango de distancias mostrado). Ésta a su vez, se puede descomponer en términos de las contribuciones individuales asociadas a las diferentes trazas ( <i>jkl</i> ). . . . .	35
4.3. Diferentes configuraciones atómicas y sus respectivas trazas descritas en términos del método CNA. Las esferas en rojo representan el par de átomos de referencia, las verdes los átomos comunes y las líneas que las unen los enlaces. . . . .	36

4.4.	Ordenamiento atómico de redes cristalinas. a) Pedazo de una red cristalina <i>fcc</i> mostrando el apilamiento de capas de átomos con secuencia ABCA.... En ésta se incluye un tetraedro regular obtenido a partir de esta estructura. b) pedazo de una red cristalina <i>hcp</i> mostrando el apilamiento de átomos con secuencia ABAB.... En esta se incluye un cúmulo no tetraedral. c) Posiciones de átomos que se pueden observar en ambas redes cristalinas. En ésta última, se resaltan la conexión de puntos de manera hexagonal (líneas en rojo) y triangular (líneas en verde). [146]	38
4.5.	Representación Geométrica de distintos cúmulos. I) a) El icosaedro ( $I_h$ ) y b) una de sus caras pentagonales empleada para describir el orden $\nu$ asociado. II) a) El decaedro de Ino ( $i-D_h$ ) y b) el decaedro de Marks ( $m-D_h$ ). III) a) Cuboctaedro. b) Octaedro truncado <i>TO</i> . c) y d) son dos distintos tipos de poliedros de Wulff . IV) a) Enrollamiento de átomos alrededor de un cilindro y b) tetrahélice ó espiral de Bernal. El punto en color rojo no interviene en la descripción del índice $\nu$ . Los puntos en color verde, son empleados para asociarlos con los distintos índices $\nu, m, n, p$ acorde a las imágenes. (Las figuras I-III fueron tomadas y modificadas de Cleveland <i>et al.</i> [145])	43
4.6.	Comparación estructural. a) Decaedro estelar ideal (imagen proporcionada por el Dr. Juan Martín Montejano Carrizales). b) cúmulo de átomos de Au observado experimentalmente por Iijima <i>et al.</i> [154]. c) Modificación a la representación pictórica de Iijima <i>et al.</i> de la imagen experimental. d) Reducción a un decaedro de Marks básico.	44
5.1.	Ilustración de los distintos estados en la evolución del auto-ensamble de dos clusters por interacción cercana: a) atracción y rotación relativa entre clusters, b) coalescencia de clusters y c) formación de una estructura alargada ó compacta.	46
5.2.	Motivos estructurales sobresalientes para el conjunto I, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo $I_h(\nu = 4)$ . b) nanorodillo helicoidal ó tetrahélice con empaquetamiento por capas (18-12-6-1). Nótese que en superficie las bandas de átomos (enfazadas por las líneas punteadas en azul) presentan planos (111) de orden $\nu = 3$ (flechas en rojo). c) y d) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico $m-D_h(342)$ . Este cúmulo al igual que el HNR, presenta planos (111) con $\nu = 3$ . e) y f) Son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul), para apreciar el cúmulo $t-O_h(332)$ . g) Estructura tipo <i>fcc</i> . Para una descripción de la notación empleada aquí, refiérase a la Sección §3.4.	49

5.3.	Nanorodillos obtenidos como consecuencia de las simulaciones de interacciones colisionales entre la estructura HNR y un segundo cúmulo para a) $V_r = 200$ m/s, b) $V_r = 300$ m/s y c) $V_r = 500$ m/s. Mientras que en a) se sostiene la estructura original del HNR y crece por asimilación de los átomos del segundo cúmulo, para b) y c) los nanorodillos presentan una menor longitud a lo largo del eje preferencial y la aparición de dos planos (111) en superficie de orden $\nu = 4$ . Para los presentes resultados se empleo un cúmulo esférico de 141 átomos con estructura <i>fcc</i> . . . . .	51
5.4.	Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto II, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo $I_h(\nu = 5)$ . b) nanorodillo exhibiendo en superficie bandas de átomos (enfanzadas por las líneas punteadas en negro ) (111) de orden $\nu = 4$ y $\nu = 5$ (flechas en rojo). c) y d) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico $m-D_h(442)$ con planos (111) de orden $\nu = 4$ . e) y f) son el mismo cúmulo tipo <i>fcc</i> con y sin el exceso de átomos (en azul), para una mejor apreciación de algunos planos hexagonales y cuadrados. . . . .	54
5.5.	Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto III, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo $I_h(\nu = 6)$ . b) y c) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico $m-D_h(582)$ con planos (111) de orden $\nu = 6$ . Aquí, el índice $n$ no es claramente definido. d) y e) son el mismo cúmulo tipo <i>fcc</i> con y sin el exceso de átomos (en azul), para una mejor apreciación de algunos planos hexagonales y cuadrados . . . . .	55
5.6.	Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto IV, mostrados con dos orientaciones distintas. a) y b) son el mismo tipo de cúmulo $I_h - D_h$ con (esferas en azul) y sin exceso de átomos. El cúmulo mostrado en ambas figuras exhibe planos (111) de orden $\nu = 6$ y $\nu = 7$ . Este tipo de partículas, sólo fueron obtenida en términos de partículas $I_h$ . c) y d) son el mismo cúmulo tipo <i>fcc</i> con (esferas en azul) y sin el exceso de átomos, para una mejor apreciación del cúmulo. Este tipo de partículas, sólo es obtenida en términos de partículas esféricas. . . . .	56
5.7.	Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto I bajo las condiciones: a) Interacciones cercanas, configuración $C_4$ , $T_t = 300$ K. b) Interacciones colisionales, configuración $C_2$ , $T_t = 300$ K y $V_r = 300$ m/s. c) Interacciones colisionales, configuración $C_2$ , $T_t = 350$ K y $V_r = 200$ m/s. Los diferentes tiempos de relajación $t_r$ y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cúmulos presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización. . . . .	61

5.8. Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto II bajo las condiciones: a) Interacciones colisionales, configuración  $C_2$ ,  $T_t = 300$  K y  $V_r = 500$  m/s. b) Interacciones colisionales, configuración  $C_3$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 300$  m/s. c) Interacciones colisionales, configuración  $C_4$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 500$  m/s. Los diferentes tiempos de relajación  $t_r$  y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cúmulos presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización. . . . . 61

5.9. Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto III bajo las condiciones: Interacciones colisionales, configuración  $C_4$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 500$  m/s. Los diferentes tiempos de relajación  $t_r$  y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cluster presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización. 62

5.10. Incremento de temperatura  $\Delta t$  vs. diámetro del cúmulo. a) Curva teórica vs. resultados de las simulaciones. b) Curva teórica vs. la mediana de los datos. Los resultados numéricos que se presentan en esta figura, son el resultado del auto-ensamble de sólo cúmulos icosaédricos a las distintas temperaturas de termalización  $T_t$ . . . . . 64

6.1. Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos . . 67

6.2. Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos. . 70

6.3. Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos. . 70

7.1. Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a) $I_h(4)$ de 309 átomos, b) $m-D_h(342)$ de 282 átomos, c) estructura tipo <i>fcc</i> , d) HNR-I de 282 átomos, e) HNR-II de 294 átomos, f) HNR-III de 309 átomos y g) HNR-IV de 561 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 309 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a $T = 300$ K, para las distintas estructuras. . . . .	77
7.2. Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a) $I_h(5)$ de 561 átomos, b) $m-D_h(442)$ de 389 átomos, c) $CO(5)$ de 561 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 561 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a $T = 300$ K, para las distintas estructuras. . . . .	78
7.3. Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a) $I_h(6)$ de 923 átomos, b) $m-D_h(552)$ de 686 átomos, c) $CO(6)$ de 923 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 923 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a $T = 300$ K, para las distintas estructuras. . . . .	78
7.4. Comparación de las curvas de distribución de energía para los cúmulos $I_h(4)$ y HNR-III ambos cúmulos contienen 309 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del $I_h(4)$ . El recuadro interno muestra la diferencia en energía de ambas curvas. . . . .	79
7.5. Comparación de las curvas de distribución de energía para los cúmulos $I_h(5)$ de 561 átomos y HNR-IV de 574 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del $I_h(5)$ . El recuadro interno muestra la diferencia en energía de ambas curvas. . . . .	79
7.6. Variación del porcentaje de trazas <i>vs.</i> temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a) $I_h(4)$ , b) $m-D_h(342)$ , c) tipo <i>fcc</i> , d) HNR-I, e) HNR-II, f) HNR-III y g) HNR-IV. . . . .	86
7.7. Variación del porcentaje de trazas <i>vs.</i> temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a) $I_h(5)$ , b) $m-D_h(442)$ y c) $CO(5)$ . . . . .	87
7.8. Variación del porcentaje de trazas <i>vs.</i> temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a) $I_h(6)$ , b) $m-D_h(552)$ y c) $CO(6)$ . . . . .	88

# Índice de tablas

4.1. Conjuntos de geometrías y diámetros de partículas empleados en las simulaciones de interacción (cercana ó colisional) de cúmulos. Los diámetros que aparecen en esta tabla, se tomaron después de haber termalizado los distintos cúmulos. . . . .	31
4.2. Firmas estructurales y el porcentaje de trazas asociado para describir el ordenamiento estructural de un vecindario atómico. †Firmas encontradas por el autor. . . . .	37
5.1. Porcentaje del tipo de estructura observada; asociada a la interacción y a la geometría inicial para el conjunto I. . . . .	50
5.2. Porcentaje del tipo de estructura observada, asociada a la interacción y a la geometría inicial para los conjuntos II, III y IV. . . . .	57
5.3. Parámetros bajo los cuales las distintas geometrías, discutidas en las Figs. 5.7–5.9 fueron obtenidas. . . . .	62
6.1. Temperatura de fundido obtenida en términos de un calentamiento a paso y a través de un gradiente de temperatura para distintas estructuras. . . . .	71
7.1. Valor de la energía de enlace a 300 K en los tres picos principales de los distintos cúmulos. . . . .	80
7.2. Ordenamiento estructural dominante a $T = 300$ K en los tres primeros picos de los cúmulos ahí descritos. . . . .	89

# Capítulo 1

## Introducción

Durante las últimas tres décadas, a medida que la comprensión de las propiedades y el comportamiento de la materia a pequeñas dimensiones ha ido aumentando, la Nanotecnología ha contribuido significativamente en los campos de la Física, la Química, la Ingeniería, la Biología y la Medicina. El prefijo *nano* en la palabra *nanotecnología*, se refiere a la billonésima parte de un metro ( $1 \times 10^{-9}$  m). Wolf [1] en su libro *Nanophysics and Nanotechnology: An introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, presenta la siguiente definición: “la palabra *Nanotecnología* se debe de asociar con los dispositivos funcionales diseñados por el hombre en los cuales algún o algunos elementos esenciales, producidos de manera controlada, tienen tamaños del orden de 0.1 nm a miles de nanómetros ó de un angstrom a un micrón”. Por lo cual, menciona que existe un traslape con la “microtecnología” a escalas micrométricas y de ello, en la actualidad sólo la Microelectrónica y la Biología se han visto favorecidas tecnológicamente.

A pesar de que la palabra *nanotecnología* es relativamente nueva [2], no es claro cuándo el hombre tomó ventaja de materiales de tamaño nanométrico. Sin embargo, ya en el siglo IV D. C., los romanos fabricaban vidrios que contenían partículas de tamaño nanométrico. Un ejemplo de ello es la copa de Lycurgus, la cual (debido a la inclusión

de nanopartículas de oro y plata en vidrio [3]) se torna de un color verde opaco a un rojo vivo cuando una fuente de luz ilumina su interior [4]. Por otro lado, a mediados del siglo XVII se empleaba un coloide aurífero conocido como “púrpura de Cassius” [5] (en honor a su descubridor Andreus Cassius), como pigmento de vidrio y porcelana.

En 1857, Michael Faraday [6] intento explicar cómo las partículas metálicas afectan el color de los vitrales de las iglesias. Sin embargo, no fue sino hasta 1908 que Gustav Mie [7] explicó teóricamente que el color de los vitrales proviene del tipo de partícula y de su tamaño. No obstante, ya Michael Faraday en 1835 había descubierto las propiedades catalíticas del platino y años después las de los metales de transición y sus óxidos [8]. Con lo cual, fuera de las propiedades ópticas y catalíticas, manipular la materia a escalas nanométricas para otros propósitos no era aún vislumbrado. No fue sino hasta 1959, cuando Richard Feynman presento su plática “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Hay mucho lugar en el fondo), en la cual presentaba una nueva visión tecnológica de la miniaturización extrema. En ella, él hablaba del problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala y las posibles implicaciones tecnológicas que ello representaba.

En particular, para partículas metálicas, la gran expectativa tecnológica que éstas generan en los diversos campos de la ciencia mencionados al inicio de este capítulo, se encuentra en cúmulos de átomos con dimensiones de hasta unas pocas decenas de nanómetros. A estas dimensiones, debido a que sus propiedades cuánticas se vuelven realmente importantes [9, 10], su comportamiento es totalmente diferente al que se presentaría en el bulto [11, 12]. Gracias a ello, las aplicaciones prácticas que las nanopartículas metálicas ofrecen, cubre un amplio rango que los materiales en bulto no. Dentro de las aplicaciones más prometedoras se encuentran el uso de estas en el combate del virus VIH [13] y de otros [14], en Biología [15, 16], como rectificadores moleculares [17], en catálisis [18–22] y en optoelectrónica [23–29] entre otras.

El progreso de la física de cúmulos, depende del desarrollo de nuevas técnicas expe-

rimentales para la obtención, detección y la caracterización apropiada de estos. Dentro de los actuales métodos de producción de cúmulos metálicos, están los de reducción química [30], ultrasonido [31–34], radiólisis de rayos  $\gamma$  [35, 36], irradiación UV [37], descomposición térmica [38, 39], deposición por vapor [40], biomasa [41, 42] y síntesis electroquímica [43], entre otros. Lo sorprendente es que a pesar de lo distinto de estas técnicas, para metales *fcc*, rutinariamente se observan por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) partículas con geometrías icosaédricas ( $I_h$ ), decaédricas ( $D_h$ ) y con morfología *fcc*. Aunque para tales observaciones se requiere de que éstas estén soportadas sobre sustratos de distintos materiales (generalmente de Silicio o de Carbono amorfo), estas geometrías también han sido detectadas en vuelo [44–48]. El hecho de que este conjunto de estructuras se reporte recurrentemente, sugiere que hasta cierto punto éstas no dependen del método experimental bajo el cual se obtuvieron.

Debido a que una nanopartícula puede exhibir distintas propiedades físicas [49–64] dependiendo del tamaño, de la geometría, de la estructura y de su composición química, éstas pueden ser críticas para el desarrollo a escala industrial de dispositivos funcionales [65]. Aunque en la actualidad una buena cantidad de técnicas experimentales [65–74] son exitosas en la producción de nanopartículas con un control en la dispersión de tamaños por debajo de 10 *nm*, no es claro el control de la geometría y de la estructura de éstas. No obstante, existen algunas técnicas en las cuales, gracias a la pasivación y a la reducción química [75–77], ejercen un excelente control en tamaños por debajo de 5 *nm*. Sin embargo, la funcionalidad de algunos dispositivos puede verse influenciada de manera no deseada por la presencia de contaminantes químicos en una nanopartícula.

De acuerdo con Marks [78], entender los factores que llevan a la formación de una partícula con una geometría, estructura y tamaño determinado no pueden ser sólo explicados en términos de los datos experimentales, sino que también es necesario emplear de manera simultánea, herramientas de modelado teórico. Durante las dos últimas dé-

cadás, gran parte los estudios teóricos [79–103] se han enfocado en buscar de manera exhaustiva, las configuraciones de mínima energía de cúmulos metálicos. Por ejemplo, Cleveland *et al.* [95, 96] utilizando el método del potencial de átomo embebido (EAM), realizaron un estudio considerando clusters de Au (con diámetros de entre 1.4 a 3 nm) para determinar las estructuras de menor energía. En este estudio, encontraron que aún para los tamaños más pequeños, los clusters con estructura icosaédrica no eran energéticamente competitivos con aquellos con estructura del tipo decaedro de Marks u octaedro truncado. De manera similar Baletto *et al.* [101] estudiaron en términos de los potenciales EAM y RGL (por las iniciales de los autores: Rosato, Guillope y Legend), el rango de transiciones en el cual se esperaba estructura del tipo icosaédrica, decaédrica y octaédrica, para distintos metales como función del tamaño. Al igual que Cleveland *et al.*, encontraron que aún a pequeños tamaños el icosaedro no era energéticamente competitivo con respecto a las otras estructuras. Ino [104] por otro lado, bajo la aproximación del medio continuo para considerar la energía de deformación y la de los planos múltiplemente replicados (multiple twined planes), predijo que para Au el icosaedro es estable a diámetros por debajo de los 40 nm. Sin embargo, todos estos resultados se encuentra lejos de explicar las observaciones experimentales, ya que en ciertos casos por un lado son los que presentan una mayor abundancia y por otro lado pueden tener diámetros de entre los 40 y 100 nm. Por otro lado, en diversas simulaciones de calentamiento y enfriamiento se han encontrado distintas estructuras, dentro de las cuales la  $I_h$  es la que domina, lo cual sugiere entonces dos cosas: a) en el proceso de recristalización de una partícula lo que domina son los efectos cinéticos en lugar de los termodinámicos y b) la estructura que un cúmulo alcanza al final, depende de manera compleja del delicado balance entre las energías internas y las de superficie.

Si bien los resultados energéticos no conducen a un claro límite de estabilidad de los distintos cúmulos, los resultados de recristalización por calentamiento y enfriamiento

representan una fracción de los procesos que ocurren en un experimento real. Dentro de estos procesos se encuentra la condensación de átomos, la agregación de átomos a cúmulos, y la coalescencia por interacción cercana y colisional, entre otros. Sin embargo, para nuestro conocimiento existen muy pocos trabajos con respecto al estudio teórico de estos sistemas. Por ejemplo Meyer *et al.* [102], en términos de considerar un potencial empírico basado en la aproximación de “enlace fuerte” (tight-binding), simuló la condensación de una nube de 8000 átomos de Ni. Partiendo de una temperatura inicial de 700 K, en ellas observó la formación de cúmulos de geometría compacta (no necesariamente esféricos) y alargados o con forma de “gusano” como él lo menciona. Por otro lado, en el marco teórico de la aproximación de segundo momento de tight-binding, Baletto *et al.* [100] simularon el crecimiento de clusters de Ag de hasta 600 átomos agregando con una cierta tasa de depósito, un átomo a la vez. Sus resultados muestran la obtención de cúmulos con geometrías del tipo icosaédrica, decaedro de Marks y *fcc* como función de la temperatura y del número de átomos. Recientemente Grochola *et al.* [105] realizaron simulaciones de agregación y coalescencia de clusters de Au, en donde para considerar un sistema inmerso en un gas noble emplearon un potencial Lennard-Jones/EAM. En ese estudio se consideraron diferentes gases nobles (3 He, 3 Ne, 3 Ar y 4 Kr), temperaturas, tasas de agregación y eventos de coalescencia. Sus simulaciones arrojaron que la etapa inicial en la coalescencia de cúmulos puede favorecer la aparición de nuevos cúmulos con morfología  $D_h$  y *fcc*, mientras que las condiciones de agregación de átomo por átomo conduce a la formación de únicamente cúmulos con morfología *fcc*. En adición, Grochola *et al.* encontró que el empleo de diferentes gases nobles, sólo tenía efectos a la temperatura más baja considerados por ellos (273 K). A pesar de los excelentes resultados de Grochola *et al.* [105], ellos mismos mencionan que en particular los estudios de coalescencia no fueron exhaustivos.

El principal objetivo de la presente tesis, es realizar simulaciones de dinámica mole-

cular (DM) para hacer un estudio profundo del tipo de geometrías que se esperarían a través de la interacción de dos cúmulos de Au. Para ello hemos considerado cúmulos con distinta estructura y geometría, diferente orientación relativa entre cúmulos, distintos tiempos de relajación, distintas temperaturas iniciales y diferentes velocidades de impacto. Adicionalmente, para cúmulos con distinta estructura y geometría, se estudio el comportamiento energético-estructural por medio de simular el calentamiento de éstos, considerando para ello dos distintas razones de incremento de temperatura.

La presente tesis se ha organizado de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se presenta la revisión y discusión de algunos de los métodos experimentales, bajo los cuales en la actualidad es posible producir nanopartículas. En el Capítulo 3 se presenta el marco teórico bajo el cual nuestras simulaciones de DM se condujeron. En el Capítulo 4 se detalla la metodología y las herramientas de análisis en nuestras simulaciones. En el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en términos de las simulaciones de interacción cercana y colisional de dos cúmulos. En el Capítulo 6 presentamos el análisis de las curvas calorimétricas y las transiciones estructurales observadas. En el capítulo 7 presentamos el análisis energético estructural de los cúmulos estudiados en el Capítulo 6. Finalmente, en el Capítulo 8 se presentan las conclusiones globales de nuestros resultados.

# Capítulo 2

## Métodos experimentales

En la actualidad, existen una gran cantidad de técnicas experimentales bajo las cuales es posible producir nanopartículas (ó cúmulos de tamaño nanométrico). En parte, esta diversidad se debe a que no existe una técnica genérica para producir todo tipo de nanopartículas. Por otro lado, gran parte de estas técnicas proceden de técnicas anteriores que se han ido modificando de manera progresiva. Dependiendo de la técnica experimental la modificación de esta puede conducir a: *i*) incrementar la producción de nanopartículas, *ii*) disminuir la dispersión en tamaño de las nanopartículas y *iii*) controlar la morfología y su estructura. Posterior a la producción de nanopartículas, un paso crucial es la caracterización de éstas sobre o sin un substrato de soporte. Para ello, existen distintas técnicas de caracterización como la espectroscopía de masas, difracción de rayos X y diferentes técnicas de microscopía electrónica. Una buena revisión de estas técnicas, puede ser encontrada en las distintas fuentes citadas en [106–111].

El propósito de este capítulo, es hacer una revisión de algunas de las técnicas con las que actualmente se producen nanopartículas. No es posible cubrir y discutir aquí, la extensa lista de técnicas experimentales y los resultados que estas arrojan. Sin embargo, a partir de la selección de algunos resultados que se obtienen por distintas técnicas

experimentales, intentaremos mostrar que a pesar de lo distinto de éstas, existe una cierta fenomenología que no es dependiente de las condiciones específicas con las que se obtuvieron.

Este capítulo se organiza como se describe a continuación. En la primera y segunda sección, mencionaremos algunos de los métodos físicos y químicos y sus características básicas para la producción de nanopartículas. Finalmente en la tercera sección, discutiremos algunos de los resultados que en términos de ellas se obtienen. Adicionalmente, en esta sección se esbozará y discutirá la cinética de formación de cúmulos de orden nanométrico.

## 2.1. Métodos físicos

### Tobera de eyección supersónica

- En este caso, el metal se vaporiza en un horno y posteriormente es mezclado con un gas inerte presurizando. Típicamente la presión del gas inerte es de varias atmósferas, mientras que la presión del vapor, se encuentra en un rango de 10–100 mbar. Esta mezcla gas/vapor es eyectada a través de un pequeño orificio, produciendo haces moleculares supersónicos.
- Los haces moleculares son intensos y llegan a alcanzar temperaturas cerca del límite de evaporación.
- La distribución de velocidades es estrecha.
- Se pueden producir cúmulos de cientos a miles de átomos

### Barrido por gases

- El material es calentado en un crisol de cuarzo para lograr evaporarlo. Posteriormente, es arrastrado por un gas inerte frío que conduce a la obtención de un vapor altamente saturado.
- Debido a la baja temperatura del gas, se supone que la producción primaria de nanopartículas se debe a la agregación de átomo por átomo.
- Sólo materiales con bajo/mediano punto de ebullición (<2000 K) pueden ser empleados.
- La distribución en tamaño de los cúmulos es determinada por los parámetros de la fuente, como la densidad del vapor metálico, tasa de flujo y las dimensiones de los distintos componentes.

- Son eficientes para la producción de cúmulos grandes ( $<10000$  átomos).

### Vaporización por láser

- En este caso, se genera el vapor de algún metal por medio de ablación láser y por medio de una válvula, se bombea gas helio en pulsos. Durante el arrastre producido por el gas, el vapor se enfría y se condensa formando pequeños cúmulos del material en cuestión, que al final, son conducidos hacia una tobera de eyección.
- Aunque el flujo es menor en comparación con los que se producen en una tobera de eyección supersónica, se pueden obtener cúmulos en el rango de uno a cientos de átomos.
- En principio esta técnica puede emplearse para todos los metales, para los cuales se pueden producir cúmulos neutrales y cargados positiva y negativamente.
- Se espera que las temperaturas sean cercanas o por debajo de la temperatura generada por ablación láser, dependiendo de las condiciones de expansión supersónica.

### Erosión iónica (Sputtering)

- En este caso, a través de un haz de iones de alta energía de un gas inerte, se bombardea un metal (ó blanco) para desprender átomos o cúmulos de unos cuantos átomos.
- A diferencia de las técnicas previamente discutidas, la producción de cúmulos no está relacionada con la condensación en un gas inerte.
- Aunque inicialmente la temperatura de los cúmulos es alta, típicamente cercana a la de evaporación, su enfriamiento es en vuelo.
- Han probado ser útiles para producir cúmulos pequeños, pero no son capaces de producir cúmulos de tamaño medio a grande, en un tiempo razonable.

### El método aerosil

- Los “Aerosiles”, pertenecen a la familia de ácidos silicos sintéticos y son producidos por hidrólisis en flama a partir de tetracloruro de silicio.
- En adición a la producción nanométrica de ácido sílico puro, óxidos de aluminio, titanio, zirconia y óxidos mezclados o materiales dopados, pueden ser producidos por este método.
- No se obtiene partículas con una buena distribución en tamaño, pero sí aglomerados.

## 2.2. Métodos químicos

### Precipitación química

- Generalmente el proceso es realizado en una solución acuosa o no acuosa, que contiene las sales de metales.

- A través de la agregación de agentes reductores, son creadas muchas semillas y el crecimiento de éstas es controlado principalmente por difusión.
- Es una técnica ampliamente usada para producir partículas pequeñas.
- La concentración de los agentes activos, así como la temperatura, juegan un papel importante en la producción de nanopartículas monodispersas.
- El tamaño de partícula y su distribución puede ser controlada variando las condiciones (p. ejem. la temperatura y el nivel de pH)

### El método sol-gel

- Durante un proceso sol-gel, los cloruros metálicos o alkali-óxidos se hidrolizan, provocando que los productos se condensen en nanopartículas.
- Las típicas reacciones sol-gel, son por ejemplo, la producción de nanopartículas en un proceso de Stöber.
- Para diferenciarse del método de precipitación química, los óxidos metálicos o hidróxidos pobremente disueltos, son precipitados a partir de las sales metálicas por un cambio abrupto en el nivel de pH, lo cual usualmente se logra agregando una base fuerte.

### El método de microemulsión

- A diferencia de los métodos anteriores, la producción de nanopartículas ocurre en gotas de emulsión. Estas gotas reciben comúnmente el nombre de “nano-reactores”.
- La ventaja de este método es que sólo una cantidad limitada de agua esta disponible (llamada la cantidad en el micelle), lo cual permite controlar la reacción de manera más fácil.

## 2.3. Resultados experimentales

La Fig. 2.1 muestra, para distintas técnicas experimentales, el tipo de partícula observada por microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) y la distribución en tamaño de éstas. En esta figura los casos a)-c) representan nanopartículas sintetizadas por métodos físicos, mientras que los restantes por métodos químicos. Los detalles de la síntesis de cada caso, se encuentran en las referencias ahí citadas.

Los resultados experimentales que se observan en esa figura, muestran que a través de distintas técnicas experimentales, es posible sintetizar (con una relativa baja dispersión) nanopartículas con diámetros de unos cuantos nanómetros. Comúnmente, gran

parte de la discusión que se encuentra en la literatura relacionada con la producción de nanopartículas (a través de los diferentes métodos de síntesis), se enfoca más en el control de la dispersión en tamaños que en la morfología de las nanopartículas. Por otro lado, para metales *fcc* las observaciones de microscopía de alta resolución (HREM por sus siglas en inglés), frecuentemente reportan más de un tipo de morfología en una muestra experimental. Dentro de estas morfologías, las más representativas son la icosaédrica, la decaédrica (en particular el decaedro de Marks) y distintos tipos de *fcc* [9]. Sin embargo, ya en la introducción se señaló que no sólo el tamaño de una nanopartícula es decisivo para el desarrollo de ciertos dispositivos funcionales, sino que también su estructura, geometría y composición química. Entonces, lo ideal sería poder producir de manera masiva nanopartículas que sigan un mismo patrón con las características previamente descritas. No obstante, ya se ha probado que esto puede ser posible tanto a través de métodos químicos como físicos [75, 112–114] cuando se introduce una molécula orgánica (p. ejem. un tiol *n*-alkalino) para pasivar nanopartículas en la etapa temprana de formación. Sin embargo, hasta el momento sólo se han logrado sintetizar patrones de nanopartículas con morfología de octaedro truncado (Fig. 2.2).

A pesar de que durante las últimas tres décadas ha habido avances significativos en el campo de la producción y caracterización de nanopartículas, el ó los mecanismos involucrados en la formación de éstas, continua sin una clara explicación. En la Fig. 2.3 se ha esquematizado de manera simplificada, la posible trayectoria cinética por la cual puede atravesar la formación de nanopartículas y que a continuación discutiremos:

- **Métodos físicos**

**Etapa de vaporización** A medida que el material es vaporizado y este se expande, se forma una nube de átomos en donde se crean zonas con una distribución en densidad no uniforme. Como producto de ello, se pueden formar pequeños cúmulos (dímeros, trímeros, etc.) por agregación átomo-átomo.

**Condensación** La condensación de esta nube puede ocurrir a través del choque térmico con el medio ó a través del contacto con un gas inerte frío. En cualquiera de los casos, esto produce un gradiente de densidad que puede provocar en el vapor un comportamiento altamente turbulento. Gracias a este proceso, gran parte del gas puede formar cúmulos más grandes ya sea por la colisión o la agregación de átomos o cúmulos. Para la simulación de la condensación una nube de átomos en cúmulos a través de DM, es una práctica común sólo considerar la agregación átomo por átomo [100, 105]. Sin embargo, Amadon *et al.* [115] y Okada *et al.* [116] ya han mostrado lo relevante que los procesos colisionales y agregación entre cúmulos tienen en la formación de nanopartículas en esta etapa.

**Agregación** En esta etapa gran parte del material vaporizado ya se ha condensado, sin embargo ya sea debido a la diferencia de presión o al mismo arrastre del gas, el comportamiento previo al depósito de éste continúa siendo turbulento. Debido a ello, aunque con una menor frecuencia, la colisión entre cúmulos y átomos continúa manifestándose.

**Depósito** En esta etapa a medida que los cúmulos de depositan en el sustrato pueden ser alcanzados por otros cúmulos o átomos a distintas velocidades de impacto. Por otro lado, si un cúmulo se deposita lo suficientemente cercano a otro pueden coalescer y formar un nuevo cúmulo.

- **Métodos químicos**

**Disolución** Inicialmente se prepara una solución que incluye el metal del cual se quiere obtener nanopartículas y posteriormente, ésta se disuelve en un medio acuoso.

**Reacción** Al reaccionar la solución con el disolvente, ocurre un proceso exotérmico. Dependiendo de que tanta energía térmica se libere, el movimiento convectivo solución-disoluto puede agilizar el proceso de formación de nanopartículas. En algunos casos para agilizar aún más el proceso, es necesario introducir un batidor y conducir el proceso a una temperatura por encima de la temperatura ambiente. Entonces, al igual que en el caso anterior, ocurren colisiones entre átomos y cúmulos y gracias a ello, se eficientiza la producción de nanopartículas.

**Precipitación** Después de un tiempo, la reacción finaliza y los cúmulos tienden a precipitarse en un sustrato que se encuentra en el fondo del recipiente.

De manera similar que en los métodos físicos, los cúmulos depositados en el sustrato pueden continuar creciendo a medida que el material termina de precipitarse.

La descripción anterior es simplista y no se ha tomado en cuenta que los átomos o cúmulo ionizados y el medio en el cual se realiza una reacción química, puede tener efecto en la formación de nanopartículas. Sin embargo, dado que previamente se discutió que éstas pueden obtenerse tanto a través de métodos físicos y químicos con características muy similares, ello sugiere que la cinética del proceso influye más que las condiciones específicas de producción. Por otro lado, se discutió que previo y durante el depósito existen etapas en las cuales se da el crecimiento de nanopartículas. Dado que ya existen estudios en los cuales se simula el crecimiento de cúmulos átomo por átomo, nuestra aportación está orientada al crecimiento de nanopartículas a través del auto-ensamble de dos cúmulo. A pesar de que en nuestros estudios se consideran condiciones que pueden estar por debajo de las que se encuentran en la condensación de un metal o en una reacción química, son suficientes para mostrar que existen ciertos regímenes en los cuales la estructura inicial y otros parámetros no influyen en la formación de una morfología específica. No obstante, el hecho de encontrar morfologías bien identificadas experimentalmente, muestran que efectivamente la formación de éstas es dominada por la cinética del proceso.

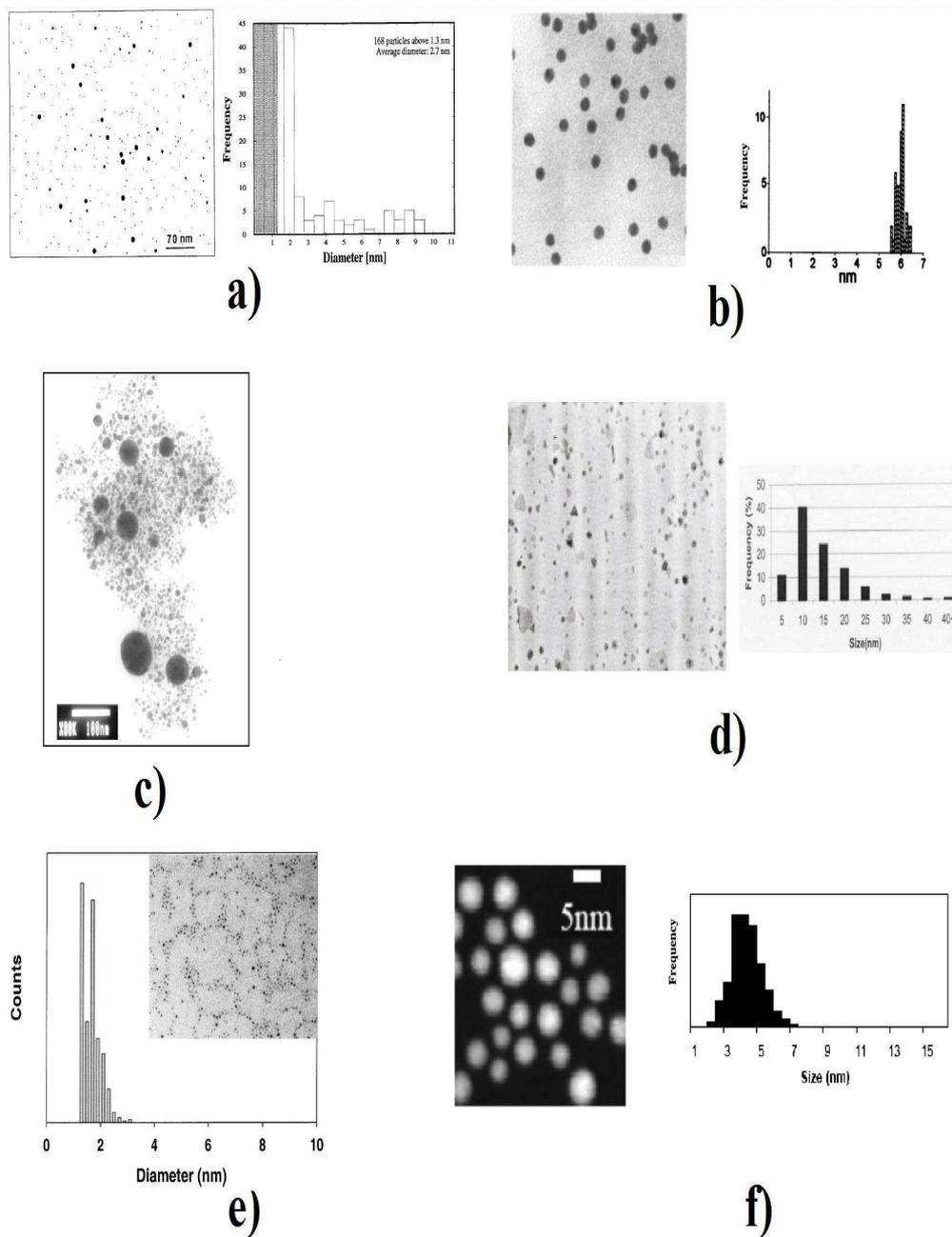


Figura 2.1: Nanopartículas y su distribución en tamaño, obtenidas en términos de distintas técnicas experimentales. a) barrido por gases [46], b) tobera de eyección supersónica [70], c) ablación láser [117], d) generación de nanopartículas por biomasa [42], e) precipitación química [56] y f) microemulsión [118]. Las nanopartículas que se muestran en las distintas imágenes son de Au, con excepción de las que se muestran en a) en cuyo caso son de Ag.

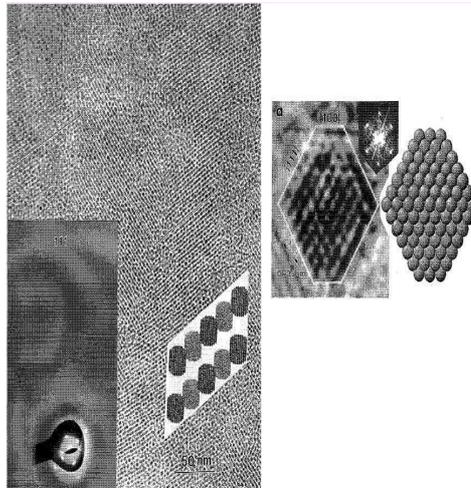
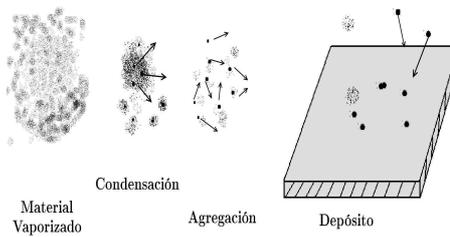
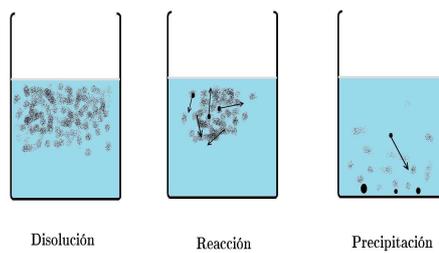


Figura 2.2: Imagen de HREM de una película ultrafina (superred nanocristalina) compuesta de nanopartículas de Au de alrededor de 2 nm, acompañada de su correspondiente patron de difracción y el modelo que explica esos patrones. La imagen a la derecha, muestra que el patron morfológico es sugerentemente el de un octaedro truncado. Esta superred cristalina fue obtenida a través de un método químico y pasivada en presencia de un surfactante alquililado [75].



Métodos Físicos



Métodos Químicos

Figura 2.3: Ilustración de los procesos cinéticos que conducen a la formación de nanopartículas en métodos físicos y químicos.

# Capítulo 3

## Marco teórico

Una simulación de dinámica molecular (DM), es aquella en la cual se sigue la evolución temporal de un conjunto de átomos a través de integrar las ecuaciones de movimiento, bajo las restricciones propias de un problema particular. Para ello, la DM sigue las leyes de la mecánica clásica y en particular, la segunda ley de Newton

$$\vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \vec{m}_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (3.1)$$

aquí  $\vec{r}_i$  se refiere al vector de posición del  $i$ -ésimo átomo de un sistema compuesto de  $n$  átomos. Entonces, para la simulación de un sistema de átomos a través de dinámica molecular, es necesario definir las leyes que dictan las interacciones entre ellos. Para propósitos computacionales, es conveniente expresar estas leyes en términos de una función potencial  $U$ . Una función potencial  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ , es una función escalar que describe la dependencia de la energía potencial de un sistema compuesto de  $n$  átomos, en términos de sus coordenadas  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ . Si suponemos que la función potencial se puede calcular entre pares de partículas, es aditiva y no existen fuerzas externas,

entonces la Ec. (3.1) se puede reescribir como

$$\vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \quad (3.2)$$

Por lo tanto, para realizar una simulación de dinámica molecular se requiere: a) disponer de una función potencial  $U_i(\vec{r}_{ij})$  que exprese la energía de un sistema de partículas de manera confiable, b) imponer las restricciones apropiadas (condiciones de frontera) y el tipo de ensamble y c) resolver las ecuaciones de movimiento de manera que si se dispone de las posiciones y la velocidades de los átomos a un tiempo  $t$ , se puedan predecir el nuevo valor de estas a un tiempo  $t + \Delta t$ . El propósito del presente capítulo, es abordar cada uno de los puntos previamente descritos. Para esto lo hemos organizado en tres secciones: en la primera sección presentaremos el panorama general bajo el cual un potencial es construido y al final de ésta, señalaremos el potencial bajo el cual nuestras simulaciones se condujeron. En la segunda sección discutiremos los algoritmos más comunes bajo los cuales las ecuaciones de movimiento se integran. Finalmente, en la tercera sección discutiremos el algoritmo de dos tipos de termostatos: el de Verlet y el Predictor-Corrector de Gear.

### 3.1. Potenciales interatómicos

A nivel atómico, la dinámica de los átomos de un sistema está dictada por las leyes de la mecánica cuántica y por el tipo de enlace que se da a través de los electrones de valencia. Para un material real, el hamiltoniano expresa la contribución de las interacciones de los núcleos y sus electrones como

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_\alpha|}. \quad (3.3)$$

En esta ecuación,  $P_i$  es el momento del  $i$ -ésimo núcleo atómico,  $Z_i, Z_j$  representan el número atómico del  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo átomo descritos en el espacio por sus respectivos vectores de posición  $\vec{R}_i$  y  $\vec{R}_j$ . Para los electrones por otro lado,  $p_\alpha$  representa el momento del  $\alpha$ -ésimo electrón,  $e$  es su carga y  $\vec{r}_\alpha$  y  $\vec{r}_\beta$  describen la posición de estos en el espacio. En el lado derecho de esta ecuación, los dos primeros términos están relacionados con la energía cinética de los núcleos y los electrones, mientras que los tres restantes se refieren a las interacciones coulombicas núcleo-núcleo, electrón electrón y núcleo-electrón, respectivamente. Dado el hamiltoniano, en principio la función de onda  $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$  asociada a todo el sistema, se puede obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.4)$$

sin embargo, en la actualidad incluso considerando sistemas de unos cuantos átomos, hace que sea una tarea (tanto analíticamente como computacionalmente) prácticamente imposible de realizar y por ello es común hacer ciertas aproximaciones. Una de tales aproximaciones provino de Born y Oppenheimer, quienes en 1923 notaron que los electrones de un átomo se mueven mucho más rápido que su núcleo. Esto es, podemos considerar al núcleo prácticamente fijo con respecto a los electrones. En términos de ello, el hamiltoniano (3.3) puede ser expresado como  $H = H_1^e + H_2^n$ , donde

$$\begin{aligned} H_1^e &= \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_\alpha|}, \\ H_2^n &= \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

lo cual permite separar la función de onda de todo el sistema como

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_1(\vec{R}, \vec{r})\Psi_2(\vec{R}). \quad (3.6)$$

Una vez resuelto el problema de eigenvalor asociado a  $\Psi_2(\vec{R})H_2^n(\vec{R}) = E_2\Psi_2(\vec{R})$ , el problema de eigenvalor de la función de onda asociada al comportamiento de los electrones se reduce a  $H_1^e(\vec{r})\Psi_1(\vec{r}) = E_1\Psi_1(\vec{r})$ , en donde  $E = E_1 + E_2$  de acuerdo con la Ec. (3.4).

Aún bajo esta simplificación, existen muy pocos problemas prácticos en los cuales se puede atacar el problema de resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger bajo ciertas “condiciones especiales”. Uno de ellos está relacionado con redes cristalinas infinitas en semiconductores [119], en donde a través de las condiciones de periodicidad y la aproximación del electrón libre, se puede obtener una solución analítica que permite estudiar el transporte de carga en estos. Desafortunadamente, en la actualidad existen una infinidad de problemas de interés (tanto académicos como prácticos) que se encuentran fuera del dominio de ciertas condiciones especiales. Por ejemplo, la física y la química de defectos, de superficies y de cúmulos de átomos, son problemas que involucran una gran cantidad de grados de libertad y la obtención de soluciones analíticas es prácticamente imposible. Ante tal inconveniente, una práctica común es el empleo de herramientas y técnicas computacionales, las cuales de manera numérica nos permiten plantear y resolver un problema de interés específico.

Hoy en día existen diferentes formulaciones teóricas bajo las cuales se puede plantear computacionalmente la solución de un problema en particular. Independiente de si la aproximación cae dentro del rango clásico o cuántico, todas ellas plantean el problema de la formulación apropiada del hamiltoniano, pero aún más fundamental es la adecuada formulación del potencial de interacción entre átomos y electrones. Dentro del abanico de posibilidades que las diferentes aproximaciones teóricas proporcionan para elegir un potencial, se debe considerar lo siguiente:

- *Exactitud.* Que se reproduzcan las propiedades de interés tan preciso como sea

posible.

- *Transferibilidad.* Que pueda ser usado para estudiar una variedad de propiedades, las cuales no estuvieron presentes en la formulación del potencial.
- *Velocidad de Cómputo.* Mientras más simple sea el potencial, los cálculos requerirán menos recursos computacionales y se realizarán con mayor rapidez.

Si bien los cálculos computacionales que emplean métodos de primeros principios (por ejemplo el método de Car-Parrinello) se basan en las leyes de la mecánica cuántica y son en la actualidad los más precisos, estos requieren una gran cantidad de recursos computacionales [120]. En sistemas de baja simetría (como aquellos que involucran superficies o defectos), las soluciones están restringidas a algunas decenas de átomos y a  $T \sim 0$  K. Por otro lado, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) describen bien las propiedades de los estados base de metales o semiconductores elementales, pero no los estados excitados u óxidos. Adicionalmente, los métodos semi-empíricos basados en *tight binding* son eficientes para simulaciones a escalas relativamente grandes, pero no para metales.

El interés del presente trabajo de tesis, está orientado hacia cúmulos metálicos compuestos de varios cientos de átomos. Para ello, una alternativa desde el punto de vista computacional razonablemente menos costosa la constituyen los métodos empíricos ó semi-empíricos. En ellos se renuncia a la información que puede proporcionar el detalle electrónico, lo cual puede conducir al cálculo de ciertas propiedades de manera inexacta. No obstante, hasta el momento sólo en términos de este tipo de potenciales se puede estudiar razonablemente bien el comportamiento cinético de un sistema en el rango de cientos a millones de átomos. Este último tipo de potenciales los podemos catalogar en dos tipos: potenciales a pares y potenciales de muchos cuerpos como a continuación se discutirá.

### 3.1.1. Potenciales a pares *vs.* potenciales de muchos cuerpos

En términos generales, la energía configuracional de un sistema de  $N$  átomos con una interacción descrita por un cierto potencial puede ser expresada en términos de una expansión de muchos cuerpos como

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (3.7)$$

donde  $U_1$  es el término de un cuerpo, que se puede asociar a una fuerza externa o a condiciones de frontera.  $U_2$  es el término debido a la interacción de dos cuerpos ó potencial a pares.  $U_3$  es el término debido a la interacción entre tres cuerpos y así hasta  $U_n$ . En términos de esta expansión, básicamente podemos hacer una diferenciación entre dos tipos de potenciales: potenciales a pares (sólo el término  $U_2$  esta presente) y potenciales de muchos cuerpos (términos  $U_n$  con  $n \geq 3$ ).

#### Potenciales a pares

En términos de la Ec. 3.7 la energía potencial de un sistema de  $N$  átomos interaccionando a través de un potencial a pares está dada por

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_{ij}) \quad \text{donde} \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|. \quad (3.8)$$

Dentro de los potenciales a pares más populares se encuentran:

- *El potencial de esferas duras/suaves.* Estos potenciales son de los más simples ya que no incluyen interacciones cohesivas [121] y las expresiones que los describen

son

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < r_0 \\ U_0, & r_0 \geq r_{ij} \leq r_0 + \delta \\ 0, & r_{ij} > r_0 + \delta \end{cases} \quad \text{esferas duras,}$$

$$U(r_{ij}) = \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^{-n} \quad \text{esferas suaves.}$$

En éstas expresiones  $r_0$  es la distancia en equilibrio de dos esferas y  $U_0$  y  $n$  son constantes positivas.

- *Lennard-Jones (LJ)*. La forma funcional de este potencial [122] está dada por

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right].$$

Los potenciales LJ pueden ser ajustados en términos de las constantes elásticas y de las constantes de red en metales. Los término con potencias a la 12 y 6 representan la repulsión y la atracción atómica respectivamente. Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  escalan la longitud y la energía de los enlaces atómicos respectivamente. Este tipo de potenciales presenta deficiencias significativas con respecto al comportamiento elástico y bajo fractura en metales. Generalmente son empleados para modelar una clase de efectos generales en lugar de propiedades de un material específico.

- *Potencial de Morse*. Este es otro de los potenciales a pares más populares, su forma funcional es

$$U(r_{ij}) = D [1 - e^{-\beta(r_{ij}-r_0)}]^2,$$

aquí  $r_0$  es la distancia a primeros vecinos de una red cristalina para un cierto metal,  $D$  y  $\beta$  son parámetros de ajuste. Para distintos metales, estos parámetros

y diferentes formas funcionales de este potencial, pueden ser encontrados en [123].

Este tipo de potencial es más adecuado cuando las interacciones provienen de la formación de un enlace químico.

De acuerdo con Ercolessi *et al.* [120], las fallas más relevantes de los potenciales a pares se pueden resumir en los siguientes 4 puntos:

1. En un sistema descrito en términos de potenciales a pares, la relación de Cauchy [124]  $C_{12} = C_{44}$  sólo se satisface para dos de las constantes elásticas. Mientras que para Au en bulto el cociente  $C_{12}/C_{44} \sim 2$ , en términos de este potencial llega a ser 3.7.
2. Para Au en bulto el cociente de la energía de formación de vacancia con respecto a la energía de cohesión es  $E_v^F/E_c \sim 0.25$ , mientras que en términos de estos potenciales equivale a 1.
3. Para Au en bulto se espera que la temperatura de fundido sea del orden de  $0.03 E_c/\kappa_B$ , mientras que en términos de estos potenciales usualmente el valor es de  $0.1 E_c/\kappa_B$ . Lo cual conduce a que el cambio de la entropía en el fundido sea siempre sobreestimado, conduciendo a una estructura excesivamente desordenada.
4. Las propiedades superficiales siempre difieren de las de un metal y las reconstrucciones observadas en metales, no pueden ser explicadas en términos de estos potenciales.

### 3.1.2. Potenciales de muchos cuerpos

Para superar las deficiencias que se tienen en los potenciales a pares, existe una variedad de potenciales de muchos cuerpos. Los más comunes son el nombrado método del átomo embebido (EAM) [125], el potencial Finnis-Sinclair (FS) [126], el modelo

adhesivo (Glue Model) [120] y el potencial Sutton-Chen [127]. Estos modelos son muy similares en su construcción empírica, sin embargo la justificación física de los modelos ha sido presentada de distinta manera por sus autores. El potencial EAM, a diferencia de los otros potenciales a muchos cuerpos, además de que permite considerar metales *fcc*, también existe una cierta variedad de metales *bcc* y *hcp* [128, 129] tratables. Por otro lado, la capacidad de predecir ciertas cantidades físicas, como las curvas de dispersión del fonón y la temperatura de Debye, entre otras, comparables con las obtenidas experimentalmente [130] lo hacen un método sobresaliente a los anteriormente mencionados.

La idea básica para la construcción de un potencial en términos del EAM desarrollada por Daw y Baskes [125, 131], proviene de la derivación de la teoría del funcional de la densidad de Stott y Zaremba [132] (bajo la aproximación del quasi-átomo) y de Nørsov y Lang [133] (bajo la aproximación de medio efectivo). En este marco teórico, un átomo en particular es considerado como una impureza y la energía para colocarlo en una red sólo es función de la densidad electrónica de un sitio particular. En términos del EAM, la energía total de un sistema esta dada como

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}),$$

donde

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}),$$

aquí  $r_{ij}$  es la separación entre los átomos  $i$  y  $j$ ,  $F_i(\rho_i)$  es la energía para incrustar o embeber un átomo en una red cristalina,  $\bar{\rho}_i$  es la densidad electrónica en la que se encuentra el átomo  $i$  debido a las contribuciones individuales  $\rho_j(r_{ij})$  y  $\phi_{ij}$  es el término central de las interacciones a pares. Para el EAM desarrollado originalmente por Daw y

Baskes, la forma funcional de  $F_i(\rho_i)$  se deducía primariamente de manera semi-empírica y en parte por ajuste de parámetros tanto de primeros principios como experimentales. Johnson[134, 135] introdujo expresiones analíticas para describir la función de embebido, lo cual permitió extender la capacidad del EAM a sistemas de aleaciones de distintos metales. Aunque en la actualidad existen versiones más recientes del EAM [136, 137], la idea básica de ellos proviene de Daw, Baskes y Johnson. Para nuestros cálculos, se empleo la parametrización de Johnson descrita en [135].

## 3.2. Algoritmos de integración

Al principio de este capítulo mencionamos que parte del problema de desarrollar simulaciones de dinámica molecular, es resolver las ecuaciones de movimiento. Desde el punto de vista numérico, esto implica disponer de un algoritmo sencillo y robusto para integrar  $N$  ecuaciones de movimiento. Dos de los algoritmos de integración que comúnmente se emplean en las simulaciones de DM son el algoritmo de Verlet y el algoritmo predictor-corrector de Gear. Aunque el primero goza de mayor popularidad [138], para justificar el empleo del segundo a continuación discutiremos ambos.

### 3.2.1. El algoritmo de Verlet

La idea básica de este algoritmo, es expresar las posiciones  $\vec{r}(t)$  en términos de expansiones de Taylor de tercer orden alrededor de  $t \pm \Delta t$ . Si  $\vec{v}$ ,  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  denotan las posiciones, las aceleraciones y la tercer derivada de  $\vec{r}$  (con respecto a  $t$ ) respectivamente, las expresiones que uno obtiene son

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4), \\ \vec{r}(t - \Delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4),\end{aligned}\tag{3.9}$$

sumando esas expresiones se obtiene

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (3.10)$$

Esta es la forma básica del algoritmo, en donde la aceleración es obtenida directamente a través de su relación con la función potencial  $U$  como

$$\vec{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\vec{r}(t)). \quad (3.11)$$

Aún cuando las derivadas de tercer orden no aparecen en esta expresión explícitamente, el error de truncación a medida que el sistema evoluciona en  $\Delta t$  es del orden  $\Delta t^4$ . Por otro lado, para la velocidad uno podría emplear la expresión

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.12)$$

Sin embargo, el error asociado a esta expresión es del orden  $\Delta t^2$  en lugar de  $\Delta t^4$ . Para superar esta dificultad, se requiere de algunas modificaciones en el algoritmo básico. Una de ellas, es introducir la implementación del algoritmo *salto de rana* (leap-frog) [139] para manejar un poco mejor las velocidades. Otra implementación aún mejor es el esquema llamado *velocity Verlet*, en donde las posiciones y aceleraciones al tiempo  $t + \Delta t$  se obtienen a partir de las cantidades al tiempo  $t$  de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2, \\ \vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t) + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t, \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t/2) + (1/2)\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t, \\ \vec{a}(t + \Delta t) &= -(1/m)\nabla U(\vec{r}(t + \delta t)), \end{aligned} \quad (3.13)$$

en donde  $U$  es una de las funciones potenciales descritas en la sección anterior.

### 3.2.2. El algoritmo corrector-predicor de Gear

Los algoritmos corrector-predicor, constituyen otro de los métodos comunmente usados para integrar las ecuaciones de movimiento. Dentro de ellos, los más frecuentemente usados en dinámica molecular se deben a Gear y consisten de tres pasos:

1. *Predicor*. La posición del centro de masas  $\vec{r}$  y sus derivadas, se “predicen” para el tiempo  $t + \Delta t$  a partir del paso previo a  $t$  en términos de la siguiente expansión en series de Taylor de orden  $m$

$$\left(\frac{d^k \vec{r}}{dt^k}\right)_{\text{pred}} = \sum_{l=k}^m \frac{l! \Delta t^l d^l \vec{r}(t)}{k!(l-k)! dt^l}, \quad (3.14)$$

nótese que desde luego, la aceleración también se encuentra en esas cantidades.

2. *Evaluación de las fuerzas*. La fuerzas se calculan tomando el gradiente del potencial evaluado en las posiciones predichas. Las aceleraciones resultantes, en general, son distintas de las “aceleraciones predichas”. La diferencia entre las dos constituye una “señal de error”.
3. *Corrector*. Este error es empleado para “corregir” las posiciones y sus derivadas a todos los ordenes según

$$\left(\frac{d^k \vec{r}}{dt^k}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{d^k \vec{r}}{dt^k}\right)_{\text{pred}} + C_k^m \left[ \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F(\vec{r}^{\text{pred}})}{m} - \left(\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}\right)_{\text{pred}} \right]. \quad (3.15)$$

Todas las correcciones son proporcionales a la señal de error, los coeficientes de proporcionalidad  $C_k^m$  (conocidos como “números mágicos” dentro de este marco) se determinan para maximizar la estabilidad del algoritmo.

Las ventajas de este algoritmo en comparación con los de *Verlet* es la autoconsistencia de éste y el incremento en la precisión de los cálculos de dinámica molecular y consecuentemente, la sustentación numérica del teorema del virial de es aún más efectiva. No obstante, Allen *et al.* [139] mencionan que más allá del quinto orden, los términos en la expresión (3.14) no son de mejora considerable. Por otro lado, la desventaja de este algoritmo recae en una mayor demanda de cálculos. Para nuestras simulaciones, como implementación propia del código de dinámica molecular que se empleó [140], este es el algoritmo que se emplea para resolver las ecuaciones de movimiento.

### 3.3. Termalización de un sistema

Si uno se interesa en el comportamiento de un sistema a temperatura constante, para su simulación en un ensamble NVT (canónico) primero se debe de asignar la temperatura del sistema a través del principio de equipartición de la energía. Este principio es un resultado de la mecánica estadística y establece que existe una relación entre la energía cinética y la temperatura dada como

$$\sum_{i=1}^N m_i \frac{|\vec{v}_i|^2}{2} = \frac{kT}{2} (3N - N_r), \quad (3.16)$$

en donde  $N_r$  es el número de restricciones y entonces  $3N - N_r = N_{gl}$  es el número total de grados de libertad. Una vez que se asigna una cierta temperatura  $T$  al sistema (por medio de la correspondiente distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman), se requiere mantener ésta de manera tal que después de un intervalo de tiempo, los átomos que componen el sistema se relajen y adopten el correspondiente estado cinético. En la presente tesis, nos referiremos a este proceso como “proceso de termalización”. De acuerdo con Subramanian *et al.* [141], el criterio empleado para definir al sistema como

termalizado está dado por el cociente de las desviaciones estándar de la energía cinética  $K$  y potencial  $U$  cuando

$$\sqrt{\frac{\langle(\delta K)^2\rangle}{\langle(\delta U)^2\rangle}} \approx 0. \quad (3.17)$$

Para asegurar que este criterio sea alcanzado después de un cierto tiempo, es necesario que la temperatura se mantenga a través de un algoritmo que simule el acoplamiento de nuestro sistema con un baño térmico; esto es, un termostato.

### 3.3.1. Termostato de Berendsen

Una manera directa y simple de alterar la temperatura en un sistema, es escalandola. Si la temperatura al tiempo  $t$  es  $T(t)$  y las velocidades se multiplican por un factor de escala  $\lambda$ , entonces el cambio de temperatura asociado se puede calcular como

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N 2 \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N_{gl} k} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N 2 \frac{m_i v_i^2}{N_{gl} k}, \quad (3.18)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t), \quad (3.19)$$

$$\lambda = \sqrt{T_0/T(t)}. \quad (3.20)$$

La manera más simple de controlar la temperatura es entonces multiplicar las velocidades en cada intervalo de tiempo por un factor  $\lambda = \sqrt{T_0/T(t)}$ , en donde  $T(t)$  es la temperatura actual calculada a partir de la energía cinética y  $T_0$  es la temperatura deseada. Un problema de esta aproximación, es que esta no permite las fluctuaciones en temperatura que están presentes en un ensamble NVT.

Ante este inconveniente Berendsen [142] propuso que para mantener la temperatura del sistema, éste debía de ser acoplado con la del baño térmico  $T_0$ . Para ello, las velocidades son escaladas a cada paso de tal manera que la razón del cambio en temperatura

sea proporcional a la diferencia en temperatura:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}[T_0 - T(t)], \quad (3.21)$$

aquí  $\tau$  es el “parámetro de acoplamiento” que determina que tan estrecho es el acoplamiento entre el baño y el sistema. La solución a esta ecuación diferencial, nos conducirá a un decaimiento exponencial de  $T$  hacia la temperatura deseada  $T_0$ . Por otro lado, el cambio en temperatura entre intervalos de tiempos sucesivos es:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}[T_0 - T(t)]. \quad (3.22)$$

Entonces, el factor de escalamiento para las velocidades en términos de (3.20) es

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right], \quad (3.23)$$

en el límite en que  $\tau \rightarrow \infty$  el termostato de Berendsen es inactivo y entonces la simulación corresponde a la de un ensamble NVE. Por otro lado, a valores de  $\tau$  muy pequeños conducirá a fluctuaciones bajas no realistas. Si  $\tau = \delta t$ , el termostato de Berendsen no es más que un reescalamiento de velocidades. Típicamente en simulaciones de dinámica molecular de sistemas de fase condensada se emplea  $\tau \approx 0.1$  ps.

# Capítulo 4

## Procedimientos y metodología de análisis

El propósito del presente capítulo, es presentar los procedimientos bajo los cuales nuestras simulaciones se condujeron para el estudio del auto-ensamble de dos cúmulos a través de interacciones cercanas y colisionales. Adicionalmente, se presentan también las herramientas empleadas para el análisis de los resultados obtenidos.

Conjunto	Geometría del Cúmulo	Número de átomos	Diámetro [Å]
I	Icosaédrica	147	1.61
	Esférica	141	1.40
II	Icosaédrica	309	2.10
	Esférica	298	2.00
III	Icosaédrica	561	2.75
	Esférica	554	2.10
IV	Icosaédrica	923	3.24
	Esférica	926	3.10

Tabla 4.1: Conjuntos de geometrías y diámetros de partículas empleados en las simulaciones de interacción (cercana ó colisional) de cúmulos. Los diámetros que aparecen en esta tabla, se tomaron después de haber termalizado los distintos cúmulos.

## 4.1. Detalles de las simulaciones

Previo al inicio de nuestras simulaciones, a partir de cada uno de los conjuntos que aparecen en la Tabla 4.1, se construyeron 4 configuraciones  $C_i$  de las cuales 3 fueron el resultado de dos icosaedros con diferentes orientaciones relativas y la cuarta, de un par de cúmulos esféricos (véase la Fig. 4.1). Una vez construidas de esta manera las distintas configuraciones  $C_i$ , los cúmulos de cada configuración se separaron lo suficiente (aproximadamente 5 veces el diámetro del cúmulo) de manera que al iniciar las simulaciones los átomos de un cúmulo no interactuarán con los del otro. A partir de este punto, nuestras simulaciones se pueden describir en términos de los siguientes pasos:

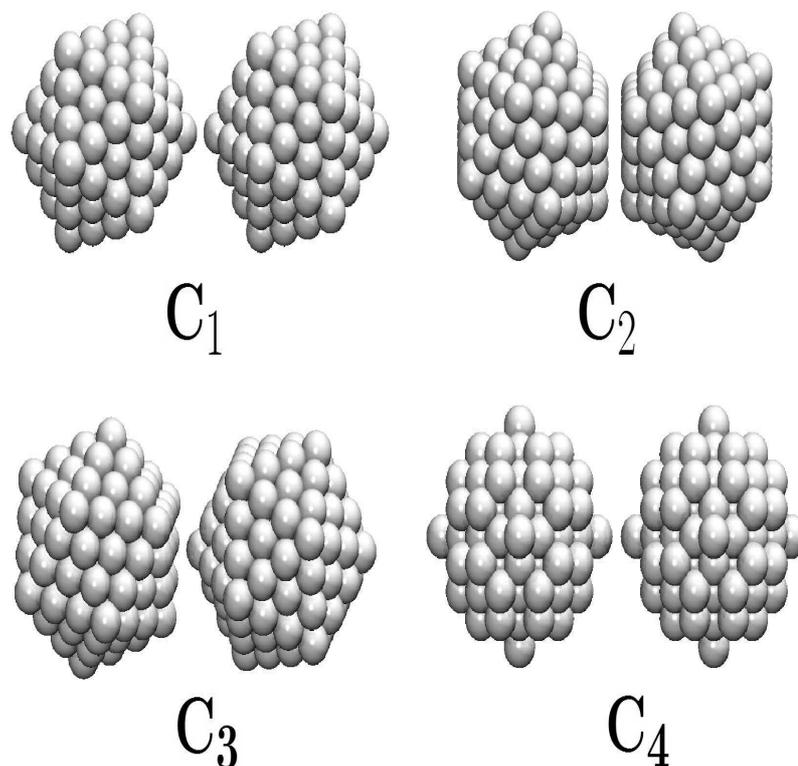


Figura 4.1: Distintas configuraciones consideradas en nuestras simulaciones:  $C_1$ ) Dos icosaedros con una orientación relativa vértice *vs* vértice,  $C_2$ ) plano (111) *vs* plano (111),  $C_3$ ) plano (111) *vs* vértice y  $C_4$ ) dos cúmulos esféricos con estructura *fcc*. Los cúmulos aquí mostrados, corresponden al tamaño I descrito en la Tabla 4.1.

- I.- Termalización de las configuraciones.** Para el proceso de termalización, inicialmente la temperatura de una configuración  $C_i$  es asignada a través del principio de equipartición de la energía. Posteriormente, para simular la cinética que se esperaría de una cierta configuración  $C_i$  termalizada a una temperatura  $T_t$ , se condujeron simulaciones de dinámica molecular (DM) a temperatura constante durante un tiempo de relajación  $t_r$  lo suficientemente largo para lograr este propósito. Para mantener la temperatura constante a lo largo del tiempo de relajación  $t_r$ , se empleó el termostato de Berendsen descrito en la Sección §3.3.1. Las temperaturas de termalización consideradas fueron  $T_t = 300, 350$  y  $400$  K. Para cada configuración  $C_i$ , se extrajeron 9 muestras obtenidas como resultado de los diferentes tiempos de relajación  $t_r = 200, 250, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400$  y  $1600$  ps a una cierta temperatura  $T_t$ .
- II.- Simulaciones de interacción cúmulo-cúmulo cercana.** Partiendo de una configuración  $C_i$  termalizada a una temperatura  $T_t$  durante un tiempo de relajación  $t_r$ , las simulaciones de interacción cúmulo-cúmulo cercanas fueron realizadas en un sistema adiabático (ensamble microcanónico). Para ello, previamente los cúmulos de tal configuración se colocaron lo suficientemente cerca el uno del otro, de manera que interaccionáran y el proceso del auto-ensamble se iniciara entre ellos.
- III.- Simulaciones de interacción cúmulo-cúmulo colisional.** A diferencia del caso anterior, la separación inicial entre cúmulos fue de aproximadamente 5 veces el diámetro. Para asignar una velocidad relativa de impacto  $V_r$ , la distribución de velocidades existente fue modificada adicionando  $\pm V_r/2$  a lo largo de la dirección que une el centro de masas de ambos cúmulos. Para estas simulaciones se consideraron 3 velocidades relativas de impacto:  $V_r = 200, 300$  y  $500$  m/s.

Las temperaturas de termalización  $T_t$  y las velocidades relativas de impacto  $V_r$  consideradas en este conjunto de simulaciones, se eligieron para prevenir el comportamiento de fundido. 1728 simulaciones de dinámica molecular fueron necesarias para considerar las condiciones iniciales anteriormente descritas.

Adicionalmente, para propósitos de comparaciones energético-estructural, se realizaron simulaciones del calentamiento de estructuras similares a las observadas como resultado del auto-ensamble de dos cúmulos. Para ello se consideraron dos tipos de calentamiento: a) en términos de un incremento de temperatura por pasos y b) en términos de un gradiente de temperatura lineal. En ambos casos, los sistemas se termalizaron inicialmente a 300 K durante 1 ns y posteriormente la temperatura se incrementó hasta superar la temperatura de fundido. En el caso a), al sistema se le permitió permanecer durante 0.5 ns a una temperatura  $T(> 300 \text{ K})$  antes de incrementar su temperatura a  $T + 20 \text{ K}$  mientras que para el caso b), el gradiente de temperatura fue de  $10^{11} \text{ K/s}$ .

#### 4.1.1. Análisis estructural

Una parte esencial de nuestros resultados, depende del análisis estructural de los motivos auto-ensamblados. Para ello, empleamos el método de análisis de vecinos comunes (CNA por sus siglas en inglés) [143, 144], el cual nos permite discriminar el ordenamiento estructural de un cierto átomo en función de su entorno local. Este método, se basa en la descomposición de la función de distribución radial (RDF) y puede proporcionar una interpretación directa de las distintas características que esta presenta, en función de la estructura de un cierto entorno atómico.

La Fig. 4.2 muestra, para el caso particular de un modelo de esferas duras, que la RDF puede descomponerse en términos de las contribuciones de ciertas trazas (descritas más adelante) asociadas con la estructura local. Para una cierta configuración espacial

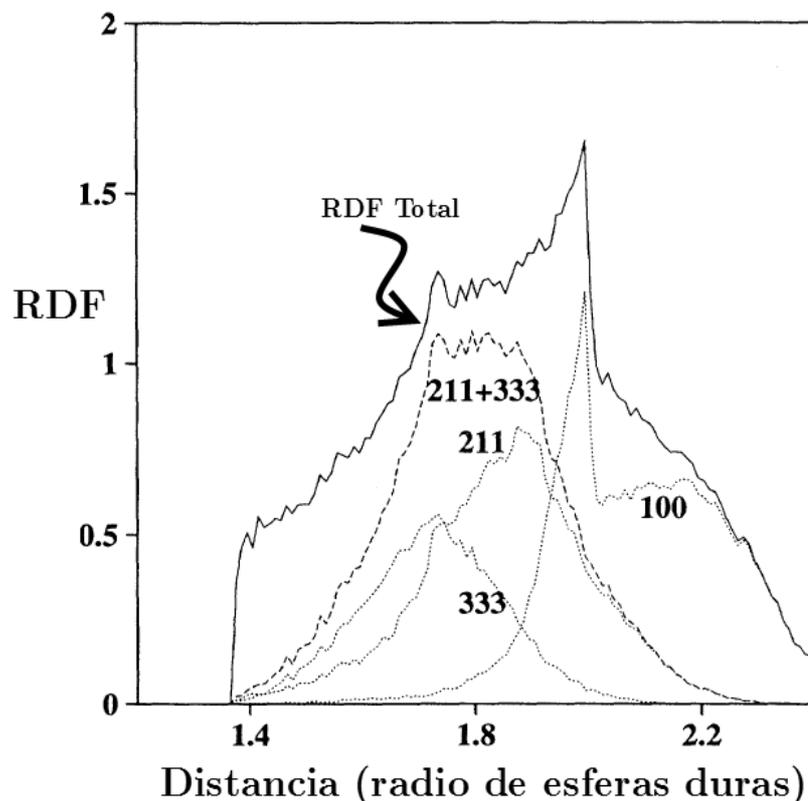


Figura 4.2: Ilustración de la descomposición de la función de distribución radial (RDF) para un modelo de esferas duras [144]. En esta figura, la RDF total representa una firma estructural de un entorno atómico local (dentro del rango de distancias mostrado). Ésta a su vez, se puede descomponer en términos de las contribuciones individuales asociadas a las diferentes trazas ( $jkl$ ).

de átomos distribuidos en una región del espacio, la RDF es una función que describe la densidad de probabilidad de encontrar átomos alrededor de  $r$  y  $r + \Delta r$ . Particularmente el primer pico de esta función, representa la distancia a primeros vecinos. Si definimos  $r \leq r_c$  (en donde  $r_c$  es la posición del primer mínimo en la RDF) y refiriéndonos a los átomos que se encuentran a tales distancias como pares “enlazados”, entonces podemos clasificar sistemáticamente cada par en términos del ordenamiento local a través de 3 índices  $j, k, l$ . El primer índice  $j$  contabiliza el número de átomos vecinos y comunes a este par, esto es, átomos alrededor del par enlazado a distancias  $r \leq r_c$ . El segundo índice  $k$ , determina la cantidad de enlaces que sólo se forman entre los átomos vecinos al

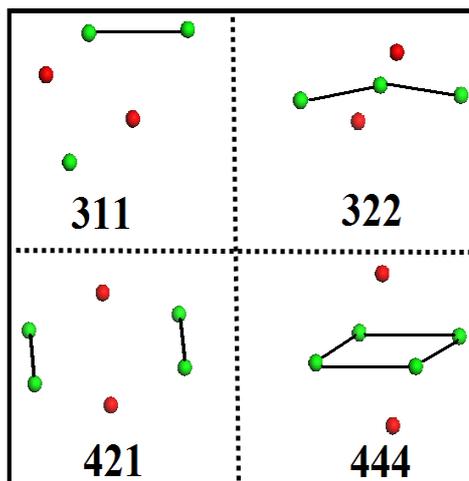


Figura 4.3: Diferentes configuraciones atómicas y sus respectivas trazas descritas en términos del método CNA. Las esferas en rojo representan el par de átomos de referencia, las verdes los átomos comunes y las líneas que las unen los enlaces.

par. Finalmente, el tercer índice determina cuantos enlaces hay en la cadena más larga. Nos referiremos a la tripleta  $j, k, l$  como *traza* y al conjunto de tripletas existentes en un entorno atómico local como *firma estructural*. La Fig. 4.3, muestra para 4 distintas configuraciones atómicas, las respectivas firmas  $j, k, l$  asociadas a éstas. Aunque las trazas por sí solas pueden permitirnos hacer ciertas descripciones estructurales, es más conveniente hacerlo en términos de ciertas firmas que estén propiamente asociadas a ciertos vecindarios atómicos bien definidos. De manera similar a Cleveland *et al.* [145], la Tabla 4.2 muestra las firmas asociadas a ciertos vecindarios atómicos ideales.

## 4.2. Geometrías de cúmulos ideales

El Oro es uno de los metales que en bulto presenta un estructura *fcc*. Sin embargo, para cúmulos del orden de unos cuantos nanómetros el ordenamiento estructural que en estos se observa, puede, en muchos casos, presentar una competencia entre estructura *fcc* y *hcp*. Mientras que la estructura *hcp* es el resultado del apilamiento de átomos

Firmas Estructurales							
Porcentaje de Trazas	200	211	300	311	322	421	422
Estructura local							
<i>hcp</i> en bulto †	–	–	–	–	–	83.3	16.7
<i>hcp</i> (100) superficial †	–	–	–	100	–	–	–
<i>fcc</i> en bulto	–	–	–	–	–	100	–
<i>fcc</i> (111) superficial	–	–	–	66.6	–	33.4	–
<i>fcc</i> (100) superficial	–	50.0	–	–	–	50.0	–
<i>fcc</i> eje (111)-(100)	–	43.0	–	28.5	–	28.5	–
<i>fcc</i> eje (111)-(111)	28.5	–	–	57.0	–	14.5	–
Vértice (esquina) de $O_h$ truncado	16.6	33.3	–	33.3	–	16.6	–
Planos $I_h$ internos replicados múltiplemente	–	–	–	–	–	50.0	50.0
Arista $I_h$ superficial	–	–	–	50.0	25.0	25.0	–
Vértice $I_h$ truncado ó vértice en muesca $D_h$	28.5	–	14.2	28.5	14.2	14.2	–
Muesca en arista $D_h$	–	–	20.0	40.0	–	20.0	20.0

Tabla 4.2: Firmas estructurales y el porcentaje de trazas asociado para describir el ordenamiento estructural de un vecindario atómico. †Firmas encontradas por el autor.

en secuencia ABAB... [122], la estructura *fcc* resulta de un apilamiento ABCABC... (Fig. 4.4). Por otro lado, cuando se practica un corte a 45° en una red cristalina *fcc*, el plano (111) que se observa presenta un ordenamiento hexagonal de átomos (con un átomo central) ó con forma de roseta. No obstante, puesto que también puede observarse en una estructura *hcp*, este ordenamiento no es exclusivo de la estructura *fcc*. Si bien el apilamiento de átomos diferencia una estructura de la otra, la obtención de ciertas estructuras regulares es también otra manera de hacer una distinción entre estas. Por ejemplo, podemos plantear el siguiente problema: determinar que red cristalina satisface que con el menor número de cortes, se obtenga el poliedro regular de menor volumen. La solución es la *fcc* que forma un tetraedro regular (Fig. 4.4 a). Lo cual no es posible si partiéramos de una red cristalina *hcp*.

La clave para entender el comportamiento de cúmulos a tamaños de orden nanométrico, es identificar la geometría y la estructura que ellos preferencialmente forman

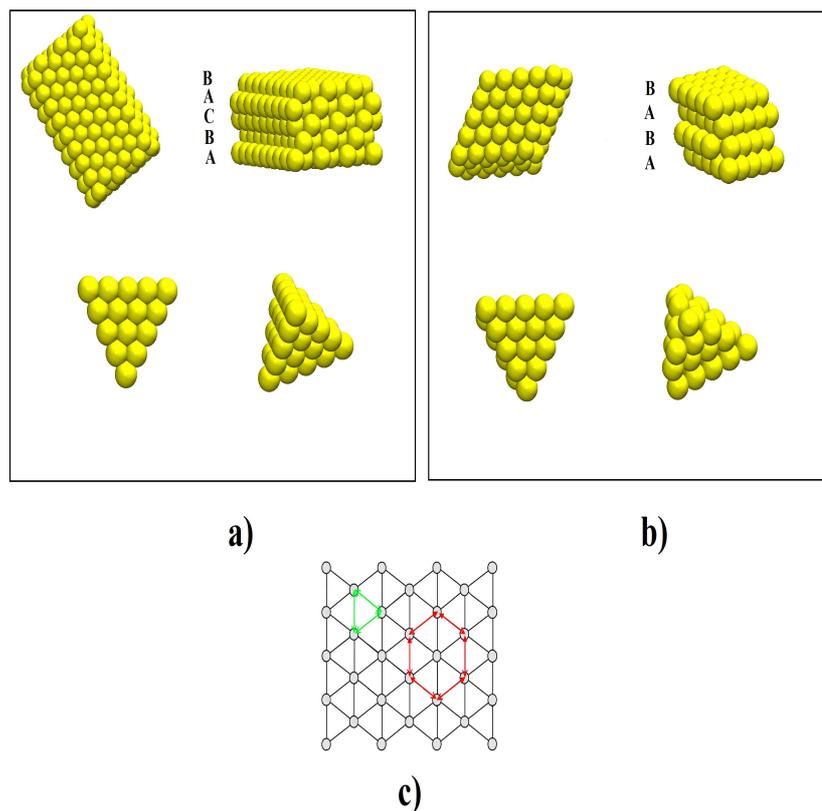


Figura 4.4: Ordenamiento atómico de redes cristalinas. a) Pedazo de una red cristalina *fcc* mostrando el apilamiento de capas de átomos con secuencia ABCA... En ésta se incluye un tetraedro regular obtenido a partir de esta estructura. b) pedazo de una red cristalina *hcp* mostrando el apilamiento de átomos con secuencia ABAB... En esta se incluye un cúmulo no tetraedral. c) Posiciones de átomos que se pueden observar en ambas redes cristalinas. En ésta última, se resaltan la conexión de puntos de manera hexagonal (líneas en rojo) y triangular (líneas en verde). [146]

y por que se forman. Las observaciones para cúmulos metálicos *fcc* de HRTEM a estas dimensiones, rutinariamente reportan la aparición de cluster con geometría icosaédrica. No obstante, también hay otras estructuras que se reportan. Lo sorprendente de estas observaciones, es que en ciertos casos estas estructuras presentan un ordenamiento geométrico muy bien definido. A continuación, discutiremos algunas de las geometrías más ampliamente reportadas que presentan estos cúmulos. Para ello introduciremos el término *cúmulo ideal*. Los cúmulos ideales, son aquellas estructuras geoméricamente bien definidas que cuentan con un número de átomos característico asociado a su tamaño. A este número de átomos se le conoce como “número mágico”.

La Fig. 4.5 muestra algunas estructuras de interés para la presente tesis. La descripción de tales estructuras es la siguiente:

- *El icosaedro regular ( $I_h$ )*. En geometría, un icosaedro es cualquier poliedro de 20 facetas, pero un icosaedro regular implica que las facetas son triángulos equiláteros. A partir de extraer redes triangulares de átomos del plano (111) de una red cristalina *fcc* (Fig. 4.4), podemos construir la superficie de un icosaedro exigiendo que el ángulo entre facetas sea de  $\theta = \arccos(-\sqrt{5}/3)$ . Entonces, decimos que los átomos en la superficie de un icosaedro pertenecen a la familia de planos  $\{111\}$ . Al conjunto de planos (111) que comparte un vértice común (punto rojo en la Fig. 4.5 I.b) lo llamaremos “cara” y entonces, el icosaedro esta compuesto de 4 de estas caras. Alternativamente, de manera ideal un icosaedro puede considerarse compuesto de 20 tetraedros como el mostrado en la Fig. 4.4 a. Como se mencionó al principio de esta sección, el Au en bulto presenta una estructura cristalina *fcc* y por tal razón parecería sugerible que los tetraedros que lo componen tengan esta estructura. Sin embargo, en un icosaedro ideal la estructura sería como la de una *fcc* distorsionada cayendo en la clasificación de entre *fcc* y *hcp*.

Para un cluster que adopta esta geometría, el respectivo número mágico  $N_{I_h}$  se relaciona con el orden  $\nu$  como

$$N_{I_h}(\nu) = \frac{10}{3}\nu^3 + 5\nu^2 + \frac{11}{3}\nu + 1. \quad (4.1)$$

Una manera sencilla de visualizar el orden  $\nu$  de un icosaedro se muestra en la Fig. 4.5 I,b a partir de una de sus caras. En esta cara, los puntos (rojos ó verdes) representan átomos. Aquí el número de átomos menos uno, localizados a lo largo de una arista que une cualquier vértice con el vértice común, define el orden  $\nu$ . Por

otro lado, el orden  $\nu$  indica de manera directa el número de capas ó de cascarones, de los cuales un icosaedro se compone.

- *Los Decaedros ( $D_h$ )*. A diferencia de un icosaedro, el decaedro como tal sólo esta compuesto de dos caras unidas de manera opuesta. El orden de los planos (111) de estas caras, al igual que en el icosaedro, esta determinado por el índice  $\nu$ . Los decaedros modificados (ó truncados), como su nombre lo indica, son una modificación al decaedro. Dos de estas geometrías son el decaedro de Ino ( $i-D_h$ ) y el decaedro de Marks ( $m-D_h$ ) mostradas en las Fig. 4.5 II,a y 4.5 II,b respectivamente. En estas estructuras, los átomos en las facetas cuadradas de longitud  $m \times n$ , se encontrarían sobre planos (100). La relación que guarda el número mágico  $N_{Dh}$  con los índices  $m, n, p$  de manera general esta dada como

$$\begin{aligned}
 N_{Dh}(m, n, p) = \frac{1}{6} \{ & 30p^3 - 135p^2 + 207p - 102 + \\
 & [5m^2 + (30p - 45)m^2 + (60(p^2 - 3p) + 136)m] + \\
 & n[15m^2 + (60p - 75)m + 3(10p^2 - 30p) + 66] \} - 1
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

En términos de esta ecuación,  $n = p = 1$  corresponde al decaedro regular (no truncado),  $p = 1$  al decaedro de Ino ( $i-D_h$ ) y para  $p \geq 2$  al decaedro de Marks ( $m-D_h$ ). Un decaedro de Ino con planos (111) de orden  $\nu$ , contendrá el mismo número mágico de átomos que un icosaedro de orden  $\nu - 1$  cuando  $m = n$  [147]. Un caso particular del decaedro de Marks, es aquel al que llamaremos decaedro de Marks “básico” para el cual  $m(= \nu - 1), n \geq 1, p = 2$ . Por otro lado, están también los decaedros tipo estelar [148], los cuales constituyen una estelación del decaedro de Marks. Una representación ideal de esta estructura, se muestra en la Fig. 4.6. En este cluster, hemos coloreado en verde a los átomos que pertenecen a los vértices y aristas de los planos (111), en azul los átomos que en adición a un

decaedro de Ino, serían necesarios para definir un decaedro de Marks básico y en rojo, los átomos que estelarían este decaedro. Para nuestro conocimiento, al menos para cúmulos metálicos, estas estructuras no han sido observadas a tamaños de orden nanométrico. En su lugar, se observan estructuras como la mostrada en esta última figura. En ésta se ha tomado la representación pictórica de Iijima *et al.* para mostrar algunos de los brazos estelares del decaedro de Marks (líneas en rojo). Para justificar esta representación, uno debe de encontrar el decaedro de Marks básico más grande posible (Fig. 4.6 d). Adicionalmente, podemos observar que 3 de los brazos no se encuentran propiamente completos y que existe un cierto “exceso” de átomos que se aloja primordialmente entre tales brazos.

- *Poliedros fcc.* Quizás dentro de las estructuras *fcc* a tamaño nanométrico, la más simple sea la del cuboctaedro (Fig. 4.5 I,a). El número de átomos para un cuboctaedro ideal, sigue la misma relación que la del icosaedro (Ec. 4.1 para  $m = \nu$ ). Por otro lado dentro de las estructuras *fcc*, las más representativas son los poliedros de Wulff y se caracterizan por presentar facetas hexagonales [149]. Un caso particular son los octaedros ( $O_h$ ), los cuales son esencialmente una bi-pirámide de base cuadrada delimitada por planos (111). Para un cluster que asume la geometría de un octaedro, el número mágico  $N_{O_h}$  está en función del número de átomos  $m$  a lo largo de una de sus aristas como

$$N_{O_h}(m) = \sum_{i=1}^m i^2 = \frac{1}{3}(2m^3 + m). \quad (4.3)$$

Si se trunca cada uno de los 6 vértices de un octaedro, se pueden obtener facetas con geometría cuadrada y hexagonal (véase la Fig. 4.5 III,c ) ó triangulares para el caso de un cuboctaedro. Para un octaedro truncado (*TO*) el número mágico de

átomos  $N_{TO}$  está en función de las dos aristas con número de átomos  $m, n$ , y su relación es expresada por

$$N_{TO}(m, n) = \frac{1}{3}(2m^3 + m) - 2n^3 - 3n^2 - n. \quad (4.4)$$

De acuerdo con Whetten *et al.* [75], en un poliedro regular  $n - m = 0$  ( $m, n > 1$ ), mientras que ciertas de sus “variantes irregulares” son descritas como  $TO^-$  ( $-4 \leq n - m < 0, m > 1$ ) y  $TO^+$  ( $0 < n - m \leq 4, m > 1$ ). Por otro lado, otras de las truncaciones derivadas de la construcción de Wulff [150] son las que se observan en las Figs 4.5 IIIc y 4.5 III d. Estas truncaciones representan una truncación extra al octaedro truncado. En particular el índice  $p$  empleado aquí, se refiere a filas de átomos extras en un octaedro truncado, las cuales separan dos facetas hexagonales. Mientras que para el decaedro de Marks, este índice se refiere a la profundidad de la muesca que separa dos planos rectangulares. Desafortunadamente, el autor no encontró una relación que exprese la dependencia del número mágico de átomos asociado a los índices  $m, n, p$ . Sin embargo, para propósitos de reconocimiento estrictamente geométrico, bastará la descripción en términos de tales índices.

- *Tetrahélices.* La espiral de Bernal, también descrita por R. Buckminster Fuller [151] como tetrahélice, esta compuesta por la unión de tetraedros regulares a lo largo de una de las facetas (Fig. 4.5 IV). Este tipo de geometrías, comúnmente son asociadas con estructuras en estado líquido [152] y en sistema coloidales [153]. La tetrahélice básica, es aquella que esta compuesta por 3 filas de átomos enrolladas alrededor de un cilindro. En una de estas filas, la posición del  $n$ -ésimo átomo

puede describirse en términos de sus coordenadas cartesianas como

$$\begin{aligned} X_n &= a \cos(n\theta) \\ Y_n &= a \sin(n\theta) \\ Z_n &= nc \end{aligned} \tag{4.5}$$

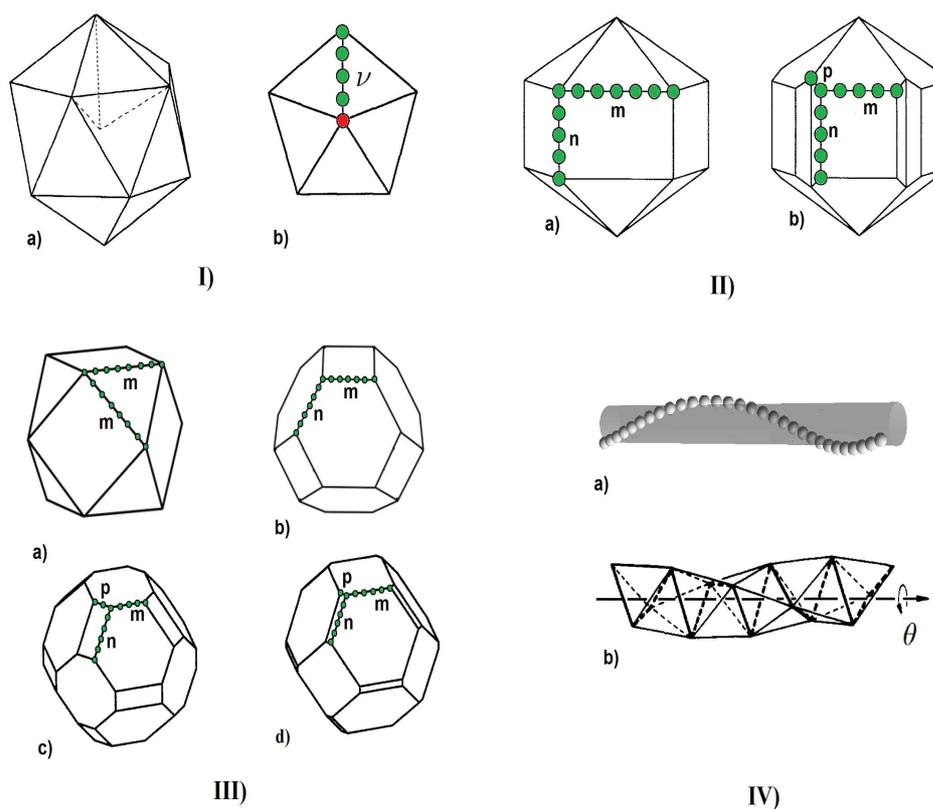


Figura 4.5: Representación Geométrica de distintos cúmulos. I) a) El icosaedro ( $I_h$ ) y b) una de sus caras pentagonales empleada para describir el orden  $\nu$  asociado. II) a) El decaedro de Ino ( $i-D_h$ ) y b) el decaedro de Marks ( $m-D_h$ ). III) a) Cuboctaedro. b) Octaedro truncado  $TO$ . c) y d) son dos distintos tipos de poliedros de Wulff. IV) a) Enrollamiento de átomos alrededor de un cilindro y b) tetrahélice ó espiral de Bernal. El punto en color rojo no interviene en la descripción del índice  $\nu$ . Los puntos en color verde, son empleados para asociarlos con los distintos índices  $\nu, m, n, p$  acorde a las imágenes. (Las figuras I-III fueron tomadas y modificadas de Cleveland *et al.* [145])

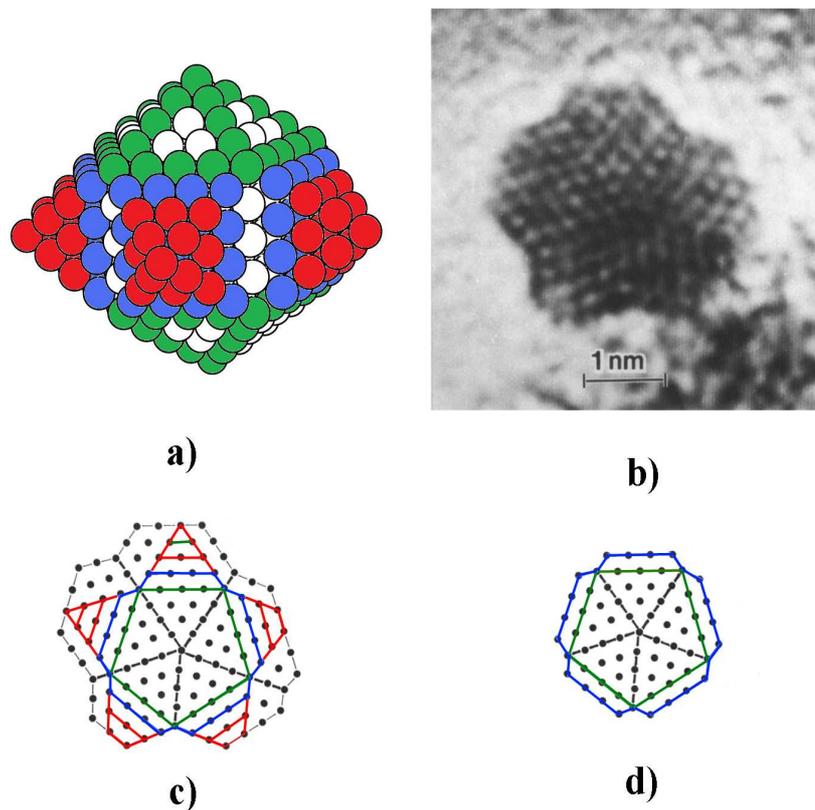


Figura 4.6: Comparación estructural. a) Decaedro estelar ideal (imagen proporcionada por el Dr. Juan Martín Montejano Carrizales). b) cúmulo de átomos de Au observado experimentalmente por Iijima *et al.* [154]. c) Modificación a la representación pictórica de Iijima *et al.* de la imagen experimental. d) Reducción a un decaedro de Marks básico.

## Capítulo 5

# Interacciones cúmulo-cúmulo cercanas y colisionales

Este capítulo representa la síntesis de los resultados de las simulaciones de DM de interacciones de cúmulo-cúmulo cercanas y colisionales (descritas en la Sección § 4.1), desarrolladas para los distintos conjuntos de partículas señalados en la Tabla 4.1 y sus diferentes configuraciones asociadas.

Como resultado del monitoreo de las simulaciones, de manera global el auto-ensamble de dos partículas pictóricamente se puede representar como en la Fig. 5.1. En esta figura se ilustran, para el caso particular de interacción cercana, los distintos estados en la evolución del auto-ensamble de dos cúmulos. En ella se muestra que inicialmente se presenta tanto la atracción como la reorientación relativa, previo a la coalescencia de dos cúmulos. Cabe mencionar que esta fenomenología ya ha sido observada tanto de manera experimental [155, 156] como en simulaciones de DM [157]. Posteriormente, el auto-ensamble se inicia por la coalescencia de los cúmulos. En este estado ocurre primordialmente la difusión de átomos de superficie, los cuales a su vez cubren el espacio entre los cúmulo. Una vez que gran parte del espacio entre los cúmulos ha sido cu-

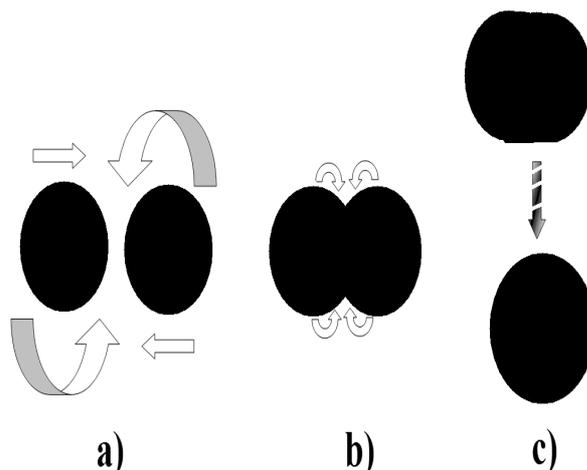


Figura 5.1: Ilustración de los distintos estados en la evolución del auto-ensamble de dos clusters por interacción cercana: a) atracción y rotación relativa entre clusters, b) coalescencia de clusters y c) formación de una estructura alargada ó compacta.

bierto, ocurren inestabilidades estructurales que promueven la movilización de átomos preferencialmente a lo largo de la línea que une el centro de masas de ambos cúmulos. Si tales inestabilidades son controladas se puede obtener una estructura alargada, de lo contrario la estructura de ambos cúmulos se colapsa para formar un nuevo cúmulo compacto<sup>1</sup>, como comúnmente se observa experimentalmente [155, 158, 159] para cúmulos de unos cuantos nanómetros. Con respecto al caso de interacciones cercanas, la única diferencia que se observa en el caso de interacciones colisionales es que, previo al impacto, la reorientación relativa entre cúmulos no se presenta y la coalescencia de estos se da por hit-stick (colisión-uni6n).

En este capítulo, las tres primeras secciones se centran en la discusi6n de las geometrías m1s representativas encontradas para los distintos conjuntos. Aunque se har1 menci6n de la obtenci6n de geometrías alargadas, la discusi6n de estas ser1 pasada por alto debido a que se salen del marco de comparaci6n con geometrías bien definidas. En la cuarta secci6n de este capítulo, bajo diferentes condiciones iniciales, compararemos

<sup>1</sup>El t6rmino “cúmulo compacto” se emplear1 para referirnos a cúmulos con forma semi-esf6rica

de que manera se comporta la energía potencial y el porcentaje de átomos en estado amorfo durante el proceso del auto-ensamble para alcanzar una cierta geometría. En la quinta sección, discutiremos el comportamiento del incremento en temperatura en función del tamaño del cúmulo y lo compararemos con el esperado en términos de una expresión teórica. Finalmente en la sexta sección, de manera global discutiremos los resultados de este capítulo.

## 5.1. Conjunto I

Los resultados presentados en este capítulo, corresponden al conjunto I descrito en la Tabla 4.1. Para este conjunto, las observaciones más sobresalientes fueron:

1. Mientras que la termalización a las distintas temperaturas no produjo cambios significativos en la estructura de los icosaedros, las estructuras esféricas sufrieron parcialmente una reconfiguración estructural. Esta reconfiguración, condujo a estos cúmulos a geometrías del tipo  $TO$  (la cual no obstante, es una geometría con estructura del tipo  $fcc$ ) a  $t_r < 50$  ps.
2. En algunos casos se obtuvieron cúmulos con geometría del tipo poliedro de Wulff, sin embargo éstas sólo fueron producto del auto-ensamble de los cúmulos esféricos.
3. A una temperatura  $T_t$  específica, las condiciones iniciales (orientación relativa y tiempo de relajación  $t_t$ ) no establecieron una clara dependencia en el motivo estructural observado al final de las simulaciones.
4. A  $T_t = 400$  K para todos los casos, sólo se observan cúmulos con geometría del tipo icosaédrica.
5. El efecto de aumentar la velocidad relativa  $V_r$  en las simulaciones de interacciones

colisionales, se reflejó en un incremento de la probabilidad de obtener cúmulos con geometría icosaédrica.

6. Se encontró que independientemente de las geometrías iniciales consideradas, al final del proceso del auto-ensamble se pueden encontrar geometrías similares, las cuales serán discutidas a continuación.

Algunas de las geometrías más representativas, como resultado de ambas interacciones, se muestran en la Fig. 5.2 con dos distintas orientaciones. Nótese que tales geometrías son obtenidas al final de las simulaciones y son representativas de un estado termodinámico a una temperatura  $T > 500$  K (véase la Tabla 5.3). Por otro lado, el número de átomos que éstas presentan no corresponden al número mágico de su símil ideal. En esta Figura: a) muestra un cúmulo con dos regiones; una donde los átomos apreciativamente se encuentran bien organizados (región cristalina) y la otra en donde los átomos se encuentran desorganizados (región amorfa). Nótese que este cúmulo exhibe en la región cristalina sólo planos (111) de cuarto orden, el cual a pesar de no contar con el número mágico de átomos; sugiere una partícula del tipo  $I_h(\nu = 4)$ . b) Un nanorodillo helicoidal (HNR) con un empaquetamiento por capas (18-12-6-1). En cada una de las bandas de átomos superficiales (delimitadas por líneas punteadas en azul), se pueden apreciar planos (111) triangulares con orden  $\nu = 3$  (flechas rojas). Por otro lado, las bandas de las capas internas que corresponden al empaquetamiento 12 y 6, están formadas de planos (111) con orden  $\nu = 2$  y  $\nu = 1$  respectivamente. Cabe mencionar que una estructura icosaedral empaqueta de manera similar estos planos, solo que en cascarones esféricos en lugar de cilíndricos. Entonces, dado que esta estructura se puede ver como ensamblada por tetraedros (con orden  $\nu = 3$ ), sugiere una forma más compleja de la tetrahélice mostrada en la Fig. 4.5 IVc) Partícula con tendencia a decaedro estelar (véase la Fig. 4.6 para un esbozo de la estructura ideal). Para esta

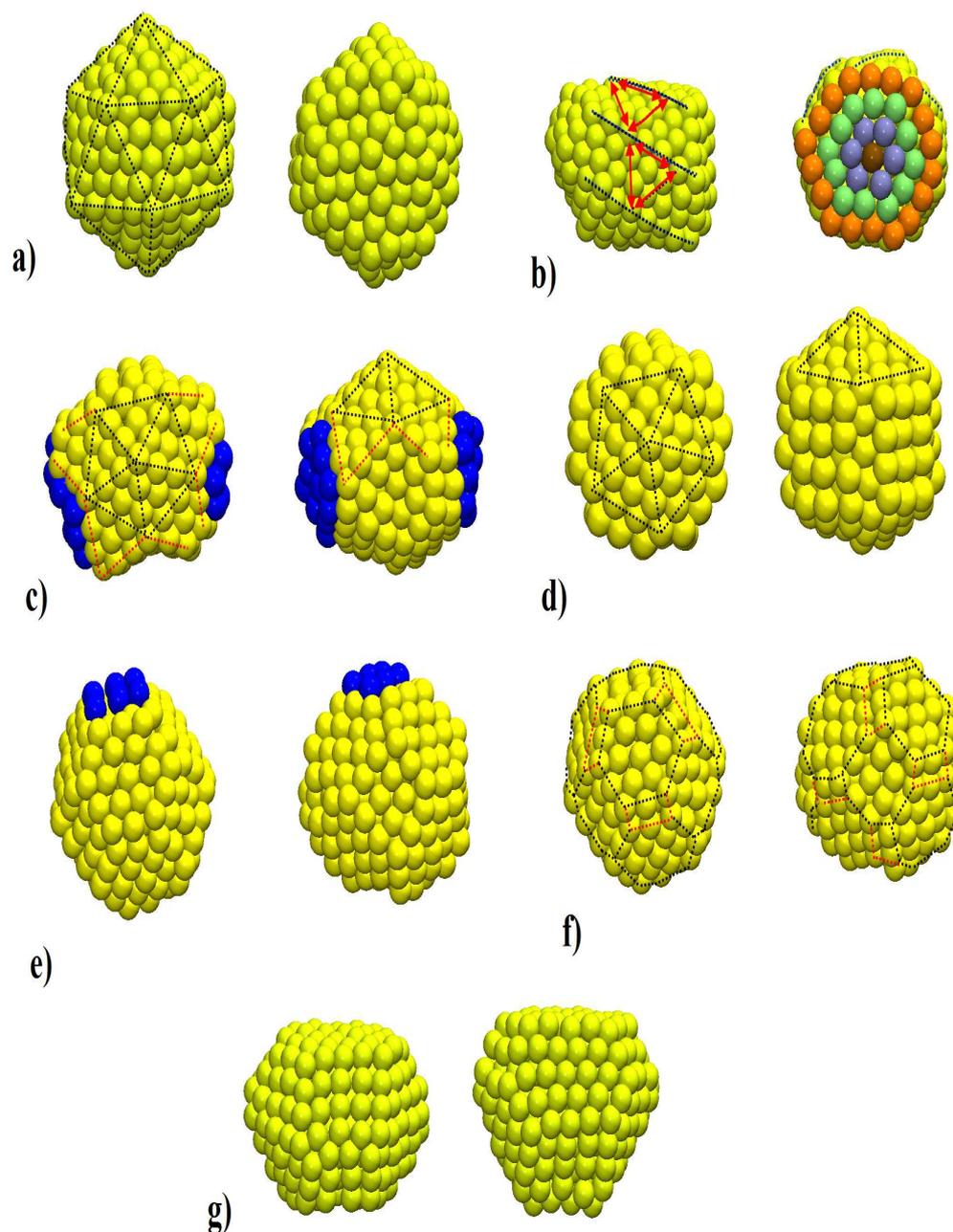


Figura 5.2: Motivos estructurales sobresalientes para el conjunto I, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo  $I_h$  ( $\nu = 4$ ). b) nanorodillo helicoidal ó tetrahélice con empaquetamiento por capas (18-12-6-1). Nótese que en superficie las bandas de átomos (enfazizadas por las líneas punteadas en azul) presentan planos (111) de orden  $\nu = 3$  (flechas en rojo). c) y d) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico  $m-D_h$  (342). Este cúmulo al igual que el HNR, presenta planos (111) con  $\nu = 3$ . e) y f) Son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul), para apreciar el cúmulo  $t-O_h$  (332). g) Estructura tipo fcc. Para una descripción de la notación empleada aquí, refiérase a la Sección §3.4.

estructura, se han delineado los planos (111) (líneas negras punteadas) y algunos de los brazos estelares (no todos completos, en líneas rojas punteadas). Los átomos en color azul, son sitios en los cuales esos átomos quedaron “atrapados”. La naturaleza de estos átomos será discutida al final del Capítulo 7. d) Esta estructura, es el resultado de remover átomos en la estructura anterior para mostrar el decaedro básico  $m-D_d(342)$ . e) Cúmulo tipo  $t-0_h$ . f) Cuando algunos átomos (en azul) de la estructura anterior son removidos, se puede apreciar una partícula  $t-O_h(332)$ . Cabe mencionar que este tipo de estructura, es exclusiva del auto-ensamble de dos cúmulos esféricos. g) geometría tipo *fcc*. Lo relevante de esta geometría es que se observó tanto del auto-ensamble de cúmulos esféricos como de icosaédricos (véase la Tabla 5.1).

Interacción	Geometría Inicial	Porcentaje del Tipo de Geometría Observada						
		$I_h$	$D_h$	$I_h/D_h$	HNR	$t-O_h$	<i>fcc</i>	Alargada
Cercana	Icosaédrica	60	15	3	0	0	0	22
	Esférica	30	20	9.6	9.6	0	21	9.8
Colisional	Icosaédrica	66	17	7	2	0	5	3
	Esférica	57	21	14	3	3	1	1

Tabla 5.1: Porcentaje del tipo de estructura observada; asociada a la interacción y a la geometría inicial para el conjunto I.

### 5.1.1. HNR *vs.* un segundo cúmulo

Dado que hasta el momento no tenemos conocimiento de que en simulaciones de DM se hayan observado una geometría del tipo HNR, esta fue un resultado inesperado en nuestras simulaciones. Para nuestro conocimiento, nanorodillos de capa sencilla o de multicapas sólo han sido sintetizados bajo un microscopio electrónico [160, 161] bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV). Sin embargo, teóricamente ya han sido predecidos para Cu [162], Al y Pb [163], Na [164], Ti [165] y Au [166, 167] en términos

de minimización energética. Para Au, Wang *et al.* [167] predijo que los HNR se esperan a diámetros menores a 3 nm, antes de que estos presenten estructura *fcc*. Particularmente el nanorodillo etiquetado como *A5* por Wang *et al.*, corresponde al que se presenta en la Fig. 5.2 b.

En adición al conjunto de simulaciones consideradas para el conjunto I, se realizó un subconjunto de simulaciones para evaluar la estabilidad dinámica de la geometría HNR obtenida. Para ello, se consideró un sistema compuesto por el HNR y un segundo cúmulo (icosaédrico ó esférico de 147 y 141 átomos respectivamente) dispuesto a lo largo del eje principal del primero. Las simulaciones de nuevo fueron desarrolladas a energía constante y sólo se consideró  $T_t = 300$  K.

De los resultados obtenidos a través de interacciones HNR *vs.* cúmulo cercanas, se observó la prolongación de la estructura del HNR a lo largo del eje principal por la asimilación de los átomos del segundo cúmulo. Para este caso, los resultados obtenidos no dependieron de sí la geometría del cúmulo fuese icosaédrico o esférica. Para el caso de interacciones colisionales, la Fig. 5.3 muestra los nanorodillos obtenidos como resultado de impactar a distintas velocidades un cúmulo esférico (con estructura *fcc*) a lo largo del eje principal del HNR. En esta figura, a) muestra que el HNR no tiene problemas en asimilar los átomos del cúmulo esférico y en consecuencia, la estructura de éste simplemente se prolonga. A medida que la velocidad de impacto se incrementa, el nanorodillo resultante presenta una menor longitud que el obtenido para el caso anterior. No obstante, como efecto de resistirse a formar un cúmulo compacto y sostener la estructura de nanorodillo, dos de las bandas de átomos en superficie presentan planos (111) de orden  $\nu = 4$ . Por otro lado, algunos resultados obtenidos de colisiones tangenciales a  $V_r = 200$  y  $300$  m/s, mostraron también la prolongación de la estructura HNR. Sin embargo, cuando éstos son impactados en dirección normal al eje principal, el nanorodillo no puede sostenerse y la estructura es conducida a la de un cúmulo compacto.

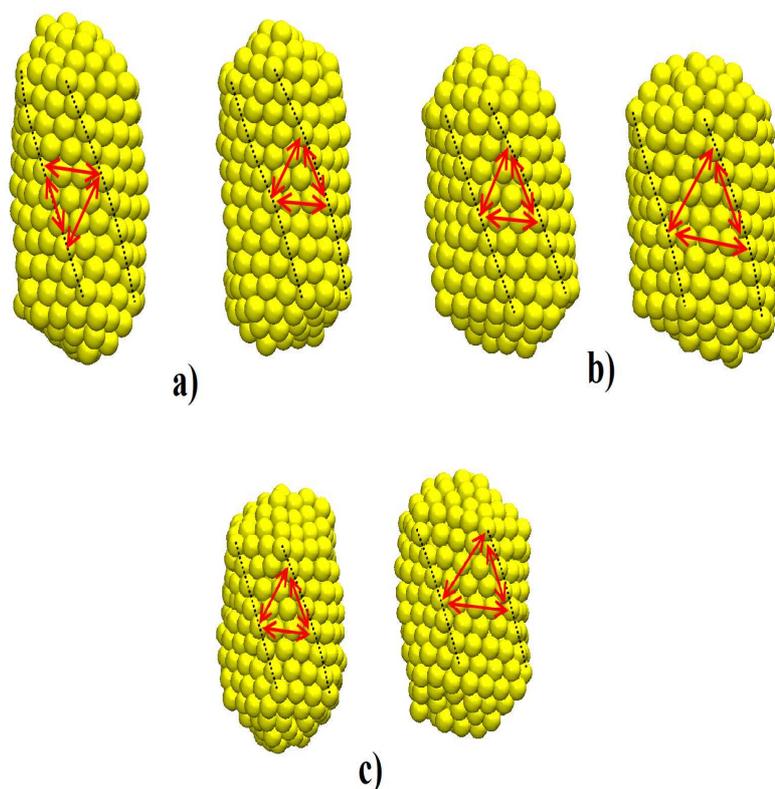


Figura 5.3: Nanorodillos obtenidos como consecuencia de las simulaciones de interacciones colisionales entre la estructura HNR y un segundo cúmulo para a)  $V_r = 200$  m/s, b)  $V_r = 300$  m/s y c)  $V_r = 500$  m/s. Mientras que en a) se sostiene la estructura original del HNR y crece por asimilación de los átomos del segundo cúmulo, para b) y c) los nanorodillos presentan una menor longitud a lo largo del eje preferencial y la aparición de dos planos (111) en superficie de orden  $\nu = 4$ . Para los presentes resultados se empleó un cúmulo esférico de 141 átomos con estructura *fcc*.

## 5.2. Conjuntos II-IV

Debido a que para los conjuntos II-IV la diversidad de las geometrías encontradas es menor que aquellas que se presentan para el conjunto I, en esta sección discutiremos el conjunto de geometrías encontradas para a estos. Las observaciones más relevantes fueron:

1. Al igual que para los cúmulos esféricos del conjunto I, la termalización a las distintas temperaturas  $T_t$  conduce a estos a una reconfiguración del tipo t- $O_h$ .
2. La geometría de la partícula auto-ensamblada, a medida que el tamaño de par-

tícula aumenta, comienza a ser claramente más dependiente de la estructura de los cúmulos originales. De hecho, los cúmulos tipo *fcc* encontrados, sólo fueron producto de los cúmulo esféricos.

3. Los cúmulos compactos obtenidos, fueron resultado de sólo interacciones colisionales. De hecho para el conjunto IV, las estructuras auto-ensambladas a través de icosaedros (aún bajo los valores extremos de  $T_t$  y  $V_r$ ) no condujo a cúmulos compactos (Fig. 5.6).

Algunas de las geometrías más representativas, como producto únicamente de las interacciones colisionales, para los conjuntos II-IV se muestran en las Figs. 5.4-5.6. En ellas podemos observar que al menos hasta el conjunto III, se siguen observado partículas tipo icosaédrico, decaédrico y *fcc*. A excepción del orden de los planos (111) en superficie que presenta el nanorodillo de la Fig. 5.4 con aquellos de la Fig. 5.3 es evidente la similitud que guardan. Sin embargo, bajo el conjunto de condiciones iniciales consideradas en la presente tesis, este tipo de estructuras ya no se observa para los conjuntos III y IV.

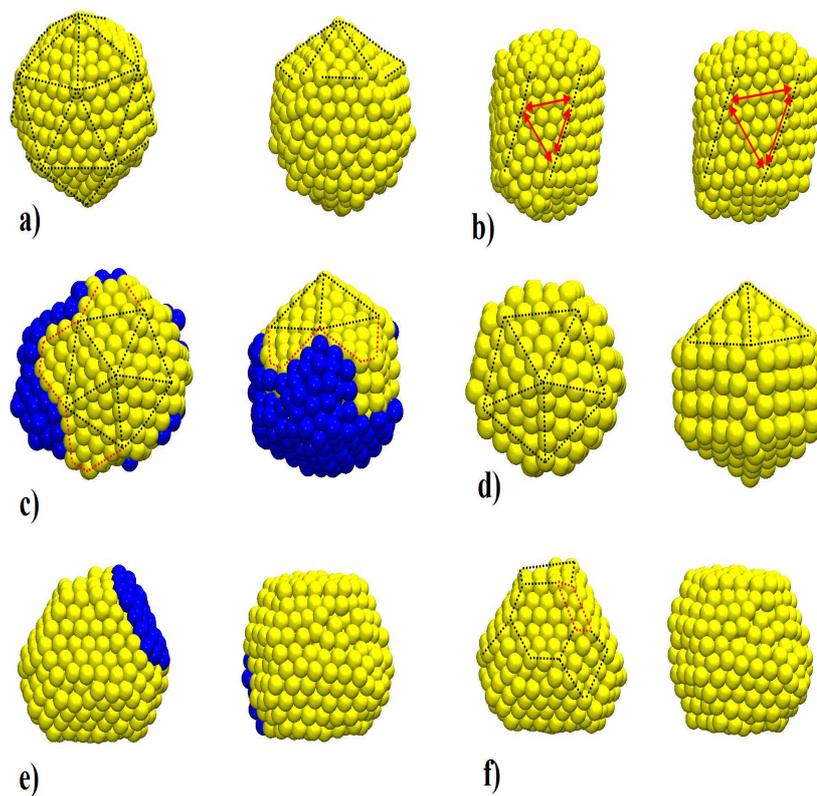


Figura 5.4: Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto II, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo  $I_h(\nu = 5)$ . b) nanorodillo exhibiendo en superficie bandas de átomos (enfatzadas por las líneas punteadas en negro) (111) de orden  $\nu = 4$  y  $\nu = 5$  (flechas en rojo). c) y d) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico  $m-D_h(442)$  con planos (111) de orden  $\nu = 4$ . e) y f) son el mismo cúmulo tipo  $fcc$  con y sin el exceso de átomos (en azul), para una mejor apreciación de algunos planos hexagonales y cuadrados.

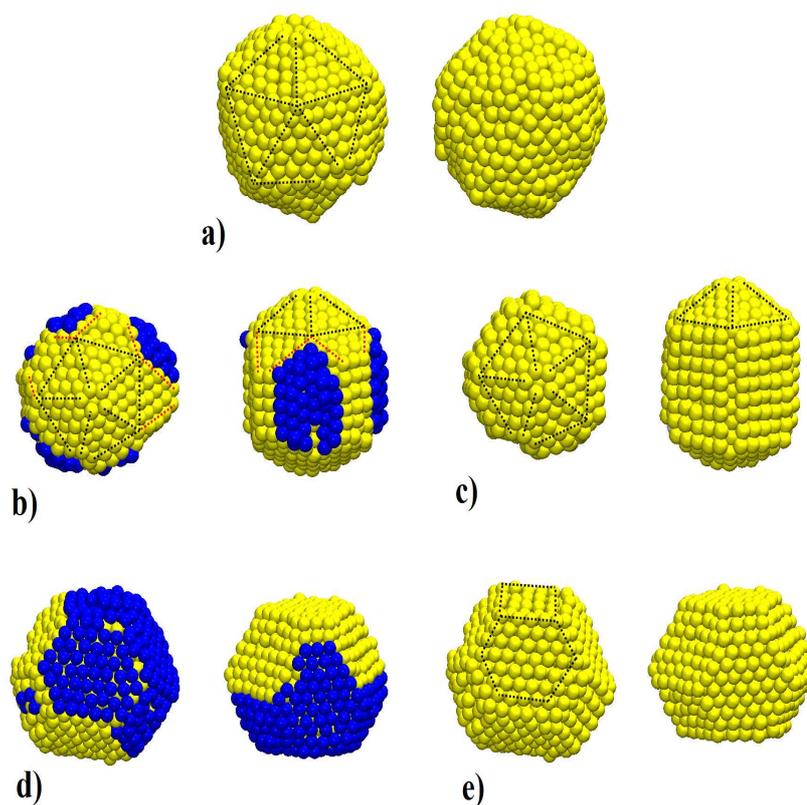


Figura 5.5: Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto III, mostrados con dos orientaciones distintas. a) tipo  $I_h$  ( $\nu = 6$ ). b) y c) son el mismo cúmulo con y sin el exceso de átomos (en azul) respectivamente, para apreciar el cúmulo básico  $m-D_h(582)$  con planos (111) de orden  $\nu = 6$ . Aquí, el índice  $n$  no es claramente definido. d) y e) son el mismo cúmulo tipo  $fcc$  con y sin el exceso de átomos (en azul), para una mejor apreciación de algunos planos hexagonales y cuadrados

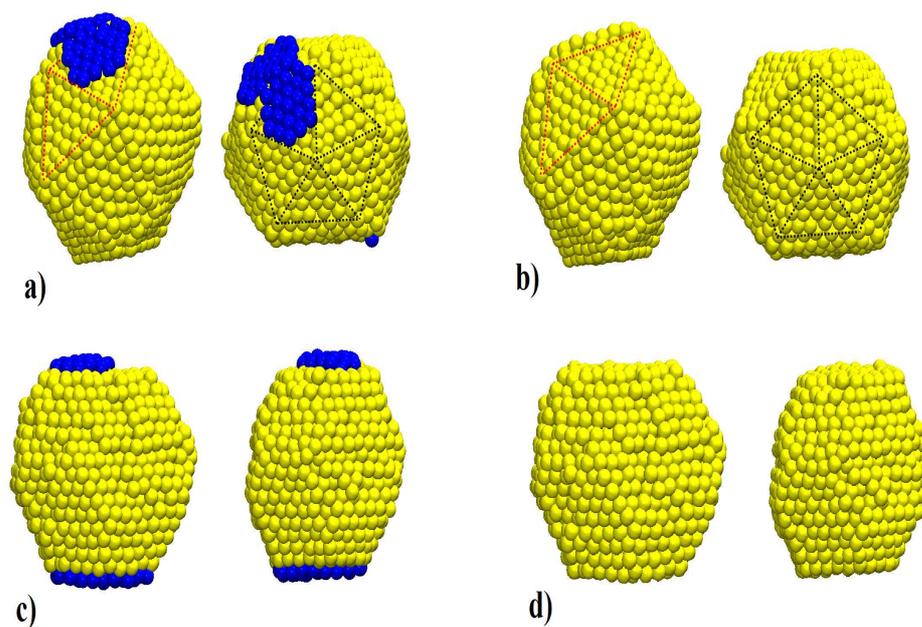


Figura 5.6: Motivos estructurales sobresalientes obtenidos para el conjunto IV, mostrados con dos orientaciones distintas. a) y b) son el mismo tipo de cúmulo  $I_h - D_h$  con (esferas en azul) y sin exceso de átomos. El cúmulo mostrado en ambas figuras exhibe planos (111) de orden  $\nu = 6$  y  $\nu = 7$ . Este tipo de partículas, sólo fueron obtenida en términos de partículas  $I_h$ . c) y d) son el mismo cúmulo tipo  $fcc$  con (esferas en azul) y sin el exceso de átomos, para una mejor apreciación del cúmulo. Este tipo de partículas, sólo es obtenida en términos de partículas esféricas.

Conjunto \ Interacción		Geometría inicial	Porcentaje del Tipo de geometría observada							
			$I_h$	$D_h$	$I_h/D_h$	$D_h/TO$	$TO$	Rodillo	$fcc$	Alargada
Conj. II	Cercana	Icosaédrica	–	–	–	–	–	–	–	100
		Esférica	–	–	–	–	–	–	–	100
	Colisional	Icosaédrica	37	5.0	9.0	–	–	1.4	0.5	43.9
		Esférica	24	6.0	–	2.0	0.5	–	–	67.5
Conj. III	Cercana	Icosaédrica	–	–	–	–	–	–	–	100
		Esférica	–	–	–	–	–	–	–	100
	Colisional	Icosaédrica	13	–	5.0	0.5	–	–	–	81.5
		Esférica	–	4.2	–	7.0	5.6	–	16.6	66.6
Conj. IV	Cercana	Icosaédrica	–	–	–	–	–	–	–	100
		Esférica	–	–	–	–	–	–	–	100
	Colisional	Icosaédrica	0.5	–	1.4	–	–	–	–	98.1
		Esférica	–	–	–	5.5	1.4	–	–	93.1

Tabla 5.2: Porcentaje del tipo de estructura observada, asociada a la interacción y a la geometría inicial para los conjuntos II, III y IV.

### 5.3. Observaciones estructurales generales

Dentro de la generalidad de nuestros resultados, resultan ilustrativas las geometrías que aparecen en las Figs. 5.2–5.5, en donde es notorio que para un número fijo de átomos, las estructuras tipo icosaédricas presentan el orden  $\nu$  más alto al que una estructura compacta puede aspirar. Como se puede observar para todas las partículas tipo icosaédricas, la primera orientación con la cual son presentadas dan la impresión de constituir un icosaedro completo, lo cual muestra que las estructuras icosaédricas que se observan de manera experimental, *no necesariamente* representan un icosaedro completo. Aunque no es común que en resultados experimentales se discutan las imperfecciones de los cúmulos, si han sido reportadas [154, 168]. Por otro lado, para predecir teóricamente las propiedades físicas y químicas de un cúmulo, generalmente se requiere partir de una estructura de geometría bien definida. Entonces, estas propiedades posiblemente difieran de las de un cúmulo incompleto.

Cuando se examinó para cada conjunto todos aquellos cúmulos tipo decaédricos, estos siempre exhibieron planos (111) de un orden menor que el de los tipo icosaedrales. Las Figs 5.2 y 5.4, muestran para dos de las estructuras tipo decaédricas, que si en

ellas se ignorará el “exceso de átomos” (átomos en azul) presentarían un cierto grado de estelación. En la Sección §4.2, se mencionó que hasta el momento no se han observado de manera experimental decaedros estelares ideales y que en su lugar, aparecen estructuras similares a la que se muestra en la Fig. 4.6. Adicionalmente, en estas figuras se presenta el correspondiente decaedro de Marks básico, como resultado de eliminar ciertos átomos. Este decaedro, podría ser considerado un decaedro de Ino sólo que con una capa de átomos extra sobre los planos (100). Ino [104], alentado por las observaciones experimentales y por el trabajo de Wulff, fue el primero en proponer el decaedro que lleva su nombre y que representa una truncación simple al decaedro regular. Sin embargo, Marks [78] demostró que hacer otro tipo de truncaciones conduce a un cúmulo decaédrico energéticamente aún más favorable que el de Ino. La relevancia del decaedro de Marks referido aquí como básico, es que en nuestras estructuras tipo decaédricas, al menos la primera capa (véase también la Fig. 5.6) que lo distingue de uno de Ino está presente. Dado que para un número de átomos fijo el orden de los planos (111) de las partículas decaédricas es un orden menor que el de las icosaédricas, dos de los índices del decaedro básico quedan determinados como  $m = \nu - 1$ ,  $p = 2$ . Sin embargo, nuestros resultados no muestran una dependencia del índice  $n$  con respecto al número de átomos. Esto es, no podemos establecer que tan ancho o “gordo” un decaedro de Marks básico puede ser en general.

Al igual que los decaedros que se acaban de discutir, los nanorodillos HNR obtenidos para el conjunto I, presentan un orden inferior al de los cúmulos icosaédricos (Fig. 5.2). Entonces, nuestros resultados sugieren que para un número de átomos fijo, en estas estructuras se inhibe el orden  $\nu$  máximo al cual un cúmulo puede acceder. Por otro lado, otras de las estructuras que se encontraron fueron las tipo *fcc*. Sin embargo, obtenerlas sin depender de la geometría de un par de cúmulos, sólo nos fue posible para tamaños del conjunto I. Para tamaños más grandes y bajo las condiciones iniciales que

se consideraron, éstas dependen de que los cúmulos iniciales tengan estructura *fcc*. En particular para el conjunto I, se encontraron cúmulos con geometría  $t-O_h(332)$ . Aunque para los conjuntos II y III no se obtuvieron cúmulos con geometría del tipo  $t-TO_h(mnp)$  totalmente definidas, en algunos resultados experimentales [75, 154, 169, 170] si son observadas. Lo que sugiere entonces, es que a estos tamaños la geometría  $t-TO_h(mnp)$  es de esperarse.

## 5.4. Monitoreo de cantidades durante la evolución

En esta sección, bajo diferentes condiciones iniciales, se presenta el monitoreo de la energía configuracional por átomo y el porcentaje de átomos en estado amorfo, a lo largo de la evolución del auto-ensamble de dos cúmulos. Para la obtención del porcentaje de átomos en estado amorfo, al igual que Hendy *et al.* [149, 171–173] se empleó la *bimodalidad* que presenta el método CNA, para identificar aquellos átomos en un entorno desorganizado. Los resultados que a continuación se presentan, fueron elegidos considerando que bajo las mismas condiciones iniciales ( $T_t$ ,  $V_r$ , geometría y orientación relativa entre cúmulos) se obtuvieran dos o más geometrías distintas.

En las Figs. 5.7–5.9, nos hemos referido como  $q-I_h$  y  $q-D_h$  a aquellas geometrías observadas que tienen similitud con las respectivas  $I_h$  y  $D_h$  ideales. No obstante, no hemos hecho una distinción entre las geometrías tipo *fcc* y las  $t-O_h$ . Estas figuras muestran que de mayor a menor, el porcentaje de átomos en estado amorfo corresponde a la secuencia  $HNR \rightarrow q-I_h \rightarrow q-D_h \rightarrow fcc$ . Como consecuencia de ello, la energía potencial menos favorecida sigue esta secuencia. No obstante, las Tablas 5.1 y 5.2 muestran que al menos hasta el conjunto III el porcentaje de geometrías tipo icosaédricas domina sobre las demás. Ya que no encontramos un tiempo característico  $t_r$  en el cual sólo se observa geometrías  $q-I_h$  ú otra, nuestros resultados sugieren que existe una dependencia

compleja en el balance delicado de las energías tanto internas como superficiales que conducen al auto-ensamble de un motivo estructural particular [93–98, 103, 149, 171–175]. Por otro lado, para los diferentes casos que aparecen en esas curvas, se observa que a pesar de que la tendencia general es la de disminuir la energía potencial a medida que evoluciona el sistema, el cambio que se produce inmediato a la interacción de los cúmulos puede tener distinto signo. Esto es, formar un nuevo cúmulo no implica que se obtenga una configuración de menor energía que la inicial. Parte de la fenomenología que se observó en el auto-ensamble de dos cúmulos, fue que al aumentar el tamaño la calidad geométrica disminuía. Entonces, tanto la temperatura del sistema como el tamaño del cúmulo, son parámetros importantes para conducir a la obtención de una estructura con una mejor calidad geométrica.

Para finalizar esta sección, nótese que independiente del conjunto de cúmulos bajo consideración, una constante en esas curvas es el alto desorden que se presenta al inicio de la interacciones. Mientras que para los cúmulos obtenidos en términos del conjunto I y II el porcentaje amorfo daba una razonable idea de los átomos en estado líquido, para los restantes conjuntos esto no fue claro. Si bien en resultados experimentales se muestran cúmulos compartiendo una fase sólida-líquida [176, 177], el amorfismo en nuestros resultados más que ser sinónimo de átomos en estado líquido, debe ser interpretado como átomos con baja cristalinidad.

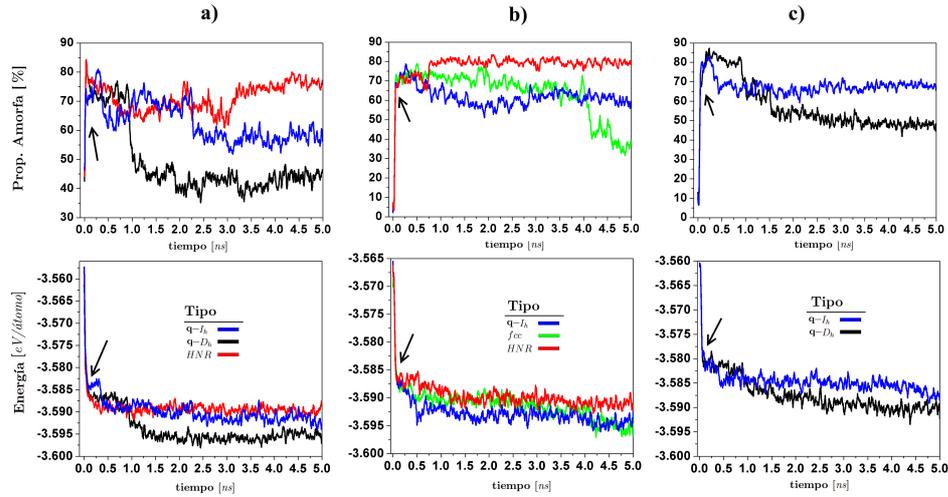


Figura 5.7: Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto I bajo las condiciones: a) Interacciones cercanas, configuración  $C_4$ ,  $T_t = 300$  K. b) Interacciones colisionales, configuración  $C_2$ ,  $T_t = 300$  K y  $V_r = 200$  m/s. c) Interacciones colisionales, configuración  $C_2$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 200$  m/s. Los diferentes tiempos de relajación  $t_r$  y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cúmulos presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización.

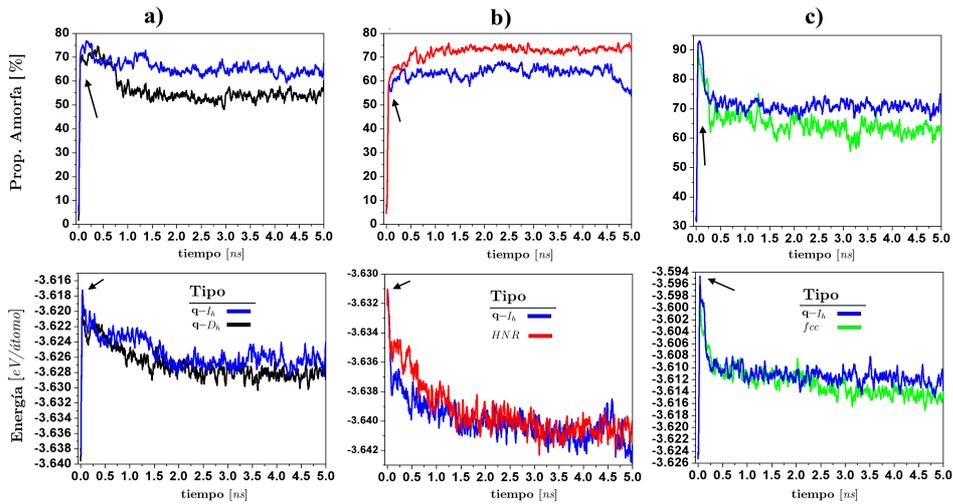


Figura 5.8: Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto II bajo las condiciones: a) Interacciones colisionales, configuración  $C_2$ ,  $T_t = 300$  K y  $V_r = 500$  m/s. b) Interacciones colisionales, configuración  $C_3$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 300$  m/s. c) Interacciones colisionales, configuración  $C_4$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 500$  m/s. Los diferentes tiempos de relajación  $t_r$  y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cúmulos presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización.

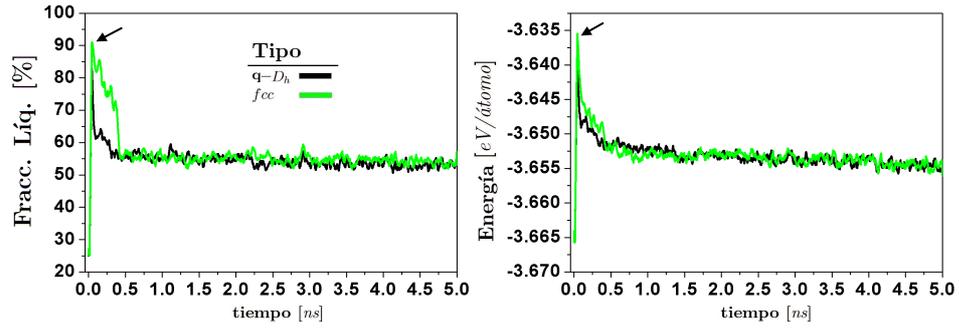


Figura 5.9: Evolución temporal de la energía configuracional por átomo y el porcentaje o la proporción de átomos en estado amorfo, de las distintas geometrías obtenidas para el conjunto III bajo las condiciones: Interacciones colisionales, configuración  $C_4$ ,  $T_t = 350$  K y  $V_r = 500$  m/s. Los diferentes tiempos de relajación  $t_r$  y la temperatura promedio alcanzada por estos cúmulos al final de las simulaciones se incluyen en la Tabla 5.3. Las flechas indican los puntos en los cuales, la coalescencia de dos cluster presenta los cambios más prominentes en energía y grado de amorfización.

Conjunto	Configuración	Tipo de Geometría	$t_r$ [ns]	$V_r$ [m/s]	$T_t$ [K]
I	$C_1$	q- $I_h$	0.6	200	300
I	$C_1$	$fcc$	0.8	200	300
I	$C_1$	$HNR$	1.0	200	300
I	$C_2$	q- $I_h$	0.2	200	350
I	$C_2$	q- $I_h$	1.4	200	350
I	$C_4$	q- $I_h$	1.2	0	300
I	$C_4$	q- $D_h$	0.2	0	300
I	$C_4$	$HNR$	0.6	0	300
II	$C_2$	q- $I_h$	1.6	500	300
II	$C_2$	q- $D_h$	1.0	500	300
II	$C_3$	q- $I_h$	0.6	200	300
II	$C_3$	$HNR$	1.0	200	300
II	$C_4$	q- $I_h$	1.0	300	350
II	$C_4$	$fcc$	1.6	300	350
III	$C_4$	q- $D_h$	0.2	500	350
III	$C_4$	$fcc$	0.6	500	350

Tabla 5.3: Parámetros bajo los cuales las distintas geometrías, discutidas en las Figs. 5.7–5.9 fueron obtenidas.

## 5.5. El incremento en temperatura

Para un sistema conservativo, el cambio en energía cinética es directamente proporcional al cambio en energía configuracional. Dado que el auto-ensamble de dos cúmulos conduce a la redistribución de los átomos de cada uno de ellos para formar uno nuevo, la energía configuracional inicial y final del sistema es distinta. Entonces, este cambio debe verse reflejado en un incremento en temperatura. Para interacciones cercanas de dos cúmulos esféricos de radios  $R_1$  y  $R_2$ , Hendy *et al.* [175] proponen que el incremento de temperatura  $\Delta T$  en un sistema cerrado puede estimarse en términos de la ecuación

$$\Delta T = \frac{\tau\sigma}{3\rho C_v} \frac{1}{R_2} \frac{[1 + (R_1/R_2)^2] - [1 + (R_1/R_2)^3]^{2/3}}{[1 + (R_1/R_2)^3]}. \quad (5.1)$$

Aquí  $\sigma$  es la tensión superficial,  $C_v$  es la capacidad calorífica y  $\rho$  es la densidad de las dos partículas. Nótese que en esta ecuación no aparece la dependencia de la temperatura inicial ( $T_t$ ) del sistema. En general,  $\sigma$ ,  $C_v$  y  $\rho$  dependen del detalle atómico a estos tamaños. Sin embargo, al igual que Hendy *et al.*, consideraremos sólo los valores de estas cantidades para Au en bulto. Entonces para  $R_1 = R_2$ ,  $C_v = 129 [J/Kg - K]$ ,  $\rho = 19,3 [g/cm^3]$  y  $\sigma = 6 [m^2/N]^2$ .

Ya que los cúmulos icosaédricos mantuvieron su estructura inicial al final de la termalización y pueden considerarse como partículas quasi-esféricas, sólo estos se consideraron para discutir los resultados a continuación. La Fig. 5.10 muestra la comparación del  $\Delta T$  teórico *vs.* los resultados de nuestras simulaciones. A pesar de que la curva teórica cae marcadamente fuera de la mediana en los puntos extremos, ésta se encuentra dentro del rango de valores de nuestros datos. Entonces, aunque los valores físicos que

---

<sup>2</sup>Mientras  $C_v$ , y  $\rho$  se pueden encontrar en cualquier lado, el valor de  $\sigma$  considerado fue uno de los mejores valores tabulados en la ecuación 5.1 que cae dentro de los estimados experimentalmente [178, 179].

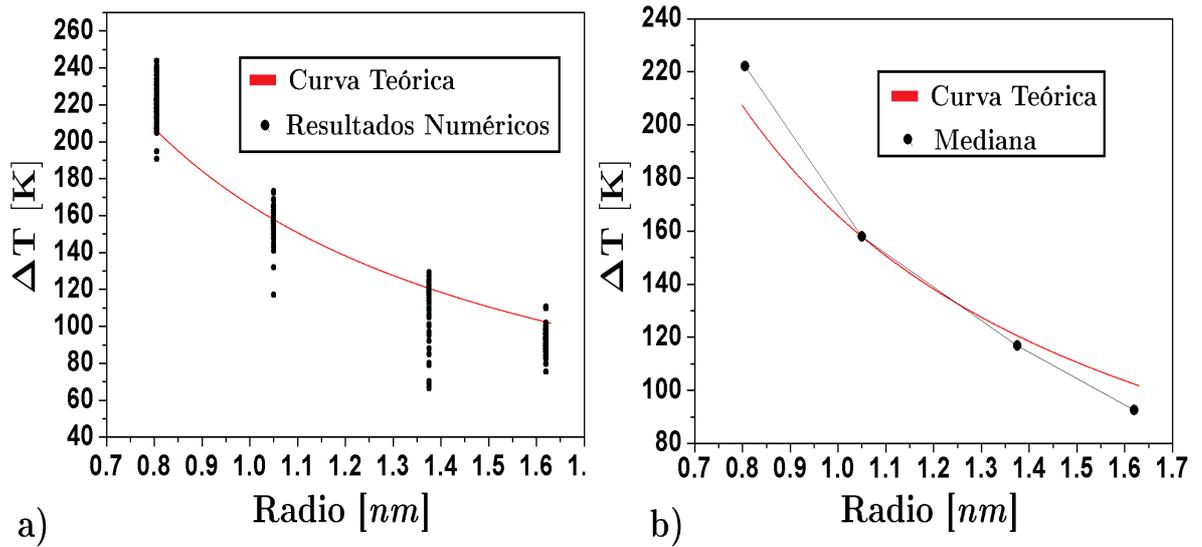


Figura 5.10: Incremento de temperatura  $\Delta t$  vs. diámetro del cúmulo. a) Curva teórica vs. resultados de las simulaciones. b) Curva teórica vs. la mediana de los datos. Los resultados numéricos que se presentan en esta figura, son el resultado del auto-ensamble de sólo cúmulos icosaédricos a las distintas temperaturas de termalización  $T_t$ .

involucra la Ec. 5.1 deben de depender del detalle atómico, esta da una estimación relativamente robusta del incremento de temperatura que se esperaría como resultado del auto-ensamble de dos partículas de tamaño nanométrico. En general la tendencia dada por ese par de curvas muestra que al aumentar el tamaño del cúmulo se espera que el incremento en temperatura sea cada vez menor.

## 5.6. Discusión general

Para la discusión de los resultados obtenidos en este Capítulo retomemos los siguientes puntos:

- Al inicio de este capítulo se mencionó que parte de la fenomenología observada al inicio de la interacción de dos cúmulos, es la difusión de átomos en superficie.
- Los resultados en las Tablas 5.1–5.2 muestran que ya para el conjunto II no se obtienen cúmulos con geometría compacta.

- En adición a los resultados discutidos en la Sección 5.4, en general se observó que independiente del tipo de interacción, el inicio del auto-ensamble de dos cúmulos conduce a un alto grado de amorfización estructural.

Entonces aunque la difusión y la amorfización estructural siempre estuvieron presentes en los casos que se consideró para la presente tesis, los átomos hacia el interior de un cúmulo, deben de alcanzar un mayor grado de estabilidad energética al aumentar el tamaño. La estabilidad energética es sumamente importante ya que de ella depende la predisposición de dos cúmulos para que al final del auto-ensamble el cúmulo resultante alcance una cierta geometría y estructura. En general los átomos hacia el interior de un cúmulo pueden darle una mayor estabilidad de dos maneras: incrementando su energía de enlace (una mejora estructural) ó incrementando la disponibilidad de la misma energía de enlace a un mayor número de átomos. Estas dos posibilidades serán discutidas en el Capítulo 7, cuando se estudie el efecto energético-estructural de cúmulos con diferentes tamaños y geometrías. Los resultados de la sección anterior mostraron que el incremento en temperatura decrece al aumentar el tamaño. Lo cual entonces sugiere que el efecto de la disminución del estado cinético del cúmulo auto-ensamblado, se debe al incremento de la estabilidad energética como efecto del aumento del tamaño. Por otro lado, independientemente del tamaño, si  $T_r + \Delta T$  excede la temperatura de fundido, durante el auto-ensamble los átomos de ambos cúmulos alcanzarán el comportamiento de fundido.

# Capítulo 6

## Análisis de calentamiento de clusters

Para este capítulo, se realizaron simulaciones de DM<sup>1</sup> para obtener las curvas calóricas de distintos cúmulos en términos de dos razones de calentamiento: a) por incrementos de temperatura a pasos y b) empleando un gradiente de temperatura lineal.

### 6.1. Curvas calóricas

Para las curvas que aparecen en la Fig. 6.1 se consideraron las siguientes cúmulos: la estructura ideal de un  $m-D_h(342)$  y un  $I_h(4)$ , una estructura tipo *fcc* (Fig.5.2) y diferentes cúmulos HNR (referidos como HNR-I, HNR-II, HNR-III y HNR-IV). El número de átomos asociado a cada uno de los cúmulos se describe en la Tabla 6.1. Las curvas que aparecen en esta figura muestran que a temperaturas  $T < 650$  K, el comportamiento energético de los distintos cúmulos, no muestra una dependencia considerable en la manera bajo la cual estos fueron calentados. Por encima de esta temperatura, la dependencia en la manera con que se calientan los cúmulos se vuelve evidente. Por ejemplo, para el cúmulo con estructura tipo *fcc*, se observa un comportamiento ener-

---

<sup>1</sup>Para la descripción de los detalles bajo los cuales estas simulaciones se realizaron, refiérase Sección §4.1.

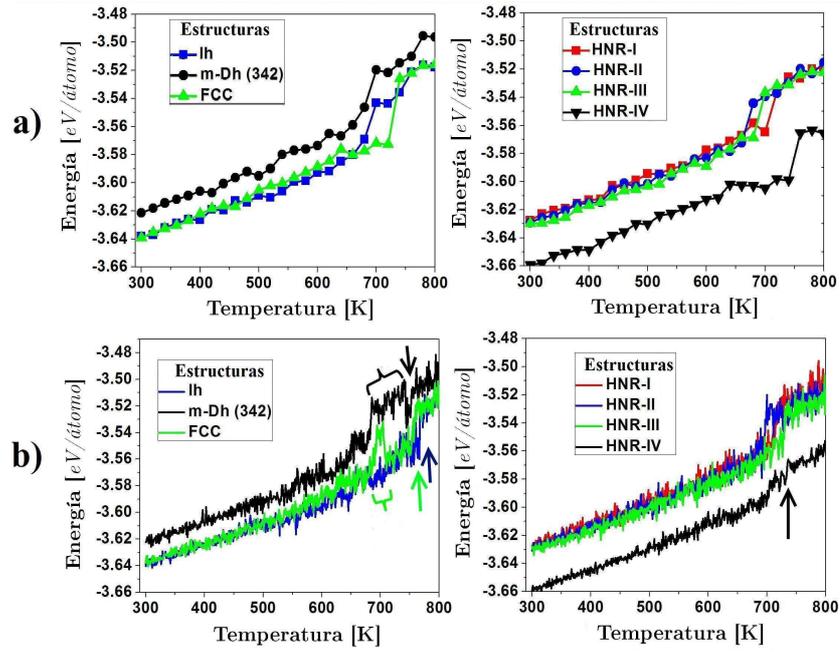


Figura 6.1: Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos

gético anómalo en un rango de temperaturas (denotado por el paréntesis en forma de llave) por debajo de la temperatura de fundido (señalado con la flecha del respectivo color).

Comúnmente [149, 180], es dado por hecho que el cambio abrupto  $dE/dT < 0$  (inflexión en forma de S ó “S bending”) es sinónimo de que un cierto cúmulo alcanza la temperatura de fundido. Sin embargo, el cúmulo  $m-D_h(342)$  (al igual que el tipo *fcc*) presenta un comportamiento anómalo y no sólo eso, la temperatura de fundido (véase la Tabla 6.1) es alcanzada a decenas de grados más allá de donde se presenta el cambio  $dE/dT < 0$  más prominente (señalado con la flecha del respectivo color). Cuando se inspeccionaron estas estructuras en los respectivos rangos de temperatura, se encontró que este comportamiento anómalo se debió a una reconstrucción estructural que condujo a la formación superficial de planos (111) con  $\nu = 4$ . Lo cual, condujo en ambos casos

a la observación de una estructura parcialmente icosaédrica. Por otro lado, tanto el cúmulos icosaédricos como los distintos cúmulos HNR, mostraron que independiente del tipo de proceso de calentamiento, éstos alcanzan la misma temperatura de fundido. Lo interesante de las distintas estructuras HNR, es que el punto de fundido no dependió tampoco del número de átomos. Mientras que para nano-partículas (p. ej. la  $I_h$ ), la temperatura de fundido es dependiente del número de átomos que la constituyen, para el Au en bulto ésta no depende de que tan grande o pequeña sea una muestra. Entonces, aunque la temperatura de fundido de un HNR es menor que la del Au en bulto, presenta esta parte de la fenomenología.

Para las curvas que se muestran en las Figs. 6.2 y 6.3, se han empleado sólo cúmulos ideales. Estos cúmulos fueron: icosaedros [ $I_h(5)$ ,  $I_h(6)$ ], decaedros de Marks básicos [ $m-D_h(442)$ ,  $m-D_h(552)$ ] y cuboctaedros [ $CO(5)$ ,  $CO(6)$ ]. Para los cúmulos  $m-D_h(mn2)$  que aparecen en esas figuras, las diferencias apreciables que se observan en un calentamiento u otro, no muestran un comportamiento anómalo en energía tan prominente como el que se ve en la Fig. 6.1. Uno de los cambios energéticos apreciables que ocurre para el  $m-D_h(442)$  es a  $T = 700$  K, mientras que para el  $m-D_h(552)$  ocurre a  $T = 740$  K. A pesar de tales cambios energéticos en estos decaedros, cuando se inspeccionó éstas estructuras en tales rangos de temperatura, no se observó la transición a icosaedro que presenta el  $m-D_h(342)$ . En su lugar, una de las caras pentagonales de estos cúmulos presentó resistencia y terminó alcanzando la temperatura de fundido con estructura parcialmente decaédrica. En general estos cúmulos mostraron que a pesar de que existe una diferencia en número de átomos considerable, la temperatura de fundido que estos alcanzan es muy cercana a las de los icosaedros que se muestran en las Figs. 6.2 y 6.3.

Para los cúmulos  $CO$ , en las curvas calóricas que se muestran en las Figs. 6.2 y 6.3, se observa que el proceso de calentamiento por incrementos de temperatura a pasos, permite a los cúmulos alcanzar una temperatura de fundido más elevada que a través

de un gradiente de temperatura. En particular para el  $CO(5)$  se observa una anomalía energética a 720 K (Fig. 6.2 a). A esta temperatura se observó que ocurrió la transformación estructural sólido-sólido  $CO(5) \rightarrow I_h(5)$ . Gracias a esta transformación, este cúmulo alcanzó la misma temperatura de fundido que el  $I_h(5)$ . Para el caso del  $CO(6)$  (Fig. 6.3 a), se observa una anomalía energética alrededor de la misma temperatura que para el  $CO(5)$ . Sin embargo, es de menor amplitud y en lugar de ocurrir la transformación  $CO(6) \rightarrow I_h(6)$ , el cúmulo se reconfigura para presentar una estructura como las del tipo *fcc* observadas en las Figs. 5.5 d-e y 5.6 c-d. Previo al fundido (a 740 K) el aspecto de esta estructura es el de un decaedro, de hecho el valor de la temperatura de fundido que se obtiene para esta estructura es similar al que se obtiene para el  $m-D_h(552)$  pero inferior al de un  $I_h(6)$  (véase la Tabla 6.1).

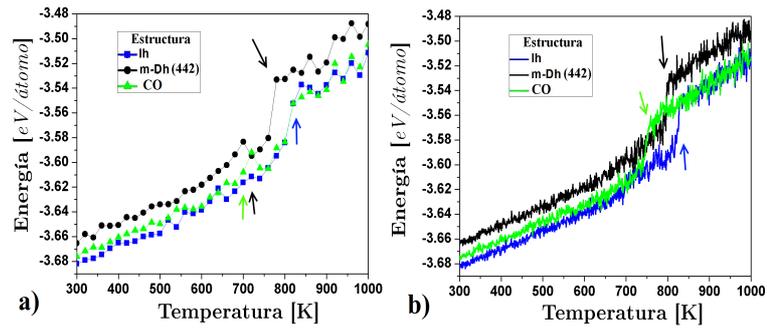


Figura 6.2: Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos.

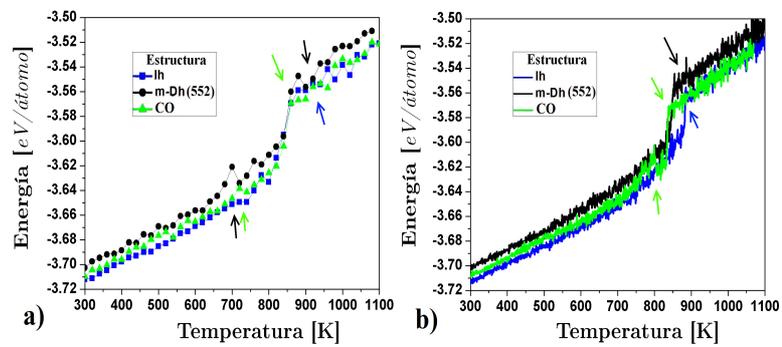


Figura 6.3: Curvas calóricas obtenidas a través de un calentamiento: a) a pasos y b) un gradiente de temperatura. Los detalles de los diferentes cúmulos se encuentran en el texto. Las flechas indican los cambios energéticos más prominentes antes y en el punto de fundido de los respectivos cúmulos.

Estructura	Número de Átomos	Temperatura de Fundido [K]	
		A Pasos	Gradiente
$I_h(4)$	309	770	$760 \pm 10$
$I_h(5)$	561	832	$820 \pm 10$
$I_h(6)$	923	883	$880 \pm 10$
m- $D_h(342)$	282	757	$740 \pm 10$
m- $D_h(442)$	389	805	$800 \pm 10$
m- $D_h(442)$	561	854	$850 \pm 10$
tipo <i>fcc</i>	294	762	$750 \pm 10$
CO(5)	561	768	$805 \pm 10$
CO(6)	923	841	$850 \pm 10$
HNR-I	282	748	$740 \pm 10$
HNR-II	294	748	$740 \pm 10$
HNR-III	309	748	$740 \pm 10$
HNR-IV	574	748	$740 \pm 10$

Tabla 6.1: Temperatura de fundido obtenida en términos de un calentamiento a paso y a través de un gradiente de temperatura para distintas estructuras.

## 6.2. Observaciones generales

Los resultados obtenidos en la sección anterior se pueden resumir básicamente en los siguientes puntos

- Existe un cierto rango de temperaturas en el cual el comportamiento energético promedio de un cúmulo no depende de la manera en que se incremente la temperatura de este.
- Fuera de ese rango, con excepción de los diferentes cúmulos  $I_h$  y HNR, la manera en que un cúmulo es llevado por encima de su temperatura de fundido; depende del proceso de calentamiento.
- En la mayoría de los casos, los cúmulos calentados a través de un gradiente de temperatura alcanzan una temperatura menor que a través del incremento por

pasos. Lo cual sugiere que incrementar la temperatura de un cúmulo en términos de un gradiente, no le da tiempo a los átomos de ser conducidos a posiciones energéticamente más favorables.

- Las temperaturas de fundido que aparecen en la Tabla 6.1 muestran que para las estructuras ahí descritas, el icosaedro alcanza la temperatura de fundido más alta.
- Para el caso de los cúmulo  $CO$ , antes de que alcanzaran la temperatura de fundido se presentaron dos transformaciones interesantes :  $CO \rightarrow I_h$  y  $CO \rightarrow D_h$ . De tales transformaciones, la icosaédrica sugiere un mayor grado de estabilidad debido a que se alcanza una temperatura de fundido más alta con respecto al icosaedro del mismo orden.

Experimentalmente, las transformaciones sólido-sólido han sido observadas cuando cúmulos de tamaño nanométrico son irradiados con un haz de electrones [154, 181]. Para cúmulos con diferentes geometrías y con un número de átomos a lo mucho de 459, Cleveland *et al.* [145, 182] realizaron un conjunto de simulaciones de calentamiento a pasos similares a las nuestras. En sus simulaciones observó que previo al fundido de estos cúmulos, ocurren transformaciones estructurales que conducen a un cúmulo a reorganizar sus átomos hacia una geometría tipo icosaédrica. Estas transformaciones son consideradas por Cleveland *et al.* como precursoras del fundido en un cúmulo e intrínsecas a la termodinámica de cúmulos. Kuo y Clancy [183] en términos de simulaciones de calentamiento y enfriamiento sobre y sin substrato, observaron que en esencia los procesos de fundido y enfriamiento involucran los mismos cambios estructurales y que ello sugiere que la formación de estructura icosaédrica en lugar de reflejar un fenómeno cinético es intrínseca a la termodinámica de cúmulos. En contraste con estos resultados, para Ni Scherbarchov y Hendy [173] encontraron la transformación  $I_h \rightarrow D_h$ . Por otro lado, estudios hechos por Doye y Calvo [184] en términos de la energía vibracional,

muestran que la temperatura es crucial para determinar la estructura en equilibrio de un cúmulo y que conforme la temperatura se incrementa los mínimos energéticos *pueden* favorecer la formación de estructura icosaédrica.

Entonces, los resultados de nuestras simulaciones reflejan la generalidad de los resultados encontrados por otros: no sólo la estructura  $I_h$  se presenta previo al fundido de un cúmulo. Pero por otro lado, el que se hayan observado estructura decaédrica e icosaédrica previo al fundido indica que la estructura local de planos (111) es altamente estable. Para finalizar esta sección, sólo mencionaremos que una buena estrategia térmica puede conducir a la obtención de cúmulos con una geometría bien definida. De hecho, recientemente los resultados experimentales de Zhou *et al.* [185] muestran cúmulos  $I_h$  con una buena uniformidad y con diámetros por encima de los 100 nm.

# Capítulo 7

## Análisis energético-estructural

En este capítulo, se hace un análisis energético-estructural de los cúmulos del capítulo anterior como función de la temperatura. A diferencia del capítulo anterior, los cúmulos fueron llevados de 300 a 800 K en incrementos de 100 K. En este caso, a los cúmulos se les permitió permanecer a una temperatura  $T$  durante 1 *ns* para levantar la estadística energética y estructural de los últimos 0.5 *ns*.

### 7.1. Distribución de energía vs. temperatura

Las Figuras 7.1–7.3, muestran las curvas de distribución de energía para los distintos cúmulos ahí mencionados. En estas curvas los picos discretos que se observan, representan la energía de enlace (ó cohesión) de ciertos sitios preferenciales con los cuales preferencialmente los átomos se ordenan para formar estructura. En términos de estas curvas y de los valores de energía de enlace tabulados en la Tabla 7.1, se encontró que:

- Estas curvas muestran que en general, como era de esperarse, para todas las estructuras el aumentar el tamaño retarda el deterioro de los picos de energía de enlace.

- Al aumentar la temperatura, el desvanecimiento de los picos principales no ocurre de manera secuencial. En su lugar, los picos de menor amplitud tienden a desaparecer primero.
- El pico dominante que presentan los diferentes cúmulos HNR y  $I_h(\nu)$ , muestran valores de energía de enlace inferiores a los que presentan las estructuras m- $D_h(mn2)$ ,  $CO(\nu)$  y la tipo *fcc*.
- Al aumentar el tamaño en los cúmulos  $I_h(\nu)$ , m- $D_h(mn2)$  y  $CO(\nu)$ , se incrementa la energía de enlace para el primer pico mientras que las del tercer y cuarto pico decrece. No obstante, los valores en la Tabla 7.1 sugieren que a un cierto tamaño [por ejemplo  $I_h(5)$ ], el valor de energía de los correspondientes picos alcanza un valor fijo para estos cúmulos. Aunque por el contrario para los cúmulos HNR, todos los picos mejoran al aumentar el tamaño, el valor de estos también tiende a estabilizarse.
- En particular el efecto de aumentar el número de átomos en los cúmulos HNR,  $I_h(\nu)$ , y  $CO(\nu)$  fue el incremento en amplitud del segundo pico y la disminución del tercer y cuarto pico. Para el caso de los cúmulos m- $D(mn2)$ , el tercer pico aumenta su amplitud mientras que el segundo, el cuarto, etc. tienden a disminuirla.
- La energía de enlace o de cohesión del Au en bulto es de  $-3,9$  eV [169, 186, 187], no obstante Alvarez *et al.* [186] mencionan que se han encontrado cúmulos de 75 átomos que alcanzan un 90 % de la energía de enlace. Entonces el hecho de que los cúmulos m- $D_h(mn2)$  y  $CO(\nu)$  muestren este valor para el pico dominante y la eventual extinción de los otros picos al aumentar el tamaño, sugiere que al final solo existirá un pico. Lo cual es lo que se esperaría para una red cristalina infinita ó dicho de otra manera, las estructuras de alguna manera tienden hacia el bulto.

- La Fig. 7.4 muestra la comparación de la distribución de energía entre el HNR-III y el  $I_h(4)$ , donde se observa la proximidad que existe entre la distribución de energía de ambos cúmulos. Al aumentar el tamaño (7.5), nótese que el primer pico del  $I_h(5)$  asume valores de energía de enlace mayor que los del HNR-IV.

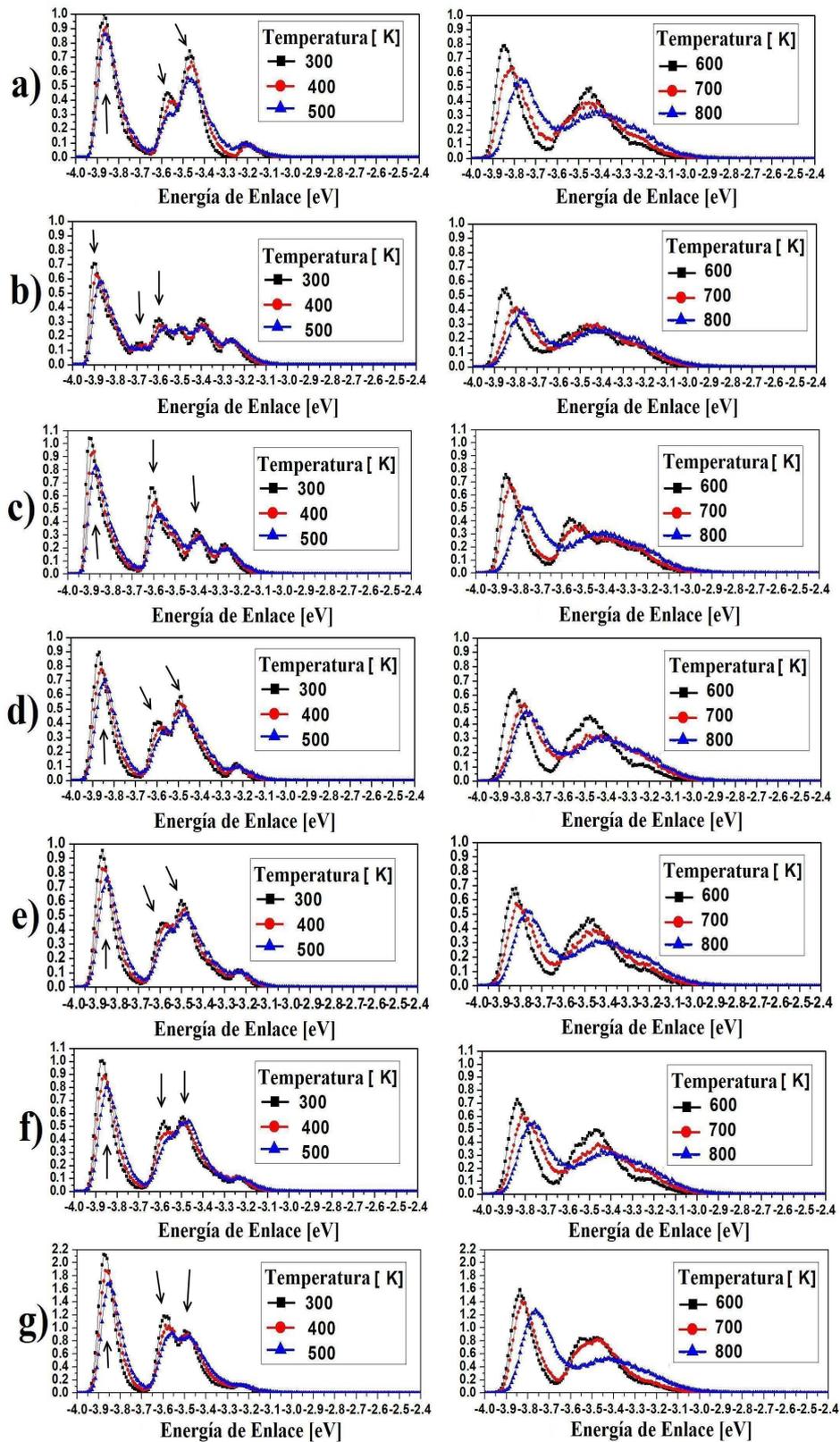


Figura 7.1: Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a)  $I_h(4)$  de 309 átomos, b)  $m-D_h(342)$  de 282 átomos, c) estructura tipo  $fcc$ , d) HNR-I de 282 átomos, e) HNR-II de 294 átomos, f) HNR-III de 309 átomos y g) HNR-IV de 561 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 309 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a  $T = 300$  K, para las distintas estructuras.

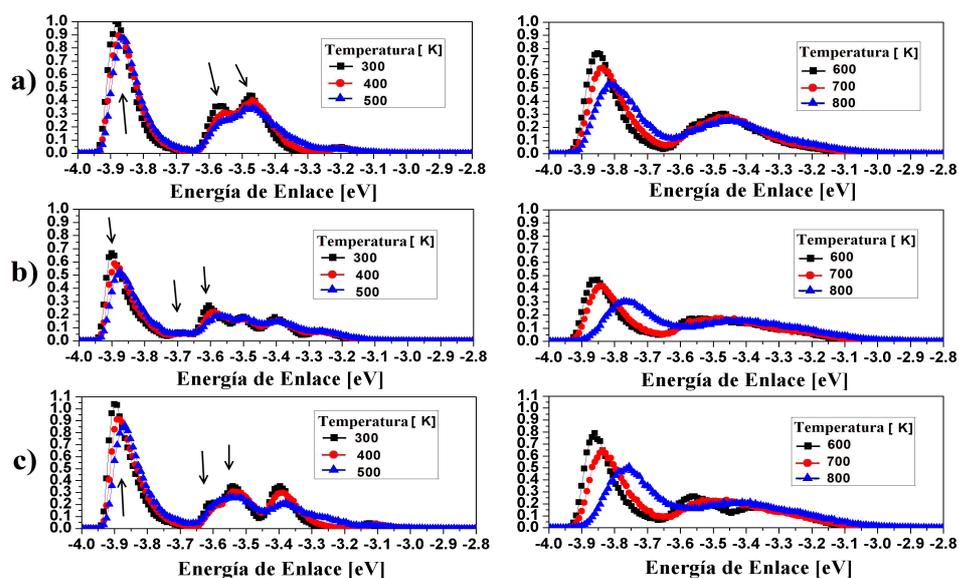


Figura 7.2: Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a)  $I_h(5)$  de 561 átomos, b)  $m-D_h(442)$  de 389 átomos, c)  $CO(5)$  de 561 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 561 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a  $T = 300$  K, para las distintas estructuras.

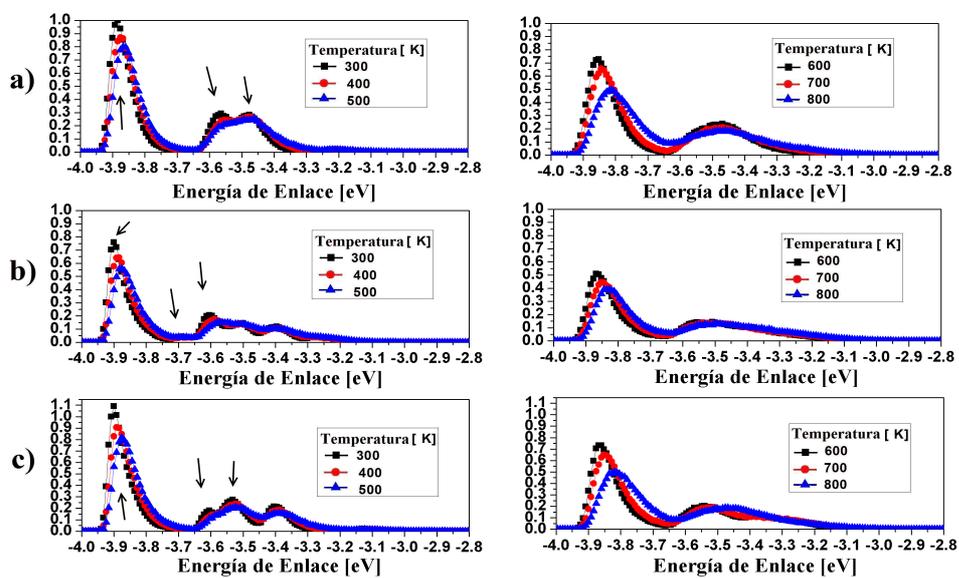


Figura 7.3: Curvas de distribución de energía para los cúmulos: a)  $I_h(6)$  de 923 átomos, b)  $m-D_h(552)$  de 686 átomos, c)  $CO(6)$  de 923 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del icosaedro de 923 átomos. Las flechas en estas curvas, muestran los 3 primeros picos a  $T = 300$  K, para las distintas estructuras.

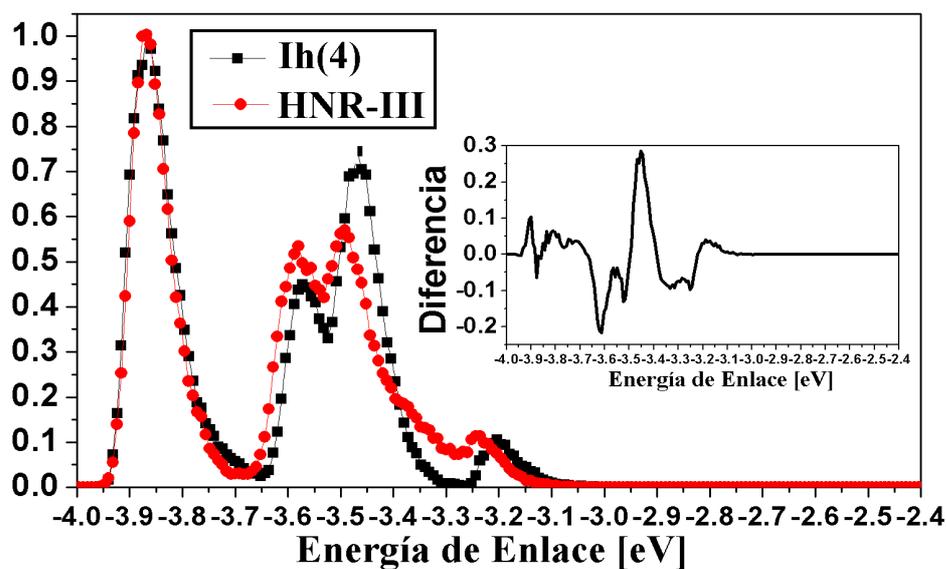


Figura 7.4: Comparación de las curvas de distribución de energía para los cúmulos  $I_h(4)$  y HNR-III ambos cúmulos contienen 309 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del  $I_h(4)$ . El recuadro interno muestra la diferencia en energía de ambas curvas.

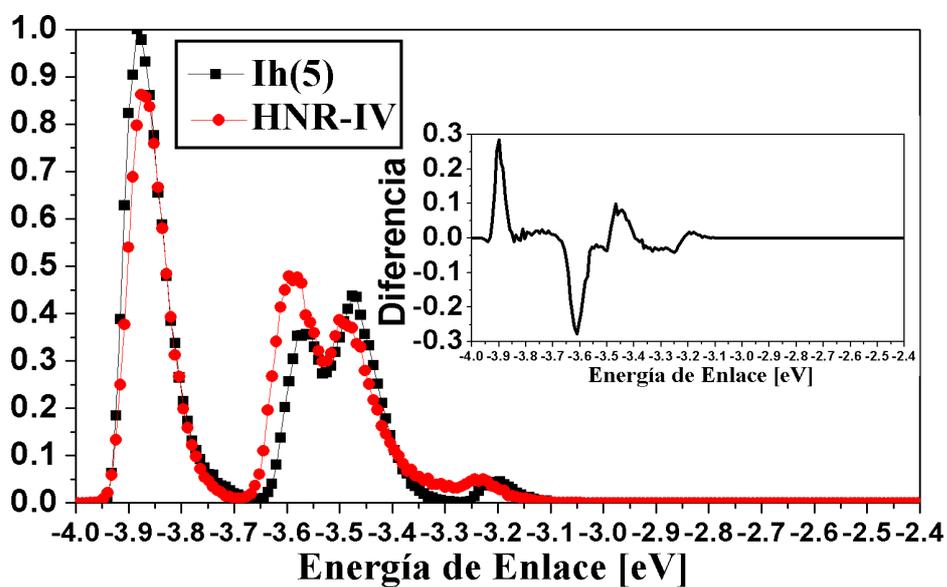


Figura 7.5: Comparación de las curvas de distribución de energía para los cúmulos  $I_h(5)$  de 561 átomos y HNR-IV de 574 átomos. Las curvas fueron estandarizadas con respecto a la amplitud del máximo global del  $I_h(5)$ . El recuadro interno muestra la diferencia en energía de ambas curvas.

Cluster	Energía de Enlace [eV]		
	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>do</sup> Pico	3 <sup>er</sup> Pico
$I_h(4)$	-3.868	-3.572	-3.468
$I_h(5)$	-3.884	-3.564	-3.476
$I_h(6)$	-3.884	-3.564	-3.476
m- $D_h(342)$	-3.892	-3.824	-3.589
m- $D_h(442)$	-3.900	-3.692	-3.604
m- $D_h(552)$	-3.900	-3.692	-3.604
tipo <i>fcc</i>	-3.900	-3.604	-3.404
$CO(5)$	-3.900	-3.612	-3.540
$CO(6)$	-3.900	-3.604	-3.548
HNR-I	-3.855	-3.579	-3.481
HNR-II	-3.868	-3.580	-3.492
HNR-III	-3.876	-3.580	-3.492
HNR-III	-3.876	-3.580	-3.500

Tabla 7.1: Valor de la energía de enlace a 300 K en los tres picos principales de los distintos cúmulos.

## 7.2. Discriminación estructural

En la sección anterior nuestros resultados mostraron que en términos de la distribución de energía se puede hacer hasta cierto punto una distinción entre los cúmulos. Sin embargo, hacer una distinción puramente energética entre un cúmulo  $I_h(4)$  con los distintos cúmulos HNR, no es evidente. En uno de los puntos de la sección anterior, se mencionó que los cúmulos muestran el alcance de valores de energía de enlace bien definidos al aumentar el tamaño. Pero por otro lado, estos mostraban el desvanecimiento de los picos de energía de enlace ajenos al principal. Si bien la geometría de estos es la misma al aumentar el tamaño ¿La estructura de estos continua siendo la misma? Por otra parte, los resultados que se obtuvieron en el Capítulo 5 mostraron que con sólo modificar el tiempo de relajación  $t_r$ , se pueden obtener cúmulos con distintas geometrías. En general, la geometría de un cúmulo conlleva distintos mínimos energéticos, pero... ¿Es suficiente la discriminación energética para establecer tajantemente que estos cúmulos son distintos ó es que existe un “parentesco estructural” entre ellos? En esta sección, intentaremos dar respuesta a este tipo de preguntas. Para ello, en términos del esquema de trazas descrito en la Sección § 4.1.1, examinaremos las firmas estructurales de los vecindarios atómicos correspondientes a cada uno de los tres primeros picos de energía de enlace.

En las Figs. 7.6–7.8, para cada 100 grados en el rango de 300 a 800 K, se muestran las distintas firmas estructurales en función de las trazas ahí descritas para los cúmulos mencionados en la sección anterior. De los resultados mostrados en esas figuras los puntos más relevantes son:

- ★ A pesar de que se consideraron 27 trazas para este estudio, sólo 7 de ellas fueron las que se encontraron para tales entornos atómicos. Lo relevante de este resultado es que para describir la estructura atómica en los tres picos principales de cualquier

estructura, sólo se requiere de esas trazas, lo cual muestra que efectivamente existe el parentesco estructural de, al menos, las estructuras aquí discutidas y que lo que las hace diferentes, es la proporción con la cual esas trazas se presentan en las firmas estructurales.

- ★ Para todos los cúmulos la firma que presenta los cambios más apreciables al aumentar el tamaño es la del primer pico. Esta traza es sumamente importante, debido que representa la estructura interna de los átomos de un cúmulo. Por el contrario, las firmas del segundo y tercer pico sólo representan la estructura de los átomos en la superficie.
- ★ Para todos los cúmulos (a temperaturas por debajo de 600 K) se observa que en la firma del primer pico las trazas 421 y 422 son las que dominan. Con excepción de los cúmulos  $CO(\nu)$  y el tipo  $fcc$ , la traza 421 de esta firma se incrementa al aumentar el tamaño de los cúmulos. Por otro lado, nótese que la firma de este pico para un cúmulo HNR se distingue de la de un  $I_h$  por la inclusión de la traza 311 a bajas temperaturas. Aunque esta traza está presente a temperaturas superiores a 400 K en todas las estructuras, esta traza se mantiene prácticamente constante en los cúmulos HNR-II, HNR-III y HNR-IV.
- ★ Para la firma del segundo pico, encontramos que en todos los cúmulos las trazas que dominan son la 311 y 421. Aquí, como efecto de aumentar el tamaño del cúmulo, la traza 311 es la que se incrementa. En particular los cúmulos  $m-D_h(mn2)$  incluyen una buena proporción de las trazas 422 y 444 para diferenciarse de los otros cúmulos.
- ★ Para la firma estructural del tercer pico, la traza 311 es la más representativa en la mayoría de los cúmulos.

- ★ En particular para el  $I_h(4)$ , las firmas estructurales que presenta coinciden relativamente bien (al menos hasta 400 K) con las esperadas idealmente para describir que la estructura del primer pico se debe a planos  $I_h$  twinados internos, *fcc* (111) en superficie para el segundo y arista  $I_h$  en superficie para el tercero.

Como se hizo notar en el segundo punto de esta sección, la información estructural del primer pico es de suma relevancia ya que describe la estructura interna de un cúmulo. Por otro lado, al encontrarse ahí los átomos con mayor energía de cohesión, estos deben darnos información de cómo la estructura interna se modifica al aumentar el tamaño de un cúmulo. Las curvas descritas en las Figs 7.6–7.8 para los diferentes cúmulos, nos dicen que efectivamente la estructura interna de estos se modifica al aumentar el tamaño y que se manifiesta por un incremento gradual de la traza 422. Clarke *et al.* [144] mencionan que en general el par de trazas 421 y 422 son características de ordenamiento atómico *fcc* y *hcp* pero no establecen la proporción de cada traza. De acuerdo con la Tabla 4.2, para afirmar que una red cristalina infinita es *fcc* se requiere que en su firma estructural sólo aparezca la traza 421. Sin embargo para diferenciar esta red de una *hcp*, se requiere que la firma estructural arroje un 83.3 % de la traza 421 y un 16.7 % de la traza 422. No obstante, la estructura *hcp* en superficie sólo requiere del 100 % de la traza 311, esto es, la presencia de las trazas 422 y 421 es nula. Entonces, aseverar que la estructura en el interior de un cúmulo es representativamente *fcc* ó *hcp* por sólo examinar su proporción no es claro.

En particular para los cúmulos  $CO(\nu)$  a al menos 400 K, la firma en el primer pico es totalmente caracterizada por la traza 421, lo cual muestra que su estructura interna es sin lugar a dudas *fcc*. En la Tabla 7.2, hacemos una descripción del ordenamiento estructural encontrado en cada uno de los tres picos de energía de enlace a  $T = 300$  K para los cúmulos ahí mencionados. Para los resultados mostrados en ésta, no siempre

fue directo describir ese ordenamiento en términos del ordenamiento ideal que describen las firmas en la Tabla 4.2, por ello también tuvo que hacerse un reconocimiento visual. Nótese que para algunas estructuras  $I_h$  y  $m-D_h(mn2)$ , el ordenamiento estructural del primer pico lo hemos descrito en esta Tabla como *no trivial*. Esto debido a que a pesar de que en ese pico sólo las trazas 421 y 422 existen a 300 K, la proporción que estas exhiben no puede ser descrita apropiadamente por ninguna de las firmas que aparecen en la Tabla 4.2. No obstante como se mencionó anteriormente, no podemos establecer firmemente si es predominantemente *fcc* ó *hcp*.

En este punto, deseamos abrir un paréntesis para discutir brevemente los cúmulos decaédricos. Los resultados en términos de los cúmulos  $m-D_h(mn2)$  descritos en la Tabla 7.2, muestran que en los picos principales no hay información que describa el ordenamiento de un vértice (100)-(100). De ser así, estaríamos ante la presencia de ordenamiento de un decaedro de Ino. Sin embargo, el ordenamiento de átomos en vértices de muesca  $D_h$  si lo está y, de hecho, estos ocupan el segundo orden de importancia en la energía de enlace. Por otro lado, las observaciones hechas en términos de la distribución de la energía de enlace mostraron que el segundo pico tiende a deteriorarse al aumentar el tamaño. Sin embargo, los resultados de las simulaciones del Capítulo 5 muestran estructuras en las cuales hay átomos que por un lado estelan a estos decaedros y que por el otro lado nuclean entre los brazos formados por la estelación. Gracias a la contribución de los átomos entre esos brazos, la contribución a la amplitud de la energía de enlace del segundo pico puede aumentar. En un decaedro de Ino, el segundo pico de energía de enlace que presenta uno de Marks no se presentaría. Si este pico esta ausente sólo le queda una cosa, que el segundo pico lo ocupen los planos (111) en superficie ya que son mas estables que los (100). El problema de ello es que a pequeños tamaños el número de átomos que puede ocupar este estado de energía es relativamente bajo y por ello, al menos a los tamaños considerados en la presente tesis no son estables. De hecho

cuando se consideraron varios decaedros de Ino, estos no fueron capaces de resistir la termalización a  $T = 300$  K. Entonces esto muestra dos cosas, que el decaedro de Marks debido a su distribución energética es más favorable que el de Ino y que la tendencia a estelar un decaedro de Marks básico  $m-D_h(mn2)$ , es para aumentar la estabilidad de este.

Para finalizar esta sección, el comportamiento creciente de la traza 421 y decreciente de la 422 en la firma estructural del primer pico que se observó para todos los cúmulos considerados en esta sección, sugiere que la estructura interna de un cúmulo transita por *hcp* y al final por *fcc* al aumentar su tamaño.

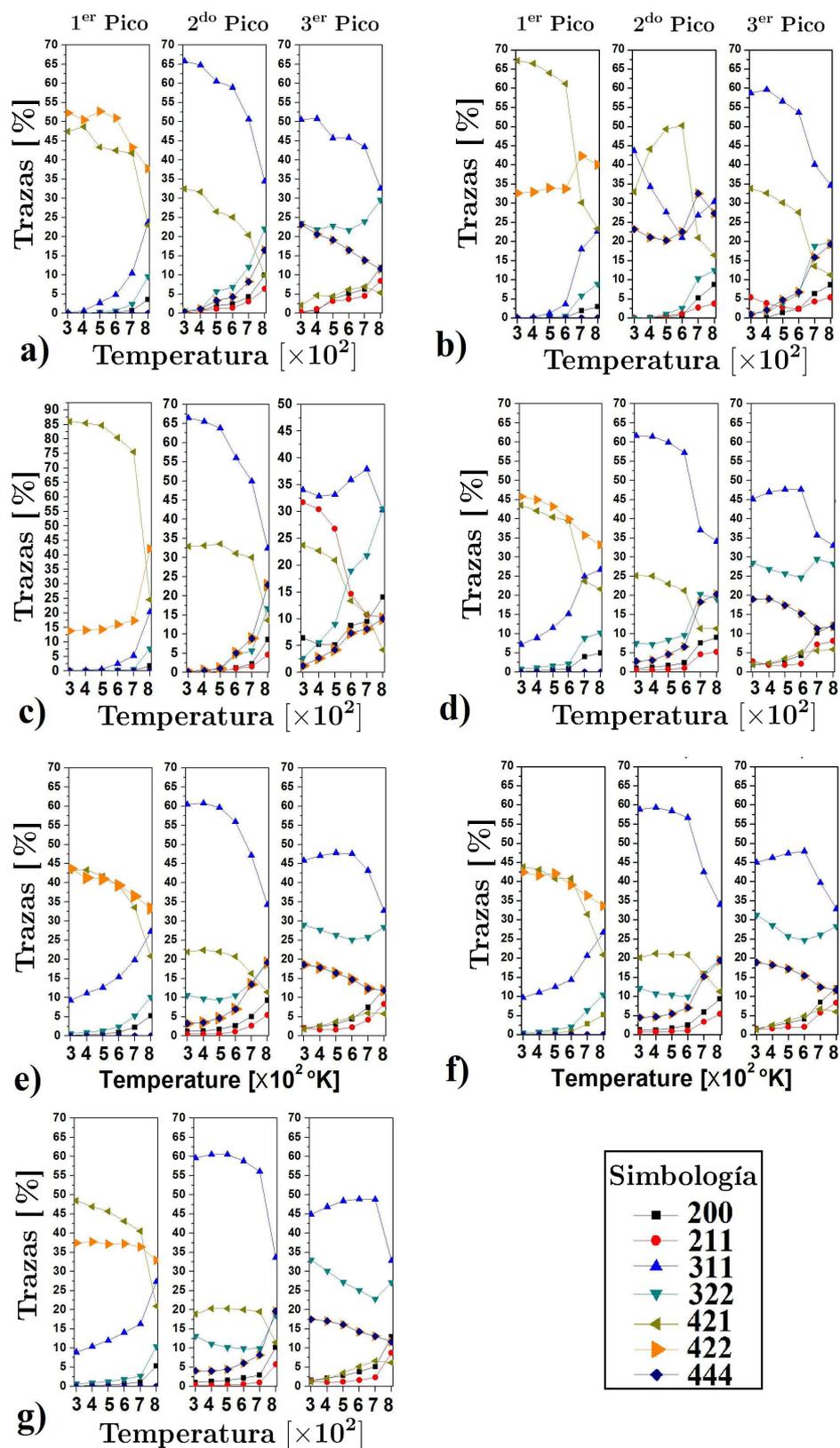


Figura 7.6: Variación del porcentaje de trazas *vs.* temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a)  $I_h(4)$ , b)  $m-D_h(342)$ , c) tipo *fcc*, d) HNR-I, e) HNR-II, f) HNR-III y g) HNR-IV.

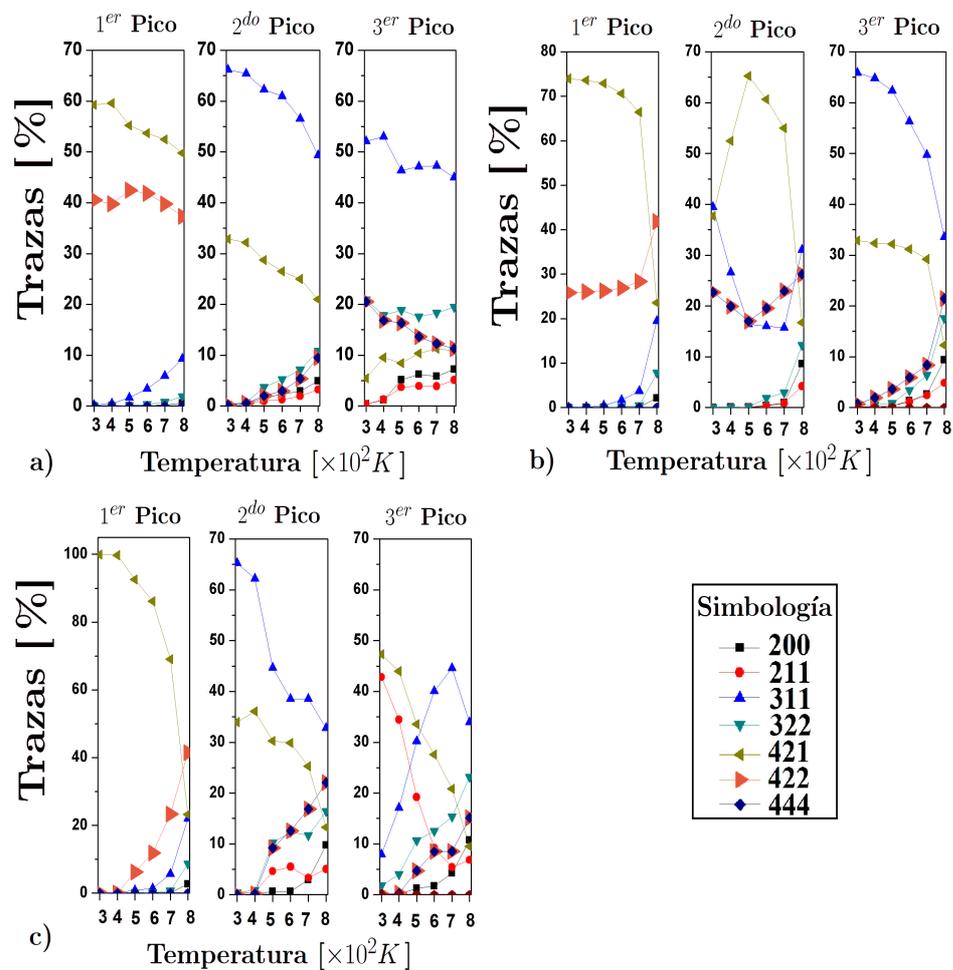


Figura 7.7: Variación del porcentaje de trazas vs. temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a)  $I_h(5)$ , b)  $m-D_h(442)$  y c)  $CO(5)$ .

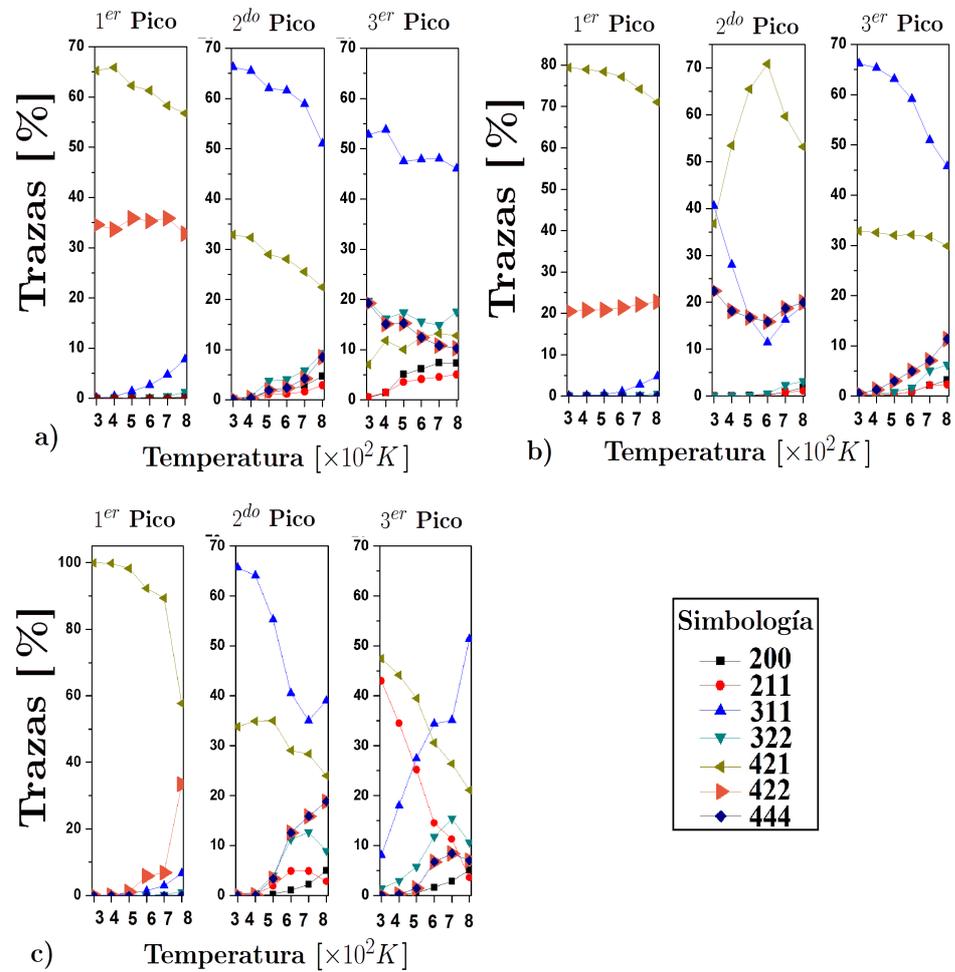


Figura 7.8: Variación del porcentaje de trazas vs. temperatura en los 3 primeros picos de energía de enlace para los cúmulos: a)  $I_h(6)$ , b)  $m-D_h(552)$  y c)  $CO(6)$ .

Estructura	Ordenamiento Dominante		
	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>do</sup> Pico	3 <sup>er</sup> Pico
$I_h(4)$	Plano $I_h$ interno replicado múltiplemente	<i>fcc</i> (111) en superficie	Arista $I_h$ superficial
$I_h(5)$	No trivial	<i>fcc</i> (111) en superficie	Arista $I_h$ superficial
$I_h(6)$	No trivial	<i>fcc</i> (111) en superficie	Arista $I_h$ superficial
m- $D_h(342)$	No trivial	vértice en muesca $D_h$	<i>fcc</i> (111) en superficie ó <i>hcp</i> (100) en superficie
m- $D_h(442)$	No trivial	vértice en muesca $D_h$	<i>fcc</i> (111) en superficie
m- $D_h(552)$	No trivial	vértice en muesca $D_h$	<i>fcc</i> (111) en superficie
tipo <i>fcc</i>	<i>hcp</i> en el interior	<i>fcc</i> (111) en superficie	vértice de t- $O_h$ (esquina)
$CO(5)$	<i>fcc</i> en el interior	<i>fcc</i> (111) en superficie	<i>fcc</i> (111) en superficie ó <i>fcc</i> (100) en superficie
$CO(6)$	<i>fcc</i> en el interior	<i>fcc</i> (111) en superficie	<i>fcc</i> (111) en superficie ó <i>fcc</i> (100) en superficie

Tabla 7.2: Ordenamiento estructural dominante a  $T = 300$  K en los tres primeros picos de los cúmulos ahí descritos.

# Capítulo 8

## Conclusiones

En términos de las simulaciones de DM de interacciones cúmulo-cúmulo cercanas y colisionales, bajo las condiciones consideradas en esta tesis, se desprenden los siguientes resultados:

- Nuestras simulaciones muestran que la geometría, la estructura y la orientación relativa no tuvo efecto apreciable en el conjunto más pequeño considerado (diámetros  $< 2$  nm) y que los cúmulos pueden auto-ensamblarse para formar cúmulos con distintas geometrías.
- En general, se encontró que el auto-ensamble de dos cúmulos puede conducir a la obtención de cúmulos con geometría  $I_h$ ,  $D_h$ ,  $t-O_h$ , tipo  $fcc$  y HNR. Dentro de ellas, las cuatro primeras son ampliamente reportadas en la literatura experimental. Dentro de estas geometrías, se encontró que a pesar de que la geometría  $I_h$  es energéticamente menos favorable que las  $D_h$  y  $t-O_h$ , fue la que apareció con más frecuencia.
- No se encontró una relación clara entre el tiempo de relajación y el tipo de geometría observada al final de nuestras simulaciones.

- El efecto de aumentar el tamaño de un cúmulo incrementa su estabilidad, lo cual requiere que eventualmente las condiciones iniciales de temperatura de termalización y velocidad relativa de impacto sean incrementadas para la obtención de cúmulos con geometrías relativamente bien definidas. El incremento en la estabilidad del cúmulo como efecto de aumentar el tamaño, proviene, por un lado, de que los átomos en el interior de un cúmulo presenten una mejoría de la energía de cohesión de estos (mejora estructural) y por otro lado, de incrementar el número de átomos que disponen de esta energía.
- Otro de los efectos asociados que se encontró como resultado de incrementar el tamaño, fue la disminución del incremento de temperatura cuando dos cúmulos son auto-ensamblados por interacciones cercanas. Adicionalmente, el incremento de temperatura obtenido en términos de este tipo de interacciones fue comparado con una expresión teórica. A pesar de que en esa expresión sólo se consideraron parámetros de bulto, las predicciones hechas por ésta caen dentro de los valores obtenidos en términos de nuestras simulaciones. Lo cual entonces muestra que esta expresión predice de manera robusta el incremento en temperatura esperado por la interacción cercana de dos cúmulos.
- En términos geométricos se encontró que para un número de átomos fijo, los cúmulos con geometría tipo  $I_h$  exhiben los planos (111) con el mayor orden  $\nu$  al cual un cúmulo puede acceder. Mientras que por otro lado, los cúmulos HNR y  $m-D_h$  exhiben siempre un orden inferior de estos planos.
- Una de las observaciones más relevantes, fue la necesidad de disponer de la geometría de un decaedro básico de Marks  $m-D_h(mn2)$  como semilla para el estelamiento de estos decaedros.

Para nuestro conocimiento, dos de los grupos fuertes en el actual estado del arte de entender la formación de cúmulos (en términos de simulaciones de DM) son el grupo de Baletto *et al.* [100] y el de Grochola *et al.* [105]. Aunque Grochola *et al.* consideraron tanto simulaciones de agregación de átomos de Au como de coalescencia de cúmulos, por lo cual son más extensas que las de Baletto *et al.* (y más apropiados para la comparación directa con nuestros resultados), nuestros resultados concuerdan con los de ellos al obtenerse cúmulos con geometrías  $I_h$ ,  $D_h$  y tipo *fcc*. No obstante, el que se haya hecho un análisis sistemático en el cual se condujera el estudio del auto-ensamble de dos cúmulos bajo distintas condiciones y que además se hayan obtenido cúmulos con geometrías de nanorodillos helicoidales, muestra que nuestro estudio representa una extensión de esos resultados.

Por otro lado, los nanorodillos con geometría similar a la que obtuvimos ya han sido observados experimentalmente, sólo que por irradiación de electrones [160, 188]. Aunque este último tipo de geometría ya se ha presentado en cálculos de minimización de energía, esta es la primera vez que se confirma su existencia en términos de simulaciones de DM. No obstante, bajo las condiciones consideradas en esta tesis, nuestros resultados muestran que existe una baja probabilidad de obtenerlas y que hay ciertas restricciones para la formación de esta última geometría. Las restricciones que nuestros resultados imponen son las siguientes:

- No pueden ser obtenidos a través de calentamiento de cúmulos a temperaturas de al menos por debajo de la temperatura de fundido.
- Aunque también se obtuvieron dos tipos de nanorodillo helicoidales, aquellos de carácter quiral sólo se obtuvieron en términos de cúmulos con menos de 200 átomos. No obstante caen dentro del diámetro límite impuesto por Wang *et al.* [167], lo cual entonces implica que el tamaño del cúmulo impone una restricción.

- Tanto en interacciones cúmulo-cúmulo cercanas como colisionales, estos se obtuvieron hasta una temperatura  $T = 350$  K. Posiblemente su aparición se vea más favorecida a más bajas temperaturas, debido a que durante el auto-ensamble se requiere una baja difusión de átomos a lo largo de la línea que une el centro de masas de un par de cúmulos.
- La interacción de un nanorodillo en dirección normal a su eje preferencial con otro cúmulo, conduce al colapso de esta estructura hacia una compacta. Aunque no se hicieron pruebas con distintos tamaños, posiblemente si se hubieran considerado cúmulos más pequeños no se hubiera presentado el colapso de esta estructura.

Independiente de estas restricciones y del comportamiento energéticamente menos favorable que mostró este tipo cúmulo con respecto a las otras geometrías al final del auto-ensamble, una vez que este cúmulo se forma presenta una alta resistencia a transformarse cuando interacciona con otro cúmulo (de al menos el mismo diámetro) a lo largo del eje preferencial.

En términos de considerar dos distintas razones para incrementar la temperatura de diferentes cúmulos y llevarlos por encima de su temperatura de fundido, se encontró que existe un rango en temperatura en el cual no existe una dependencia apreciable en el comportamiento energético de estos. Por otro lado, se encontró que tanto el tamaño como la geometría del cúmulo y la razón de calentamiento influyen en la observación de ciertas transformaciones estructurales previo al alcance de la temperatura de fundido. A pesar de que el  $D_h$  es una geometría que se considera energéticamente mas favorable que la  $I_h$ , se presentó la transformación  $D_h \rightarrow I_h$ . Estos resultados en conjunto con los obtenidos en términos de la interacción de cúmulos y con una gran cantidad de resultados experimentales, muestran que en general no siempre las consideraciones puramente energéticas dictan la estabilidad de un cúmulo y que en su lugar, existe un complejo y

delicado balance entre las energías tanto internas como de superficie. Por otro lado, en términos del análisis energético-estructural de estos cúmulos se encontraron talvez dos de los resultados más importantes de esta tesis: I) independientemente de lo diferente de la geometría de que dos cúmulos puedan mostrar, existe un parentesco estructural que las relaciona. Entonces aunque para cúmulos de Au posiblemente en el futuro se encuentre otro tipo de geometría, ya sea dentro de las descritas en esta tesis o en la literatura, las firmas estructurales en los picos de energía de enlace sólo exhibirán 7 trazas. II) Incrementar el tamaño de un cúmulo, independientemente de su geometría, conducirá eventualmente al límite de bulto. No obstante, que tan rápido o lento sea ese límite alcanzado dependerá de la geometría de éste y en particular del ordenamiento atómico en superficie.

# Bibliografía

- [46] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, and R. Monot, *Phys. Rev. B* **55**, 7868 (1997).
- [70] P. M. Denby and D. A. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2477 (2001).
- [117] E. Giorgetti, A. Giusti, S. C. Laza, P. Marsili, and F. Giammanco, *Physica Status Solidi (a)* **204**, 1693 (2007).
- [42] V. Armendariz, I. Herrera, J. R. Peralta-Videa, M. José-Yacamán, H. Troiani, P. Santiago, and J. L. Gardea-Torresdey, *J. Nanoparticle Res.* **6**, 377 (2004).
- [56] H. Liu, B. S. Mun, G. Thornton, S. R. Issacs, Y.-S. Shon, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **72**, 155430 (2005).
- [118] J. D. Jr. and P. K. Dutta, *Langmuir* **22**, 4825 (2006).
- [75] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and U. Landman, *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996).
- [144] A. S. Clarke and H. Jónsson, *Phys. Rev. E* **47**, 3975 (1993).
- [146] Agradezco a el M. C. Carlos Fernandez por facilitarme las coordenadas de las estructuras *hcp* y *fcc*.

- [145] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and U. Landman, *Phys. Rev. B* **60**, 5065 (1999).
- [154] S. Iijima and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986).
- [1] E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An introduction to Modern Concepts in Nanoscience* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
- [2] O. M. B. Pinzón, *Ingenierias* **21**, 56 (2003).
- [3] A. Sugunan and J. Dutta, *J. Phys. Sci. Idea* **4**, 50 (2004).
- [4] [http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight\\_objects/pe\\_mla/t/the\\_lycurgus\\_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx).
- [5] C. N. Ramachandra Rao, G. U. Kulkarni, P. John Thomas, and P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 27 (2000).
- [6] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1857).
- [7] G. Mie, *Annalen Der Physik* **25**, 377 (1908).
- [8] M. B. Cortie and E. van der Lingen, *Mat. Forum* **26**, 1 (2002).
- [9] M. J. Yacamán, J. A. Ascencio, and H. B. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1091 (2001).
- [10] U. Pal, J. F. Sanchez Ramirez, H. B. Liu, A. Medina, and J. A. Ascencio, *Appl. Phys. Lett. A* **79**, 79 (2004).
- [11] W. A. de Heer, *Mod. Phys. Rev.* **65**, 611 (1993).
- [12] S. Brown, J. L. Musfeldt, J. B. Betts, A. Migliori, A. Zak, and R. Tenne, *Nano Lett.* **8**, 2365 (2007).

- [13] J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, and J. M. Yacaman, *Nanobiotechnol.* **3**, 6 (2005).
- [14] B. Dragnea, C. Chen, E.-S. Kwak, B. Stein, and C. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6374 (2003).
- [15] O. Solata, *J. Nanobiotechnology* **2**, 4 (2004).
- [16] J.-S. Choi, Y.-W. Jun, S.-I. Yeon, H. C. Kim, J.-S. Shin, and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15982 (2006).
- [17] N. Armstrong, R. C. Hoftfer, A. McDonagh, M. B. Cortie, and M. J. Ford, *Nano Lett.* **10**, 3018 (2007).
- [18] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [19] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Gold Bulletin* **33**, 41 (2003).
- [20] M. Haruta, *Gold Bulletin* **40**, 337 (2007).
- [21] D. Thompson, *Gold Bulletin* **40**, 337 (2007).
- [22] L. K. Ono and B. Roldán-Cuenya, *Catal. Lett.* **113**, 86 (2007).
- [23] B. A. Collings, K. Athanassenas, D. Lacombe, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **101**, 3506 (1994).
- [24] I. Russier-Antonie, C. Jonin, J. Nappa, E. Bénichou, and P.-F. Brevet, *J. Chem. Phys.* **120**, 10749 (2004).
- [25] N. Félid, G. Laurent, J. Aubard, and G. Lévi, *J. Chem. Phys.* **123**, 221103 (2005).
- [26] L. B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. De Sanctis, and J. O. Tocho, *Nanotechnology* **16**, 158 (2005).

- [27] R.-H. Xie, G. W. Bryant, J. Zhao, T. Kar, and V. H. S. Jr., *Phys. Rev. B* **71**, 125422 (2005).
- [28] J. Nappa, I. Russier-Antonie, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, *J. Chem. Phys.* **125**, 184712 (2006).
- [29] G. Zhu, V. I. Gavrilenko, and M. A. Noginov, *J. Chem. Phys.* **127**, 104503 (2007).
- [30] J. Turkevich and G. Kim, *Science* **169**, 873 (1970).
- [31] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science* **272**, 1924 (1996).
- [32] K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, and K. Torigoe, *Langmuir* **16**, 2604 (2000).
- [33] W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Kolytynin, and A. Gedanken, *Chem. Commun.* p. 1415 (2000).
- [34] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, and L. Zhang, *Chem. Commun.* p. 1641 (1998).
- [35] Y. Yin, X. Xu, X. Ge, C. Xia, and Z. Zhang, *Chem. Commun.* p. 1641 (1998).
- [36] K. Mallik, M. Mandal, N. Pradhan, and T. Pal, *Nano Lett.* **1**, 319 (2001).
- [37] Y. Zhou, C. Y. Wang, Y. R. Zhu, and Z. Y. Chen, *Chem. Matter.* **11**, 2310 (1999).
- [38] K. Soulantica, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante, and B. Chaudret, *Angew. Chem. Int.* **40**, 448 (2001).
- [39] K. Esumi, T. tano, and K. Meguro, *Langmuir* **5**, 268 (1989).
- [40] K. J. Klabunde, Y.-X. Li, and B.-J. Tan, *Chem. Mater.* **3**, 30 (1991).

- 
- [41] V. Armendariz, J. L. Gradea-Torresdey, M. José-Yacamán, J. Gonzales, I. Herrera, and J. G. Parsons, *Waste Res. Tech. Proceedings* (2002).
- [43] M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401 (1994).
- [44] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, and J.-P. Borel, *Phys. Rev. B* **43**, 3906 (1991).
- [45] B. D. Hall, D. Ugarte, D. Reinhard, and R. Monot, *J. Chem. Phys.* **103**, 384 (1995).
- [47] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkelathi, and R. Monot, *Phys. Rev. B* **79**, 1459 (1997).
- [48] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkelathi, and R. Monot, *Phys. Rev. B* **58**, 4917 (1998).
- [49] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **111**, 1255 (1999).
- [50] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, *J. Chem. Phys.* **112**, 5942 (2000).
- [51] H. B. Liu, J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, and M. J. Yacaman, *Surf. Sci.* **491**, 88 (2001).
- [52] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, F. Balleto, and R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105503 (2004).
- [53] F. Balleto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [54] A. J. Barker, B. Cage, S. Russek, and C. R. Stoldt, *J. Appl. Phys.* **98**, 63528 (2005).
- [55] K. Aslan, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6247 (2005).

- [57] H. Hofmeister, G. L. Tan, and M. Dubiel, *Mater. Res.* **20**, 1551 (2005).
- [58] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4597 (2006).
- [59] A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. P. Buste, B. Rodríguez-Gonzales, F. J. G. de Abajo, and L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater* **18**, 2529 (2006).
- [60] I. W. Sztainbuch, *J. Chem. Phys.* **125**, 124707 (2006).
- [61] B. Stephanidis, S. Adichtchev, S. Etienne, S. Migot, E. Duval, and A. Mermet, *Phys. Rev. B* **76**, 121404 (2007).
- [62] A. L. Gonzáles and C. Noguez, *Physica Status Solidi* **4**, 4118 (2007).
- [63] A. L. Gonzáles and C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **4**, 4118 (2007).
- [64] A. L. Gonzáles, J. A. Reyes-Esqueda, and C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **112**, 7356 (2008).
- [65] M. Couillard, S. Pratontep, and R. E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 2595 (2003).
- [66] J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, and J. Z. T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6553 (2003).
- [67] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12798 (2001).
- [68] U. Pal, J. F. S. Ramirez, H. B. Liu, A. Medina, and J. A. Ascencio, *Appl. Phys. A* **79**, 79 (2004).
- [69] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys* **47**, 2200 (1976).
- [71] S. H. Baker, S. C. Thornton, A. M. Keen, T. I. Preston, C. Norris, and C. Binns, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1853 (1997).

- [72] S. H. Baker, S. C. Thornton, K. W. Edmonds, M. J. Maher, and C. Binns, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3178 (2000).
- [73] V. Kabashin, M. Meunier, and C. K. abd John H. T. Luong, *Phys. Chem. B* **107**, 4527 (2003).
- [74] T. Torimoto, K.-I. Okazaki, and T. Kiyama, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243117 (2006).
- [76] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, R. L. Whetten, I. Vezmar, and M. M. Alvarez, *Adv. Mater.* **9**, 817 (1997).
- [77] N. Zheng, J. Fan, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6550 (2006).
- [78] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [79] R. T. Senger, S. Dag, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196807 (2004).
- [80] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Nanoscale Res. Lett.* **1**, 91 (2006).
- [81] J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang, and J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **76**, 2205422 (2007).
- [82] D. Yuan, X. Gong, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **75**, 85428 (2007).
- [83] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodriguez, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, *Nano Lett.* **7**, 1187 (2004).
- [84] M. Kabir and A. Mookerjee, *Phys. Rev. A* **69**, 43203 (2004).
- [85] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 16104 (2006).
- [86] H.-J. Zhai, J. Li, and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **121**, 8369 (2004).

- [87] E. Aprá, F. Baletto, R. Ferrando, and A. Fortunelli, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 65502 (2004).
- [88] X. Gu, M. Ji, S. H. Wei, and X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **70**, 205401 (2004).
- [89] R. Ferrando, A. Fortunelli, and G. Rossi, *Phys. Rev. B* **72**, 85449 (2005).
- [90] L. Barrio, P. Liu, and J. A. Rodríguez, *J. Chem. Phys.* **125**, 164715 (2006).
- [91] F. Gao, L. Hou, and Y. He, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13069 (2004).
- [92] C. M. Wei, C. Cheng, and C. M. Chang, *J. Phys. Chem. B* **110**, 24642 (2006).
- [93] B. Raoult, J. Farges, M. F. D. Feraudy, and G. Torchet, *Philos. Mag. B* **60**, 881 (1989).
- [94] J. Upperbrink and D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **96**, 7376 (1992).
- [95] C. L. Cleveland and U. Landman, *J. Chem. Phys.* **94**, 7376 (1991).
- [96] C. L. Cleveland, U. Landman, M. N. Shafigullin, P. W. Sthepens, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **40**, 503 (1997).
- [97] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, and M. N. Shafigullin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
- [98] J. P. K. Doye, M. A. Miller, and D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **111**, 8417 (1999).
- [99] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 5544 (2000).
- [100] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **63**, 155408 (2001).
- [101] F. Baletto, R. Ferrando, and A. Fortunelli, *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).

- [102] R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner, S. Steppert, B. Rellinghaus, and P. Entel, *Phase Transitions* **78**, 35 (2005).
- [103] P. Zoontjens, T. P. Schulze, and S. C. Hendy, *Phys. Rev. B* **76**, 245418 (2007).
- [104] S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 941 (1969).
- [105] G. Grochola, S. P. Russo, and I. K. Snook, *J. Chem. Phys.* **126**, 164707 (2007).
- [106] D. L. Pavia, G. M. Lampman, George, and S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy: A Guide For Students of Organic Chemistry* (Saunders Golden Sunburst Series, 1979).
- [107] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1996).
- [108] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer Science + Business Media, Inc., 2003).
- [109] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (John Wiley & Sons, 2003).
- [110] J. Heath, *Dictionary of Microscopy* (John Wiley & Sons, 2005).
- [111] S. Sepeur, *Nanotechnology (for coatings)* (William Andrew Applied Science Publishers (2008), 2008).
- [112] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Sciffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Commun.* p. 801 (1994).
- [113] C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascencio, M. Pérez-Alvarez, M. Marín, and M. José-Yacamán, *Cluster Science* **9**, 529 (1998).

- 
- [114] C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, J. A. Ascencio, A. Camacho, and M. José-Yacamán, *Appl. Phys. A* **71**, 237 (2000).
- [115] A. S. Amadon and W. H. Marlow, *Phys. Rev. A* **43**, 5493 (1991).
- [116] Y. O. and Takaaki Orii and K. Takeuchi, *Riken Rev.* **38**, 9 (2001).
- [119] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores* (Editorial Limusa, México, Primera Reimpresion, 1980).
- [120] F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tossati, *Phil. Mag. A* **58**, 213 (1988).
- [121] J. P. Hansen and I. R. M. Donald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, 1969).
- [122] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Séptima Edición* (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [123] R. Komanduri, N. Chandrasekaran, and L. M. Raff, *Int. J. Mech. Sciences* **43**, 2237 (2001).
- [124] A. B. Bathia and R. N. Singh, *Mechanics of Deformable Media* (Graduate Student Series in Physics, 1969).
- [125] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1285 (1983).
- [126] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139 (1999).
- [127] A. P. Sutton and J. Chen, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139 (1999).
- [128] D. J. Oh and R. A. Johnson, *J. Materials Research* **3**, 471 (1986).
- [129] J. B. Adams and S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **41**, 3316 (1990).

- [130] K. Moriguchi and M. Igarashi, *Phys. Rev. B* **74**, 24111 (2006).
- [131] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 6443 (1984).
- [132] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **21**, 1564 (1980).
- [133] J. K. Nørso and N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **21**, 1564 (1980).
- [134] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **37**, 3924 (1988).
- [135] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **39**, 12556 (1989).
- [136] M. I. Baskes, *Mater. Chemist. Phys.* **50**, 152 (1997).
- [137] H. Michael and R. Mervine, *Surf. Sci.* **523**, 118 (2003).
- [138] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [139] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1987).
- [140] Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron empleando el programa desarrollado por el grupo de Rifkin, en la Universidad de Connecticut <http://xmd.sourceforge.net/doc.html>.
- [141] K. Subramanian, R. S. Sankaranarayanan, V. R. Bhethanabotla, and B. Joseph, *Phys. Rev. B* **71**, 195415 (2005).
- [142] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haal, *J. Chem. Phys. Lett.* **314**, 141 (1999).
- [143] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **91**, 4950 (1987).
- [147] Comunicación personal con el Dr. J. M. Montejano-Carrizales via *e-mail*.

- [148] J. M. Montejano-Carrizales, J. L. Rodríguez-López, C. Gutiérrez-Wing, M. Miki-Yoshida, and M. José-Yacamán, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2**, 237 (2004).
- [149] S. C. Hendy and B. D. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986).
- [150] H. Haberland, *In Clusters of Atoms and Molecules* (Springer, Berlin, 1994).
- [151] C. Zheng, R. Hoffmann, and D. R. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3784 (1990).
- [152] S. Sachdev, *Bond Orientational Order in Condensed Matter Systems* (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [153] F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21942 (2005).
- [155] E. Sutter, P. Sutter, and Y. Zhu, *Nano Lett.* **5**, 2092 (2005).
- [156] M. A. van Huis, L. T. Kunneman, K. Overgaag, Q. Xu, G. Pandraud, H. W. Zandbergen, and D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **10**, 1021 (2008).
- [157] S. Arcidiacono, N. R. Bieri, D. Paulikakos, and C. P. Grigoropoulos, *Int. Multiphase Flow* **30**, 979 (2004).
- [158] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. A. Koch, and J. T. M. D. Hosson, *J. Appl. Phys. A* **99**, 24307 (2006).
- [159] H. B. Liu, M. José-Yacamán, R. Perez, and J. A. Ascencio, *Appl. Phys. A* **77**, 63 (2003).
- [160] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 1329 (2000).
- [161] H. Mehrez and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **56**, 12632 (1997).
- [162] O. Gülseren, F. Ercolessi, and E. Tossati, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).

- 
- [163] M. R. Sorensen, M. Branbyge, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- [164] J. Jia, D. Shi, B. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. B* **74**, 205420 (2006).
- [165] J. Jia, D. Shi, J. Zhao, and B. Wang, *Phys. Rev. B* **76**, 165420 (2007).
- [166] G. Bilalbegović, *Phys. Rev. B* **23**, 58 (1998).
- [167] B. Wang, S. Yin, G. Wang, A. Buldum, and J. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2046 (2001).
- [168] F. Silly and M. R. Castell, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 213107 (2005).
- [169] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, R. L. Whetten, I. Vezmar, and M. M. Alvarez, *Adv. Mater.* **10**, 817 (1997).
- [170] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, and A. Wilkinson, *Acc. Chem. Res.* **32**, 397 (1999).
- [171] S. C. Hendy and J. P. K. Doye, *Phys. Rev. B* **66**, 235402 (2002).
- [172] S. C. Hendy, *Phys. Rev. B* **71**, 115404 (2005).
- [173] D. Scherbarchov and S. C. Hendy, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 116101 (2005).
- [174] (????).
- [175] S. Hendy, S. A. Brown, and M. Hyslop, *Phys. Rev. B* **68**, 241403 (2003).
- [176] K. Koga, T. Ikeshoji, and K.-I. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 115507 (2004).
- [177] J.-G. Lee and H. Mori, *Phys. Rev. B* **70**, 114105 (2004).
- [178] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).

- [179] K. K. Nanda, A. Maisels, and F. E. Kruijs, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13488 (2008).
- [180] Y. G. Chusak and L. S. Bartell, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11605 (2001).
- [181] J. A. Ascencio, M. Pérez-Alvarez, S. Tehuacanero, and M. José-Yacamán, *Appl. Phys. A* **73**, 295 (2001).
- [182] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2036 (1998).
- [183] C.-L. Kuo and P. Clamcy, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13743 (2005).
- [184] J. P. K. Doye and F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3570 (2001).
- [185] M. Zhou, S. Chen, and S. Zhao, *Phys. Rev. B* **110**, 4510 (2006).
- [186] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaafl, M. Shafigullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 91 (1997).
- [187] J. A. Torres, E. Tossati, A. D. Corso, F. Ercolessi, J. J. Kohanoff, F. D. D. Toalla, and J. M. Soler, *Surf. Sci.* **426**, 441 (1999).
- [188] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).