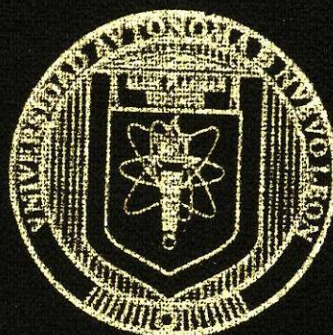


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS



DINAMICA MOLECULAR DE NANOPARTICULAS  
BIMETALICAS DE Au-Pd

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN FISICA

PRESENTA:  
ALEJANDRA JUDITH GUTIERREZ ESPARZA

ASESOR: DR. SERGIO JAVIER MEJIA ROSALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

JUNIO 2005

DINAMICA ECONOMICA

DE LA AMERICA LATINA

TL  
T174  
.7  
.G87  
2005  
c.1



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS



DINAMICA MOLECULAR DE NANOPARTICULAS  
BIMETALICAS DE Au-Pd

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN FISICA

PRESENTA:  
ALEJANDRA JUDITH GUTIERREZ ESPARZA

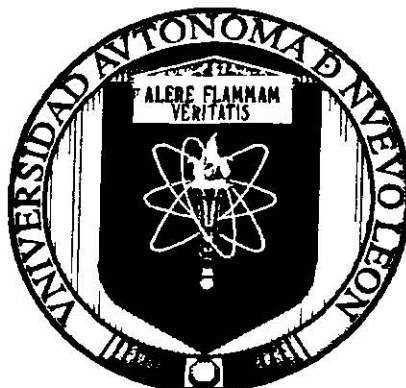
ASESOR: DR. SERGIO JAVIER MEJIA ROSALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

JUNIO 2005



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



**DINÁMICA MOLECULAR DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Au-Pd**

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN FÍSICA

PRESENTA:

ALEJANDRA JUDITH GUTIÉRREZ ESPARZA

ASESOR:

DR. SERGIO JAVIER MEJÍA ROSALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

JUNIO 2005

## RESUMEN

Actualmente, el estudio de pequeñas partículas metálicas es de gran relevancia debido, principalmente, a las potenciales aplicaciones de estas estructuras en áreas como la salud, por sus propiedades como bactericidas y agentes antivirales, así como en las áreas relacionadas con la *nanoestructuración* superficial y la catálisis.

En este trabajo, por medio de simulaciones de Dinámica Molecular en el ensamble canónico, estudiamos nanopartículas bimetálicas de Oro-Paladio a diferentes concentraciones y temperaturas para identificar bajo qué condiciones aparece la transición de fundido. Las simulaciones se implementaron usando un potencial interatómico de Sutton y Chen para átomos metálicos. Además, calculamos varias características termodinámicas del sistema, como los coeficientes de difusión, para cada especie atómica.

## TABLA DE CONTENIDO

PRÓLOGO .....	viii
1. NANOMATERIALES .....	1
1.1. Nanociencia y nanotecnología .....	1
1.2. Fullerenos y nanotubos .....	2
1.3. Nanopartículas.....	4
2. CONCEPTOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA .....	7
2.1. Promedios de ensamble, promedios de tiempo .....	7
2.2. Trayectorias en el espacio fase.....	9
2.3. El principio de probabilidades iguales a priori .....	10
3. SIMULACIONES NUMÉRICAS .....	14
3.1. Simulaciones, experimentos y teorías .....	14
3.2. Dinámica Molecular.....	16
3.3. Principios físicos del método de DM.....	17
3.4. Termostato de Nosé-Hoover: Simulaciones a temperatura constante.....	22
4. TOPOLOGÍA E INTERACCIONES EN NANOPARTÍCULAS .....	25
4.1. Características geométricas de la nanopartícula .....	25
4.2. Potenciales interatómicos en la partícula .....	30
5. PREPARACIÓN DE LA SIMULACIÓN .....	38
5.1. El sistema .....	38
5.2. Paso de tiempo .....	39
5.3. Equilibrio térmico .....	42
5.4. Uso del DL_POLY.....	42

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	44
6.1. Descripción de las simulaciones .....	44
6.2. Equilibrio de la energía .....	45
6.3. Resultados .....	46
6.4. Conclusiones .....	56
APÉNDICE A .....	58
Archivos de entrada de DL_POLY .....	58
BIBLIOGRAFÍA .....	61



## LISTA DE TABLAS

Tabla 4-1 Características geométricas para partículas icosaedrales. ....	27
Tabla 4-2 Diferentes concentraciones de oro y paladio para 5 nanopartículas de 561 átomos. ....	28
Tabla 4-3 Los valores de los parámetros fueron reportados por Sutton y Chen para 10 metales, computados para un radio de corte de 10 parámetros de red <sup>22</sup> . ....	34
Tabla 4-4 Parámetros utilizados para el potencial de Sutton-Chen. ....	37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Comparación de escalas de tamaño de estructuras naturales y creadas por el hombre.....	1
Figura 1-2 Nanoestructuras de carbono. (a) El fullereno está formado por 60 átomos dispuestos en una geometría similar a la de un balón de fútbol <sup>2</sup> . (b) El nanotubo está compuesto por una malla de grafito encerrada sobre sí misma <sup>2</sup> .....	3
Figura 1-3 (a) Nanopartícula de oro y paladio tomada por <i>TEM</i> . (b) Modelo de una nanopartícula icosaedra de 8217 átomos creado con <i>SimulaTEM</i> que simula una imagen tomada por <i>TEM</i> . (c) Modelo de la misma nanopartícula creado con <i>POV-Ray</i> . Imagen (a) cortesía de M. José Yacamán.....	4
Figura 1-4 (a) Partícula de carbon black tomada por <i>TEM</i> <sup>4</sup> . (b) Nanopartículas de diversos tamaños que resplandecen cuando son excitadas por una fuente de luz <sup>4</sup> . .....	6
Figura 2-1 Trayectoria en el espacio fase. Cada hexágono representa un punto en el espacio fase, que está definido por $3N$ componentes de posición y $3N$ componentes de momento <sup>7</sup> . .....	9
Figura 2-2 (a) Sistema oscilatorio clásico en una dimensión. (b) Representación gráfica de la trayectoria de un oscilador armónico unidimensional en el espacio fase, cuando la energía total se conserva. ....	12
Figura 3-1 Esquema de retroalimentación entre experimento, teoría y simulación.....	15
Figura 3-2 Pasos que constituyen el algoritmo de Velocity Verlet. En cada paso, las variables almacenadas están representadas por los cuadros grises. ....	22
Figura 3-3 Algoritmo de Nosé-Hoover. Las variables almacenadas están representadas por los cuadros azules. ....	23
Figura 4-1 Icosaedro dibujado por Leonardo da Vinci para <i>La proporción Divina</i> , de Luca Pacioli.....	26
Figura 4-2 Modelo geométrico de una nanopartícula icosaedra de 561 átomos donde señalamos los tipos de sitios (átomos). ....	26

Figura 4-3 Modelos geométricos de las nanopartículas icosaedrales de 561 átomos que corresponden a las configuraciones iniciales de (a) Au <sub>261</sub> Pd <sub>300</sub> , (b) Au <sub>271</sub> Pd <sub>290</sub> , (c) Au <sub>561</sub> , (d) Pd <sub>261</sub> Au <sub>290</sub> y (e) Pd <sub>271</sub> Au <sub>290</sub> . Las esferas amarillas representan átomos de oro, mientras que las esferas azules representan átomos de paladio. ....	29
Figura 5-1 Efecto de la magnitud del paso de tiempo en las trayectorias de los átomos. (a) Trayectoria real, (b) Trayectoria simulada con un paso de tiempo pequeño, (c) Trayectoria con un paso de tiempo grande, muy alejada de la trayectoria real.....	40
Figura 5-2 Gráfica de energía configuracional vs. tamaño del paso de tiempo que se obtuvo simulando una nanopartícula a una temperatura constante de 300K. ....	41
Figura 6-1 Energía por átomo vs. tiempo en una simulación a 320K de Au <sub>261</sub> Pd <sub>300</sub> ..	45
Figura 6-2 Gráfica de energía de configuración vs. temperatura para (a) Au <sub>261</sub> Pd <sub>300</sub> , (b) Au <sub>271</sub> Pd <sub>290</sub> , (c) Pd <sub>261</sub> Au <sub>300</sub> y (d) Pd <sub>271</sub> Au <sub>290</sub> .....	47
Figura 6-3 Gráfica de energía configuracional vs. temperatura para Au <sub>561</sub> .....	48
Figura 6-4 Evolución de las configuraciones durante la serie de calentamiento para (A) Au <sub>261</sub> Pd <sub>300</sub> , (B) Au <sub>271</sub> Pd <sub>290</sub> , (C) Pd <sub>261</sub> Au <sub>300</sub> , (D) Pd <sub>271</sub> Au <sub>290</sub> y (E) Au <sub>561</sub> .....	50
Figura 6-5 Coeficientes de difusión como función de la temperatura para el oro (arriba) y el paladio (abajo) a distintas concentraciones durante la serie de calentamiento. ....	52
Figura 6-6 Coeficientes de difusión como función de la temperatura para el oro (arriba) y el paladio (abajo) a distintas concentraciones durante la serie de enfriamiento. ....	55

## PRÓLOGO

Este trabajo tiene el propósito de contribuir en alguna medida a mejorar el entendimiento de las características termodinámicas de las nanopartículas metálicas y bimetalicas, haciendo énfasis en la fenomenología de la superficie de la partícula, pues, como podrá suponerse, es a través de la superficie de la partícula que se dan las interacciones con las entidades del medio circundante. Del comportamiento y propiedades físicas de la superficie dependerán los usos prácticos de estos sistemas.

La estructura de una nanopartícula depende tanto del método de síntesis utilizado, como del tratamiento térmico al que se vea sujeta la partícula. De aquí podemos inferir que es de gran importancia contar con estudios que permitan comprender los cambios estructurales y energéticos que se dan en la partícula al variar su temperatura. Una herramienta adecuada para realizar este tipo de estudios es la de las simulaciones numéricas, pues a través del uso de algoritmos como los de Monte Carlo y Dinámica Molecular, es posible estudiar regiones grandes del espacio termodinámico (es decir, realizar barridos sobre rangos grandes de temperatura), lo que no siempre es posible en laboratorios experimentales.

La realización de simulaciones numéricas obliga a hacer frente a distintas dificultades técnicas, de mayor o menor grado. No basta con tener un código confiable y eficiente a disposición, pues también es necesario contar con equipo de cómputo con la capacidad suficiente para permitir realizar un gran número de simulaciones en un tiempo aceptable. Para este trabajo se tuvo la fortuna de contar con el permiso de los autores para el uso del paquete DL\_POLY, software adecuado para la simulación de especies atómicas metálicas. Los requerimientos de hardware se vieron cubiertos desde dos frentes: cada serie de simulaciones fue realizada simultáneamente haciendo uso del equipo de la FCFM, y del equipo de supercómputo del *Texas Advanced Computing Center* (TACC), de la Universidad de Texas en Austin. Las corridas realizadas en el TACC, aunque realizadas en menor número que las hechas en la FCFM, fueron más largas que éstas, por lo que la comparación de los resultados obtenidos con uno y otro equipo nos aseguró que los sistemas estaban térmicamente equilibrados.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Sergio Mejía Rosales por aceptar dirigir esta tesis, por su asesoría en todo el tiempo que invertí en este trabajo, por sus sugerencias en la estructura y en la redacción de esta tesis, y por su importante apoyo sin el cual esta tesis jamás hubiera sido posible. Además, estoy muy agradecida con él por haberme enseñado *Linux*, *FORTRAN* y por haberme dado la oportunidad de exponer un póster en un congreso.

Al Dr. Eduardo Pérez Tijerina por su ayuda con el apoyo a biblioteca y por sus sugerencias para el desarrollo de este trabajo.

A las personas que colaboraron con la investigación: Al Dr. Martín Montejano Carrizales, por proporcionar las coordenadas atómicas de la estructura original, y al Dr. Miguel José Yacamán, por proporcionar imágenes de microscopía electrónica de las nanopartículas.

Al Lic. Carlos Javier Fernández Navarro por sus comentarios en la redacción de la tesis, por permitirme junto con él trabajar con el póster.

Al Lic. David de Jesús Medellín Salas por su apoyo incondicional desde el primer semestre de la carrera, por ayudarme cuando me trababa con algunas cosas, por hacerme más crítica, por tener una familia tan valiosa y amorosa, por hacerme ver un futuro muy fructífero, en general mimito, gracias por estar a mi lado.

A mis maestros el Dr. José Rubén Morones Ibarra, el M.C. Jesús Rivero Jiménez y el Dr. Héctor Martín Guerrero Villa por la revisión crítica de esta tesis.

A Esteban Castro Acuña, responsable del departamento de astronomía, por el apoyo que me brindó desde los primeros semestres de la carrera, por ayudarme con el acceso a la biblioteca después de terminar la carrera, por el material que nos ofreció, computadoras, papel, un espacio donde estudiar.

Y en especial, a mi fuente principal de apoyo: Mi familia. A mi abuela Elva por soportar mis llegadas tarde en estas últimas semanas, por preocuparse de que comiera, por estar pendiente de que terminara la tesis (preguntabas cada rato: ¿Cuándo la vas a terminar?), por darme hospedaje varias semanas en su casa durante la escritura de la tesis, por cuidarme desde que estaba pequeña, en fin, por muchas cosas más. A mi

madre Leticia por haberme dado la vida, por el apoyo que me ha brindado a lo largo de mi vida (siempre te has preocupado de que nunca me falte lo indispensable para vivir), por la paciencia que a veces pienso que sueles perder por mi, por soportar mis llegadas tarde, mi forma de pensar, y a veces mi indiferencia (hay tanto que agradecerte, gracias por todo). A mi padre Teodoro por concebirme, por quererme mucho, por ayudarme cuando realmente puede (porque hay más veces que estas ahí cuando te necesito y porque me acuerdo más de las veces en que todo ha estado bien). A mi hermana Lety por los momentos en que estuvo conmigo jugando cuando éramos niñas, por la veces en que me ha ayudado, por apoyarme cuando no todos me entendían, por ayudar a la familia. En general, aunque a veces no entiendan lo importante que es para mi este trabajo y seguir estudiando, agradezco su paciencia.

Agradezco a todas las personas que de una forma u otra me ayudaron a concluir mis estudios y esta tesis.

Junio, 2005.

# 1. NANOMATERIALES

## 1.1. Nanociencia y nanotecnología

La *nanociencia* es una nueva área de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales a escalas de longitud que van, aproximadamente, desde 1 a 100 nanómetros. Como parte de estos materiales encontramos a las *nanoestructuras*, que son, como lo indica su nombre, estructuras atómicas o moleculares cuyos tamaños son de orden nanométrico. Las nanoestructuras estudiadas actualmente tienen un tamaño menor a los 100 nanómetros y en ellas se han descubierto importantes propiedades físicas, ópticas y eléctricas. Con el propósito de establecer comparaciones de escalas de tamaño entre algunas estructuras naturales y otras creadas por el hombre, mostramos en la figura 1-1 estructuras cuyas dimensiones van desde los centímetros hasta los nanómetros<sup>1</sup>.

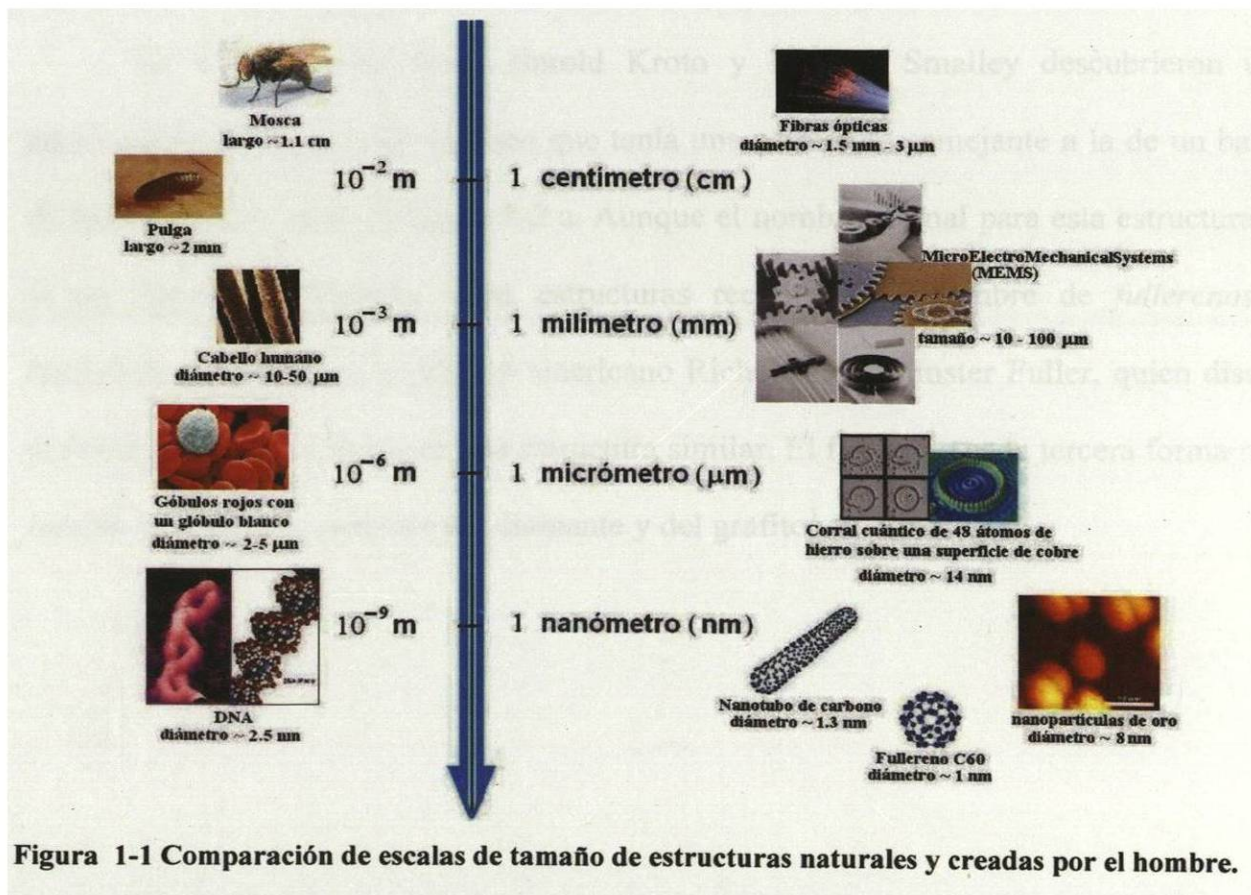


Figura 1-1 Comparación de escalas de tamaño de estructuras naturales y creadas por el hombre.

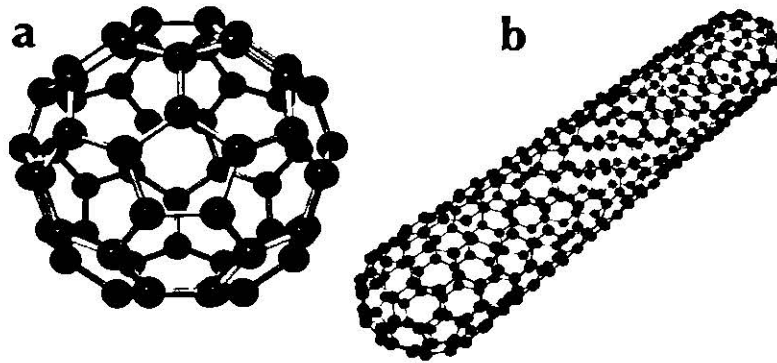
La *nanotecnología*, que es la aplicación de la nanociencia para resolver problemas prácticos, tiene como objetivo crear y manipular estructuras a niveles atómicos y moleculares. Ésta se ha desarrollado tan rápidamente que ya se tiene una gran cantidad de aplicaciones en áreas como la ingeniería electrónica de precisión, los electrodomésticos y la biomedicina<sup>1</sup>.

La forma y las propiedades de las nanoestructuras desarrolladas dependerán evidentemente de la aplicación que se les dará. Sin embargo, existen algunas nanoestructuras básicas que han generado especial interés debido a que se espera que en ellas se basen nuevos desarrollos tecnológicos. Algunas de estas nanoestructuras son los fullerenos, los nanotubos y las nanopartículas.

## **1.2. Fullerenos y nanotubos**

En 1985, Robert Curl, Harold Kroto y Richard Smalley descubrieron una molécula de 60 átomos de carbono que tenía una estructura semejante a la de un balón de fútbol soccer; véase la figura 1-2 a. Aunque el nombre formal para esta estructura es el de icosaedro truncado, estas estructuras recibieron el nombre de *fullerenos* o *buckyballs* en honor al arquitecto americano Richard Buckminster Fuller, quien diseñó el domo geodésico que posee una estructura similar. El fullereno es la tercera forma más estable del carbono, después del diamante y del grafito<sup>1</sup>.





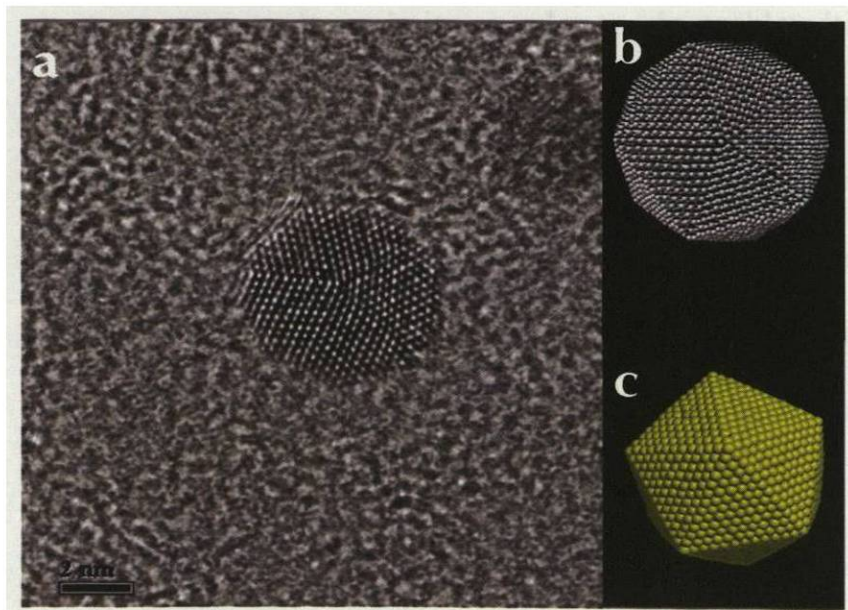
**Figura 1-2 Nanoestructuras de carbono. (a) El fullereno está formado por 60 átomos dispuestos en una geometría similar a la de un balón de fútbol<sup>2</sup>. (b) El nanotubo está compuesto por una malla de grafito encerrada sobre sí misma<sup>2</sup>.**

Todavía se están investigando las propiedades de los fullerenos, sin embargo, con lo que ya se ha descubierto se vislumbran varias posibles aplicaciones. Algunas de éstas contemplan su uso como: base para la fabricación de superconductores, lubricantes, catalizadores industriales, nanocápsulas de medicamentos (los llamados drug-delivery systems), y como inhibidores de sitios activos en virus<sup>1</sup>.

Los nanotubos, descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, pertenecen a la familia de los fullerenos. Estas estructuras están formadas de una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas y que, dependiendo de la forma exacta en que se enrollan, pueden presentar propiedades metálicas o semiconductoras. En la figura 1-2 b se muestra un nanotubo en una de sus geometrías típicas. Los nanotubos de carbón son las fibras más fuertes que se conocen; un solo nanotubo cristalográficamente perfecto es de 10 a 100 veces más tensión que el acero por unidad de peso. Además, los nanotubos poseen propiedades eléctricas de gran interés para la industria electrónica<sup>1</sup>.

### 1.3. Nanopartículas

Una nanopartícula es un cúmulo de átomos cuyo tamaño puede variar entre 1 y 100 nanómetros; véase la figura 1-3. El enorme interés que han provocado estas estructuras se debe, en gran medida, a que sus propiedades físicas pueden ser muy distintas de las que presentan moléculas formadas por el mismo tipo de elementos. Así, una de las propiedades más interesantes de las nanopartículas es la absorción óptica a longitudes de onda muy específicas que puede variar según el tamaño de la nanopartícula, tal y como puede notarse en la figura 1-4 b. Este efecto puede ser explotado para fabricar sensores ópticos muy precisos en el rango que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta y posiblemente en rangos aún mayores. Ésta y muchas otras propiedades ópticas, químicas y estructurales, son aprovechadas en distintas ramas científicas y técnicas que contemplan sus aplicaciones en biocerámicas, optoelectrónica, almacenamiento gaseoso, reactores de catálisis, baterías y membranas filtradoras<sup>3</sup>.



**Figura 1-3 (a) Nanopartícula de oro y paladio tomada por TEM. (b) Modelo de una nanopartícula icosaedral de 8217 átomos creado con *SimulaTEM* que simula una imagen tomada por TEM. (c) Modelo de la misma nanopartícula creado con *POV-Ray*. Imagen (a) cortesía de M. José Yacamán**

Existe una gran variedad de técnicas para producir nanopartículas de manera controlada; éstas pueden clasificarse en 3 tipos diferentes: condensación de vapor, síntesis química y procesos de estado sólido como el *milling* o molienda<sup>3</sup>.

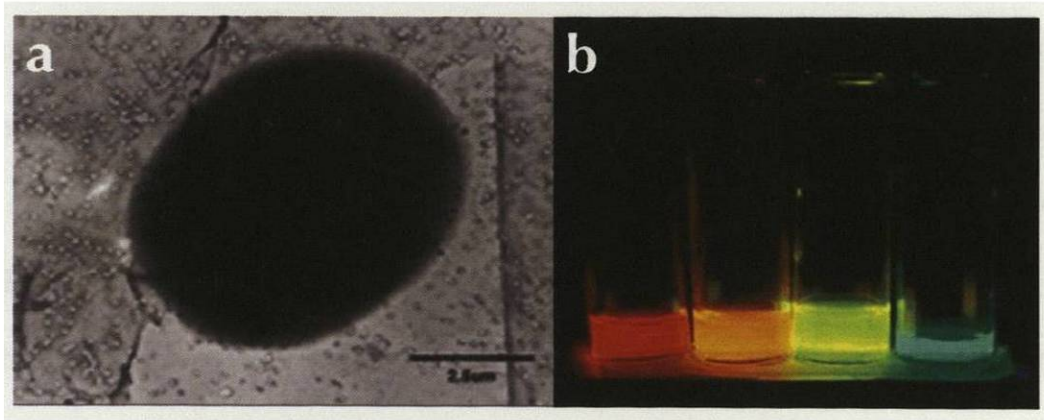
La producción de nanopartículas por condensación de un vapor es una técnica que involucra la evaporación de un metal sólido seguido por una condensación muy rápida que forma cúmulos de átomos de tamaño nanométrico, que lucen, a simple vista, como polvo. El tamaño final de la nanopartícula se controla ajustando algunos parámetros como la temperatura, el rango de evaporación y la atmósfera en la que está inmerso el material; en ésta técnica los niveles de contaminación son bajos comparados con los producidos por otras técnicas<sup>3</sup>.

La técnica más utilizada para producir nanopartículas es la de producción por síntesis química, en la cual las nanopartículas crecen en un medio líquido compuesto de varios reactivos. Aunque esta técnica es de muy bajo costo (al menos en el aspecto monetario), la contaminación por los químicos usados es aún problemática<sup>3</sup>.

La producción por molienda o *milling* es otra técnica comúnmente usada para crear nanopartículas. En esta técnica, el material molido, el tiempo de molido y el medio atmosférico pueden afectar las propiedades resultantes de las nanopartículas. El carácter más bien artesanal de esta técnica la hace no muy recomendable, aunque continúa siendo una opción cuando la síntesis no se puede realizar por medio de las dos técnicas antes mencionadas<sup>3</sup>.

Actualmente se producen nanopartículas de una gran variedad de materiales, siendo las más comunes las nanopartículas de cerámicos, las de metales, y las de silicatos; también se producen nanopartículas de otras sustancias, como la conocida chitosan, que es usada en acondicionadores de cabello y en cremas para la piel. En

tiempos recientes, unas estructuras que han sufrido una especie de redescubrimiento son las del *carbon black*, que principalmente son utilizadas para la fabricación de neumáticos, así como para la fabricación de las tintas de impresión para periódicos y revistas. Cada año son producidas aproximadamente 1.5 millones de toneladas de carbon black<sup>3</sup>.



**Figura 1-4 (a) Partícula de carbon black tomada por TEM<sup>4</sup>. (b) Nanopartículas de diversos tamaños que resplandecen cuando son excitadas por una fuente de luz<sup>4</sup>.**

Las nanoestructuras han tenido una gran importancia para el desarrollo de diversas áreas en la nanociencia y en la nanotecnología. En este trabajo analizamos particularmente el comportamiento y características físicas de una nanopartícula bimetalica por medio de simulaciones numéricas, lo que será descrito a detalle en los capítulos siguientes.

## 2. CONCEPTOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA

Una manera en que estudiamos el comportamiento de sistemas físicos, como las nanoestructuras, es a través de las simulaciones numéricas, las cuales nos proporcionan los datos que más tarde comparamos con aquellos obtenidos experimentalmente en un laboratorio. Desde el punto de vista de la termodinámica estadística, las propiedades que realmente medimos en los experimentos de un laboratorio son las propiedades promedio de un sistema. Si queremos comparar algunas mediciones experimentales con los resultados simulados, debemos *medir* en nuestra simulación las propiedades promedio del conjunto que al representa el sistema. Para fundamentar la idea de realizar mediciones a través de la simulación, es necesario revisar los métodos estadísticos en los que se basa la técnica.

### 2.1. Promedios de ensamble, promedios de tiempo

Para un sistema constituido de muchas partículas, la termodinámica estadística no considera detalles de interacciones individuales como son las colisiones entre dos partículas o contra alguna superficie, sino que centra su interés en casos en los que el número de partículas es tan grande que se vuelve necesario el uso de métodos estadísticos para predecir las propiedades *en promedio* del conjunto de partículas. Así entonces, las propiedades macroscópicas observables que midamos dependerán sólo de los valores medios en el tiempo de sus propiedades microscópicas<sup>5</sup>.

Si tenemos un modelo que representa nuestro sistema físico, podemos especificar su estado microscópico asignándole valores a las posiciones y a los momentos de las

partículas del sistema. Estas posiciones y estos momentos constituyen las *coordenadas* de un espacio multidimensional, al que llamamos el *espacio fase*. Para cualquier punto particular del espacio fase, podemos escribir el valor instantáneo de una propiedad  $A$  del sistema como una función  $A(\Gamma)$ , donde  $\Gamma$  representa al punto en el espacio fase. Debido a que el sistema evoluciona en el tiempo, el valor de  $A(\Gamma)$  en general no permanecerá fijo. Una propiedad macroscópica observable  $A_{\text{obs}}$  que medimos experimentalmente es realmente el promedio en el tiempo de  $A(\Gamma)$  tomado sobre un intervalo de tiempo muy grande<sup>6</sup>:

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \langle A(\Gamma) \rangle_{\text{tiempo}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t)) dt. \quad (2.1)$$

Debido a la complejidad de la evolución en el tiempo de  $A(\Gamma(t))$  para un número grande de partículas, Gibbs sugirió reemplazar el promedio temporal por el promedio sobre el ensamble (recordemos que un ensamble es una colección de puntos  $\Gamma$  en el espacio fase) Por lo tanto, las propiedades promedio también podrían ser deducidas reemplazando el promedio temporal por un promedio tomado sobre todos los miembros del ensamble a un tiempo particular<sup>6</sup>.

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}; \quad (2.2)$$

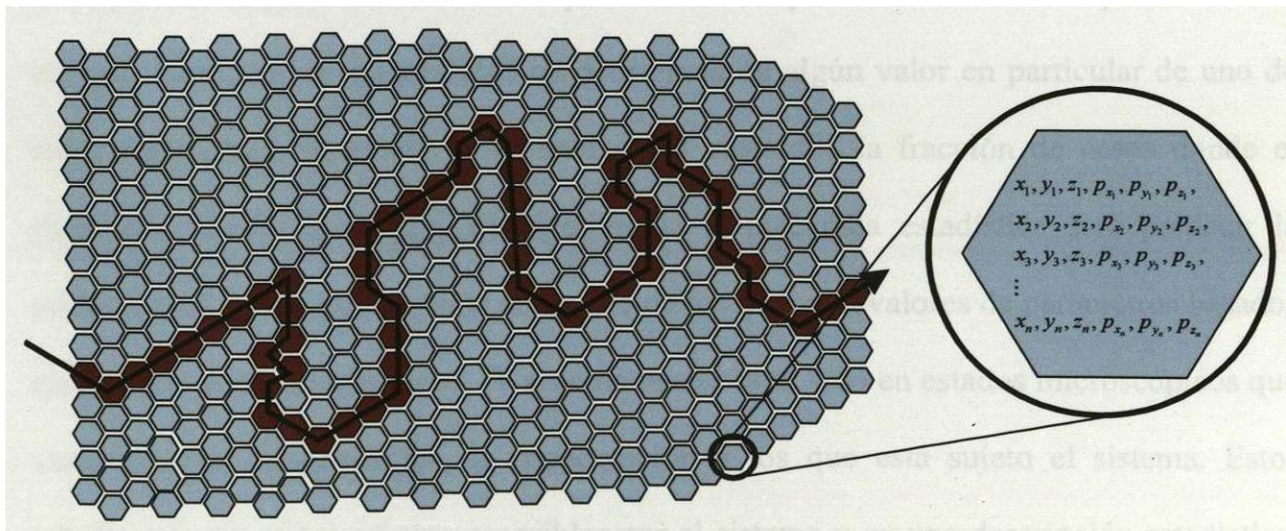
esto es lo que conocemos como la hipótesis ergódica: El promedio sobre el ensamble de una propiedad se define como el valor promedio de esta propiedad sobre todos los miembros del ensamble.

## 2.2. Trayectorias en el espacio fase

A manera de ejemplo, consideremos un sistema clásico de  $N$  cuerpos que a un tiempo  $t$  está completamente descrito por un punto en el espacio fase, y su dinámica está descrita por el movimiento o trayectoria del punto a través del espacio fase. Cada punto en el espacio fase representa un sistema típico a un instante de tiempo particular, como se explica en la figura 2-1. Estos puntos están distribuidos de acuerdo a una densidad de probabilidad  $\rho_{ens}(\Gamma)$ , de forma que ahora podemos expresar a  $\langle A \rangle_{ens}$  como<sup>6</sup>

$$\langle A \rangle_{ens} = \langle A | \rho_{ens} \rangle = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \rho_{ens}(\Gamma). \quad (2.3)$$

Si esta densidad  $\rho_{ens}(\Gamma)$  representa un ensamble en equilibrio, entonces la densidad no cambiará con el tiempo, esto es,  $\frac{\partial \rho_{ens}}{\partial t} = 0$ . Pero si existe una trayectoria para la cual  $\rho_{ens}(\Gamma)$  sea diferente de cero, entonces cada sistema visitará todos los puntos en el espacio fase<sup>6</sup>.



**Figura 2-1** Trayectoria en el espacio fase. Cada hexágono representa un punto en el espacio fase, que está definido por  $3N$  componentes de posición y  $3N$  componentes de momento<sup>7</sup>.

En una simulación numérica, el objetivo principal es crear una colección de puntos en el espacio fase con la misma densidad  $\rho_{ens}(\Gamma)$  con la que el sistema real visita los puntos. Existe más de una manera de lograr esto; métodos como Monte Carlo lo hacen a través de un muestreo aleatorio, mientras que otros métodos, como Dinámica Molecular, lo hacen tratando de seguir la misma trayectoria que el sistema real.

### **2.3. El principio de probabilidades iguales a priori**

En principio, estudiar un sistema clásico de  $N$  cuerpos es un problema determinístico, en el sentido de que el estado del sistema a cualquier tiempo se especifica a través de todas sus coordenadas y momentos.

Siguiendo este orden de ideas, consideremos un ensamble formado por un número grande de sistemas idénticos, los cuales se encontrarán en diferentes estados, y que además estarán caracterizados por diferentes parámetros macroscópicos. Si nos interesa encontrar la probabilidad de ocurrencia de algún valor en particular de uno de estos parámetros, podemos determinar en el ensamble la fracción de casos donde el parámetro asume ese valor. El objetivo de la mecánica estadística será predecir la probabilidad de ocurrencia en el ensamble de los distintos valores de parámetros basados en algunos postulados básicos. El sistema puede estar sólo en estados microscópicos que cumplan con los principios de conservación a los que está sujeto el sistema. Estos estados son llamados estados accesibles por el sistema y en una descripción estadística, los estados deben estar representados de manera proporcional a la probabilidad de encontrar al sistema en ese estado en particular<sup>8</sup>.



Es necesario ahora introducir el siguiente postulado acerca de la probabilidad de encontrar al sistema en alguno de sus estados accesibles.

*Postulado de probabilidades iguales a priori:* Un sistema aislado en equilibrio tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera de sus estados accesibles. Esto nos indica que todos los estados accesibles de un sistema aislado tienen la misma probabilidad de estar ocupados por este sistema<sup>8</sup>.

Ejemplifiquemos este principio:

Consideremos un oscilador armónico unidimensional de masa  $m$  con una constante de resorte  $k$ , como se muestra en la figura 2-2 a. Denotamos el desplazamiento del oscilador por  $x$  y su momento lineal por  $p$ . Podemos expresar en cualquier punto  $x$  la energía potencial como:

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2, \quad (2.4)$$

y la energía cinética como:

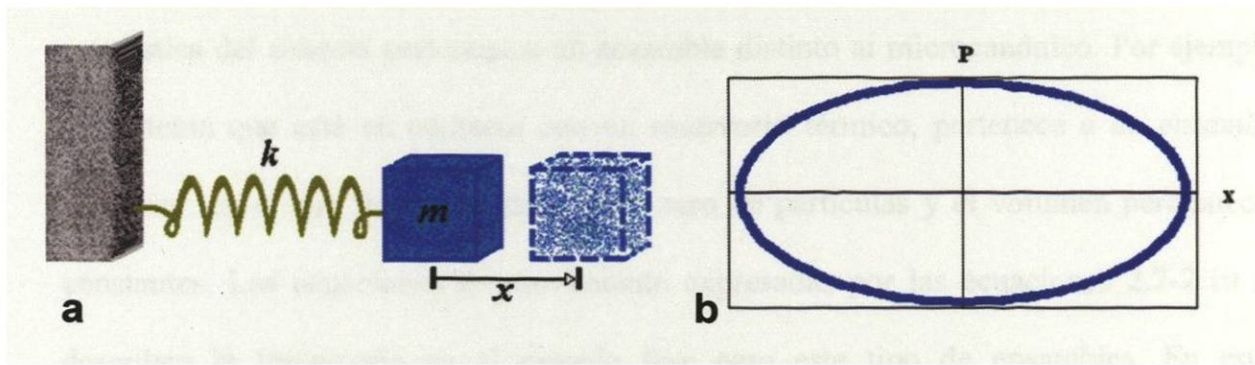
$$K(x) = \frac{1}{2} m\dot{x}^2. \quad (2.5)$$

De manera que, la energía total del oscilador,  $E$ , es una constante de movimiento:

$$E = K + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (2.6)$$

donde  $p = m\dot{x}$ .

El espacio fase es un espacio bidimensional. Como consideramos que es un sistema aislado, la energía es constante donde la ecuación 2.1 describe una elipse en el espacio fase. Véase la figura 2-2 b.



**Figura 2-2 (a) Sistema oscilatorio clásico en una dimensión. (b) Representación gráfica de la trayectoria de un oscilador armónico unidimensional en el espacio fase, cuando la energía total se conserva.**

Así que, la manera en que nuestro sistema se mueve a través del espacio fase está regida por las ecuaciones de movimiento de Hamilton.

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \tag{2.7}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}, \tag{2.8}$$

y para los casos donde la energía potencial es sólo función de las posiciones, podemos expresar también las ecuaciones anteriores como<sup>6</sup>:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i}, \tag{2.9}$$

$$\dot{p}_i = -\nabla_{r_i} U = F_i; \tag{2.10}$$

estas ecuaciones de movimiento representan la dinámica de sistemas en donde la energía se conserva, es decir, donde  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ ; este tipo de sistemas se rige por la estadística de un ensamble en el cual el número de partículas, el volumen del sistema y la energía son constantes; este ensamble es llamado *ensamble microcanónico*. Sin embargo, en un sistema no aislado, el Hamiltoniano deja de ser una constante del movimiento y la

estadística del sistema pertenece a un ensamble distinto al microcanónico. Por ejemplo, un sistema que esté en contacto con un reservorio térmico, pertenece a un *ensamble canónico*, en el que la temperatura, el número de partículas y el volumen permanecen constantes. Las ecuaciones de movimiento expresadas por las ecuaciones 2.7-2.10 no describen la trayectoria en el espacio fase para este tipo de ensambles. En estos ensambles, las ecuaciones de movimiento toman una forma distinta a las de Newton.

En el capítulo siguiente analizaremos la implementación numérica de la solución de las ecuaciones de movimiento en el algoritmo de Dinámica Molecular para sistemas aislados y no aislados, con especial énfasis en sistemas a temperatura constante.

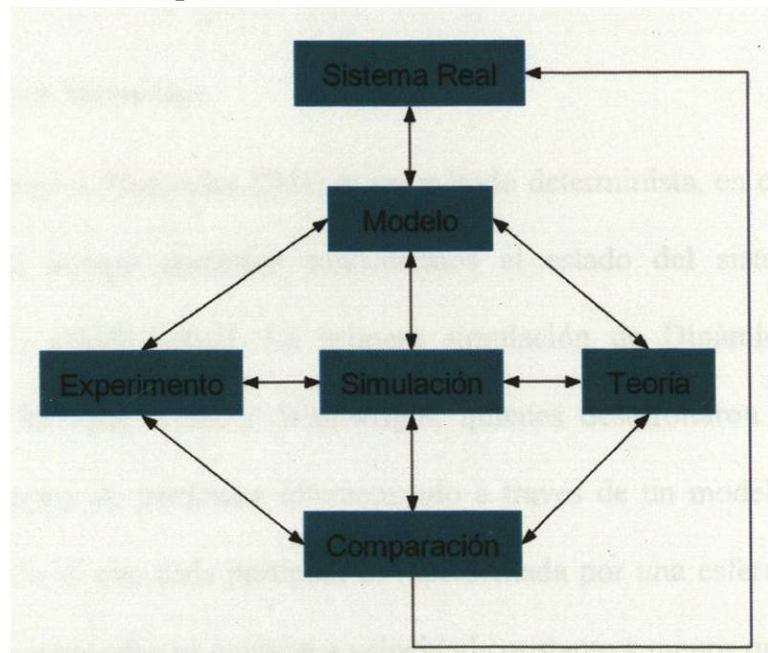
### 3. SIMULACIONES NUMÉRICAS

#### 3.1. Simulaciones, experimentos y teorías

La modelación computacional de sistemas a escalas atómicas y moleculares es de gran ayuda para el estudio de fenómenos físicos, químicos y biológicos. El detalle con el que puede realizarse una simulación depende del modelo con el que se pretende emular las características del sistema a estudiar. En general, puede pensarse que cualquier sistema físico está compuesto por *partículas*, en donde utilizamos la palabra partícula para referirnos a átomos o moléculas, o quizás a estructuras aún mayores, que se describen en la simulación a través de modelos matemáticos desarrollados considerando sólo las características esenciales de los componentes, para facilitar los cálculos que se realizan al analizar el sistema. El desarrollo de estos modelos es una tarea delicada, pues una simplificación excesiva en el modelo puede provocar que los resultados de la simulación difieran radicalmente del comportamiento de los sistemas reales.

El estudio de las interacciones de muchas partículas requiere usualmente de algo más que lápiz y papel, pues son pocos los sistemas que pueden resolverse analíticamente en su totalidad, y aquellos en los que es posible utilizar aproximaciones requieren realizar cálculos complicados, y algunas veces recurrentes. La dificultad de describir analíticamente el comportamiento de un sistema físico se acentúa conforme el número de partículas del sistema se incrementa, aunque actualmente existen herramientas computacionales que nos permiten analizar un número muy grande de partículas. Mediante el uso adecuado de estas herramientas, los algoritmos numéricos nos permiten estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas, tanto en sus características

estructurales como dinámicas. Los especialistas en desarrollar los aspectos teóricos de los modelos físicos muestran cada vez mayor interés en las simulaciones numéricas usando computadoras, porque éstas proporcionan resultados con rapidez y precisión, que junto con resultados experimentales les permiten corroborar las predicciones que obtuvieron en el desarrollo de sus teorías. Es a través de esta retroalimentación entre teorías, experimentos y simulaciones, que se dan los avances en el conocimiento de los sistemas físicos<sup>9</sup>. Véase la figura 3-1.



**Figura 3-1** Esquema de retroalimentación entre experimento, teoría y simulación.

Una de las aplicaciones más comunes de las simulaciones computacionales es la de predecir las propiedades de los materiales. Actualmente el estudio de los materiales a través de simulaciones computacionales ha proporcionado un mayor entendimiento de las propiedades energéticas, estructurales y dinámicas de los materiales. De acuerdo al tipo de características del sistema a modelar, y a las propiedades que se quieran analizar, existen varios métodos de simulación computacional. Así, si no se tiene especial interés

en analizar la evolución temporal del sistema, es posible realizar simulaciones con el método de *Monte Carlo*, cuya implementación es relativamente sencilla y permite obtener resultados precisos a un bajo costo computacional. Cuando la evolución temporal del sistema es relevante para el estudio, es necesaria la implementación y el uso de algoritmos que simulen la dinámica del sistema. El método que utilizamos para modelar nuestro sistema es el de *Dinámica Molecular*<sup>9</sup>.

### **3.2. Dinámica Molecular**

La Dinámica Molecular (DM) es un método determinista, en el sentido de que a un instante de tiempo posterior conoceremos el estado del sistema siempre que conozcamos su estado actual. La primera simulación de Dinámica Molecular fue realizada en 1957 por Alder y Wainwright, quienes desarrollaron esta técnica para simular un sistema de partículas interactuando a través de un modelo de potencial de esferas duras, en el que cada partícula es representada por una esfera. En la evolución del sistema, las partículas se mueven a velocidad constante a menos que colisionen entre ellas; de llegar a colisionar, estas colisiones serían elásticas y ocurrirían cuando la separación entre dos esferas fuera igual a la suma de sus radios. Aunque el modelo de esfera dura proporciona resultados adecuados para algunos sistemas, este tipo de modelo no es lo suficientemente realista como para simular el comportamiento de sistemas atómicos o moleculares en detalle, en los que es necesario considerar con mayor grado de especificación la naturaleza de las interacciones intermoleculares. En 1971, Rahman, quien también realizó la primera simulación de un líquido molecular, realizó la primera simulación de DM usando potenciales continuos. Un ejemplo de este tipo de potenciales

es el de Lennard-Jones, que reproduce exitosamente las características estructurales de los gases nobles si los parámetros del potencial son elegidos adecuadamente<sup>9</sup>.

### **3.3. Principios físicos del método de DM**

¿Qué es lo que hace Dinámica Molecular para simular un sistema físico? En términos generales, DM modela matemáticamente un sistema que consta de un cierto número de partículas, que interactúan a través de potenciales clásicos, esto es, su comportamiento se rige por las leyes de la mecánica clásica. El algoritmo de DM resuelve, en intervalos de tiempo muy pequeños, las ecuaciones de movimiento de Newton haciendo evolucionar al sistema, actualizando en cada instante de tiempo posiciones, velocidades y fuerzas de todos los componentes del sistema, hasta que los valores de las propiedades termodinámicas que definen el ensamble estadístico, y que son continuamente monitoreadas en el transcurso de la simulación, no cambien drásticamente, es decir, que el sistema se encuentre en equilibrio. Una vez alcanzado el equilibrio, se comienza a recolectar estadística de las propiedades de nuestro interés.

Para ilustrar el proceso que se sigue durante una simulación computacional de Dinámica Molecular, basaremos nuestra explicación en un simple algoritmo, tomando en cuenta lo más esencial del proceso<sup>10</sup>.

#### **3.3.1. Un simple algoritmo de Dinámica Molecular**

Un proceso de simulación por Dinámica Molecular se construye como sigue:

1. Se leen los parámetros que condicionan la corrida, como, por ejemplo, la temperatura, el número de partículas, la densidad, el paso de tiempo, etc.
2. Se inicializa el sistema, especificando las posiciones y velocidades iniciales para cada partícula.
3. Se calculan las fuerzas que actúan sobre todas y cada una de las partículas.
4. Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton. Este paso, junto con el anterior, serán repetidos en cada instante de tiempo en la simulación, hasta que la evolución del sistema haya alcanzado el tiempo especificado en el paso 1.
5. Después de haber alcanzado el tiempo final, se calculan y almacenan los promedios de las cantidades que fueron monitoreadas (medidas) durante la corrida<sup>10</sup>.

### 3.3.2. Cálculo de la Fuerza

En una simulación de Dinámica Molecular, el cálculo de la fuerza que actúa sobre cada partícula es la parte que consume el mayor tiempo de corrida. Sin embargo, existen técnicas que permiten hacer más rápida la evaluación de la fuerza, que contemplan tanto fuerzas de corte como de largo alcance<sup>9</sup>.

Los sistemas se resuelven usando un método de diferencias finitas. La idea general de este método es la siguiente: dadas las posiciones, las velocidades y las demás derivadas de la posición a un tiempo  $t$ , se pueden obtener las posiciones, las velocidades y las demás derivadas a un paso de tiempo  $\delta t$  después<sup>6</sup>. La trayectoria en el espacio fase, que describe cómo las variables dinámicas cambian con el tiempo, se obtiene evaluando paso a paso estas cantidades. La magnitud del paso de tiempo  $\delta t$  depende del método de integración numérica por el que optamos, y de la exactitud requerida.



Existen diversos algoritmos para calcular fuerzas, velocidades, y posiciones. Todos los algoritmos asumen que las posiciones y las propiedades dinámicas pueden ser aproximadas como expansiones en series de Taylor<sup>6</sup>:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 c(t) + \dots \quad (3.1)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 c(t) + \dots \quad (3.2)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + \delta t b(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 c(t) + \dots \quad (3.3)$$

$$b(t + \delta t) = b(t) + \delta t c(t) + \dots \quad (3.4)$$

donde  $r$  es la posición,  $v$  es la velocidad,  $a$  es la aceleración,  $b$  es la tercera derivada con respecto al tiempo, y así sucesivamente.

El algoritmo de integración más utilizado es el algoritmo de Verlet. Este algoritmo utiliza las posiciones y las aceleraciones a un tiempo  $t$  y las posiciones a un paso de tiempo anterior  $r(t - \delta t)$  para calcular las nuevas posiciones a un paso de tiempo posterior  $r(t + \delta t)$ . El algoritmo de Verlet expresa las relaciones de las posiciones a los tiempos  $(t + \delta t)$  y  $(t - \delta t)$  como<sup>6</sup>:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + O\delta t^4 \quad (3.5)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) - \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + O\delta t^4 \quad (3.6)$$

sumando y restando las ecs. 3.5 y 3.6 obtenemos las dos ecuaciones principales:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) + O\delta t^4 \quad (3.7)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2} + O\delta t^2 \quad (3.8)$$

Este algoritmo tiene algunas ventajas, por ejemplo, que requiere almacenar sólo tres conjuntos de datos: dos para las posiciones y uno para las aceleraciones, además que calcula las fuerzas una vez por paso de tiempo. Por otra parte, el cálculo para la posición al siguiente paso de tiempo tiene una exactitud de cuarto orden, lo que conlleva un error muy pequeño, por lo que se considera que la estimación de las fuerzas es muy precisa. Sin embargo, el método tiene sus desventajas, pues el término de la velocidad no se presenta explícitamente, aunque puede ser calculado y tiene una exactitud de segundo orden. Esto ocasiona un error adicional al momento de calcular la energía u otras propiedades dependientes de la velocidad<sup>6, 9</sup>.

Una mejor estimación a la velocidad puede ser obtenida mediante el algoritmo conocido como *Velocity Verlet*<sup>6</sup>. En este algoritmo se almacenan las posiciones, las velocidades y las aceleraciones al mismo tiempo  $t$  y además minimiza los errores de redondeo. El algoritmo Velocity Verlet actualiza las posiciones a través de

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t), \quad (3.9)$$

y las velocidades a través de

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t [a(t) + a(t + \delta t)]. \quad (3.10)$$

El algoritmo completo puede expresarse como sigue:

1. Previamente, se almacenan las posiciones  $r(t)$  y las velocidades  $v(t)$  a un tiempo  $t$ .
2. En seguida, se calculan la energía total y las fuerzas (de donde se obtienen las aceleraciones  $a(t)$ , por vía de la segunda ley de Newton) para esta configuración.

3. Después, se procede a calcular las posiciones para el siguiente paso de tiempo  $(t + \delta t)$  mediante la ecuación 3.9.

4. A continuación, se calcula la velocidad al tiempo  $\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right)$  usando

$$v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t a(t) \quad (3.11)$$

5. Posteriormente, se calculan la nueva energía potencial y las fuerzas usando las posiciones al tiempo  $(t + \delta t)$ , y así se obtienen las aceleraciones al tiempo  $(t + \delta t)$ .

6. Después, se determinan las velocidades al tiempo  $(t + \delta t)$  usando:

$$v(t + \delta t) = v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \frac{1}{2} \delta t a(t + \delta t) \quad (3.12)$$

7. Por último, se calculan la nueva energía cinética, y también la nueva energía total<sup>6</sup>.

Observemos que el avance de la velocidad se hace en dos pasos para optimizar la memoria. Este algoritmo tiene algunas ventajas, por ejemplo, que tiene una mejor estimación de la velocidad y que obtiene las posiciones, las velocidades y las aceleraciones a un mismo paso de tiempo. Una desventaja sería que el tiempo de cómputo es mayor que con otros algoritmos de integración como el Verlet o el Leap-Frog. En la figura 3-2 mostramos los pasos sucesivos en la implementación del algoritmo de Velocity Verlet.

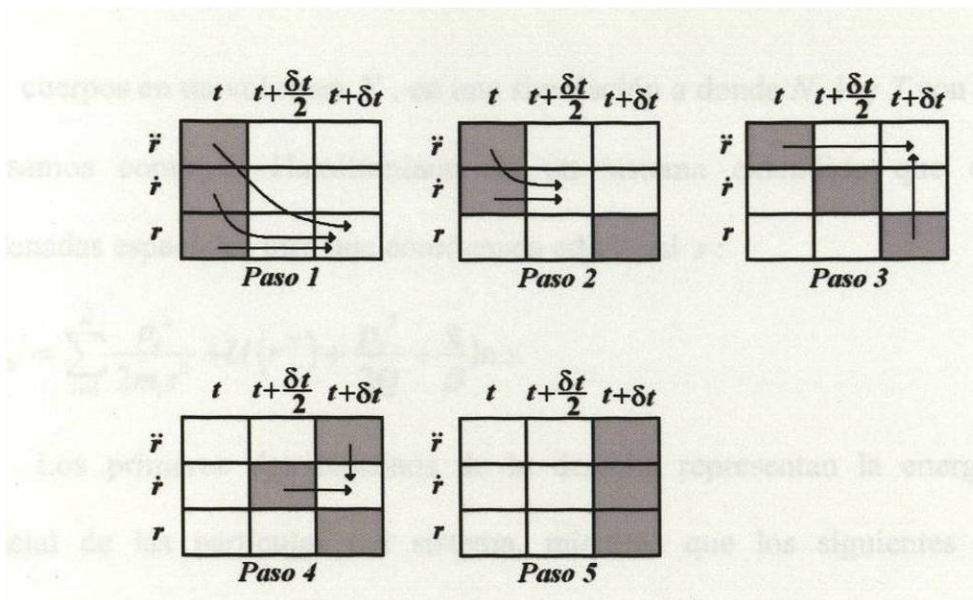


Figura 3-2 Pasos que constituyen el algoritmo de Velocity Verlet. En cada paso, las variables almacenadas están representadas por los cuadros grises.

Estos algoritmos están ideados para integrar las ecuaciones de movimiento que representan la dinámica de sistemas en los que la energía se conserva. Sin embargo, en este trabajo realizamos simulaciones de Dinámica Molecular para un sistema que está en contacto con un reservorio térmico (temperatura constante) que pertenece a un *ensamble canónico*, en el que la temperatura, el número de partículas y el volumen permanecen constantes. Expresamos las ecuaciones de movimiento para este sistema tomando una aproximación basada en un Hamiltoniano extendido introducido por Nosé<sup>10</sup>, en donde las ecuaciones de movimiento toman una forma distinta a las de Newton.

#### 3.4. Termostato de Nosé-Hoover: Simulaciones a temperatura constante

Nosé realiza simulaciones de DM a temperatura constante basándose en el uso de un Hamiltoniano extendido, el cual contiene una coordenada adicional cuya función es la de actuar como un termostato que mantendrá la temperatura  $T$  en un valor fijo durante el transcurso de la simulación<sup>10</sup>. Para representar al Hamiltoniano de un sistema clásico

de  $N$  cuerpos en un volumen  $V$ , en una simulación a donde  $N$ ,  $V$  y  $T$  son constantes, lo expresamos como el Hamiltoniano de un sistema extendido que contiene  $3N$  coordenadas espaciales más una coordenada adicional  $s$ :

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{U}(r^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{g}{\beta} \ln s. \quad (3.13)$$

Los primeros dos términos de la derecha representan la energía cinética y potencial de las partículas del sistema, mientras que los siguientes dos términos representan a las contribuciones energéticas de una partícula virtual que interacciona con las partículas reales. La variable  $s$  actúa como la coordenada de esta partícula virtual;  $s$  escala las velocidades de las partículas, forzando a que la energía cinética promedio (y de aquí la temperatura) permanezca constante. La variable  $g$  es un parámetro proporcional al número de grados de libertad del sistema, y  $Q$  es la masa efectiva asociada a  $s$ . Construido de esta forma, el Hamiltoniano extendido es una cantidad que se conserva en el tiempo cuando el sistema permanece a una temperatura fija<sup>10</sup>.

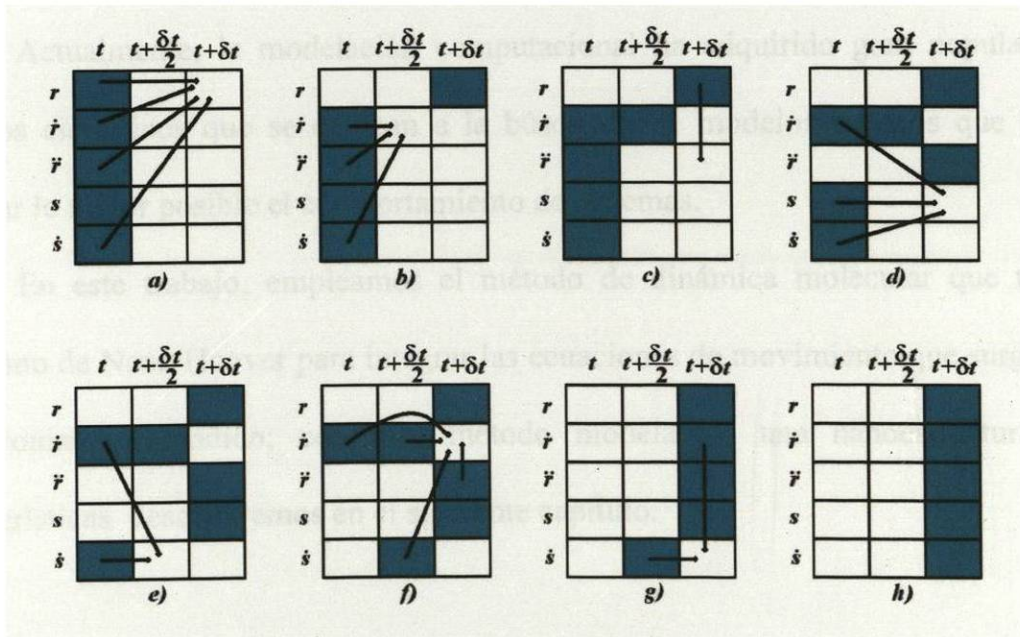


Figura 3-3 Algoritmo de Nosé-Hoover. Las variables almacenadas están representadas por los cuadros azules.

El algoritmo de Nosé-Hoover integra las ecuaciones de movimiento que surgen del Hamiltoniano extendido, aplicando el algoritmo de Velocity Verlet hasta el primer paso, donde se actualiza la velocidad al tiempo  $\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)$ , y se calcula la velocidad en  $r$  y en  $s$ . Posteriormente, este algoritmo calcula la velocidad al tiempo  $(t + \delta t)$  para  $r$  y  $s$ , aproximándola numéricamente mediante el método de Newton-Raphson<sup>10</sup>. En la figura 3-3 mostramos los pasos sucesivos este algoritmo para integrar las ecuaciones de movimiento. En los incisos *a)-e)*, se actualizan las variables utilizando el algoritmo de Velocity Verlet, después, se aproxima el valor  $\dot{r}(t + \delta t)$  por el método de Newton-Raphson (inciso *f)*), esto es debido a que  $\dot{r}(t + \delta t)$  depende de  $\dot{s}(t + \delta t)$  y análogamente  $\dot{s}(t + \delta t)$  de  $\dot{r}(t + \delta t)$ . Finalmente se calcula  $\dot{s}(t + \delta t)$  (inciso *g)*) y así tenemos todas las variables al tiempo  $(t + \delta t)$  almacenadas (inciso *h)*) que necesitamos para volver a calcularlas de nuevo a un tiempo  $(t + 2\delta t)$ .

Actualmente, la modelación computacional ha adquirido gran popularidad en aquellos científicos que se dedican a la búsqueda de modelos teóricos que permitan explicar lo mejor posible el comportamiento de sistemas.

En este trabajo, empleamos el método de dinámica molecular que utiliza el algoritmo de Nosé-Hoover para integrar las ecuaciones de movimiento que surgen de un Hamiltoniano extendido; con este método modelamos una nanoestructura, cuyas características describiremos en el siguiente capítulo.

## 4. TOPOLOGÍA E INTERACCIONES EN NANOPARTÍCULAS

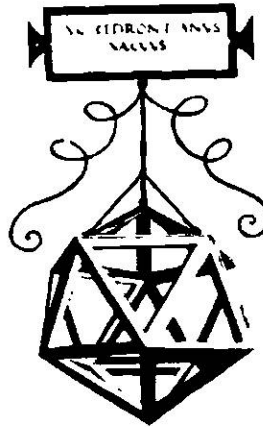
El desarrollo de los diversos campos que integran la nanotecnología se da a través del estudio de diferentes nanoestructuras. En particular, este trabajo está enfocado únicamente a las nanopartículas o cúmulos de átomos, que pueden estar formadas por cientos o hasta miles de átomos. Es posible modelar estas estructuras a nivel atómico, pues actualmente existen herramientas computacionales que nos permiten analizar sistemas compuestos por un número muy grande de átomos.

Para describir el modelo del sistema a simular, es necesario especificar tanto la *topología* del sistema, a través de las coordenadas espaciales de los átomos, como las interacciones que definen las propiedades físicas de los elementos presentes en el sistema. Durante el transcurso del capítulo nos referiremos indistintamente a las nanopartículas como cúmulos o partículas.

### 4.1. Características geométricas de la nanopartícula

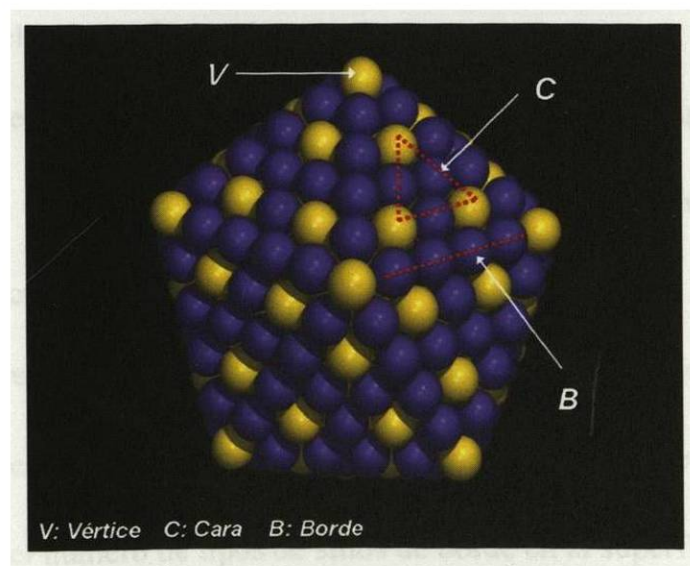
En trabajos previos, se han estudiado nanopartículas cuyas estructuras presentan distintas geometrías<sup>12-21</sup>. En el presente estudio, nuestras nanopartículas tienen estructuras formadas por una geometría icosaedral, pues existe evidencia experimental de que esta es una de las geometrías energéticamente más favorables para cúmulos metálicos<sup>11</sup>. Un icosaedro es una figura geométrica que tiene un sitio central, 12 vértices, está formada por 20 caras triangulares que están conectadas por 30 bordes. Véase la figura 4-1. Las partículas que constituyen parte de nuestro estudio están formadas a partir de una estructura fcc, con un átomo al centro del icosaedro. De esta manera, los

átomos quedan arreglados en *cascarones* o capas icosaedrales concéntricas. De acuerdo a sus posiciones en la partícula, distintos átomos ocupan sitios geométricos idénticos, llamados sitios equivalentes. Los átomos situados en sitios equivalentes tienen el mismo tipo y número de vecinos, y están localizados a la misma distancia del origen<sup>11</sup>.



**Figura 4-1** Icosaedro dibujado por Leonardo da Vinci para *La proporción Divina*, de Luca Pacioli.

El tamaño del cúmulo icosaedral depende del número de capas que la forman. Al número de capas utilizadas para formar un cúmulo se le conoce como el orden del cúmulo y lo representamos por la letra  $\nu$ <sup>11</sup>.



**Figura 4-2** Modelo geométrico de una nanopartícula icosaedral de 561 átomos donde señalamos los tipos de sitios (átomos).



El número de sitios atómicos en la superficie depende del tamaño del cúmulo. Estos sitios pueden estar localizados en las caras triangulares (C), en los bordes (B) y en los vértices (V). Véase la figura 4-2. Así, por ejemplo, un cúmulo icosaedral de orden 1 está formado por un sitio central y sólo una capa de 12 vértices. En la tabla 4-1 enlistamos las características geométricas de los cúmulos icosaedrales que van desde el orden 1 hasta el 10.<sup>11</sup>

**Tabla 4-1 Características geométricas para partículas icosaedrales.**

$\nu$	$N_C$	$N_B$	$N_V$	$T_C$	$T_B$	$T_V$	$N_{\text{casarón}}^\nu$	$N_{\text{casarón}}^T$	$N_\sigma$	$N$
1	0	0	12	0	0	1	1	1	12	13
2	0	30	12	0	1	1	2	3	42	55
3	20	60	12	1	1	1	3	6	92	147
4	60	90	12	1	2	1	4	10	162	309
<b>5</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>15</b>	<b>252</b>	<b>561</b>
6	200	150	12	3	3	1	7	22	362	923
7	300	180	12	4	3	1	8	30	492	1415
8	420	210	12	5	4	1	10	40	642	2057
9	560	240	12	7	4	1	12	52	812	2869
10	720	270	12	8	5	1	14	66	1002	3871

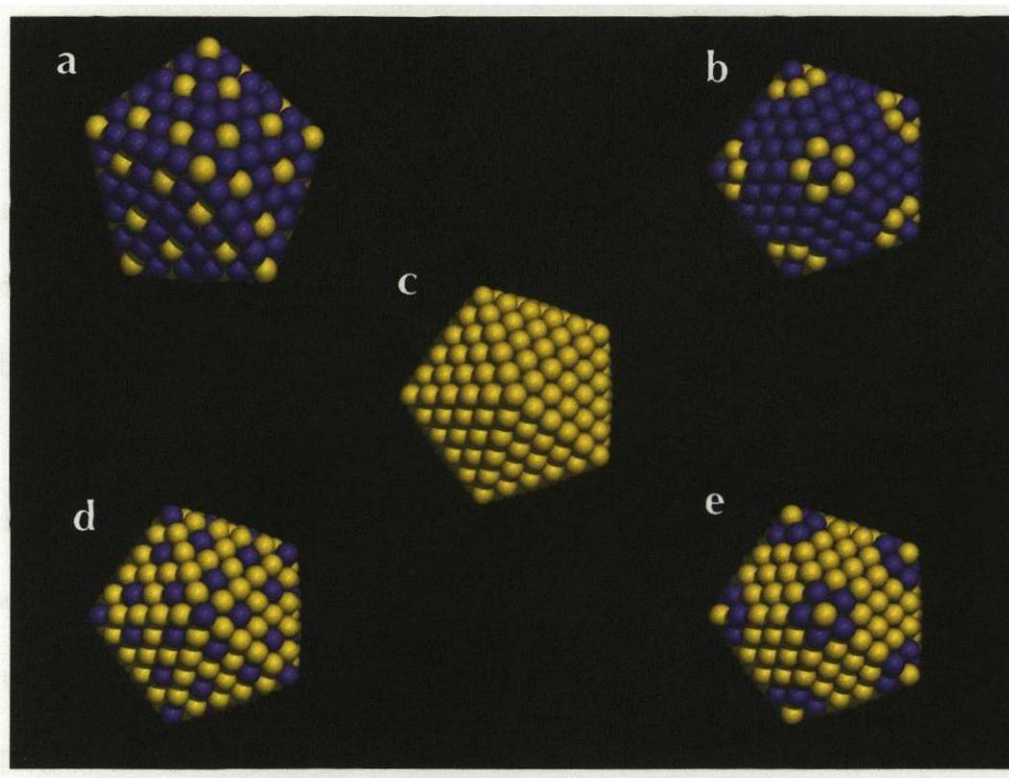
- $\nu$  es el orden del cúmulo.
- $N_C$  es el número de sitios (átomos) en las caras de la superficie del cúmulo.
- $N_B$  es el número de sitios de los bordes que comunican dos caras en la superficie del cúmulo.
- $N_V$  es el número de sitios en los vértices de la superficie del cúmulo.
- $T_C$  es el número de tipos de sitios de cara en la superficie del cúmulo.
- $T_B$  es el número de tipos de sitios de borde en la superficie del cúmulo.
- $T_V$  es el número de tipos de sitios de vértice en la superficie del cúmulo.

- $N_{casarón}^v$  es el número total de tipos de sitios en la superficie del cúmulo.
- $N_{casarón}^T$  es el número total de tipos de sitios en el cúmulo.
- $N_{\sigma}$  es el número de sitios (átomos) en la superficie
- $N$  es el número total de átomos en la estructura

La nanopartícula que estudiamos está formada por 561 átomos y presenta, como mencionamos anteriormente, una geometría icosaedral, de manera que el orden de nuestro cúmulo es 5. Véase la tabla 4-1. El cúmulo se formó con átomos metálicos de dos elementos, oro y paladio. Para nuestro estudio, modelamos nuestra nanopartícula a 5 diferentes concentraciones de oro y de paladio, conservando el número de átomos y la geometría icosaedral. En la tabla 4-2 se especifican las distintas concentraciones utilizadas, mientras la figura 4-3 muestra la representación visual de las nanopartículas en sus configuraciones iniciales y con sus respectivas concentraciones.

**Tabla 4-2 Diferentes concentraciones de oro y paladio para 5 nanopartículas de 561 átomos.**

<b>Nanopartícula (Nombre)</b>	<b>Concentraciones</b>	
	<b>Oro</b>	<b>Paladio</b>
<i>Au261Pd300</i>	261	300
<i>Au271Pd290</i>	271	290
<i>Pd261Au300</i>	300	261
<i>Pd271Au290</i>	290	271
<i>Au561</i>	561	0



**Figura 4-3** Modelos geométricos de las nanopartículas icosaedrales de 561 átomos que corresponden a las configuraciones iniciales de (a)  $Au_{261}Pd_{300}$ , (b)  $Au_{271}Pd_{290}$ , (c)  $Au_{561}$ , (d)  $Pd_{261}Au_{290}$  y (e)  $Pd_{271}Au_{290}$ . Las esferas amarillas representan átomos de oro, mientras que las esferas azules representan átomos de paladio.

Como puede notarse en la figura 4-3, los valores de las concentraciones en las nanopartículas  $Au_{261}Pd_{300}$  y  $Au_{271}Pd_{290}$  están determinados por la colocación de las especies atómicas en sitios equivalentes, elegidos de forma tal que las proporciones no se alejaran en gran medida de 50%.

Las nanopartículas  $Pd_{261}Au_{300}$  y  $Pd_{271}Au_{290}$  están basadas en la  $Au_{261}Pd_{300}$  y la  $Au_{271}Pd_{290}$ , respectivamente, pero intercambiando una especie metálica por la otra. La última configuración, la  $Au_{561}$ , es para un cúmulo de oro puro y servirá como sistema de referencia.

Estos estudios se realizaron por medio de simulaciones de Dinámica Molecular usando el potencial interatómico de Sutton-Chen.

## 4.2. Potenciales interatómicos en la partícula

Una de las tareas principales que tiene alguien que se dedique a realizar simulaciones numéricas es la elección de una función de energía potencial apropiada al sistema que vaya a modelar. Esto es importante porque buscamos que los resultados en una simulación reproduzcan adecuadamente el funcionamiento real de un sistema.

Los potenciales más utilizados en las simulaciones computacionales son los modelos de potenciales a pares. Estos modelos representan sencillamente las interacciones entre muchas partículas y usualmente se especifica la función de energía potencial separándola en términos de las coordenadas de átomos individuales, en pares, en tripletes, etc.

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4.1)$$

donde el primer término,  $u_1(r_i)$ , representa el efecto de un campo externo sobre el sistema. El segundo término,  $u_2(r_i, r_j)$ , representa el potencial a pares, que depende sólo de la magnitud de separación entre dos partículas. Finalmente, los términos restantes de la ecuación 4.1, que representan interacciones de tres o más partículas son raramente incluidos en simulaciones computacionales, debido a que calcular una cantidad que incluye, por ejemplo, una suma sobre tripletes de partículas consume mucho tiempo de cómputo<sup>6</sup>. Por esta razón se define un potencial que solo incluirá hasta el término de interacciones a pares de la forma:

$$U \approx \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j). \quad (4.2)$$

Las contribuciones de estos tipos de potenciales demuestran características típicas de interacciones intermoleculares, que reproducen parcialmente las interacciones

de muchos cuerpos; por ejemplo, esta aproximación a pares ha dado una buena descripción de las propiedades de los líquidos<sup>6</sup>.

Sin embargo, estos potenciales no son recomendables para modelar sistemas de metales de transición y de semiconductores, debido a que en la definición de estas interacciones se hacen consideraciones que no se ajustan a estos sistemas. Primeramente, se sabe que en la expresión de energía elástica de un sólido,

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}, \quad (4.3)$$

donde  $C_{\lambda\mu}$  son los módulos elásticos, el uso de potenciales a pares da como resultado que  $C_{12} = C_{44}$ , lo que se conoce como la relación de Cauchy, que es sabido que para los metales no se satisface. Además, los potenciales a pares no ofrecen una descripción adecuada de la relajación superficial en los metales, o, de forma más concreta, no son capaces de modelar simultáneamente en un sistema los ambientes de superficie y de bulto<sup>9</sup>. Existen otras características de los sistemas metálicos y semiconductores que no son modeladas por los potenciales a pares, como la distribución electrónica en el sistema; en particular, las interacciones entre los núcleos y las nubes electrónicas de un par de átomos metálicos son muy complicadas de describir<sup>9</sup>. Una manera de modelar estas interacciones es a través de un potencial que considere estos detalles, como el potencial de Sutton–Chen<sup>22</sup>. El modelo de este potencial, desarrollado por Sutton y Chen en 1990, está basado en el modelo básico de Finnis y Sinclair (FS). En el modelo de FS, la energía total del  $i$ -ésimo átomo esta dada por:

$$E_i^{FS} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i}, \quad (4.4)$$

donde

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}), \quad (4.5)$$

la función  $U(r_{ij})$  describe una interacción a pares entre los átomos  $i$  y  $j$  separados una distancia  $r_{ij}$  que, dependiendo del modelo, puede considerar contribuciones repulsivas y electrónicas. En el segundo término de la ecuación 4.4,  $\rho_i$  representa la densidad local de carga electrónica que está construida por una superposición de las densidades de carga atómica  $\phi(r_{ij})$ , que puede ser interpretada como una medida de la densidad local de los sitios atómicos. Éste término varía con la raíz cuadrada debido a que está basado, por analogía, con la aproximación del segundo momento<sup>9</sup> (de acuerdo al teorema de momentos) a la *tight-binding model* (TBM), que es un modelo de primeros principios (cuyo detalle está más allá de los propósitos de este trabajo), en donde la energía de cohesión de un sólido varía con la raíz cuadrada de su número de coordinación. Un detalle importante que notamos en la ecuación 4.4 es que ambas contribuciones a la energía total dependen solamente de las separaciones interatómicas<sup>23</sup>.

Sutton y Chen extendieron el potencial FS a más largos alcances para estudiar las interacciones entre cúmulos de átomos<sup>9</sup>; y lo desarrollaron para diez metales con estructura cristalina fcc: *Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb* y *Al*. Su objetivo fue combinar la descripción del potencial FS de interacciones de corto alcance con un potencial tipo van der Waals para modelar las interacciones de largo alcance. Originalmente estos potenciales fueron diseñados para modelar interacciones en el microscopio de fuerza atómica, entre la punta metálica y una muestra metálica<sup>23</sup>. La energía total de un metal puro esta dada por la siguiente expresión:

$$E_i^{SC} = \varepsilon \left[ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (4.6)$$

donde  $V(r_{ij})$  y  $\rho_i$  toman las formas

$$V(r_{ij}) = \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (4.7)$$

$$\text{y } \rho_i = \sum_{j \neq i} \left[ \frac{a}{r_{ij}} \right]^m. \quad (4.8)$$

En las ecuaciones 4.7 y 4.8, los parámetros  $m$  y  $n$  son enteros positivos,  $\varepsilon$  es un parámetro con dimensiones de energía,  $a$  es una constante de red fcc, y  $C$  es un parámetro positivo adimensional que se ajusta según resultados experimentales<sup>23</sup>. La forma de ley de potencias en los términos del potencial de SC fue adoptada para construir un modelo que combinara interacciones de corto alcance, que son útiles para la descripción del fenómeno de relajación superficial, con interacciones a pares de van der Waals, que dan una descripción de interacciones a largo alcance.

En la tabla 4-3 están enlistados los valores de los parámetros del potencial para diez (10) elementos metálicos. Los parámetros  $m$ ,  $n$ ,  $\varepsilon$  y  $c$  fueron obtenidos por un ajuste experimental entre las energías cohesivas y los parámetros de red.

**Tabla 4-3** Los valores de los parámetros fueron reportados por Sutton y Chen para 10 metales, computados para un radio de corte de 10 parámetros de red<sup>22</sup>.

<i>Elemento</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	$\epsilon$ (eV)	<i>c</i>
<i>Ni</i>	6	9	$1.5707 \times 10^{-2}$	39.432
<i>Cu</i>	6	9	$1.2382 \times 10^{-2}$	39.432
<i>Rh</i>	6	12	$4.9371 \times 10^{-3}$	144.41
<i>Pd</i>	7	12	$4.1790 \times 10^{-3}$	108.27
<i>Ag</i>	6	12	$2.5415 \times 10^{-3}$	144.41
<i>Ir</i>	6	14	$2.4489 \times 10^{-3}$	334.94
<i>Pt</i>	8	10	$1.9833 \times 10^{-2}$	34.408
<i>Au</i>	8	10	$1.2793 \times 10^{-2}$	34.408
<i>Pb</i>	7	10	$5.5765 \times 10^{-3}$	45.778
<i>Al</i>	6	7	$3.3147 \times 10^{-2}$	16.399

El trabajo de Sutton y Chen se ha generalizado para describir las interacciones atómicas de corto y de largo alcance entre dos especies metálicas diferentes. H. Rafii-Tabar y A. P. Sutton (1991) construyeron los potenciales tipo FS para aleaciones binarias con estructuras cristalinas fcc.<sup>22</sup>

La generalización es implementada si escribimos la ecuación 4.6 de una forma que describa aleaciones binarias **A-B**, donde **A** y **B** son tipos de átomos metálicos distintos<sup>22,23</sup>. Expresamos al Hamiltoniano como:

$$\mathcal{H}_I^{\text{RTS}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - d^{\text{AA}} \sum_i \hat{p}_i \sqrt{\rho_i^{\text{A}}} - d^{\text{BB}} \sum_i (1 - \hat{p}_i) \sqrt{\rho_i^{\text{B}}}, \quad (4.9)$$

donde

$$V(r_{ij}) = \hat{p}_i \hat{p}_j V^{\text{AA}}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_i)(1 - \hat{p}_j) V^{\text{BB}}(r_{ij}) + [\hat{p}_i(1 - \hat{p}_j) + \hat{p}_j(1 - \hat{p}_i)] V^{\text{AB}}(r_{ij}), \quad (4.10)$$

$$\rho_i^{\text{A}} = \sum_{j \neq i} \phi^{\text{A}}(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \hat{p}_j \phi^{\text{AA}}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_j) \phi^{\text{AB}}(r_{ij}), \quad (4.11)$$

$$\rho_i^{\text{B}} = \sum_{j \neq i} \phi^{\text{B}}(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} (1 - \hat{p}_j) \phi^{\text{BB}}(r_{ij}) + \hat{p}_j \phi^{\text{AB}}(r_{ij}); \quad (4.12)$$



definimos un operador de ocupación  $\hat{p}_i$ , cuya función es identificar el tipo de átomo que corresponda, de la siguiente manera:

$$\hat{p}_i = \begin{cases} 1, & \text{si el lugar } i \text{ está ocupado por un átomo A} \\ 0, & \text{si el lugar } i \text{ está ocupado por un átomo B} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \left[ \sum_i \sum_{j \neq i} \hat{p}_i \hat{p}_j V^{AA}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_i)(1 - \hat{p}_j) V^{BB}(r_{ij}) + [\hat{p}_i(1 - \hat{p}_j) + \hat{p}_j(1 - \hat{p}_i)] V^{AB}(r_{ij}) \right] \\ & - d^{AA} \sum_i \hat{p}_i \left[ \sum_{j \neq i} \hat{p}_j \phi^{AA}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_j) \phi^{AB}(r_{ij}) \right]^{1/2} \\ & - d^{BB} \sum_i (1 - \hat{p}_i) \left[ \sum_{j \neq i} (1 - \hat{p}_j) \phi^{BB}(r_{ij}) + \hat{p}_j \phi^{AB}(r_{ij}) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde los superíndices  $\alpha\beta$  en  $V^{\alpha\beta}(r_{ij})$  hacen referencia a las interacciones de un átomo de la especie  $\alpha$  con un átomo de la especie  $\beta$ . Las funciones  $V^{AA}, V^{BB}, V^{AB}, \phi^{AA}, \phi^{BB}$  y  $\phi^{AB}$  están definidas como:

$$V^{AA}(r) = \varepsilon^{AA} \left[ \frac{a^{AA}}{r} \right]^{n^{AA}} \quad (4.14)$$

$$V^{BB}(r) = \varepsilon^{BB} \left[ \frac{a^{BB}}{r} \right]^{n^{BB}} \quad (4.15)$$

$$V^{AB}(r) = \varepsilon^{AB} \left[ \frac{a^{AB}}{r} \right]^{n^{AB}} \quad (4.16)$$

$$\phi^{AA}(r) = \left[ \frac{a^{AA}}{r} \right]^{m^{AA}} \quad (4.17)$$

$$\phi^{BB}(r) = \left[ \frac{a^{BB}}{r} \right]^{m^{BB}} \quad (4.18)$$

$$\phi^{AB}(r) = \left[ \frac{a^{AB}}{r} \right]^{m^{AB}}, \quad (4.19)$$

y las constantes  $d^{AA}$  y  $d^{BB}$  están definidas como:

$$d^{AA} = \varepsilon^{AA} c^{AA}, \quad (4.20)$$

$$\text{y } d^{BB} = \varepsilon^{BB} c^{BB}. \quad (4.21)$$

Los parámetros  $\varepsilon^{AA}$ ,  $c^{AA}$ ,  $a^{AA}$ ,  $m^{AA}$  y  $n^{AA}$  corresponden a los parámetros de un metal puro **A**. De manera análoga, los parámetros  $\varepsilon^{BB}$ ,  $c^{BB}$ ,  $a^{BB}$ ,  $m^{BB}$  y  $n^{BB}$  corresponden a los de un metal puro **B**. Podemos basarnos en los parámetros de los metales enlistados en la tabla 4-3 para asignarles valores a los parámetros de **A** o de **B**.

Nos queda por determinar los parámetros  $\varepsilon^{AB}$ ,  $c^{AB}$ ,  $a^{AB}$ ,  $m^{AB}$  y  $n^{AB}$ , que hacen referencia a las interacciones con átomos metálicos de diferente especie. Estos parámetros son obtenidos a partir de los parámetros para metales puros. Asumiendo la regla de mezclas:

$$V^{AB} = \sqrt{V^{AA}V^{BB}} \quad (4.22)$$

y

$$\phi^{AB} = \sqrt{\phi^{AA}\phi^{BB}}, \quad (4.23)$$

obtenemos las siguientes expresiones:

$$m^{AB} = \frac{1}{2}(m^{AA} + m^{BB}), \quad (4.24)$$

$$n^{AB} = \frac{1}{2}(n^{AA} + n^{BB}), \quad (4.25)$$

$$a^{AB} = (a^{AA}a^{BB})^{1/2}, \quad (4.26)$$

$$\varepsilon^{AB} = (\varepsilon^{AA}\varepsilon^{BB})^{1/2}. \quad (4.27)$$

De acuerdo con estas expresiones, y haciendo uso de los valores reportados en la referencia [22], para definir las interacciones de las especies de Au y Pd en nuestro sistema, se utilizaron como parámetros del potencial los valores enlistados en la tabla 4-4.

**Tabla 4-4 Parámetros utilizados para el potencial de Sutton-Chen.**

<i>Elemento</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	$\epsilon$ (eV)	$a_0$	<i>c</i>
Au-Au	8	10	$1.2794 \times 10^{-2}$	4.08	34.428
Au-Pd	7.5	11	$7.31205 \times 10^{-3}$	3.98	61.1256
Pd-Pd	7	12	$4.179 \times 10^{-3}$	3.89	108.526

Usando un modelo de potencial de Sutton-Chen, que combina interacciones binarias de aleaciones metálicas fcc, realizamos simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar nanopartículas bimetálicas de oro y de paladio a 5 diferentes concentraciones, como describimos en este capítulo. En el siguiente capítulo describiremos la preparación que se realizó antes de comenzar a correr las simulaciones, y el programa que utilizamos para simular estas nanoestructuras.

## 5. PREPARACIÓN DE LA SIMULACIÓN

Previo a la puesta en marcha de las corridas destinadas a coleccionar la información estadística del sistema, es necesario preparar el modelo a utilizar, tanto en sus características estructurales como energéticas, así como realizar pruebas para elegir los parámetros de control de las simulaciones. Estos requerimientos deben cumplirse con el fin de asegurar que el modelo ajuste lo mejor posible al sistema físico que se pretende simular y que los parámetros sean los adecuados para describir las condiciones en que se realizarán las simulaciones.

### 5.1. El sistema

Uno de los principales componentes que debemos tener para realizar una simulación es el modelo del sistema físico que optemos por analizar. Particularmente, la manera en que definimos nuestra nanopartícula se basa en estudios de nanopartículas bimetálicas que fueron realizadas bajo distintas condiciones<sup>11-21</sup>. La geometría que utilizamos para describir nuestra nanopartícula fue generada por nuestro colaborador M. Montejano, del IFUASLP; este modelo matemático representa espacialmente la forma del sistema.

En el capítulo anterior describimos el modelo geométrico de la nanopartícula; usando este modelo, nuestra nanopartícula presenta al inicio de la simulación una estructura con una geometría icosaedra perfecta. Una vez establecido el modelo, lo siguiente fue determinar que tipos de elementos constituirían nuestra nanopartícula. Elegimos dos especies atómicas: el oro y el paladio. El interés en nanopartículas

formadas por estas dos especies atómicas es de naturaleza variada, aunque podemos mencionar especialmente sus características como catalizadores, que pueden ser aprovechadas para el tratamiento de aguas residuales. Preparamos el estudio de la nanopartícula para diferentes concentraciones de estos dos elementos metálicos; en donde cada concentración diferente representa una configuración particular de la nanopartícula. Las configuraciones iniciales de las nanopartículas están representadas en la figura 4-3 del capítulo anterior. Para cada configuración diferente realizamos una serie de simulaciones.

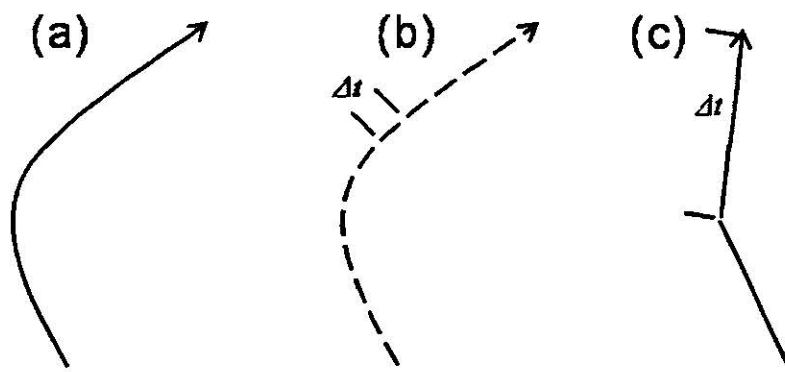
### **5.1.1. Distancias interatómicas**

Una característica muy importante que modificamos en el modelo es la distancia interatómica. Las distancias entre los sitios atómicos de nuestro modelo estaban a una escala que no era la adecuada para representar a nuestra nanopartícula, pues estas distancias eran muy distintas a los valores de equilibrio en el bulto para átomos de Au y Pd, y provocaban que la estructura inicial estuviera muy alejada de la estructura de equilibrio termodinámico; a tal grado que el programa no era capaz de llevar el sistema a la región del espacio termodinámico que le correspondía; así que, ajustamos las distancias interatómicas entre vecinos a 2.283 Å, con lo que fue posible equilibrar térmicamente la estructura inicial sin problema alguno para el programa.

### **5.2. Paso de tiempo**

Como hemos mencionado en los capítulos anteriores, una simulación de Dinámica Molecular obtiene configuraciones del sistema al seguir la trayectoria en el

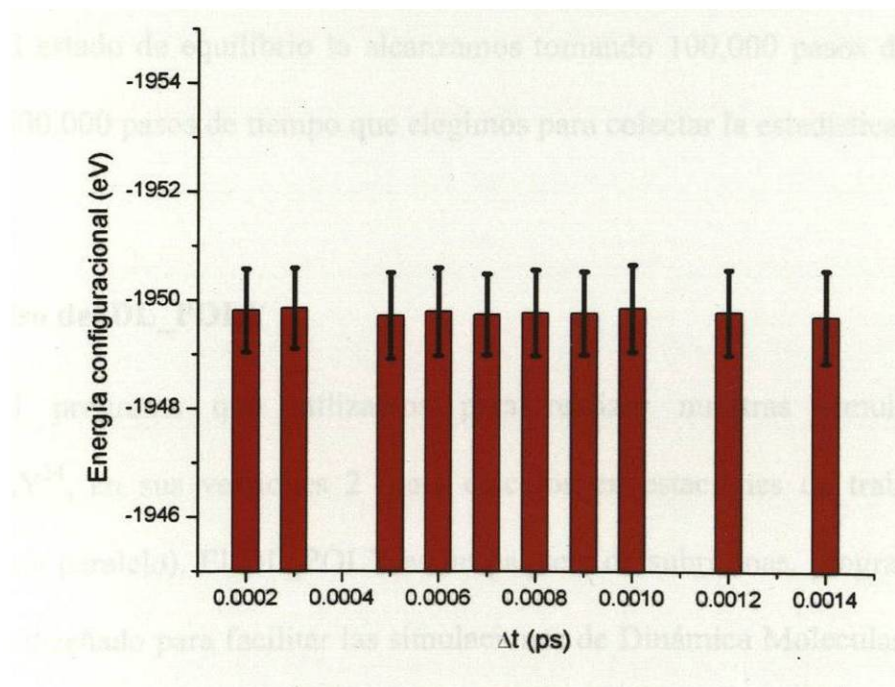
espacio fase durante su evolución temporal, a través de la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema. Para la solución de las ecuaciones de movimiento, en el capítulo 3, describimos diferentes tipos de algoritmos de integración, dependiendo del tipo de sistema que queramos estudiar, para nuestro caso un sistema a temperatura constante. El algoritmo para la integración de las ecuaciones de movimiento que obtenemos del termostato de Nosé-Hoover requiere de la definición de un paso de tiempo  $\delta t$ . Es muy importante determinar el valor del paso de tiempo, pues si asignamos un valor  $\delta t$  muy pequeño, la trayectoria a través del espacio fase cubrirá sólo una proporción limitada del espacio; sin embargo, un valor muy grande de paso de tiempo  $\delta t$  puede provocar violaciones a la conservación de energía y de momento lineal, que en el mejor de los casos, producirá resultados incorrectos, y en el peor de los casos, ocasionará un desbordamiento numérico en el programa, destruyendo la estructura del sistema; véase la figura 5-1.



**Figura 5-1 Efecto de la magnitud del paso de tiempo en las trayectorias de los átomos. (a) Trayectoria real, (b) Trayectoria simulada con un paso de tiempo pequeño, (c) Trayectoria con un paso de tiempo grande, muy alejada de la trayectoria real.**

Nuestro trabajo consistió en encontrar un paso de tiempo eficiente para usarlo en una simulación de Dinámica Molecular a temperatura constante. Pusimos en marcha

algunas corridas a diferentes pasos de tiempo en un rango que va desde 0.0001 ps hasta 0.0014 ps, siempre a una temperatura constante de 300K. Después graficamos la energía configuracional obtenida a cada paso de tiempo contra todos pasos de tiempo que utilizamos, en un histograma. Véase la figura 5-2, con el fin de observar las diferencias que presenta la energía y que dependencia tenían estas fluctuaciones con el paso de tiempo utilizado. Con base en estas pruebas, finalmente elegimos el paso de tiempo de 0.0015 ps, debido a que es un orden de magnitud más grande que la mayoría de los pasos que utilizamos, que lo hace conveniente para optimizar el tiempo de cómputo, y a que presenta pequeñas fluctuaciones que hacen que se mantenga en un valor constante de energía, lo que hace que los resultados sean confiables.



**Figura 5-2** Gráfica de energía configuracional vs. tamaño del paso de tiempo que se obtuvo simulando una nanopartícula a una temperatura constante de 300K.

### **5.3. Equilibrio térmico**

El propósito de una etapa de equilibración en nuestra simulación es permitir al sistema evolucionar desde una configuración inicial para alcanzar el equilibrio térmico. Nuestra configuración inicial tiene una geometría icosaedra perfecta; es necesario *relajar* energéticamente la estructura del sistema durante el tiempo que sea necesario para alcanzar estabilidad en las energías. Durante la etapa de equilibración, varios parámetros son monitoreados junto con sus configuraciones actuales, y cuando esos parámetros alcanzan valores estables, se puede considerar como alcanzado el estado de equilibrio. Después de esto, es posible comenzar a coleccionar la estadística de las propiedades dinámicas de nuestro interés.

El estado de equilibrio lo alcanzamos tomando 100,000 pasos de tiempo de un total de 500,000 pasos de tiempo que elegimos para coleccionar la estadística.

### **5.4. Uso del DL\_POLY**

El programa que utilizamos para realizar nuestras simulaciones es el DL\_POLY<sup>24</sup>, en sus versiones 2 (para cálculos en estaciones de trabajo) y 3 (para cálculos en paralelo). El DL\_POLY es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos, diseñado para facilitar las simulaciones de Dinámica Molecular de soluciones, polímeros, macromoléculas, sistemas iónicos, entre otros. DL\_POLY permite simular sistemas en distintos ensambles estadísticos, con y sin condiciones periódicas, y con distintos potenciales de interacción, entre ellos el de Sutton-Chen, que fue el utilizado en nuestras simulaciones.



El DL\_POLY requiere de 5 archivos de entrada y genera 7 archivos de salida. Los archivos de entrada, que son obligatorios para la corrida, son los archivos CONTROL, CONFIG y FIELD, que fueron los que utilizamos en nuestras simulaciones. El archivo CONTROL define las variables de control de la simulación. Algunas de estas variables son: el tipo de ensamble, la temperatura, el paso de tiempo, los pasos de equilibración, el total de pasos en la simulación y el radio de corte del potencial. El archivo CONFIG contiene las dimensiones de la celda unitaria, la opción de condiciones periódicas y las etiquetas de las especies atómicas, así como también las coordenadas, las velocidades y las fuerzas atómicas. Este archivo nos sirve para generar las imágenes de las nanopartículas que presentamos en este trabajo. El archivo FIELD contiene la información del campo de fuerza que define la naturaleza de las fuerzas moleculares. En el apéndice A mostramos ejemplos de estos archivos de entradas.

Los archivos de salida son los archivos HISTORY, OUTPUT, REVCON y STATIS. El archivo HISTORY contiene las coordenadas, las velocidades y las fuerzas atómicas a diferentes pasos de tiempo. Este archivo puede ser leído por programas que generan gráficos de la evolución del sistema mediante el procesamiento de los datos almacenados en el archivo. El archivo OUTPUT es un resumen de la simulación, que tiene un formato para ser leído por el usuario. El archivo REVCON, que tiene el mismo formato del archivo de entrada CONFIG, contiene la configuración del último paso de tiempo de la simulación. El archivo STATIS almacena los valores instantáneos de las variables energéticas.

En el siguiente capítulo discutiremos los resultados obtenidos en las simulaciones que realizamos a cada configuración de la nanopartícula.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Descripción de las simulaciones

Nuestro sistema de estudio es una nanopartícula de oro y de paladio, que tiene 561 átomos y presenta una estructura con una geometría icosaedral. Elegimos 5 diferentes concentraciones de oro y de paladio, donde cada concentración quedó determinada por la elección de los sitios equivalentes en donde fueron colocados los átomos según su especie atómica.

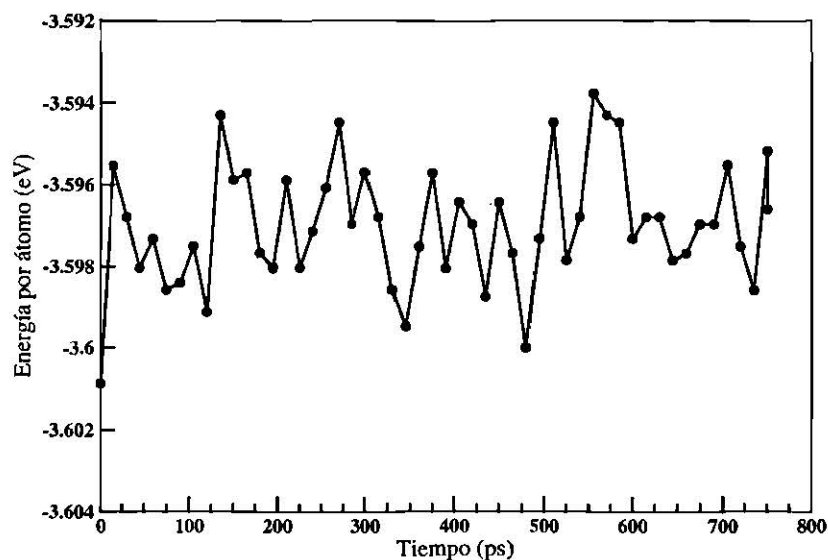
Para cada nanopartícula realizamos dos series de simulaciones. En la primer serie, que llamamos *serie de calentamiento*, hicimos un barrido en temperatura desde 300K hasta 1200K, en intervalos de 20K, usando como configuración inicial para cada temperatura la configuración final que obtuvimos a la temperatura anterior, excepto por la corrida a 300K, que hicimos partiendo de la estructura icosaedral original. En la segunda serie, o *serie de enfriamiento*, realizamos un barrido en donde se retrocede en temperatura desde 1200K hasta 300K, en intervalos de 20K, de manera análoga a la primer serie.

Usando la misma notación que utilizamos anteriormente, en este capítulo haremos referencia a las 5 diferentes nanopartículas de la siguiente forma:

- Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>: nanopartícula con 261 átomos de oro y 300 átomos de paladio.
- Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>: nanopartícula con 271 átomos de oro y 290 átomos de paladio.
- Pd<sub>261</sub>Au<sub>300</sub>: nanopartícula con 261 átomos de paladio y 300 átomos de oro.
- Pd<sub>271</sub>Au<sub>290</sub>: nanopartícula con 271 átomos de paladio y 290 átomos de oro.
- Au<sub>561</sub>: nanopartícula con 561 átomos de oro.

## 6.2. Equilibrio de la energía

Para cada corrida, el tiempo que simulamos en cada nanopartícula es de 750 ps, dividido en 500,000 pasos de tiempo, de los que 100,000 usamos en la equilibración térmica y no fueron considerados para el análisis de resultados.



**Figura 6-1** Energía por átomo vs. tiempo en una simulación a 320K de Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>.

En la figura 6-1 mostramos la gráfica de energía configuracional (en eV) vs. tiempo (en ps) en la que observamos que la energía no tiene un valor constante, sino que fluctúa alrededor de un valor de -3.596 eV, con una desviación estándar de 0.00152567. Este comportamiento concuerda con el esperado para la evolución temporal de un sistema a temperatura constante, en donde la energía no se conserva, sino que fluctúa alrededor de su valor medio.

### **6.3. Resultados**

#### **6.3.1. Relajación de la estructura inicial**

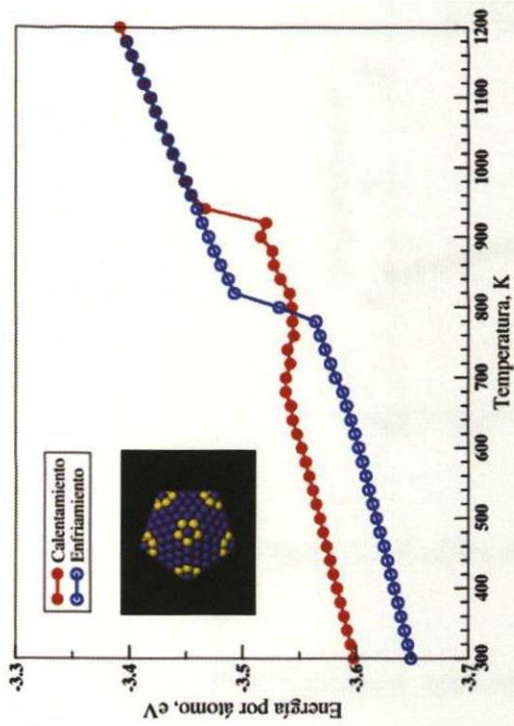
Al término de la simulación a 300K en la serie de calentamiento, observamos en la configuración final obtenida para cada nanopartícula, un incremento entre las distancias interatómicas con respecto a la configuración inicial. La configuración inicial, antes de correr la simulación a 300K, presenta una geometría icosaedraal perfecta, en la cual los átomos están arreglados en una estructura cristalina fcc, y que no está relajada térmicamente. Es por esto que, después de la relajación, las distancias interatómicas cambian en la estructura.

#### **6.3.2. Calentamiento y enfriamiento de los cúmulos**

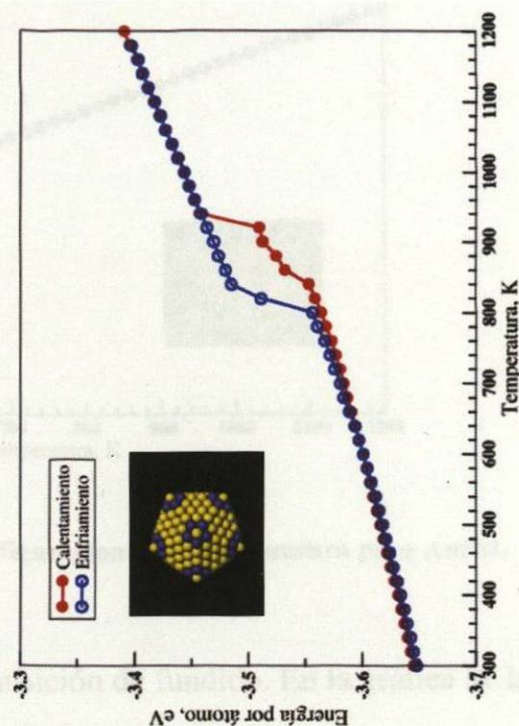
Las transiciones de fase fueron reconocidas para cada cúmulo, tanto en la serie de calentamiento como en la de enfriamiento, por medio de la evolución de la energía durante las simulaciones y de un análisis en la estructura de los cúmulos.

Las temperaturas de transición de fundido, o *melting transition*, y las de transición de congelamiento, o *freezing transition*, pueden obtenerse tanto identificando los cambios de pendiente de la energía configuracional, o energía potencial, con respecto a la temperatura, como inspeccionando los cambios en la geometría de la partícula.

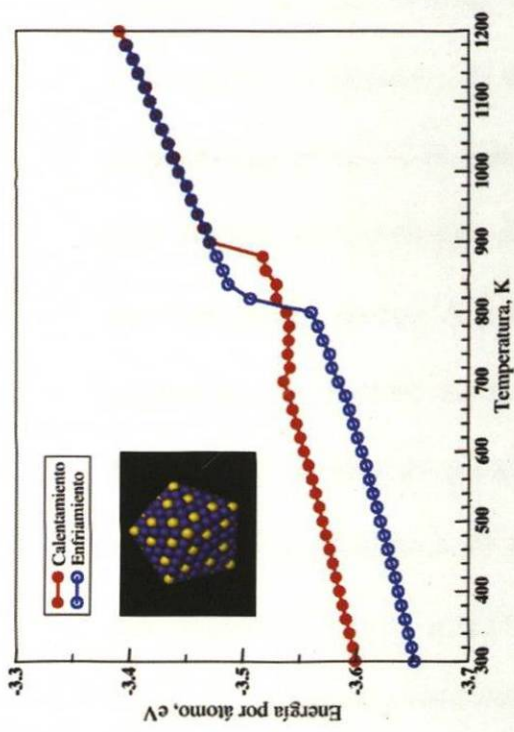
En la figura 6-2, mostramos las gráficas de la energía configuracional como función de la temperatura para las cuatro nanopartículas bimetálicas. En cada gráfica, la curva roja representa a la serie de calentamiento, mientras que la curva azul representa a la de enfriamiento.



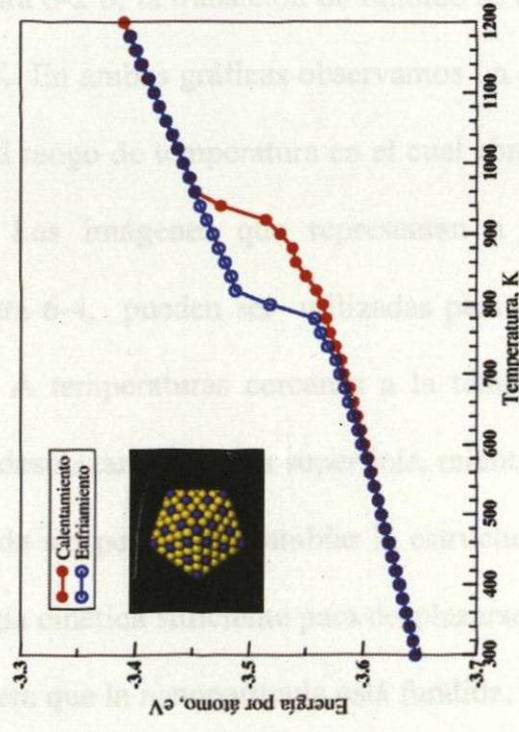
**a**



**b**

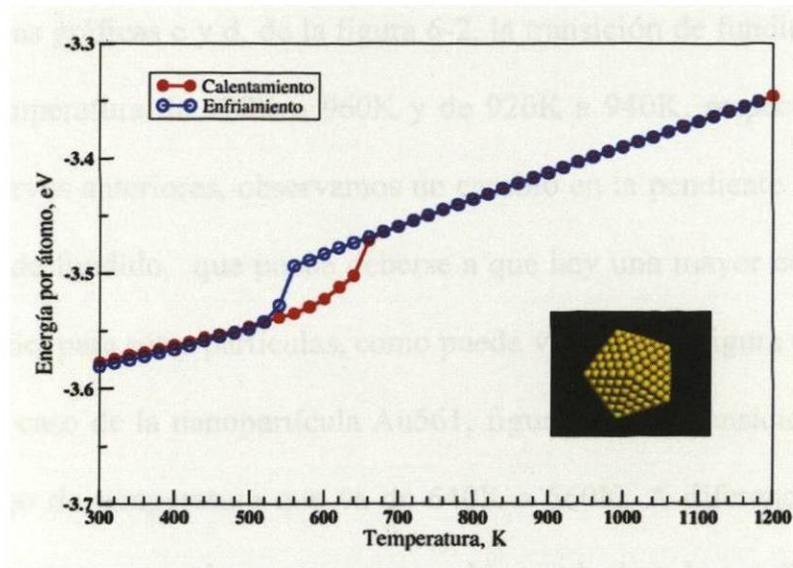


**c**



**d**

Figura 6-2 Gráfica de energía de configuración vs. temperatura para (a) Au261Pd300, (b) Au271Pd290, (c) Pd261Au300 y (d) Pd271Au290.

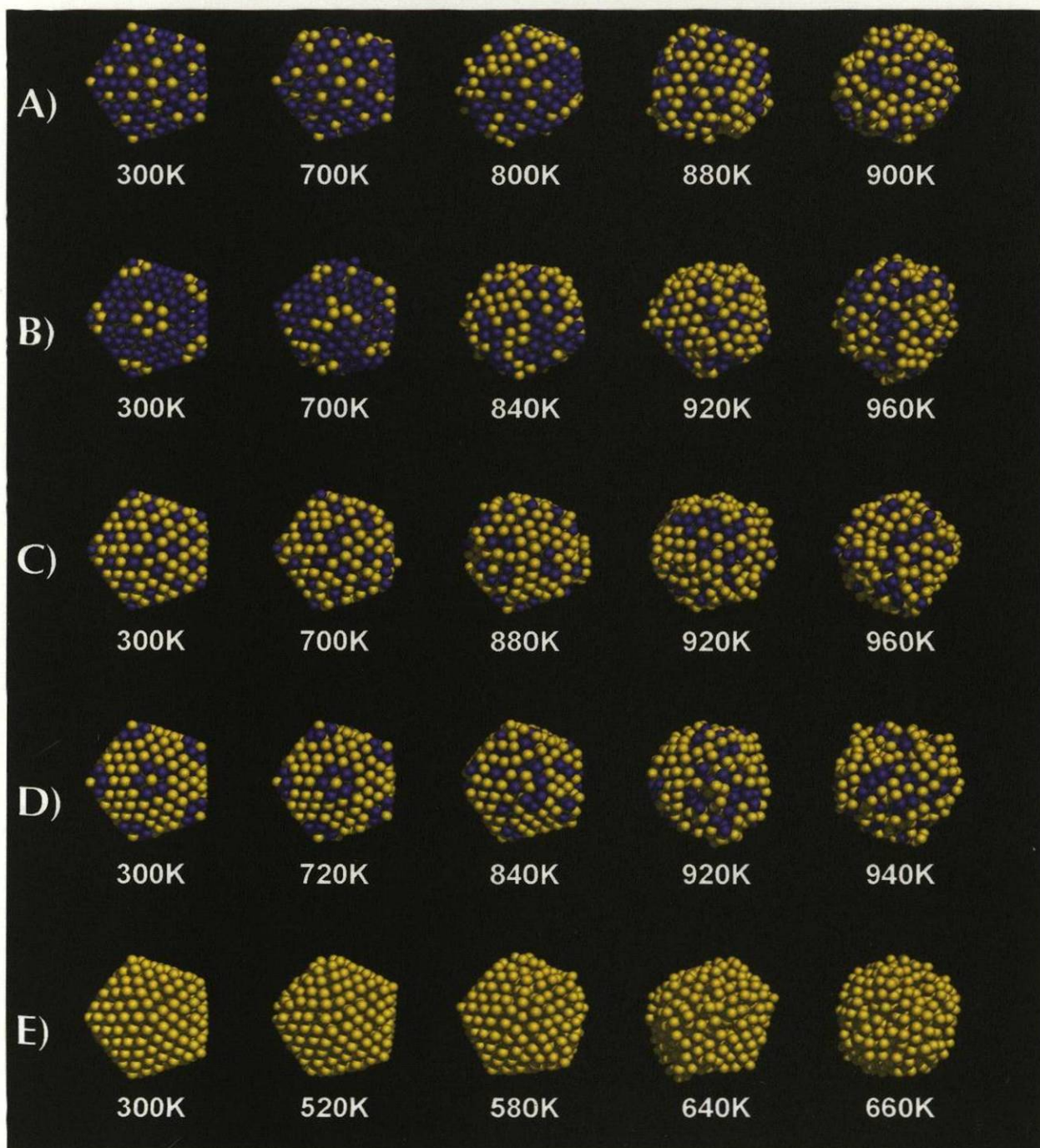


**Figura 6-3** Gráfica de energía configuracional vs. temperatura para Au<sub>561</sub>.

Primeramente, analizaremos la transición de fundido. En la gráfica de la figura 6-2 a, que corresponde a la nanopartícula Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>, observamos que la transición de fundido se da entre un rango de temperatura que va de 880K a 900K. En el caso de la nanopartícula Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>, véase la figura 6-2 b, la transición de fundido se da entre el intervalo de temperatura de 920K a 960K. En ambas gráficas observamos un cambio en la pendiente de la curva antes de llegar al rango de temperatura en el cual consideramos que ocurre la transición de fundido. Las imágenes que representan a estas dos nanopartículas, incisos A y B de la figura 6-4, pueden ser utilizadas para explicar el origen de ese cambio de la pendiente. A temperaturas cercanas a la temperatura de fundido, los átomos de oro comienzan a desplazarse hacia la superficie, mientras que los de paladio se desplazan en menor medida sin permitirse cambiar la estructura original que poseen, hasta que adquieren la energía cinética suficiente para desplazarse junto con los de oro, momento en el cual se considera que la nanopartícula está fundida.

Para las gráficas c y d, de la figura 6-2, la transición de fundido aparece entre los rangos de temperatura de 920K a 960K y de 920K a 940K, respectivamente. Al igual que en las curvas anteriores, observamos un cambio en la pendiente antes de que ocurra la transición de fundido, que puede deberse a que hay una mayor concentración de oro en la superficie, para estas partículas, como puede verse en la figura 6-4, incisos C y D.

En el caso de la nanopartícula Au561, figura 6-3, la transición de fundido se da entre un rango de temperatura que va de 640K a 660K. A diferencia de las partículas bimetalicas, en este caso observamos un cambio gradual en la pendiente de la curva de energía, desde varias decenas de grados antes de la transición de fundido. Considerando las imágenes que representan a esta nanopartícula, en el inciso E de la figura 6-4, y resultados de estudios recientes realizados a nanopartículas cubo-octaedrales de oro puro<sup>18</sup>, podemos afirmar que esto es debido a que el oro en la superficie de la nanopartícula comienza a fundirse a temperaturas más bajas a la de fundido de la parte interna de la partícula, por lo cual vemos un incremento en la energía configuracional incluso antes de la transición de fase.



**Figura 6-4** Evolución de las configuraciones durante la serie de calentamiento para (A) Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>, (B) Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>, (C) Pd<sub>261</sub>Au<sub>300</sub>, (D) Pd<sub>271</sub>Au<sub>290</sub> y (E) Au<sub>561</sub>.

Después del análisis que hicimos a la transición de fundido, similarmente, analizaremos la transición de congelamiento basándonos en las figuras 6-2, 6-3 y 6-4.



Para la nanopartícula Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>, la transición de congelamiento ocurre en el rango de temperatura que va de 800K a 840K. Para la nanopartícula Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>, la transición de congelamiento se da en el intervalo de temperatura de 780K a 820K. En ambas gráficas, podemos observar una diferencia en energía entre el punto a 300K de la serie de enfriamiento con respecto al punto a 300K de la serie de calentamiento. Esto puede indicarnos que la estructura inicial que poseen ambas partículas no es la energéticamente más estable.

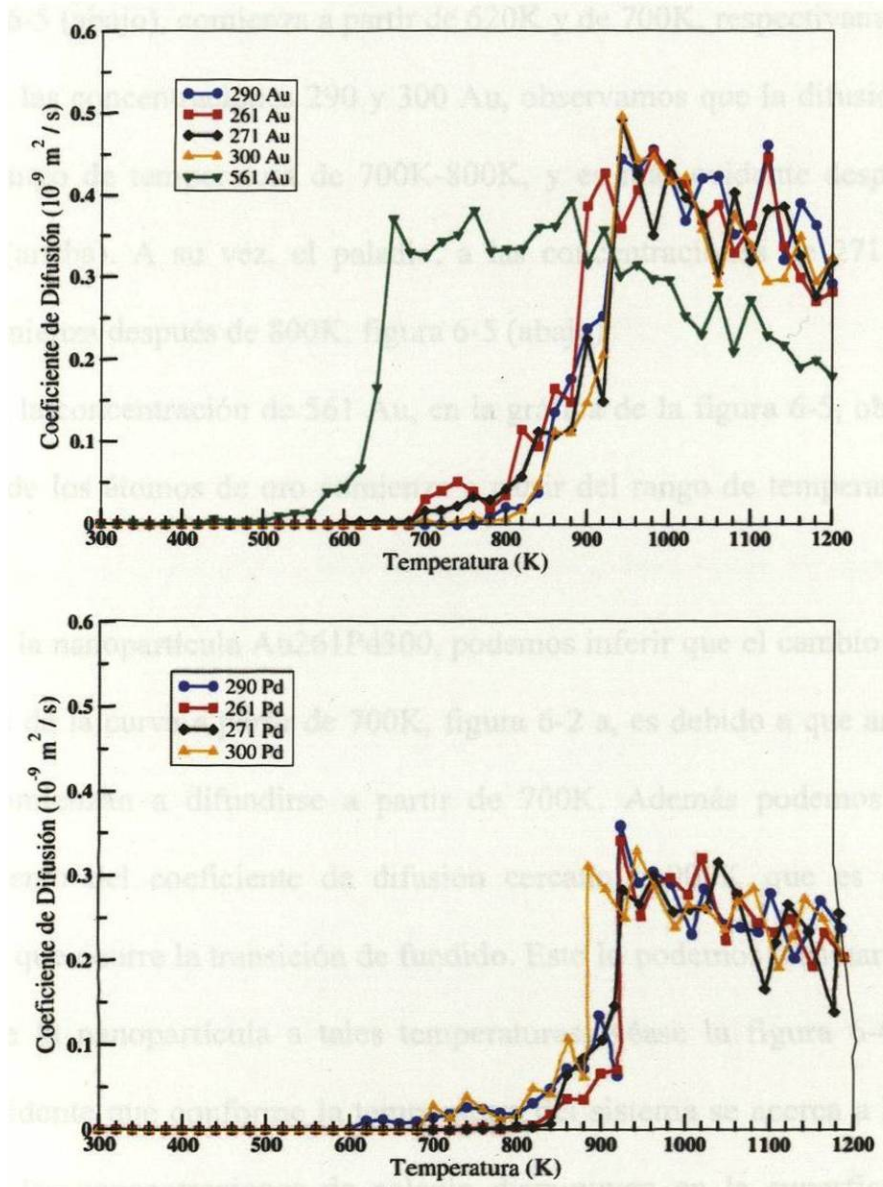
Para la nanopartícula Pd<sub>261</sub>Au<sub>300</sub>, la transición de congelamiento ocurre entre el intervalo de temperatura de 780K a 820K, y para la nanopartícula Pd<sub>271</sub>Au<sub>290</sub>, entre el intervalo de temperatura de 800K a 840K. En las curvas de ambas nanopartículas podemos observar que coinciden varios puntos a partir de 300K hasta cercanos a 700K, de la serie de congelamiento y de calentamiento, así que, podemos inferir que tanto la estructura icosaedrales inicial, que obtiene al calentarse a 300K, como la estructura que adquiere la nanopartícula al enfriarse a 300K, son energéticamente muy estables.

Para la nanopartícula Au<sub>561</sub>, la transición de congelamiento ocurre en el intervalo de temperatura de 520K a 560K, y al igual que las 2 nanopartículas anteriores, la estructura final de esta nanopartícula tiene una energía cercana a la de su estructura inicial, lo que indica que ambas estructuras son favorables para estas concentraciones y distribuciones de oro.

### **6.3.3. Análisis dinámico por el coeficiente de difusión**

El coeficiente de difusión nos indica cuando, o en qué circunstancias, una especie atómica presenta alta movilidad, o bien, comienza a difundirse a través del sistema<sup>20</sup>. En las figuras 6-5 y 6-6, graficamos los coeficientes de difusión para el oro y el paladio,

tanto en la serie de calentamiento como en la de enfriamiento, respectivamente, para las distintas concentraciones que se eligieron.



**Figura 6-5** Coeficientes de difusión como función de la temperatura para el oro (arriba) y el paladio (abajo) a distintas concentraciones durante la serie de calentamiento.

Basándonos en los coeficientes de difusión, realizamos un análisis cualitativo de lo que ocurre antes y durante la transición de fundido y la de congelamiento.

Durante la serie de calentamiento, para las concentraciones 261 y 271 de Au, observamos que la difusión de los átomos de oro comienza a partir de 700K, figura 6-5

(arriba), siendo más evidente para la concentración 261 de oro. A su vez, para el paladio, observamos que la difusión de los átomos de paladio, a las concentraciones de 300 y de 290, figura 6-5 (abajo), comienza a partir de 620K y de 700K, respectivamente.

Para las concentraciones 290 y 300 Au, observamos que la difusión comienza a partir del rango de temperatura de 700K-800K, y es más evidente después de 800K, figura 6-5 (arriba). A su vez, el paladio, a las concentraciones de 271 y de 261, la difusión comienza después de 800K, figura 6-5 (abajo).

Para la concentración de 561 Au, en la gráfica de la figura 6-5, observamos que la difusión de los átomos de oro comienza a partir del rango de temperatura de 500K-600K.

Para la nanopartícula Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>, podemos inferir que el cambio que ocurre en la pendiente de la curva a partir de 700K, figura 6-2 a, es debido a que ambas especies atómicas comienzan a difundirse a partir de 700K. Además podemos notar por el comportamiento del coeficiente de difusión cercano a 900K que es cerca de esta temperatura que ocurre la transición de fundido. Esto lo podemos analizar a través de las imágenes de la nanopartícula a tales temperaturas; véase la figura 6-4, inciso A, en donde es evidente que conforme la temperatura del sistema se acerca a la de transición de fundido, las concentraciones de paladio disminuyen en la superficie mientras los átomos de oro se difunden hacia ésta.

Para Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>, el cambio que ocurre en la pendiente de la curva comienza a partir del rango de temperatura de 600K-700K, y este cambio es debido a que el paladio y el oro comienzan a difundirse después de 600K, aunque para el oro mientras más notorio a partir de 700K. Además, observamos que, para este caso, el coeficiente de difusión aumenta considerablemente después de 900K y podemos comparar con la

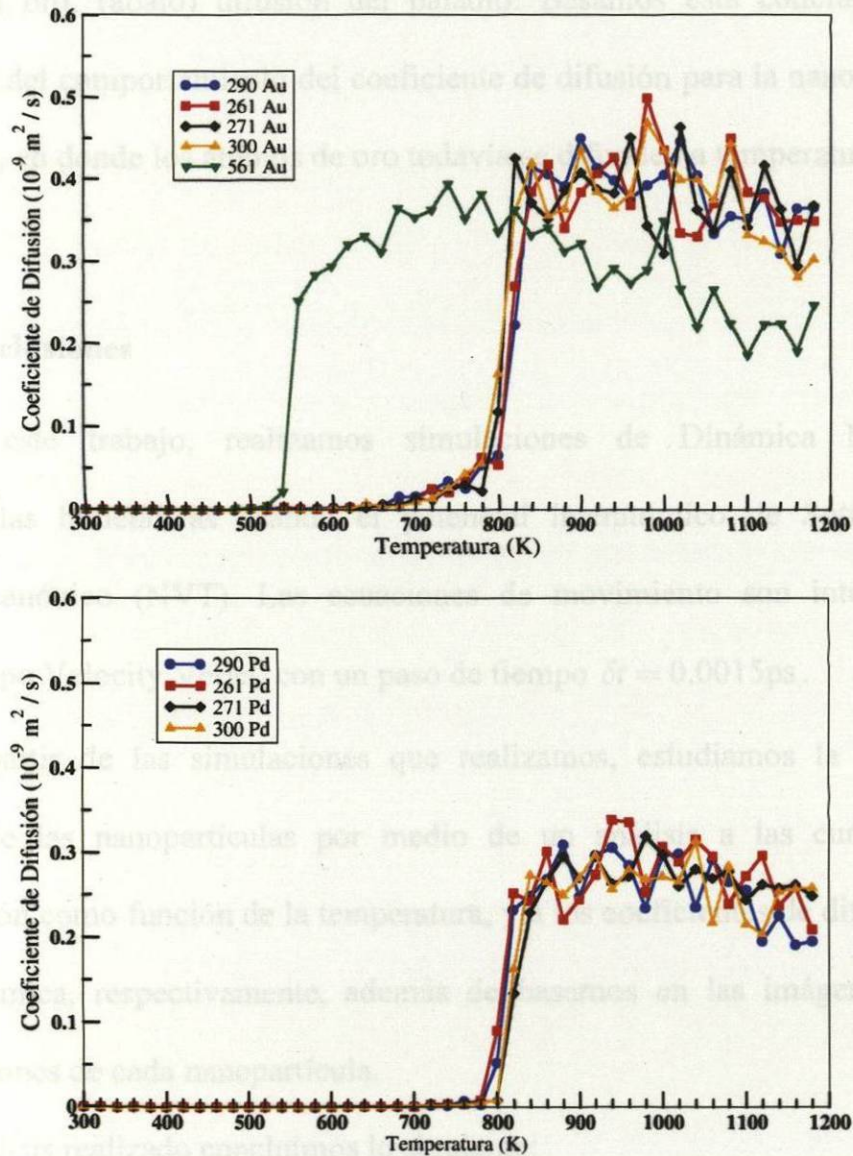
curva, figura 6-2 b, y vemos que coincide cuando ocurre la transición de fundido. También podemos analizar las imágenes de la nanopartícula a dichas temperaturas; véase la figura 6-4, inciso B, en donde es evidente que conforme se acerca la transición de fundido, las concentraciones de paladio disminuyen en la superficie y los átomos de oro se difunden hacia ésta, al igual que en la nanopartícula Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub>.

Para Pd<sub>261</sub>Au<sub>300</sub>, el cambio en la pendiente de la curva comienza a partir del rango de temperaturas que va de 700K-800K, figura 6-2 c, al igual que la difusión de ambas especies atómicas a esas temperaturas. Además el coeficiente de difusión aumenta notoriamente a temperaturas después de 900K, y al igual que en las demás nanopartículas, ocurre la transición de fundido a esas temperaturas. Podemos analizar las imágenes de la nanopartícula a tales temperaturas. Véase la figura 6-4, inciso C.

Para Pd<sub>271</sub>Au<sub>290</sub>, el cambio que ocurre en la pendiente de la curva comienza después de 800K, figura 6-2 d, que puede deberse a que ambas especies atómicas comienzan a difundirse a partir de esa temperatura. También observamos que el coeficiente de difusión aumenta notoriamente después de 900K, y analizando la curva a esas temperaturas, podemos notar que es en este rango que ocurre la transición de fundido. A su vez, podemos analizar las imágenes de la nanopartícula a tales temperaturas; véase la figura 6-4, inciso D.

Para Au<sub>561</sub>, el cambio que ocurre en la pendiente de la curva comienza a partir de un rango de temperatura que va de 500K-600K, figura 6-3, que puede deberse a que ambas el oro comienza a difundirse a partir de esa temperatura. Además el coeficiente de difusión aumenta evidentemente después de 600K, y analizando la curva alrededor de esa temperatura, podemos notar que ocurre la transición de fundido. A su vez, podemos

usar las imágenes de la nanopartícula para analizar visualmente lo que ocurre a dichas temperaturas; véase la figura 6-4, inciso E.



**Figura 6-6** Coeficientes de difusión como función de la temperatura para el oro (arriba) y el paladio (abajo) a distintas concentraciones durante la serie de enfriamiento.

Cuando las nanopartículas bimetálicas llegan a la fase de fusión, ambas especies atómicas se están difundiendo en el sistema, prevaleciendo una concentración mayor de átomos de oro que de paladio en la superficie. Podemos notar en las imágenes de estas nanopartículas en la figura 6-4, que a la temperatura cuando la nanopartícula está fundida, todas son muy similares entre sí. Después, cuando se realiza la serie de

enfriamiento, los átomos de paladio son los primeros en dejar de difundirse, ocasionando con esto que los átomos de oro empiecen a dejar de difundirse, figura 6-6 (arriba), difusión del oro, (abajo) difusión del paladio. Basamos esta conclusión en lo que observamos del comportamiento del coeficiente de difusión para la nanopartícula de oro puro Au<sub>561</sub>, en donde los átomos de oro todavía se difunden a temperaturas más bajas.

#### 6.4. Conclusiones

En este trabajo, realizamos simulaciones de Dinámica Molecular para nanopartículas bimetálicas usando el potencial interatómico de Sutton-Chen en el ensamble canónico (NVT). Las ecuaciones de movimiento son integradas por un algoritmo tipo Velocity Verlet con un paso de tiempo  $\delta t = 0.0015\text{ps}$ .

A partir de las simulaciones que realizamos, estudiamos la estructura y la dinámica de las nanopartículas por medio de un análisis a las curvas de energía configuración como función de la temperatura, y a los coeficientes de difusión para cada especie atómica, respectivamente, además de basarnos en las imágenes de distintas configuraciones de cada nanopartícula.

Del análisis realizado concluimos lo siguiente:

- La temperatura de fundido, para las nanopartículas bimetálicas, depende de las posiciones relativas del oro y el paladio.
- Para las nanopartículas Au<sub>261</sub>Pd<sub>300</sub> y Au<sub>271</sub>Pd<sub>290</sub>, los átomos de oro se difunden hacia la superficie antes de la temperatura de fundido, en acuerdo con otros trabajos publicados<sup>18</sup>. Es por esto que no se observan altas concentraciones de paladio en la superficie.

- En la nanopartícula Au561, en la curva de calentamiento, vemos un cambio gradual en la energía, antes de que ocurra la transición de fundido, debido a que los átomos en la superficie se funden antes que en el resto de la nanopartícula.
- Basados en la transición de fundido para la nanopartícula Au561, en las nanopartículas bimetálicas, la presencia de paladio retrasa el fundido del oro.
- Para las partículas Pd261Au300 y Pd271Au290, la presencia de oro en la superficie antes de la equilibración térmica evita que se requiera migración de Au para minimizar la energía superficial. Además, una vez cerrado el ciclo calentamiento-enfriamiento, la partícula regresa a sus valores originales de energía potencial a temperatura ambiente, lo que puede ser evidencia de que la geometría icosaedrales es energéticamente apropiada para nanopartículas formadas en una proporción alta por este elemento.

## **APÉNDICE A**

### **Archivos de entrada de DL\_POLY**



## Archivo CONTROL

ICOSAHEDRAL 561 BINARY Au261Pd300 CLUSTER, 300K

```
temperature      300.00
steps            500000
equilibration steps 100000
timestep         0.0015

print every      10000
rdf collection every 10000 steps
print rdf
stats every      200 steps
stack            20 deep
traj             0 10000 1
zden
```

```
cutoff    7.0
delr      1.0
```

```
no electrostatics
ensemble nvt hoover 0.01
```

```
job time    72000
close time  2000
```

```
finish
```

## Archivo FIELD

ICOSAHEDRAL BINARY AuPd CLUSTER WITH 561 ATOMS 47/53 300K

```
units ev
molecu 1
Gold-Palladium cluster alloy
nummol 1
atoms 561
Au 197.0 0.0 261
Pd 106.4 0.0 300
finish
vdw 3
Pd Pd stch 0.004179 3.89 12.0 7.0 108.526
Au Au stch 0.012794 4.08 10.0 8.0 34.428
Au Pd stch 0.007312 3.98 11.0 7.5 61.126
close
```

## Archivo CONFIG (fragmento)

COMPND	Au261yPd300		
	0		0
Au	1		
	0.000	0.000	0.000
Au	2		
	0.000	0.000	2.283
Au	3		
	1.651	-1.199	1.023
Au	4		
	-0.628	-1.939	1.023
Au	5		
	-2.039	0.000	1.023
Au	6		
	-0.630	1.939	1.023
Au	7		
	1.649	1.199	1.023
Au	8		
	-1.651	1.199	-1.023
Au	9		
	0.628	1.939	-1.023
Au	10		
	2.039	0.000	-1.023
Au	11		
	0.630	-1.939	-1.023
Au	12		
	-1.649	-1.199	-1.023
Au	13		
	0.000	0.000	-2.283
Au	14		
	2.279	3.140	0.000
Au	15		
	-2.281	3.137	0.000
Au	16		
	-3.690	-1.199	0.000
Au	17		
	0.000	-3.879	0.000
Au	18		
	3.690	-1.197	0.000
Au	19		
	2.281	-3.137	0.000
Au	20		
	-2.279	-3.140	0.000
Au	21		
	-3.690	1.197	0.000
Au	22		
	0.000	3.879	0.000
Au	23		
	3.690	1.199	0.000
Au	24		
	2.669	1.941	-2.048
Au	25		
	-3.300	0.000	-2.048
Au	26		
	-2.669	-1.941	2.048

## BIBLIOGRAFÍA

1. Consultar las páginas electrónicas: <http://www.nanosysinc.com/tech/core.html>,  
<http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/unwin/Fullerenes.html>,  
<http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanotubos.htm>
2. Consultar la página electrónica: <http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/nanotubes/omake/fullerenes/fullerenes.html>
3. P. Holister, J. W. Weener, C. R. Vas y T. Harper, *Nanoparticles*, Technology White Papers nr. 3, Científica Ltd (2003).
4. Consultar las páginas electrónicas:  
<http://pubs.acs.org/cen/nanotechnology/7842/7842business.html>,  
[http://www.emsltesting.com/carbon\\_black.html](http://www.emsltesting.com/carbon_black.html)
5. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books (2000).
6. M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Great Britain), Oxford University Press (1987).
7. S. Mejía, Material del curso *Simulaciones de sistemas físicos* (2004).
8. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Singapore), McGraw-Hill Book Co (1965).
9. A. R. Leach, *Molecular Modelling-Principles and Applications* (Great Britain), Prentice Hall (2001).
10. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (United States of America), Academic Press (1996).
11. J. M. Montejano-Carrizales, J. L. Rodríguez-López, C. Gutiérrez-Wing, M. Miki-Yoshida y M. José-Yacamán, *Crystallography and Shape of Nanoparticles and Clusters: Geometrical Analysis, Image and Diffraction Simulation, and High Resolution Images*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H.S. Nalwa, **2**, 237 (2004).
12. G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao y M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173401 (2005).
13. J. L. Rodríguez-López, J. M. Montejano-Carrizales y M. José-Yacamán, *Appl. Surf. Sci.* **219**, 56 (2003).
14. X. Li y J. Huang, *J. Solid State Chem.* **176**, 234 (2003).

15. J.P.K. Doye y F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3570 (2001).
16. S.-C. Y. Tsen, P. A. Crozier y J. Liu, *Ultramicroscopy* **98**, 63 (2003).
17. M. José-Yacamán, M. Marín-Almazo y J. A. Ascencio, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **173**, 61 (2001).
18. S. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, M. José-Yacamán, *Ciencia UANL*, **VIII**, 3 (2005).
19. H. B. Liu, J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, M. José-Yacamán, *Surf. Sci.* **491**, 88 (2001).
20. M. José-Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu y J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol., B* **19**, 1091 (2001).
21. S. C. Hendy y B. D. Hall, *Phys. Rev. B* **64**, 085425 (2001).
22. H. Raffi-Tabar y A. P. Sutton, *Philos. Mag. Lett.* **63**, 217 (1991).
23. H. Raffi-Tabar, *Phys. Reports* **325**, 239 (2000).
24. W. Smith, M. Leslie and T.R. Forester, *The DL\_POLY\_2 User Manual*, CCLR Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, England, Version 2.14, April 2003.

