

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física



“Estudio de estructuras de cúmulos bimetálicos de Cu-Ni mediante el método Basin-Hopping”

Tesis

Para obtener el grado de

Licenciado en Física

Presenta:

Carlos Emiliano Buelna García

Hermosillo, Sonora México

Septiembre de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*Con todo mi amor, para mis padres.
Para Sara Graciela García Echevarria,
la hija del juez, la maestra, por siempre mi mamá tuti.*

*Para Carlos Alonso Buelna Valdez,
el galán, el capitán, mi papá Carlos, mi mejor ejemplo.*

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, profesor y mentor Alvaro Posada Amarillas, por su confianza, perseverancia e incondicional apoyo.

Al Departamento de Física, al Departamento de Investigación en Física (DIFUS), a su personal y profesores a quienes debo mi formación como físico.

Al CONACyT, por haberme otorgado una beca para concluir este trabajo a través del proyecto No. 180424.

A mi comité de tesis por tomarse el tiempo para revisar mi trabajo y por las valiosas observaciones en el mismo.

A mis amigos, mis compañeros del laboratorio, los muchachos del posgrado en materiales pero por sobre todo a Analila por tan bellos momentos haciendo lo que más nos gusta, física.

A mis papás, Tuti y Carlos, por su apoyo incondicional y extraordinario esfuerzo diario por dirigirme y a mi madrina Virginia quien ha sido como una madre.

A mis hermanos José Manuel y María Graciela de quienes estoy siempre muy orgulloso.

A toda mi familia, en especial a mi abuela, ella quien me veía tan grande que, en sus claros ojos encontraba la mejor versión de mí mismo.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	2
RESUMEN	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 Nanociencia y Nanoeconología	4
1.2 Física Computacional	6
1.3 Nanopartículas Metálicas y Nanoaleaciones	9
1.4 Nanoaleaciones Cu-Ni	12
1.5 Nanoaleaciones Janus	14
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS	16
2.1 Métodos de Optimización Global	16
2.1.1 Algoritmo Genético	17
2.1.2 Algoritmo de Recocido Simulado	18
2.1.3 Algoritmo Basin-Hopping	19
2.2 Métodos Semiempíricos	20
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL	21
3.1 Introducción	21
3.2 BHUoS	21
3.2.1 Potencial Gupta	24
3.3 Optimización Geométrica	27
3.4 Análisis Estructural y Energético	28
3.4.1 Energía de Exceso	28
3.4.2 Segunda Diferencia para la Energía de Exceso	29
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 Nanoaleaciones de 13 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$	30
4.2 Nanoaleaciones de 19 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$	35
4.3 Nanoaleaciones de 33 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$	39
4.4 Nanoaleaciones de 38 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$	44
4.5 Nanoaleaciones de 55 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$	48
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS	57

Índice de Figuras

Figura 2.1-1. Búsqueda de mínimos implementando Basin-Hopping	19
Figura 3.2-1. Parámetros de Bulto para Cu-Ni ajustados	23
Figura 4.1-1. Estructuras óptimas para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$	31
Figura 4.1-2. Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$	32
Figura 4.1-3. Segunda Diferencia para la Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$	33
Figura 4.1-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$	34
Figura 4.2-1. Estructuras óptimas para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$	35
Figura 4.2-2. Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$	36
Figura 4.2-3. Segunda Diferencia para la Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$	37
Figura 4.2-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$	38
Figura 4.3-1. Estructuras óptimas para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$	39
Figura 4.3-2. Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$	41
Figura 4.3-3. Segunda Diferencia para la Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$	42
Figura 4.3-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$	43
Figura 4.4-1. Estructuras óptimas para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$	44
Figura 4.4-2. Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$	45
Figura 4.4-3. Segunda Diferencia para la Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$	46
Figura 4.4-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$	47
Figura 4.5-1. Estructuras óptimas para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$	48
Figura 4.5-2. Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$	50
Figura 4.5-3. Segunda Diferencia para la Energía de exceso para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$	51
Figura 4.5-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni para $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$	52

Resumen

El estudio de nanoaleaciones a nivel teórico y computacional es de gran importancia para el desarrollo de nanoestructuras funcionalizadas, que aborden problemáticas de manera muy específica y eficiente. Las nanoaleaciones de tipo Cu-Ni han mostrado interesantes cualidades en la industria de los catalizadores, aplicaciones a la biomedicina y propiedades ópticas, magnéticas y termodinámicas particulares. El presente trabajo de tesis es un estudio teórico sobre las propiedades estructurales y energéticas de cúmulos monometálicos y bimetálicos de Cu-Ni, en agregados de 13, 19, 33, 38 y 55 átomos. Para la simulación computacional de estos se utilizó el método Basin-Hopping implementado en el software BHUoS (desarrollado en la Universidad de Sonora por el grupo del Dr. Alvaro Posada Amarillas). Las configuraciones iniciales fueron generadas de manera aleatoria, mediante el método de Basin-Hopping se realizaron intercambios y optimizaciones de forma sistemática hasta obtener estructuras de mínima energía, se emplearon los parámetros de Cleri y Rosato para los parámetros del potencial Gupta.

Capítulo 1

Introducción

En este primer capítulo se presenta una introducción al campo de estudio de los métodos de optimización global para sistemas nanoestructurados compuestos por nanopartículas metálicas y nanoaleaciones. Partimos de la revisión de uno de los eventos más importantes en el área, considerado como el inicio temprano de lo que sería en algún momento la nanociencia y la nanotecnología, además de mencionar algunos de los sucesos que permitieron el desarrollo y avance de este nuevo campo de estudio. También se discute la implementación de las herramientas computacionales para la resolución de algunos problemas para los cuales con otros métodos no se tendrían resultados tan eficientes como con éstas; a continuación nos concentramos en el área de las nanopartículas metálicas de metales de transición y nanoaleaciones, la cual ha tenido una creciente popularidad desde hace más de 20 años, y que continúa en aumento por sus importantes propiedades en la industria de catálisis y sus aplicaciones en áreas tan necesarias como la medicina y las aplicaciones biológicas. Por último, nos enfocamos en el sistema central de este trabajo las nanopartículas metálicas de Cu-Ni, su impacto en la investigación actual y sus posibles aplicaciones tecnológicas.

1.1 Nanociencia y Nanotecnología

Fue en diciembre de 1959 en Pasadena California, Richard P. Feynman presentó a la American Physical Society una plática titulada “There is Plenty Room at the Bottom”. En ella, de la forma tan elocuente que lo caracterizaba al hablar, hizo una serie de preguntas y propuestas tecnológicas notables, con éstas estableció de forma temprana un nuevo campo de estudio, la nanociencia, siendo uno de sus principales objetivos el contestar la pregunta “qué tan pequeño podemos hacer el proceso de miniaturización” [1]. Esta nueva área del conocimiento tiene por objeto de estudio todo sistema de dimensiones nanoscópicas del orden de 10^{-9} m; dichos nanosistemas tienen propiedades interesantes que surgen únicamente del pequeño tamaño que posee, cualidades que difieren a las del mismo sistema en un tamaño mayor, propiedades de bulto

y que en ocasiones tampoco son propias de las entidades atómicas, es por eso que se considera a la nanociencia como el campo de estudio donde converge la física atómica con la química y la física de sistemas complejos. Las ideas abordadas en esa plática fueron tan variadas como prometedoras, desde construir supercomputadoras miniaturizando sus componentes, hasta hacer análisis químicos tan sencillos como echar un vistazo y situar cada átomo de la sustancia en el lugar que se requiere [2].

Todas estas propuestas fueron dando forma a la emergente nanociencia y tienen un sustento formal que descansa en la física cuántica debido a que las interacciones entre átomos son descritas por ésta. La idea de que los nanosistemas se comportan de tal manera que necesitan una descripción propia tiene antecedentes que nos remontan hasta el antiguo Egipto, donde ya se utilizaban nanosistemas de oro para la elaboración de cosméticos, mientras que los romanos aprovechaban sus propiedades tan particulares para dar color al vidrio. En 1857, Michael Faraday fue el primero en determinar que el color característico de una suspensión coloidal de metales está determinado por nanosistemas de partículas metálicas, sobre esa misma línea de investigación en 1908 Mie demostró que los colores característicos de una suspensión coloidal de nanopartículas metálicas se deben a absorciones en la región visible del espectro causada por plasmones [3]. En su conjunto todas estas evidencias eran prueba suficiente de la necesidad de desarrollar a la nanociencia como un área particular del conocimiento científico.

Los avances en la teoría no estarían completos sin un arreglo experimental que los comprobara, la nanotecnología es la encargada del diseño y la manipulación de la materia a escalas nanoscópicas. La nanociencia y la nanotecnología están íntimamente ligadas, el avance de una depende fuertemente de la otra y son en muchas maneras dos áreas complementarias. Este campo de estudio era en un principio muy caro, puesto que la imagenología de nanosistemas solo era posible utilizando microscopios de transmisión de electrones sumamente costosos, fue en 1981 que se popularizó con la invención del microscopio de

efecto túnel, el cual representó un avance en la nanotecnología tan grande que en 1986 sus inventores Gerd Binnig y Heinrich Rohrer fueron laureados con el premio Nobel. No pasó mucho tiempo para que la nanociencia estuviera al alcance de todos, se hizo notable la imperiosa necesidad de esta tecnología sobre todo en el área biológica donde fue cuantioso el incremento de artículos que reportaban imágenes de moléculas biológicas. Otro gran paso dado por la nanotecnología fue el desarrollo del microscopio de fuerza atómica en 1986, con estos instrumentos fue posible obtener una imagen de cualquier material del cual se contara con una muestra para examinar [4].

1.2 Física Computacional

En algunas ocasiones resulta imposible contar con una muestra para estudiar de manera experimental un sistema, los motivos pueden variar, en algunas ocasiones los materiales o el proceso de elaboración del sistema de estudio resultan en costos muy elevados o bien las condiciones del entorno no permiten una correcta medición, hay casos en los que se proponen sistemas totalmente nuevos y no existe un antecedente experimental que nos permite reproducirlos. Cuando esto sucede las computadoras ofrecen una opción válida para el estudio científico de dichos sistemas, como herramientas predictivas. Errol define de una manera muy práctica a la física computacional como el conjunto de técnicas para investigar problemas propios de la física utilizando una computadora. En física computacional se maneja la filosofía de que se está simulando el comportamiento de entidades físicas reales, con lo cual a medida que los modelos mejoran estos se acercan más a un reflejo de los sistemas físicos reales [5]. Bajo esta filosofía la física computacional tiene una selección de herramientas para el estudio de diversos sistemas los cuales podremos diferenciar en 5 tipos distintos [5]:

1. Mecánica molecular: este método se sustenta en modelar a la molécula como un conjunto de esferas unidas por resortes, de tal manera que, si

determinamos la longitud normal, los ángulos y la energía necesaria para deformar dichos resortes, podemos determinar entonces la energía para cualquier molécula. Con ello podemos cambiar la geometría de la molécula hasta encontrar la de menor energía.

2. Dinámica Molecular: Los cálculos para el método de dinámica molecular se sustentan en las leyes que rigen los movimientos de las moléculas, derivando las fuerzas de potenciales semiempíricos que modelan las interacciones interatómicas.
3. Semiempíricos: Al igual que para los cálculos ab initio los semiempíricos están basados en la ecuación de Schrödinger, solo que los semiempíricos se distinguen por usar una parametrización, este proceso consiste en agregar un valor experimental al procedimiento matemático lo cual resulta en un cálculo de propiedades electrónicas más rápido.
4. DFT: Por sus siglas del inglés Density Functional Theory, al igual que el método anterior, ésta también se sustenta en la resolución de la ecuación de Schrödinger con la variante de que, para este método en vez de obtener una función de onda convencional, obtenemos una distribución de los electrones con la cual se construye una función de densidad electrónica. Estos métodos son mucho más rápidos que los ab initio, pero no tanto como los semiempíricos.
5. Ab initio: Los cálculos ab initio o de primeros principios se basan en resolver un sistema modelado mediante la ecuación de Schrödinger, producto de esto obtenemos una función de onda y una energía que, visto como un problema de eigenvalores, es una eigenfunción y un eigenvalor del sistema. Uno de los principales inconvenientes es que, para sistemas moleculares con más de un electrón, la ecuación de Schrödinger no ofrece una solución analítica, por lo cual se debe usar un método aproximativo. Los cálculos con este método son relativamente lentos y entre más componentes tenga la molécula más habrá de ralentizarse.

En la actualidad los problemas en los que se suele enfocar la física computacional son tan variados como sistemas podemos proponer, uno de los temas más investigados es el de la geometría molecular, el cual está asociado a las dimensiones de las moléculas, consiste entre otras cosas en encontrar parámetros como longitudes de enlace y ángulos, así como determinar la energía asociada a cada configuración geométrica para buscar una de mínima energía y también estudiar los estados de transición entre ellas, tal como lo describe Schlegel donde define a una superficie de energía potencial como una relación de la energía con respecto al cambio de la estructura de un sistema en un estado dado [6]. Otro problema que se estudia frecuentemente es el de calcular y utilizar los parámetros de arreglos experimentales tales como espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV/vis) y resonancia magnética nuclear (NMR), un ejemplo de este tipo de investigación se ve expuesto en el trabajo de Lee y Kathrin, donde hacen uso de la NMR de estado sólido para hacer mediciones al sistema [7]. Una línea de investigación que resulta muy común sobre todo para la gente que se dedica a la ciencia de materiales es el estudio de las propiedades físicas de un sistema tal como lo hizo Panizon en su estudio de propiedades termodinámicas de una nanoaleación de Cu-Ni [8].

Frank Jensen menciona que “las computadoras no resuelven problemas, la gente lo hace, la fortaleza de la física computacional está en generar datos para ello”. No importa que tan sofisticado parezca un programa computacional, casi todos ellos se basan en realizar un limitado número de tareas, tales como [9]:

- Mejorar una operación matemática.
- Determinar una relación de desigualdad entre dos cantidades.
- Reafirmar la dependencia de una decisión.
- Looping y procesos iterativos.
- Manipular, lectura y escritura de datos.

Con estas pocas directivas y algo de experiencia y habilidad en algún lenguaje de programación, es posible crear programas que posibiliten la resolución de problemas de interés para la ciencia, tal como el software BHUoS del cual hablaremos más adelante. Para describir correctamente un sistema es necesario determinar 4 características fundamentales:

1. Cuál es la condición inicial del sistema, por ejemplo, coordenadas y velocidades de las partículas que componen al sistema.
2. Las interacciones presentes entre partículas.
3. La ecuación dinámica que determina la evolución del sistema en el tiempo.
4. Cuál es la unidad o “partícula” fundamental que describe al sistema. Como veremos en la siguiente sección, es determinante la diferencia entre hacer una descripción en la cual las unidades son de orden nanoscópicas en comparación cuando las consideramos en sus propiedades como bulto [9].

1.3 Nanopartículas Metálicas y Nanoaleaciones

Los cúmulos atómicos y nanopartículas son agregados que van de unos cuantos hasta millones de átomos de una sola, dos o más especies. Por sus interesantes y únicas propiedades estos cúmulos atómicos son considerados una nueva clase de material, el cual comparado con su clasificación de bulto tiene muchas diferencias, una de esas particularidades que hacen a los cúmulos atómicos tan interesantes es la evolución con respecto al cambio en su tamaño y su estructura además de cómo afecta dicho cambio a las propiedades de este material tanto físicas como químicas [10]. Una nanopartícula metálica es un cúmulo de átomos conformado por elementos metálicos que guarda dimensiones de 1-20 nm, en ciencia de materiales el gran número de propiedades de los sistemas metálicos puede ampliarse aún más cuando se consideran todas las aleaciones que pueden resultar entre la gran cantidad de metales, con lo cual ha

crecido el interés por estudiar nanocúmulos multimetálicos también conocidos como nanoaleaciones [1].

En muchos aspectos las nanoaleaciones bimetálicas suelen ser más complejas que los cúmulos monometálicos, por el simple hecho de agregar una segunda opción al número de especies las posibilidades de obtener estructuras diferentes se ven multiplicadas, algunas de éstas guardan una similitud particular. Para la presencia de dos tipos distintos de átomos consideramos la existencia de nanocúmulos de la forma $(A_m B_n)$ con número de átomos N tal que $N=m+n$, los cuales tienen la misma estructura y densidad constante, pero un acomodo diferenciable entre ellos de las especies metálicas. Son definidos en 1999 como homótopos por Jellinek, el número de estos homótopos en un sistema dado puede ser determinado a partir de un problema de combinatoria, en el cual se busca el número de casos sin repeticiones donde el orden no importa de las maneras posibles de acomodar m objetos de la especie A en N posibles lugares, que es igual al número de maneras en las mismas condiciones de acomodar n objetos de la especie B en los N posibilidades [11].

Al aumentar el número de posibilidades a un ritmo acelerado conforme aumentan los componentes, se vuelve más difícil la búsqueda del mínimo global, por eso el desarrollo de diversos métodos de optimización es un tema de investigación central [11].

Para el caso de los homótopos tenemos que no nos es posible hacer distinción alguna entre dos isómeros de un cúmulo puro cuando estos tienen la misma energía potencial, lo cual es distinto para las aleaciones triatómicas, desde la estructura que las conforman es posible obtener una diferencia de energía entre los isómeros tan solo por el intercambio de posición de dos átomos de distintas especies [1].

Los nanocúmulos multimetálicos se presentan en algunas ocasiones de manera tal, que la sinergia entre sus átomos componentes provoca que algunas propiedades de la nanoaleación se vean potencializadas [4]. Esta cualidad los hace

muy importantes para la industria química, la que se encarga de tratar problemas específicos de un proceso; en este sentido ciertas aplicaciones pueden verse beneficiadas de la existencia de una nanoaleación que desarrolle una función de una manera más eficiente que sus componentes por separado o algún otro material. Algunas de las propiedades que los hacen de interés para aplicaciones específicas en la industria son por ejemplo la relación superficie/volumen de estos materiales, la cual es superior que las que posee en su configuración de bulto, esto significa que gran parte de las entidades atómicas que las componen se encuentran en la superficie, lo cual vuelve a los cúmulos atómicos ideales para los procesos de catálisis debido a que gran parte de las reacciones tienen lugar en la superficie del material [3]. Lo que se busca en sí es contar con la posibilidad de fabricar materiales con tres cualidades principales, las propiedades de estos nuevos materiales deben de estar bien definidas debido a que se aplican con propósitos particulares y su función dentro del proceso está enfocada a un único o unos pocos puntos específicos, estas propiedades deben de ser controlables a fin de que cumplan con su objetivo con la mayor eficiencia y por último se busca que se encuentren a escalas nanoscópicas.

En el área biológica las nanoaleaciones han demostrado ser una prometedora herramienta para la aplicación de nanomedicamentos, así como para la detección de ADN, los métodos de liberación de fármacos y de reparación de tejidos con procedimientos nanoscópicos [10].

Otra importante razón para el estudio de las nanoaleaciones es que resulta posible alterar las propiedades físicas y químicas de éstas si son cambiados parámetros como la composición atómica, el tamaño y la forma del cúmulo, o el ordenamiento atómico.

1.4 Nanoaleaciones Cu-Ni

El Cu-Ni es uno de los sistemas de nanoaleaciones más estudiados en la actualidad y con un creciente interés por parte de la comunidad científica, tiene propiedades de interés para la industria de catálisis, cualidades para aplicaciones biomédicas y de desarrollo en la investigación médica, en específico en el área de terapia de hipertermia. Su dependencia de forma-tamaño-composición lo hace un sistema de gran interés para el estudio de sus cualidades como nanoaleaciones, a la vez que sus cualidades materiales en configuración de bulto lo hacen un sistema notable [8].

En su configuración de bulto destacan las propiedades catalíticas de la aleación Cobre-Níquel, es bien sabido que como aleación es mayor la reactividad en el proceso de reducción de dióxido de carbono que la que pudieran tener tanto el níquel como el cobre por separado. En su configuración material de bulto, tanto el cobre como el níquel presentan propiedades interesantes, discutimos a continuación algunas de ellas.

Cobre (Cu) $[[Ar]3d^{10}4s^1]$

El cobre es uno de los primeros metales con el cual trabajó el hombre primitivo, su influencia para la humanidad se remonta a la prehistoria. En la medida que se fue familiarizando con sus bondades el hombre primitivo comenzó a cambiar herramientas cotidianas por el uso de sus homólogos metálicos, aprovechando su cualidad maleable, pronto los encontró perfectos para utilizarlos como armas aprovechando la posibilidad de afilarlos, adquiriendo con ello un lugar privilegiado para la guerra y como herramientas de caza. Fue tanta la influencia del cobre en la vida diaria que se bautizó a todo un periodo de la prehistoria como “Edad del cobre” también llamado calcolítico (el cual está ubicado entre el neolítico y la edad de bronce), con este se inició la edad de los

materiales, periodo de la evolución tecnológica de la humanidad caracterizado por la metalurgia [12].

En la actualidad las nanopartículas de cobre soportadas en sílice se muestran útiles para la obtención de metano, etano y etileno para reacciones catalíticas, en procesos de reducción de óxido de nitrógeno han sido utilizadas por sus bondades nanoestructuras de cobre soportadas en óxido de aluminio. También motivados por el creciente interés en la producción masiva de hidrógeno con la finalidad de utilizarlo como combustible alternativo se ha reportado que las nanopartículas de cobre resultan ser muy eficientes en el proceso de separación del agua, para este proceso a partir de agua y monóxido de carbono se obtiene como resultado oxidación a dióxido de carbono y la producción de hidrógeno [13].

Níquel (Ni) $[[Ar]3d^84s^2]$

El níquel es un elemento metálico magnético, de aspecto blanco plateado y es comúnmente utilizado en aleaciones; a diferencia del cobre, no tuvo tanto impacto en la vida cotidiana antigua, en su mayoría se utilizaba como protector y revestimiento ornamental de metales susceptibles a la corrosión [12].

El níquel a nivel nanoscópico posee unas excelentes capacidades catalíticas, las cualidades de este metal de transición curiosamente resultan ser tan interesantes como poco entendidas. Bajo ciertas condiciones el níquel es capaz de absorber 17 veces su propio volumen de hidrógeno. Estudios sugieren que el uso e implementación de nanopartículas de níquel podrían dar como resultados medios de almacenamiento de hidrógeno reversible, [14].

1.5 Nanopartículas tipo Janus

Las nanopartículas Janus son un tipo especial de nanopartículas que se caracterizan por tener una superficie con dos o más propiedades físicas características, esto se traduce en la presencia de dos o más comportamientos químicos distintos en una sola entidad. El concepto de la partícula Janus se ha ampliado a un “principio de Janus”, que se cumple para todas las partículas tipo Janus. Éste menciona que cuando una partícula pequeña es formada por la unión de dos elementos tal que presenta dos regiones distintas, además es lo suficientemente pequeña como para que una suspensión se comporte como una partícula Browniana [15].

Uno de los primeros antecedentes conocidos para dichas nanoestructuras fue planteado por C. Casagrande y sus colaboradores en 1988, donde se acuñó por primera ocasión el término Janus para hacer referencia a partículas de vidrio esféricas con una parte hidrofóbica y una contraparte hidrofílica [16]. Uno de los momentos de mayor popularidad para las nanopartículas Janus llegó en la conferencia del premio Nobel en 1991 cuando Pierre-Gilles de Gennes hizo mención de que estas partículas reciben su nombre del dios romano de dos caras debido a la principal característica de estas nanopartículas la cual consiste en tener una doble funcionalidad o dos tipos distintos de propiedades [17].

Si consideramos el caso más simple de una nanopartícula tipo Janus en el cual tenemos a esta dividida en dos, observamos la presencia de propiedades únicas de la asimetría de la nanopartícula y a la funcionalización de la misma. Jing Hu y su equipo en su trabajo sobre la fabricación y principales aplicaciones de estas nanopartículas tratan los más importantes métodos de síntesis y aplicaciones de las nanopartículas Janus, técnicas como la microfluídica, la nucleación, los métodos basados en la separación de fase y de inmovilización son detenidamente examinados en este artículo para la clasificación de cada técnica e identificar las propiedades ópticas, magnéticas y térmicas más importantes para

así identificar las aplicaciones afines a estas características de las estructuras tipo Janus [18].

Recientemente en el 2014 G. Guisbiers y colaboradores presentaron un trabajo sobre nanopartículas tipo Janus asociadas al sistema Cu-Ni, en el cual para esta variedad de nanopartículas bimetálicas reportaban la formación de ciertas estructuras tipo Janus de alrededor de 5 nm [19].

Capítulo 2

Antecedentes Teóricos

Imaginemos que tenemos una pieza de metal en las manos y por alguna clase de súper poder podemos calentarla a voluntad, cerramos el puño y entonces la calentamos tanto que cuando volvemos a abrir la mano ya no es una pieza sólida, ahora es un gas y sus propiedades ya no son las mismas. Tomamos todas estas pequeñas partículas y las metemos en una cámara de vacío. Hemos hecho un gran desastre, las leyes que describen al metal, ya no aplican para nuestro sistema, la pregunta ahora es: ¿Cómo describimos estos nuevos sistemas? Las herramientas computacionales propias de la física computacional proveen una amplia gama de métodos y sistemas para esta ardua tarea.

En este capítulo se realiza la descripción de buena parte de dichos métodos computacionales existentes, su filosofía, generalidades sobre los criterios para búsqueda de mínimos que los componen, eficiencia y ejemplos de los mismos. La gran mayoría de estos métodos se concentran en tres tareas principales, determinar las estructuras más estables, hacer cálculos en cuanto a la energía de estas estructuras, hacer inferencias con respecto a las frecuencias de estas.

2.1 Métodos de Optimización Global

Un proceso de optimización global en el ámbito de los nanocúmulos metálicos y las nanoaleaciones consiste en pasar de una configuración estructural arbitraria de un cúmulo de nanopartículas metálicas a la configuración de menor energía en toda la superficie de energía potencial. Dicho en otras palabras, en una optimización global de la estructura se trata de encontrar la configuración atómica a la cual corresponde el mínimo absoluto de la superficie de energía potencial [6]. Geométricamente, la superficie de energía potencial puede visualizarse como una superficie en un espacio multidimensional con múltiples mínimos locales y el global.

Parte medular del método de optimización global consiste en la eficiente determinación del algoritmo de búsqueda, este algoritmo establece la serie de pasos sistemáticos a seguir para determinar el mínimo global, dependiendo de

éste se puede jugar con parámetros como la eficiencia en los métodos de estructura electrónica, el desarrollo de la rapidez, alto rendimiento en el multiprocesador y demás parámetros que hacen de la búsqueda del mínimo global un proceso más eficaz. Tal y como lo plantean Heiles y Johnston, se sigue en la actualidad una tendencia a dejar atrás los métodos que utilizan potenciales empíricos, para utilizar métodos de primeros principios, en particular aquéllos sustentados en la configuración electrónica [20]. Existen muchos métodos de optimización global, algunos de ellos se sustentan en procesos biológicos o mecanismos propios de la naturaleza, como por ejemplo los algoritmos genéticos. Otros métodos de optimización global son el algoritmo de recocido simulado y el de Basin-Hopping de los cuales habremos de hablar a continuación.

2.1.1 Algoritmo Genético

Un algoritmo genético también denominado GA por su traducción al inglés (Genetic Algorithm) es una técnica de búsqueda que se sustenta en los principios de la teoría de la evolución natural. Los algoritmos genéticos pertenecen al conjunto de los algoritmos evolutivos, junto con los de estrategias de evolución, evolución diferencial y de programación genética [21].

Los algoritmos genéticos han demostrado ser un eficiente método de optimización global, como lo señala Hartke (1993), en el algoritmo genético implementado en la optimización geométrica de Si_4 , dada una superficie de potencial empírica. El trabajo de Hartke es considerado un pionero en el campo de la optimización geométrica de cúmulos utilizando la técnica de Algoritmo Genético [22]. Uno de los principales problemas que busca resolverse con los algoritmos genéticos es el de reducir el coste computacional, la mayoría de estos métodos de búsqueda de mínimos globales suelen ser altamente costosos computacionalmente hablando. En 1995 Deaven y Ho demostraron una serie de ventajas de utilizar los algoritmos genéticos y que el coste computacional era severamente reducido [23].

Bajo este esquema, lo primero es establecer una población inicial que consiste en la configuración inicial del sistema, para la cual habrán de utilizarse operadores a fin de optimizar dicha población. Para su implementación, un algoritmo genético suele utilizar operadores los cuales están basados en acciones que tienen su análogo en la teoría evolutiva, por mencionar algunos como el operador de apareamiento, selección natural o inclusive un operador asociado a determinada mutación [21]. Con la finalidad de mejorar este tipo de técnicas se recurre a métodos tales como incluir operadores nuevos como el operador depredador, tal y como sucede para la mayoría de los sistemas biológicos. Por otro lado, si consideramos que la producción de un cúmulo durante una generación es independiente de la producción de cualquier otro cúmulo, con lo cual es posible examinar la opción de generar algoritmos genéticos paralelos [23].

2.1.2 Algoritmo de Recocido Simulado

También conocido como cristalización simulada o enfriamiento simulado, es un algoritmo de búsqueda para problemas de optimización global, este método recibe su nombre por el proceso de recocido del acero en una técnica que consiste en calentar para luego enfriar lentamente el material con lo cual cambian sus propiedades físicas, el calor provoca que los átomos se desplacen de sus posiciones iniciales, dichas posiciones iniciales están asociadas a mínimos locales. Como el enfriamiento es lento, tienen mayores probabilidades de reconfigurarse a una energía menor que la inicial, y repetir el proceso hasta alcanzar un mínimo global [24].

Para cada uno de los procesos de iteración el algoritmo evalúa algunos de los estados vecinos del estado actual y por condiciones probabilísticas toma una decisión entre quedarse en el estado actual o pasar al siguiente, para generar a estos estados vecinos se implementa una estrategia basada en un método Monte Carlo.

2.1.3 Algoritmo Basin-Hopping

El método Basin-Hopping Monte Carlo es uno de los más ampliamente implementados para determinar la estructura asociada a un mínimo global. Este ha sido cuidadosamente estudiado por Wales y Doye usando potenciales de Lennard-Jones y Sutton-Chen logrando un éxito rotundo al predecir estructuras de mínimos globales para clusters de metales puros [25], probaron también que la brecha de búsqueda aumenta exponencialmente con el tamaño del sistema [11]. El algoritmo de Basin-Hopping está diseñado tal que propone la transformación de la superficie de energía potencial (PES), sin alterar la localización de los mínimos locales, así mismo mantiene asignada la energía del mínimo local obtenida mediante una minimización geométrica a cualquier punto de su espacio fase asociado, como resultado de esto obtenemos a la PES mapeada como un conjunto de escalones sobre los mínimos locales (Ver figura 2.1-1), como puede apreciarse en la figura, la línea roja corresponde a la transformación de la superficie de energía potencial, mientras que la negra representa la trayectoria en la cual la búsqueda pasa de mínimo en mínimo de acuerdo a los criterios del método [25, 26].

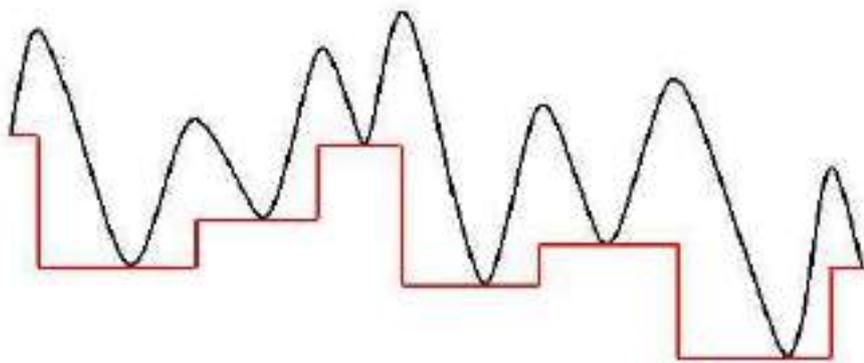


Figura 2.1-1 Representación gráfica del proceso de búsqueda de mínimos implementando el método Basin-Hopping.

Para acceder a los distintos mínimos, se ejecuta un movimiento de “agitación” de los átomos (shake move) que componen al cluster y después se optimiza localmente.

2.2 Métodos Semiempíricos

Hablamos en el capítulo anterior de que un método semiempírico se distingue por estar complementado por información empírica del problema estudiado, con lo cual se simplifica la operación. En otras palabras, podríamos decir que, al igual que uno de primeros principios, está basado en la ecuación de Schrödinger con la diferencia de que los métodos semiempíricos requieren de una parametrización lo que facilita notablemente el cálculo [5]. El problema principal es que la mayoría de las entidades estudiadas se componen usualmente de grandes colecciones de moléculas, las cuales a su vez se componen en ocasiones de una gran cantidad y diversidad de átomos; esto, desde la perspectiva de la mecánica cuántica, se convierte en un problema por la cantidad de variables a procesar [27].

La realidad es que, en la práctica, el encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger solo sucede en un número relativamente pequeño de ocasiones, en su mayoría, únicamente para los sistemas más simples. Un método semiempírico permite encontrar la solución al problema haciendo consideraciones que simplifiquen el problema para su eficiente solución [28]. El primer paso para reducir el coste computacional consiste en solamente considerar de manera explícita a los electrones de valencia, con lo cual se genera un conjunto mínimo de funciones base, apenas suficiente para describir a dichos electrones de valencia [29]. Algunos métodos se sustentan en la construcción de modelos que hagan una correcta representación de sistemas multielectrónicos a partir de consideraciones en la base, con lo cual reducen de manera significativa el coste computacional de un sistema [30]. En 1998 Lloyd y Johnston estudiaron la posibilidad de modelar cúmulos de aluminio implementando un potencial empírico de muchos cuerpos para el cual hubieron de utilizar parámetros experimentales para mediciones en aluminio como un bulto, para la optimización global implementaron un Monte Carlo y métodos de Recocido Simulado [31].

Capítulo 3

Metodología Computacional

En este capítulo se desarrolla una descripción detallada de los métodos computacionales utilizados en el proceso de elaboración de la optimización global y la caracterización de nanoaleaciones de Cu-Ni en agregados de 13, 19, 33, 38 y 55 átomos; en una primera instancia se muestra de forma detallada el software implementado en la optimización de las estructuras (BHUoS), así como posteriormente los algoritmos creados para lograr el análisis energético y estructural.

3.1 Introducción

Para este trabajo se realizó un estudio computacional de las propiedades estructurales y energéticas para nanopartículas bimetálicas y monometálicas de Cu-Ni en agregados de 13, 19, 33, 38 y 55 átomos, estos “números mágicos” fueron escogidos por su gran estabilidad. Para la obtención y optimización de los diferentes mínimos globales, se aplicó el método de Basin-Hopping Monte Carlo (BHUoS, desarrollado por el grupo de trabajo del profesor Alvaro Posada-Amarillas del DIFUS).

3.2 BHUoS

BHUoS (Basin-Hopping University of Sonora) es un programa de cómputo de tipo Basin-Hopping Monte Carlo desarrollado en la Universidad de Sonora por el Dr. Alvaro Posada-Amarillas y su equipo de trabajo [32]. Está inspirado por los trabajos pioneros de Wales y Doye (1997) con los cuales han probado que el algoritmo Basin-Hopping es una estrategia efectiva para el estudio de sistemas cuya interacción interatómica es modelada por potenciales empíricos [25, 33].

En el 2013 se presentó por primera vez ante la comunidad científica la implementación de esta herramienta computacional con un trabajo sobre la

estructura de cúmulos bimetálicos de Paladio-Oro en agregados de 101 átomos [34]. Este mismo año fue publicado otro estudio de sistemas de 3 cúmulos metálicos de 33 átomos [35]. Dos años más tarde, producto de ese trabajo, se presentaron resultados sobre el paisaje de energías en agregados de 115 átomos [36].

En el código BHUoS, el paso Monte Carlo es propuesto perturbando el último conjunto de coordenadas y llevando a cabo una minimización local de la geometría resultante. El método Monte Carlo es un método numérico estadístico (no determinista), el cual nos permite resolver algunos problemas de la física mediante la simulación de variables aleatorias. Esta característica lo convierte en una herramienta esencial para el desarrollo del programa BHUoS. La invención del método de Monte Carlo se les atribuye a John von Neumann y a Stanislaw Ulam, según se cuenta éste se le ocurrió a Stanislaw durante una enfermedad en 1946 mientras se recuperaba y pasaba el tiempo jugando a las cartas, años después se le ocurrió que este mismo modelo podría aplicarse de cierta manera a su trabajo de difusión de neutrones en Los Álamos, el método se vio reforzado y apoyado fuertemente por von Neumann. Recibiría su característico nombre debido a la analogía que guarda el método con los juegos de ruleta en los casinos, en particular por el casino de Monte Carlo por ser el más célebre e icónico de esa época, el cual fue inaugurado en 1861 por una propuesta del príncipe Carlos III de Mónaco en 1856 [37]. El paso es aceptado si la energía del nuevo mínimo es menor que la del punto inicial y en caso contrario le es aplicado el criterio de Metrópolis, En esta estrategia la temperatura T es un parámetro ajustable.

Con el propósito de incrementar la eficacia en el muestreo de la PES y búsqueda de mínimos, el algoritmo Basin-Hopping sugiere la transformación de la PES sin cambiar el mínimo global ni las energías de los mínimos locales. Esto lo logra asignando la energía del mínimo local obtenida por minimización geométrica a cualquier punto de su espacio fase asociado. De esta manera la PES es mapeada en un conjunto de escalones interpenetrados donde una estrategia

como Monte Carlo provee la posibilidad de que la estructura sea reajustada a la del mínimo local más cercano, o permite variar continuamente de manera que es una estrategia de búsqueda ideal para combinarla con la transformación de la PES. Esquemas como Basin-Hopping Multi Canónico (BHMC) o el Basin-Hopping Montecarlo (BHMC) para nanocúmulos monometálicos y bimetálicos son ejemplos de la eficacia alcanzada siendo particularmente alta en el caso de BHMC de Gyu-Kim et al. [38]. Como fue mencionado anteriormente el carácter combinatorio de sistemas binarios y ternarios en cúmulos de metales nobles y de transición se vuelve difícil al incrementar la complejidad en el análisis de la PES asociada; lo que obliga a introducir modificaciones al esquema propuesto por Wales et al. Basin-Hopping University of Sonora (BHUoS) es un Algoritmo tipo Basin-Hopping que incluye estrategias adicionales para el estudio de cúmulos multimetálicos. La secuencia de operaciones se describe a continuación:

- 1) Los átomos son colocados aleatoriamente dentro de la caja de simulación de longitud L centrada en el origen del sistema coordenado considerando una distancia interatómica D_{min} . Aquí se toma en cuenta el número de capas requeridas para construir la estructura icosaédrica superior inmediata y el máximo traslape permitido por un par de átomos, con lo cual se obtiene el promedio expresado como función de la composición del parámetro de red de los diferentes elementos formando el clúster atómico.
- 2) Se modifican las posiciones atómicas adoptando un movimiento tipo sacudida donde el máximo desplazamiento permitido en las direcciones de los ejes coordenados es L_{step} . Dicho desplazamiento es ajustado dinámicamente con una frecuencia de $f(u_r)$ para garantizar que existe una probabilidad determinada de que la nueva configuración sea aceptada o rechazada garantizando que el sistema no quede atrapado en una cuenca y pueda muestrear al máximo la PES.
- 3) El sistema es minimizado empleando el método de optimización de memoria limitada L-BFGS- B de Zhu et al. [39].

- 4) Se realizan intercambios atómicos periódicamente con el propósito de localizar el homótopo de menor energía y se optimiza el sistema para reducir el estrés estructural.
- 5) Se aplica el criterio de Metrópolis para aceptar o rechazar la nueva configuración.
- 6) La perturbación inducida sobre las posiciones atómicas se encuentra en el intervalo $[-1,1]$, la longitud del paso Monte Carlo L_{step} que es ajustado dinámicamente con la frecuencia $f(u_r)$. Se determina la frecuencia de intercambio atómico con el propósito de aumentar la razón de éxito en la búsqueda del mínimo global.

Para cada composición de los sistemas $(\text{Cu-Ni})_N$; $N=13, 19, 33, 38$ y 55 átomos, se generaron aleatoriamente 100 configuraciones. En todos estos trabajos se utilizó el potencial de Gupta, con el cual se modelan las interacciones entre átomos de metales nobles y de transición. Su representación gráfica constituye la superficie de energía potencial a ser explorada.

3.2.1 Potencial Gupta

El potencial Gupta es un potencial de interacción de muchos cuerpos y una de las principales ventajas que proporciona este potencial contra los potenciales del tipo aditivo por pares es la capacidad de poder reproducir algunas características básicas de los sistemas metálicos. Ha demostrado ser excelente opción para modelar una función semiempírica de energía potencial para metales de transición, también para la descripción de enlaces interatómicos en metales nobles y de transición, lo cual lo vuelve idóneo para el estudio de nuestro sistema [40].

El potencial Gupta surgió de la necesidad de describir con mayor precisión un sistema para el cual el potencial de interacción de Lennard-Jones fallaba; para

ser precisos, era un problema de inconsistencia entre los datos experimentales y los cálculos teóricos, para dicho sistema los datos experimentales de las superficies metálicas (de plata) mostraron una contracción en los primeros planos de la superficie de una red cristalina cúbica centrada en las caras. Como consecuencia, la mayor concentración se ubicaba en el plano superior e iba decreciendo para los planos internos [40].

El potencial se obtiene a partir de la aproximación de segundo momento de la densidad de estados para los electrones de la capa d con parámetros que son ajustados a datos experimentales tales como la energía de cohesión, parámetros de red, constante elástica para la estructura cristalina a 0 K. Su expresión analítica en coordenadas atómicas tiene la forma:

$$E_i = E_i^r + E_i^a$$

Aquí la parte repulsiva E_i^r la podemos escribir como:

$$E_i^r = \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} A_{ij} \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right) \right]$$

Mientras que la atractiva E_i^a :

$$E_i^a = \left\{ \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}$$

La cual concuerda con la expresión presentada por Cleri y Rosato tal que:

$$E_i = \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} A_{ij} e^{-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)} - \sqrt{\sum_{j, r_{ij} \leq r_c} \xi_{ij}^2 e^{2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)}}$$

Los parámetros p_{ij} , q_{ij} , A_{ij} , ξ_{ij} , r_{0ij} , dependen de las interacciones entre las especies atómicas ij . La energía potencial del sistema es una función de la

distancia relativa entre los átomos r_{ij} la cual está escrita en términos de la suma de las contribuciones atómicas individuales E_{ij} . Para nuestro sistema, utilizamos el potencial Gupta como función semiempírica de energía potencial para obtener mediante un método de optimización global las configuraciones de interés, para ello consideramos los parámetros presentados por Panizon para cada tipo de interacción (Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni) [8], donde E_c es la energía de cohesión por átomo, a el parámetro de retícula, B es el módulo de bulto, ΔE (eV) es la diferencia en la energía de enlace entre las fases hcp y fcc, los parámetros fueron tomados del trabajo de Cleri y Rosato [41], (figura 3.2-1).

	a (Å)	E_c (eV)	B (GPa)	ΔE (eV)
Cu	3.649	-3.429	138.7	0.011
Ni	3.518	-4.931	206.6	0.031
	p	q	A (eV)	ξ (eV)
Cu-Cu	10.653	2.49	0.092585	1.2437
Ni-Ni	11.7	2.045	0.096444	1.6111
Cu-Ni	11.1765	2.2675	0.146	1.4453
E_s Cu-impureza en Ni bulto			0.194 eV	
E_s Ni-impureza en Cu bulto			0.113 eV	

Figura 3.2-1. Parámetros de bulto para Cu y Ni ajustados por Panizon et al. E_c es la energía de cohesión por átomo, a el parámetro de retícula, B es el módulo de bulto, ΔE (eV) es la diferencia en la energía de enlace entre las fases hcp y fcc.

3.3 Optimización Geométrica

La optimización geométrica se ha convertido en uno de los cálculos más importantes para el estudio de nanomateriales, una de las líneas de estudio seguidas por H. Bernhard Schlegel (2011) consiste en utilizar varios métodos de optimización para geometrías en equilibrio y así determinar estructuras de transición para posteriormente seguir los caminos entre transiciones [6]. Uno de los principales objetivos cuando se realiza una optimización geométrica es el de encontrar la configuración de posiciones para los átomos asociada a la menor energía potencial para el sistema que a su vez está relacionada con el mínimo global en la hipersuperficie de la energía potencial [23].

Todo cúmulo posee una estructura asociada a una geometría de equilibrio, la estructura de un cúmulo atómico puede estar bien determinada por una precisa definición de los lugares geométricos de los átomos que componen a dicha entidad. Dada una estructura del cúmulo, así como un estado electrónico asociado definido, tiene en consecuencia una energía específica correspondiente. La estructura de un cúmulo atómico puede estar bien determinada por una precisa definición de los lugares geométricos de los átomos que componen a dicha entidad. Las interacciones intermoleculares asociadas se caracterizan por tener un rol central en la funcionalidad y propiedades macromoleculares, por ello la determinación de puntos críticos en una superficie de energía potencial multidimensional se vale comúnmente de la optimización geométrica para determinar estas configuraciones [42].

Para nuestros propósitos el concepto de optimización geométrica está fuertemente relacionado al de minimización de la energía, usualmente los sistemas de más baja energía resultan ser los más interesantes, para estudiar esta relación es conveniente introducir el concepto de superficie de energía potencial (PES). Una PES describe cómo la energía de una molécula varía en función de la estructura de la misma [43]. Geometrías de equilibrio corresponden a mínimos en

las PES mientras que los máximos en esta función están asociados a estados de transición correspondientes a estructuras metaestables.

3.4 Análisis Estructural y Energético

En esta sección haremos un análisis energético, basado en el cálculo de la energía de exceso, y estructural, mediante el análisis de las geometrías, para así lograr una apropiada descripción de las estructuras que fueron obtenidas a partir de la optimización realizada con BHUoS. Con estos resultados podremos hacer una buena caracterización de las estructuras obtenidas. Para completar este análisis se hicieron estudios sobre la segunda derivada numérica y el número de enlaces homogéneos y heterogéneos.

3.4.1 Energía de Exceso

La energía de exceso es una cantidad que nos permite realizar comparaciones de la estabilidad relativa para cúmulos de diferente composición, con ello podemos determinar con una mayor claridad a los mínimos que son más estables. En otras palabras, la energía de exceso es uno de los criterios que nos permiten determinar la estabilidad de cúmulos bimetálicos. En este estudio al contrario de lo estimado por la energía de cohesión de bulto característica se considera a la energía de enlace por cada átomo del cúmulo puro del mismo tamaño. Para el potencial Gupta habremos de tener la energía de exceso determinada por la forma [44]:

$$E_{exceso}^{Gupta} = E_{Total}^{Gupta}(Cu_m Ni_n) - m \frac{E_{Total}^{Gupta}(Cu_N)}{N} - n \frac{E_{Total}^{Gupta}(Ni_N)}{N}$$

3.4.2 Segunda Diferencia de la Energía de Exceso

Para la segunda derivada numérica de la energía de exceso, volvemos a aplicar el mismo criterio, lo cual nos permite tener un parámetro de confirmación para determinar si la estructura evidenciada por la energía de exceso es efectivamente la de menor energía [45, 46].

$$\Delta_2 E_{exceso}^{Gupta} = E_{exceso}^{Gupta}(Cu/Ni)_{N+1} + E_{exceso}^{Gupta}(Cu/Ni)_{N-1} - 2E_{exceso}^{Gupta}(Cu/Ni)_N$$

Sin embargo, se debe aclarar que este es un criterio de estabilidad relativa a los cúmulos vecinos, anterior y posterior, tal como lo indica la ecuación anterior.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

La escasez en datos aunado a lo difícil que resulta el observar el ordenamiento atómico de tan pequeñas nanopartículas por métodos experimentales, hacen conveniente la implementación de la simulación computacional, con lo cual se posiciona esta como una herramienta esencial para explorar la estructura interna del cúmulo.

En este capítulo se exponen de manera resumida y sistematizada una selección de resultados notables sobre las estructuras obtenidas con el método Basin-Hopping utilizando el código hecho en casa BHUoS, para los agregados de 13, 19, 33, 38 y 55 átomos de Cu-Ni; así como la interpretación de los mismos a fin de estructurar una caracterización de los sistemas estudiados. Los resultados obtenidos concuerdan con los presentados actualmente para estos sistemas en los cuales predominan las estructuras icosaédricas. Apoyados por los correspondientes diagramas de energía de exceso y segunda diferencia de la energía de exceso, además de los gráficos de parámetros de enlaces, fue posible realizar una caracterización para estos cúmulos y nanoaleaciones atómicas.

4.1 Nanoaleaciones de 13 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$

En el estudio realizado con el código BHUoS para el cúmulo de 13 átomos, en función de la composición se obtuvo la aparición de una única familia estructural, la cual se muestra en la Figura 4.1-1. El análisis morfológico de las estructuras de más baja energía nos muestra que los sitios ubicados en la superficie son principalmente ocupados por átomos de Cu, de manera que en cúmulos ricos en cobre podemos identificar un arreglo $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$. Asimismo, para la composición Cu_6Ni_7 se predice la existencia de un sistema tipo Janus. En este, los átomos de Cu forman una especie de sombrilla por un lado, en tanto que por el otro, los átomos de Ni se acomodan formando una bipirámide pentagonal.

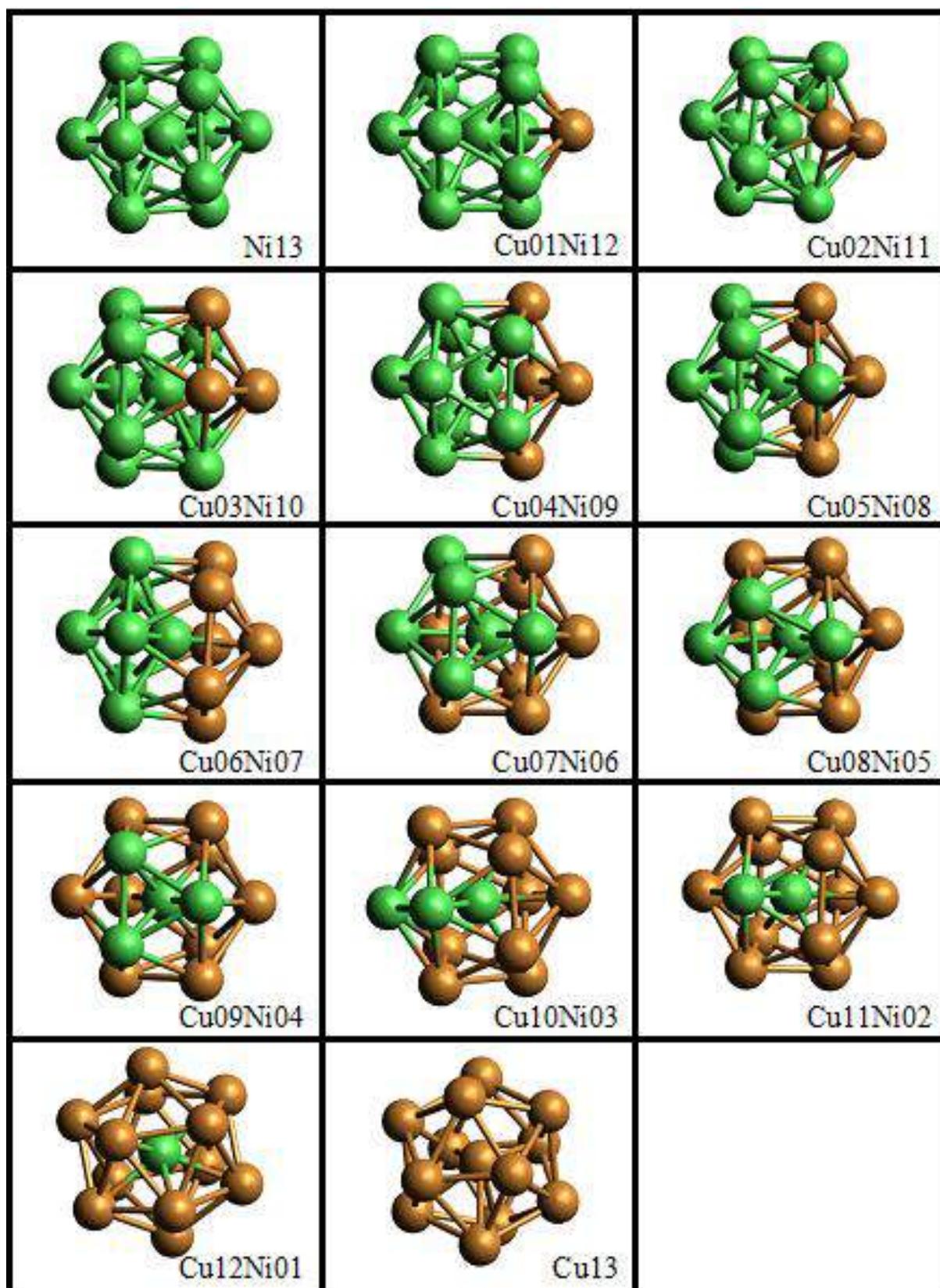


Figura 4.1-1. Tabla con las estructuras obtenidas para la optimización del sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$ implementando el código BHUoS, de izq. a derecha aumentando la concentración de cobre. Es posible observar una única y bien definida familia morfológica icosaedra. Los átomos de Ni se representan en color verde y los de Cu, en anaranjado.

Energía de Exceso Cu-Ni 13

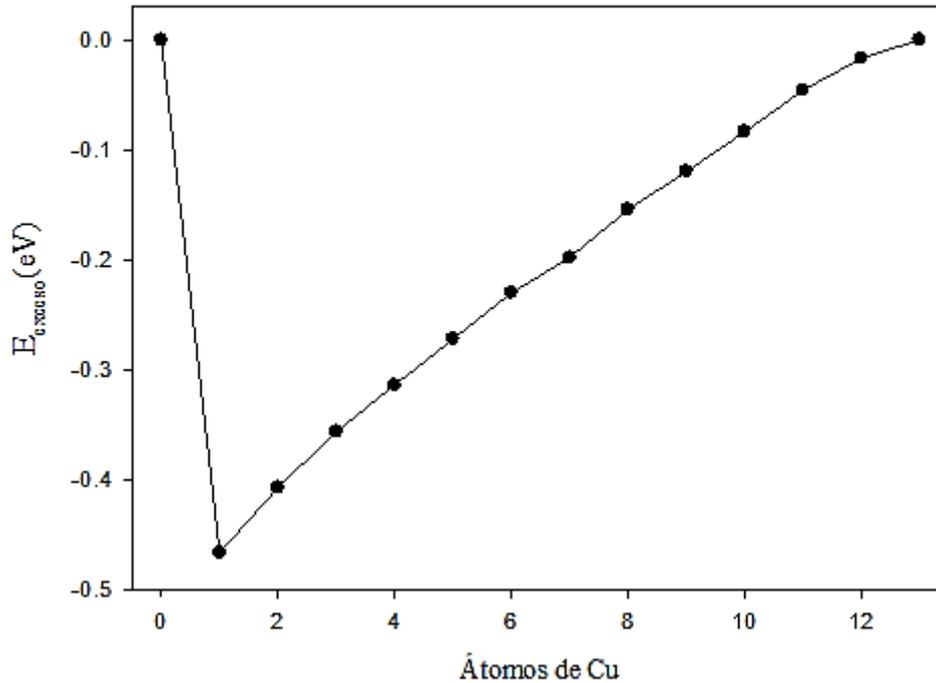


Figura 4.1-2. Energía de exceso en función del número de átomos de Cu obtenida para el cúmulo $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$. En ella se aprecia un comportamiento algo abrupto en la primera aparición de Cu en el cúmulo, mostrando que la composición $\text{Cu}_1\text{Ni}_{12}$ resulta ser la estructura más estable.

Ya en estudios previos sobre nanoaleaciones de Cu-Ni se ha demostrado la fuerte relación existente entre la composición y la estructura, para el caso de nanoaleaciones de 13 átomos se encontró que prevalece una forma de icosaedro para todas las estructuras. Al analizar la gráfica de energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$ esta muestra que el cúmulo asociado a la estructura con mayor estabilidad es la que corresponde a la configuración $\text{Cu}_1\text{Ni}_{12}$, la cual presenta un átomo de Cu ocupando uno de los vértices del icosaedro de 13 átomos.

Para la gráfica de la segunda diferencia en la energía de exceso, observamos como el carácter asociado a la estructura más estable determinada por el gráfico de la energía de exceso representa aquí uno de los puntos con mayor estabilidad relativa, confirmando lo indicado en el análisis de la energía de exceso para dicha estructura.

Segunda Diferencia para la Energía de Exceso Cu-Ni 13

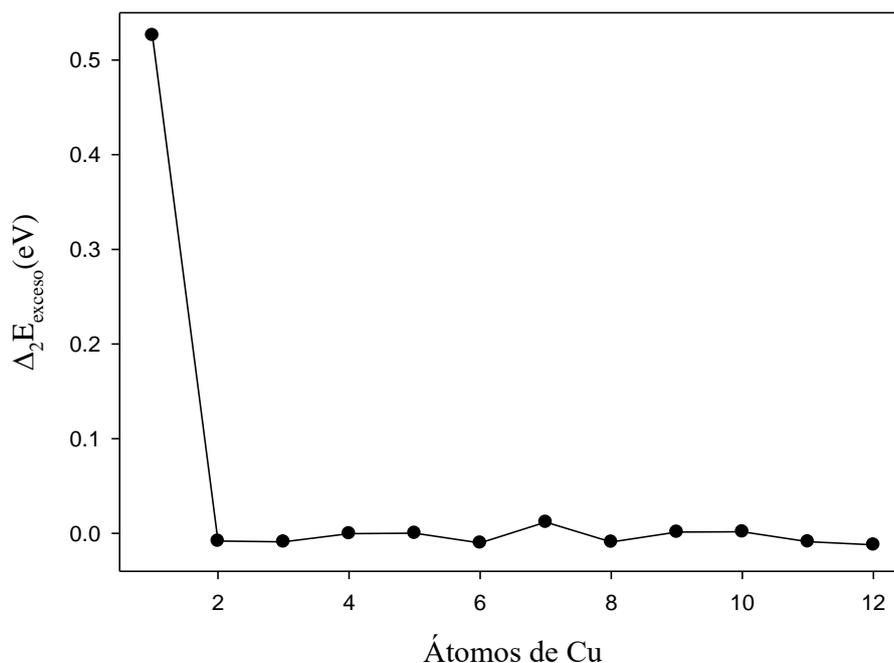


Figura 4.1-3. Segunda diferencia en la energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{13-m}$. Nos permite el verificar la estabilidad local, confirmando a $\text{Cu}_1\text{Ni}_{12}$ como la estructura de mayor estabilidad.

Además, es notorio como una segunda estructura de interés se aprecia en la configuración de la forma Cu_7Ni_6 , podemos verificar en el gráfico para la energía de exceso que efectivamente puede notarse una distorsión en la tendencia de la curva asociada a esta estructura con lo cual se considera a Cu_7Ni_6 como una segunda configuración de notoria estabilidad.

El número de enlaces Cu-Cu habrá de disminuir tal como se espera conforme aumente el número de átomos de níquel en las configuraciones, y de manera inversa habrán de ir aumentando los enlaces Ni-Ni y observamos cómo el número máximo de enlace entre Cu-Ni se obtiene cercano a la composición donde se tienen casi tantos átomos de cobre como de níquel. Podemos concluir de esto que en la composición más estable se maximizan los enlaces heterogéneos, esto es, el número de enlaces heteronucleares promueve el aumento de la estabilidad relativa.

Número de Enlaces Cu-Ni 13

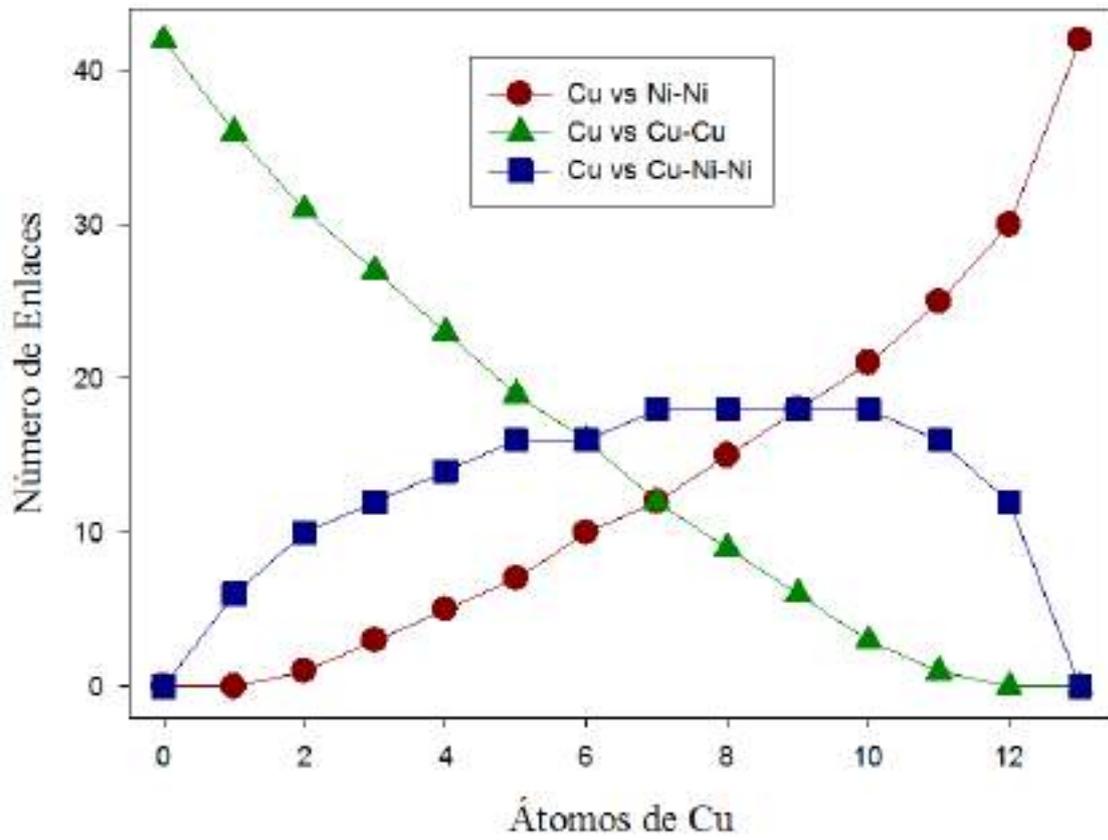


Figura 4.1-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni en términos del número de átomos de Cobre presentes en el cúmulo.

4.2 Nanoaleaciones de 19 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$

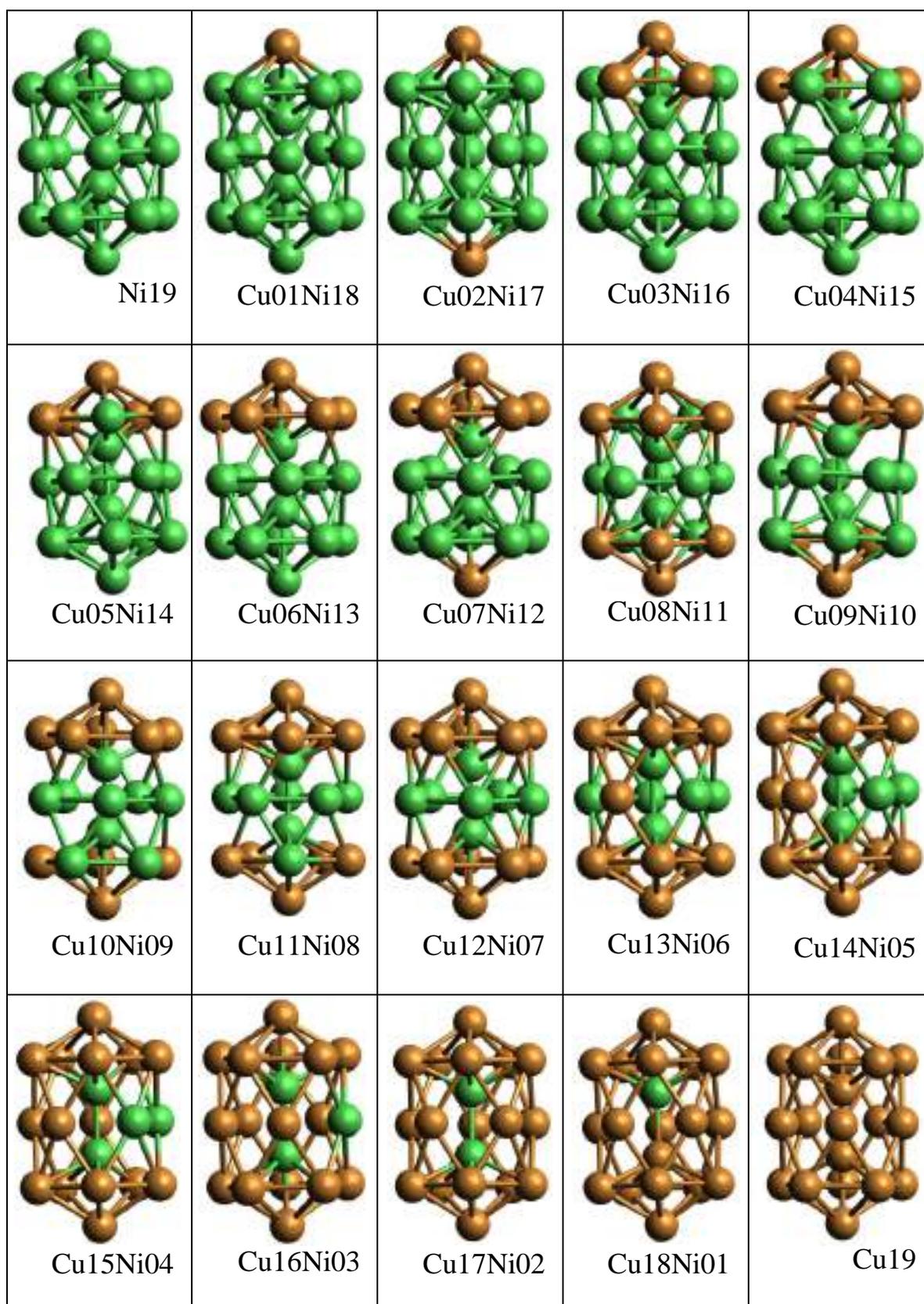


Figura 4.2-1. Estructuras obtenidas para la optimización del sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$ implementando el código BHUoS, de izq. a derecha aumentando la concentración de cobre. Observamos cómo es que para todas las estructuras se mantiene una forma de doble icosaedro.

Para el estudio realizado con el código BHUoS para el cúmulo de 19 átomos, en función de la composición se obtuvo la aparición de una única familia estructural, la del doble icosaedro, la cual se muestra en la figura 4.2-1. Para estudios anteriores de nanoaleaciones de Cu-Ni como el realizado por Panizon [8] se muestra una fuerte dependencia estructural ante la composición ya que la mayoría de estas presentan estructuras de doble icosaedro. Debido a previos estudios donde para cúmulos muy grandes de agregados alrededor de 147 átomos, nos encontramos con que se mantienen estructuras tipo icosaedro, así que encontrar dobles icosaedros para configuraciones $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$ fue hasta cierto punto dentro de lo esperado. Sin embargo, es muy notorio que a medida que se incrementa el número de átomos de Cu, éstos van ocupando las sombrillas formadas en los extremos del eje principal de simetría de estas estructuras, hasta que para el cúmulo $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_7$ tenemos un sistema completamente segregado formando una estructura tipo Janus por ambos lados de la bipirámide pentagonal formada por los átomos de níquel.

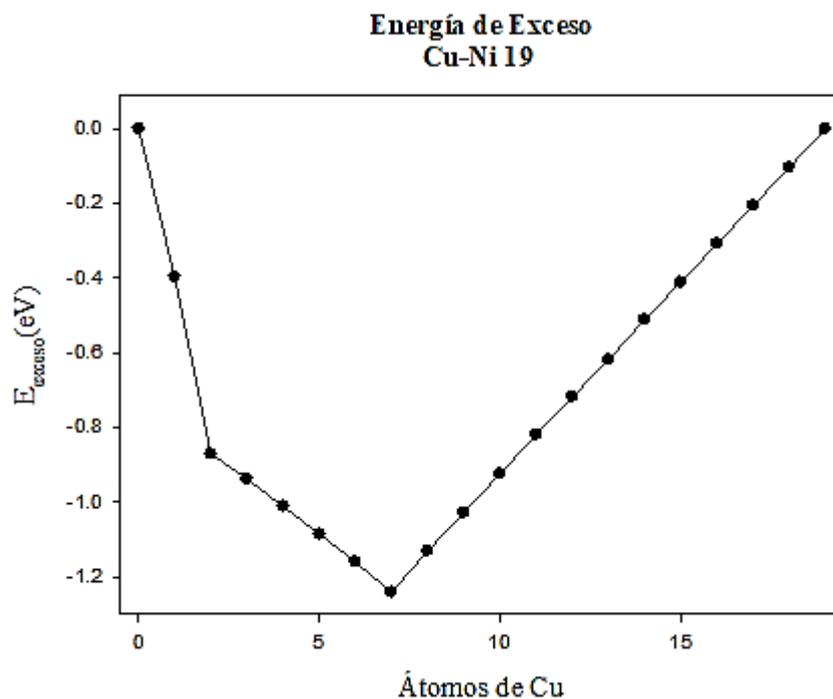


Figura 4.2-2. Energía de exceso en función del número de átomos de Cu obtenida para el cúmulo $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$. Se aprecia un máximo de estabilidad para la configuración $\text{Cu}_7\text{Ni}_{12}$.

Al analizar la gráfica de energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$ muestra que el cúmulo asociado a la estructura con mayor estabilidad es la que corresponde a la configuración $\text{Cu}_7\text{Ni}_{12}$, la cual tiene una forma de doble icosaedro con segregación de los átomos de Cu.

En el gráfico para la segunda diferencia de la energía de exceso se comprueba también que esta estructura, $\text{Cu}_7\text{Ni}_{12}$, posee una alta estabilidad relativa puesto que encontramos un pico máximo correspondiente a la misma. Además, esta figura también exhibe a los cúmulos $\text{Cu}_2\text{Ni}_{17}$ y $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_6$ como estructuras cuya estabilidad relativa es relevante.

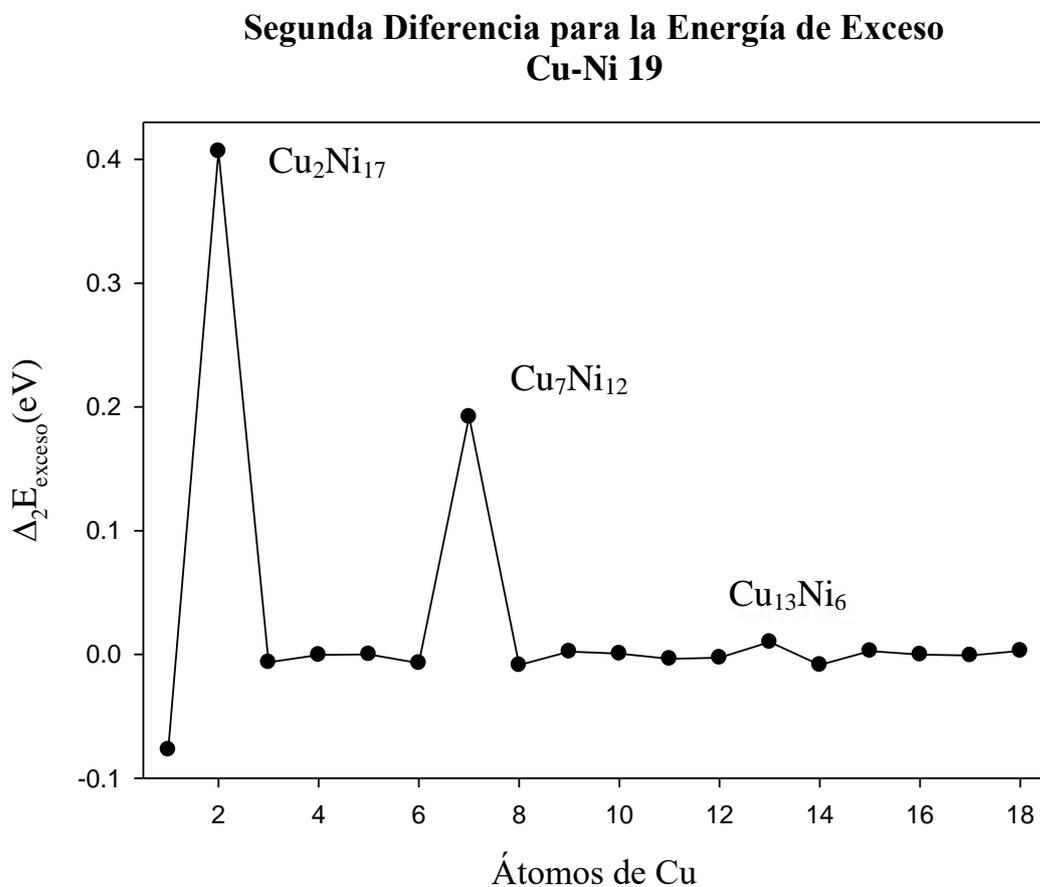


Figura 4.2-3. Segunda diferencia para la energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$. Nos permite verificar el caso de $\text{Cu}_7\text{Ni}_{12}$, el cual corresponde a la estructura con mayor estabilidad en el sistema, con su forma característica de icosaedro.

Para el análisis al gráfico de número de enlaces tenemos una relación decreciente conforme disminuye en número de contribuciones atómicas de cobre

en la estructura para los enlaces Cu-Cu a la vez que mientras que aumentan las contribuciones atómicas de níquel también lo hacen los enlaces de tipo Ni-Ni. Para el caso de los enlaces mixtos, es decir los enlaces del tipo cobre-níquel tenemos que para los casos extremos, en los cuales abundan enlaces de solo un elemento la población de enlaces mixtos es mucho menor y va en aumento conforme la estructura se va homogeneizando en proporción de abundancia de los dos elementos, con lo cual para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{19-m}$ alcanza una mayor abundancia en enlaces mixtos a partir de la proporción $\text{Cu}_6\text{Ni}_{13}$ y se mantiene hasta la proporción $\text{Cu}_8\text{Ni}_{11}$, es decir, esta condición de mayor abundancia de enlaces mixtos la conservan la estructura de mínima energía y sus vecinos inmediatos.

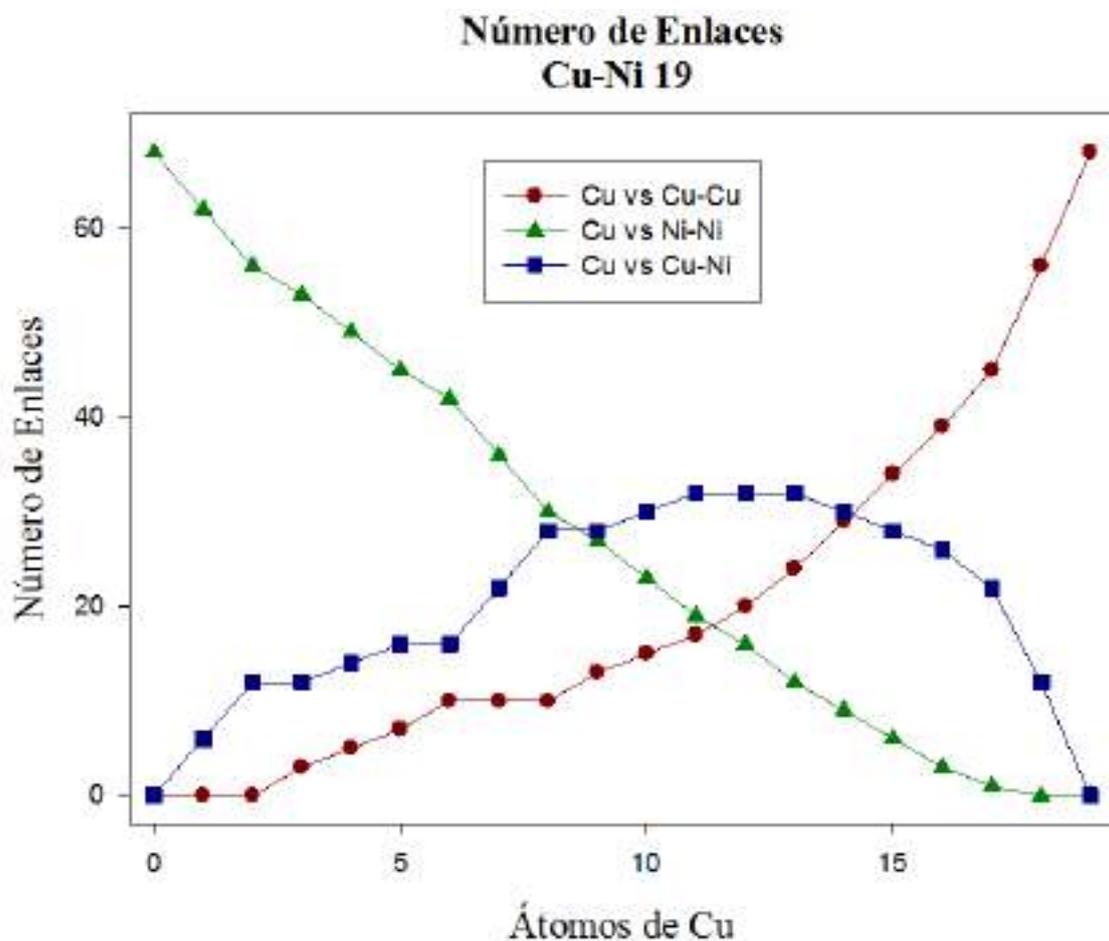


Figura 4.2-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni en términos del número de átomos de Cobre para agregados de 19 átomos.

4.3 Nanoaleaciones de 33 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$

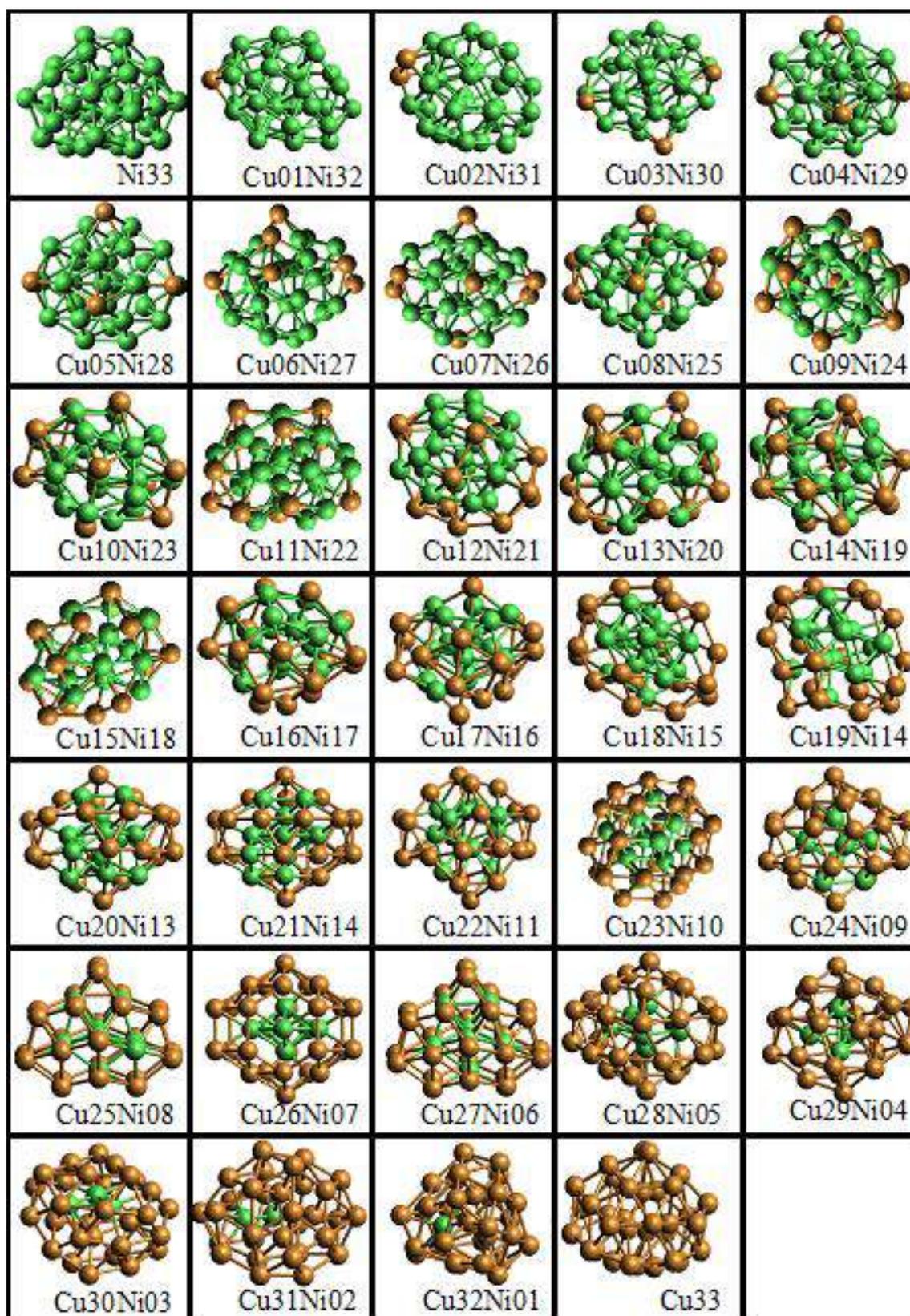


Figura 4.3-1. Estructuras obtenidas para la optimización del sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$ implementando el código BHUoS, de izq. a derecha aumentando la concentración de cobre. Observamos la presencia de una diversidad mayor de morfologías para estos agregados de 33 átomos.

Otro de los tamaños estudiados en este trabajo debido en gran parte por las expectativas iniciales al formar un número mágico con cualidades muy particulares [35], es la de agregados de Cu-Ni de 33 átomos. Para el análisis estructural, como se muestra en la figura 4.3-1, llama nuestra atención que las configuraciones ya no guardan el arreglo geométrico tan bien definido que si preservaban los agregados de 13 y 19 átomos, donde prevalecía una bien definida geometría y la aparición de sólidos platónicos. Para este caso, es notorio que, a partir de la composición $\text{Cu}_3\text{Ni}_{30}$ se simetriza una estructura híbrida de 19 átomos compuesta por 2 icosaedros interpenetrados, uno tipo Ino y otro tipo Mackay. Este híbrido sirve como columna vertebral de los cúmulos de 33 átomos ya que alrededor de ésta se colocan los 14 átomos restantes. Las configuraciones $\text{Cu}_{24}\text{Ni}_7$ - $\text{Cu}_{26}\text{Ni}_7$, resultan interesantes por poseer estructuras geométricas bien definidas. En la segunda fila podemos observar dos perspectivas distintas de cada una de estas configuraciones. Tal y como en los anteriores agregados de 13 y 19 átomos, el análisis estructural nos muestra que estas configuraciones desarrollan una estructura $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$. Para el caso notable de la configuración $\text{Cu}_{26}\text{Ni}_7$, la estructura está conformada por una bpirámide pentagonal construida por un core de níquel, envuelta parcialmente por un shell de cobre que conforman una estructura tipo decaedro de Marks. Los decaedros de Marks son geometrías muy comunes, y particularmente para este tamaño de cúmulos, parecen ser más favorables energéticamente que las geometrías icosaedrales. Típicamente muestran un eje de simetría pentagonal, a lo largo del cual se distribuye una cantidad de átomos determinada por el tamaño del cúmulo atómico.

Energía de Exceso Cu-Ni 33

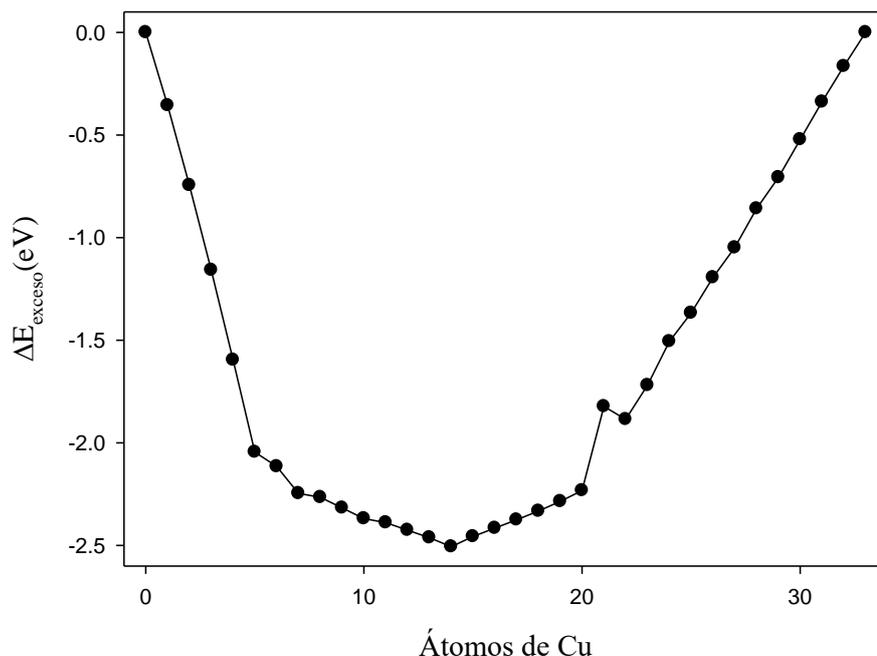


Figura 4.3-2. Energía de exceso en función del número de Cu obtenida para el cúmulo $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$. En ella se observa un mínimo en la estructura $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{19}$.

Para este caso la configuración que minimiza la energía corresponde a la estructura $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{19}$, tal como lo demuestra el análisis de la energía de exceso en la figura 4.3-2.

En la figura 4.3-3, tenemos el gráfico correspondiente a la segunda diferencia en la energía de exceso en el cual corroboramos que efectivamente la configuración correspondiente a la estructura $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{19}$ concuerda con un punto característico que confirma que dicha estructura minimiza la energía del cúmulo atómico. Otras estructuras que presentan una estabilidad relativa importante son mostradas en la figura.

Segunda Diferencia para la Energía de Exceso Cu-Ni 33

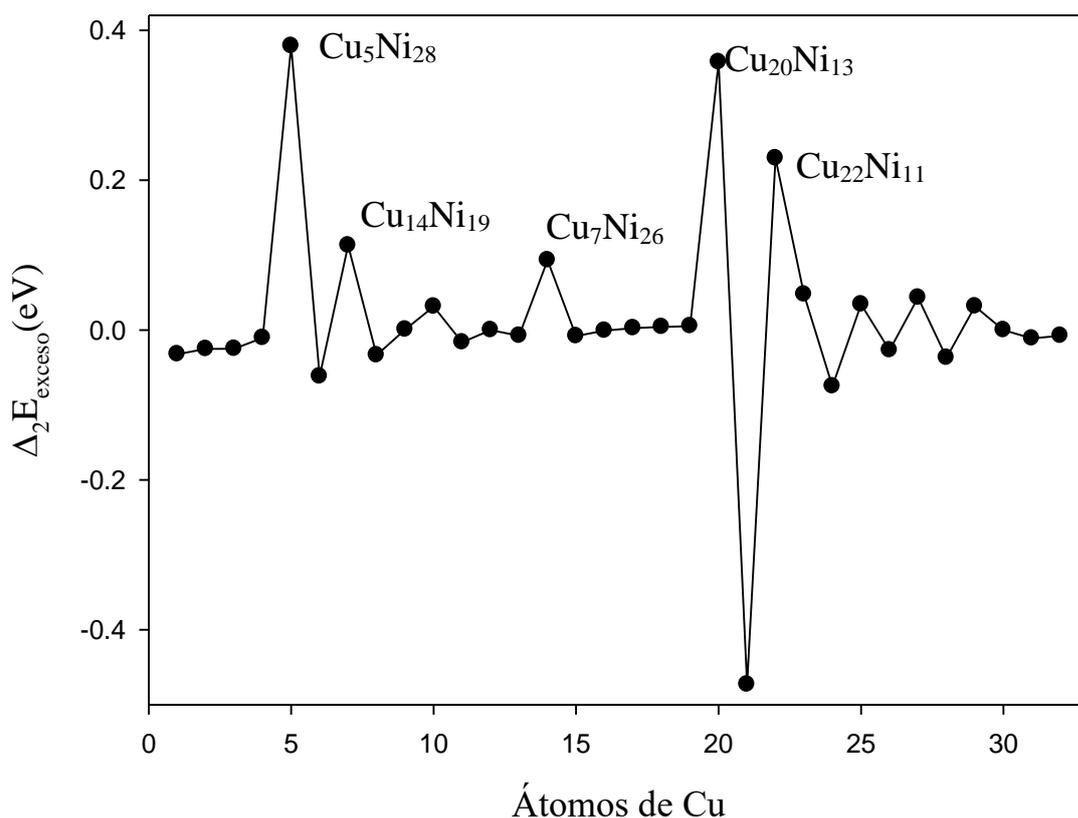


Figura 4.3-3. Segunda diferencia para la energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$. Nos permite verificar el caso de $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{19}$, el cual corresponde a la estructura con mayor estabilidad en el sistema.

Al igual que en los agregados anteriores de 13 y 19 átomos para este caso se presenta la misma tendencia en el diagrama del número de enlaces para la cual conforme se incrementa la concentración de átomos de cobre, aumenta la presencia de enlaces de tipo Cu-Cu, análogamente conforme aumente la presencia de átomos de níquel, aumenta también la existencia de enlaces Ni-Ni. Para el caso de los enlaces interatómicos de tipo Cu-Ni tenemos que estos alcanzan su máximo para la configuración $\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{17}$, manteniéndose parcialmente hasta la configuración $\text{Cu}_{19}\text{Ni}_{14}$, la tendencia se mueve a la derecha de la configuración de mínima energía, mientras que para los casos de agregados de 13 y 19 átomos se mantenía un poco a la izquierda.

Número de Enlaces Cu-Ni 33 Átomos

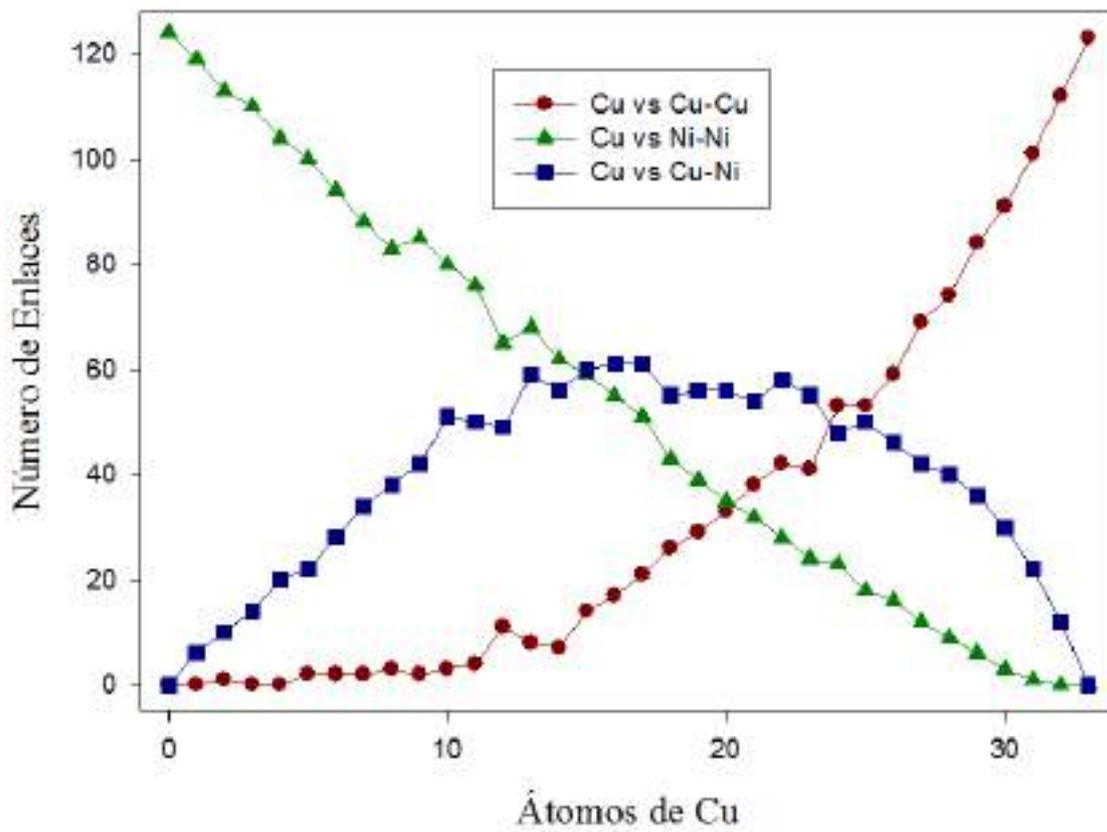


Figura 4.3-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni en términos del número de átomos de Cobre para agregados de 33 átomos.

4.4 Nanoaleaciones de 38 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$

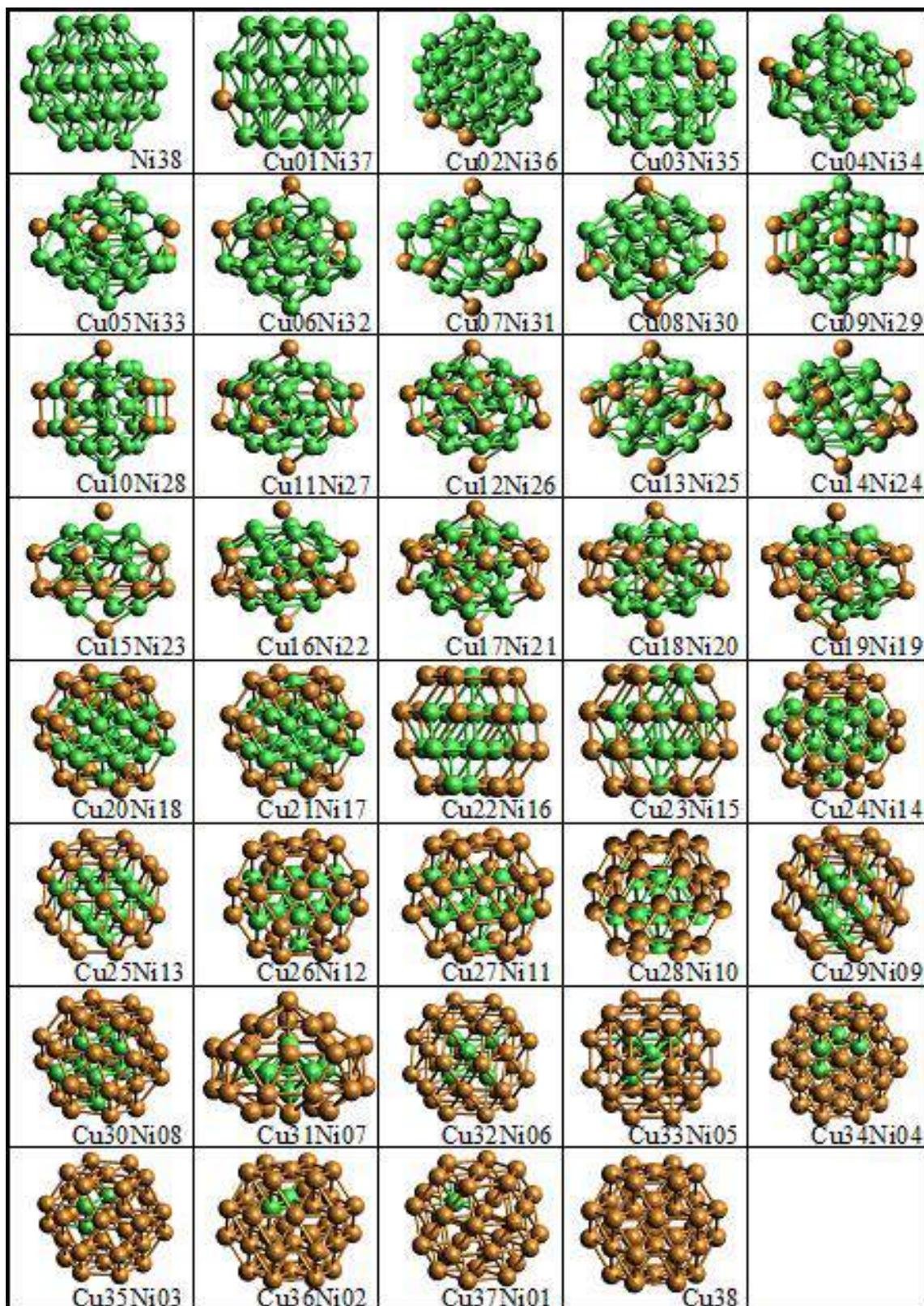


Figura 4.4-1. Estructuras obtenidas para la optimización del sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$ implementando el código BHUoS, de izq. a derecha aumentando la concentración de cobre. Si bien no existe una única familia como en el caso de los agregados de 13 y 19 átomos, no se presentan tantas como para el caso de los agregados de 33 átomos.

Para agregados de 38 átomos, existen antecedentes en metales de transición e implementando el potencial Gupta como en los cúmulos aquí estudiados, donde se generan estructuras semejantes a las obtenidas en este trabajo [1]. En general para este tamaño conforme va en aumento la concentración de cobre a partir de una nanopartícula enteramente de níquel, observamos cómo los átomos de cobre se van ordenando alrededor de los átomos de níquel, determinando para estas estructuras una configuración de tipo $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$, tal y como se muestra en el trabajo de Panizon en 2015 [8], el núcleo de níquel se encuentra ligeramente desplazado del centro geométrico del cúmulo. El análisis estructural nos permite observar configuraciones interesantes tales como la de $\text{Cu}_{31}\text{Ni}_7$ donde nos encontramos como una estructura tipo core-shell ($\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$) donde tenemos una estructura tipo bipirámide pentagonal de níquel, recubierta por una coraza de cobre.

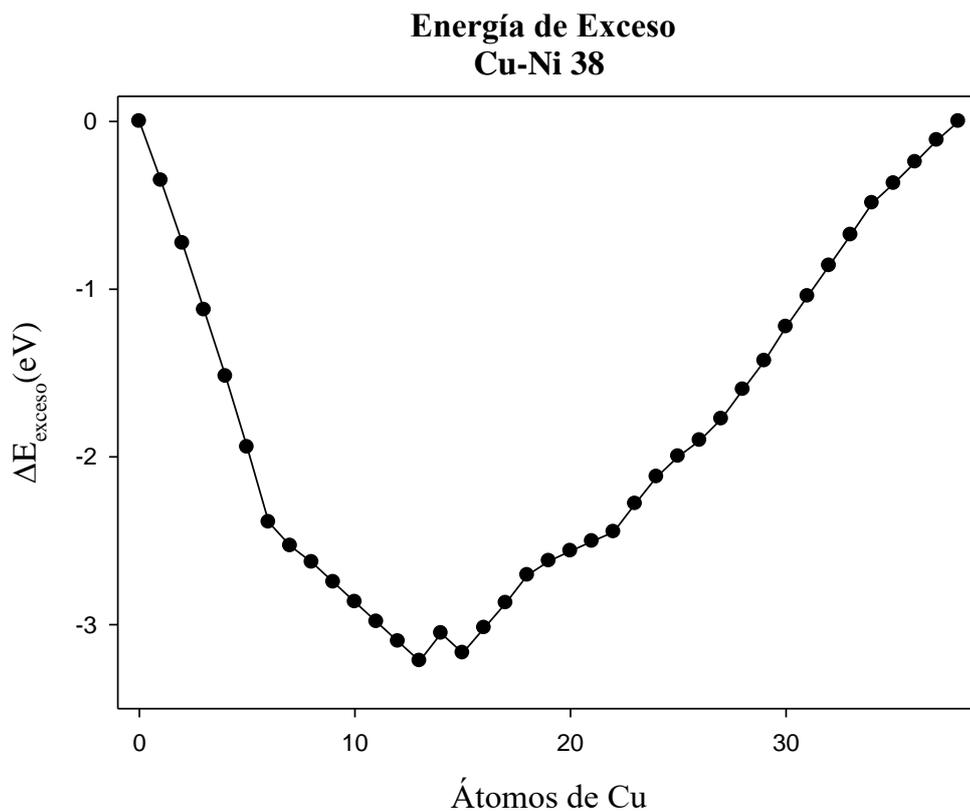


Figura 4.4-2. Energía de exceso en función del número de Cu obtenida para el cúmulo $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$. En ella se observa la presencia de dos mínimos, $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$ y $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{23}$. Donde se impone $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$ con la mayor estabilidad relativa

Para este agregado de 38 átomos tenemos, a diferencia de los otros aquí estudiados en los cuales para sus gráficos de energía de exceso teníamos un solo mínimo, para este tenemos dos mínimos correspondientes a las configuraciones de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$ y $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{23}$, con lo cual tendremos que poner mayor atención al gráfico de segunda diferencia para la energía de exceso al determinar localmente cuál de las configuraciones habrá de resultar más estable. El gráfico de energía de exceso para las distintas configuraciones nos permite determinar a la de más baja energía en la configuración $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$, es decir, la más estable globalmente. La segunda más baja, a diferencia de los otros agregados, no se encuentra en las concentraciones vecinas del punto mínimo.

El gráfico de la segunda diferencia para la energía de exceso nos permite constatar que la configuración de más baja energía coincide con la configuración más estable puesto que el valor asociado a su segunda derivada de la energía de exceso se mantiene levemente mayor que a la del inmediato contrincante.

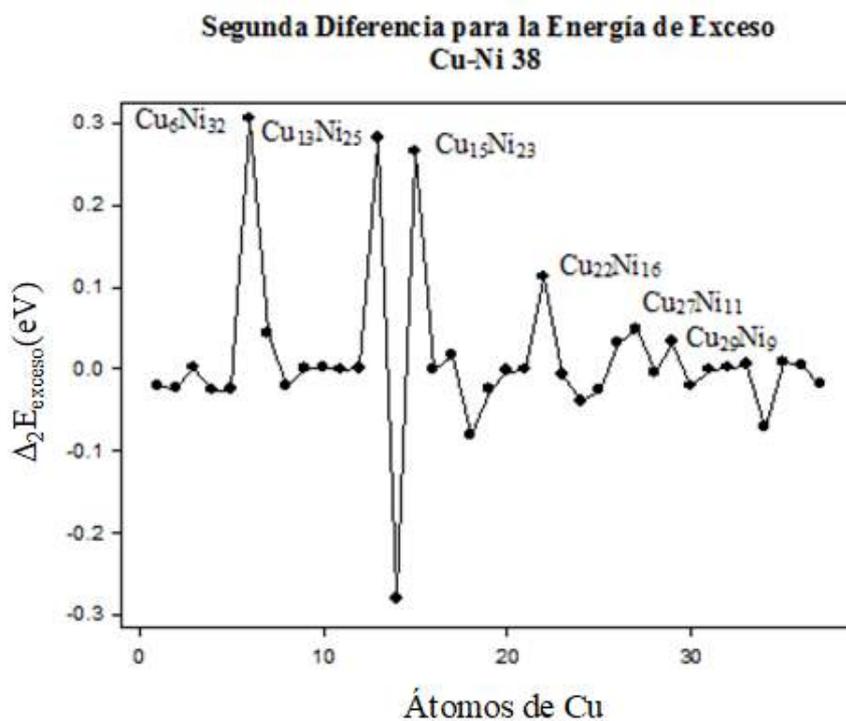


Figura 4.4-3. Segunda diferencia para la energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{38-m}$. Nos permite verificar el caso de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$, el cual corresponde a la estructura con mayor estabilidad en el sistema, con su forma característica de icosaedro.

Para el gráfico del número de enlaces tenemos una tendencia semejante a la presentada en la mayoría de las configuraciones en las que para el caso de los enlaces homoatómicas como el Cu-Cu y el Ni-Ni, el número de enlaces irá en aumento conforme se aumente el número de átomos presentes de cada especie. Para el caso de los enlaces heteroatómicos de tipo Cu-Ni tenemos que estos alcanzan un máximo para la configuración de $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{23}$, notando que como para el caso de $\text{Cu}_m\text{Ni}_{33-m}$, tenemos que este máximo se encuentra a la derecha de la configuración que minimiza a la energía.

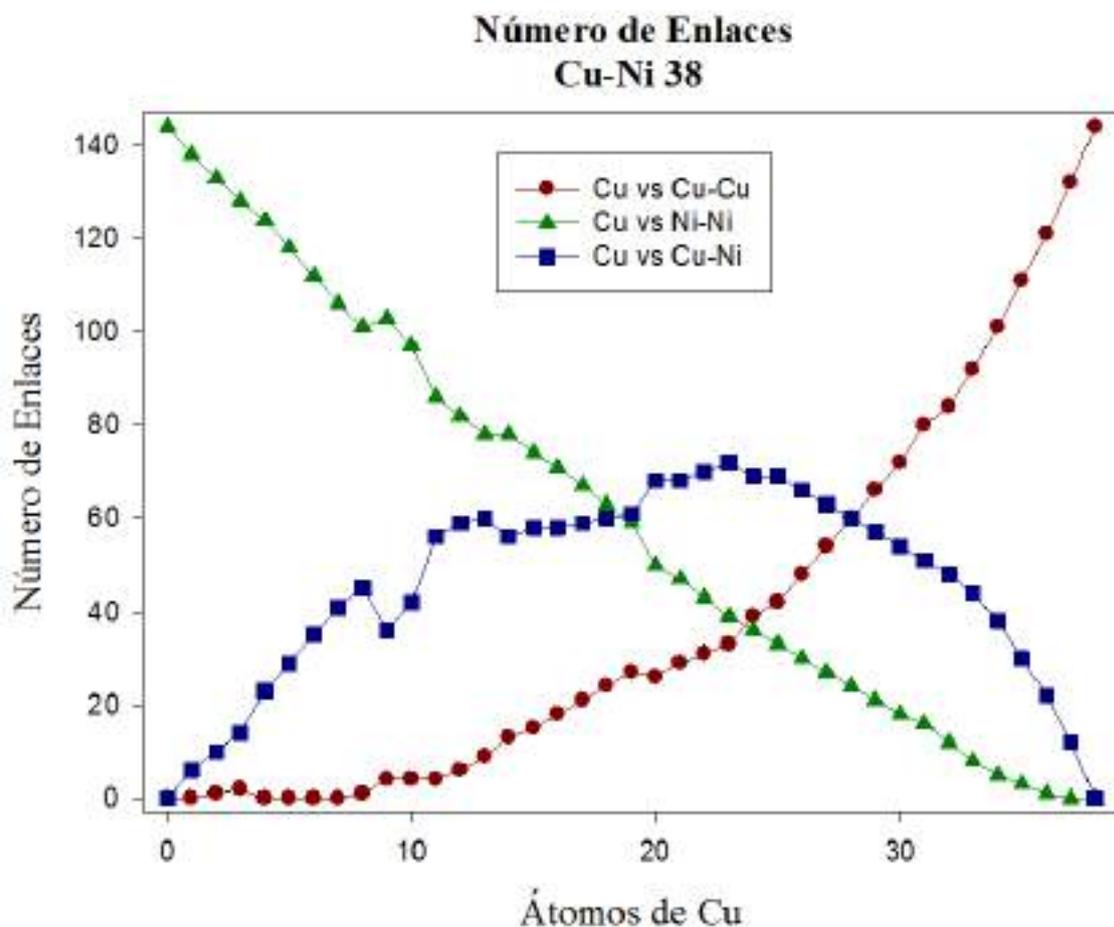
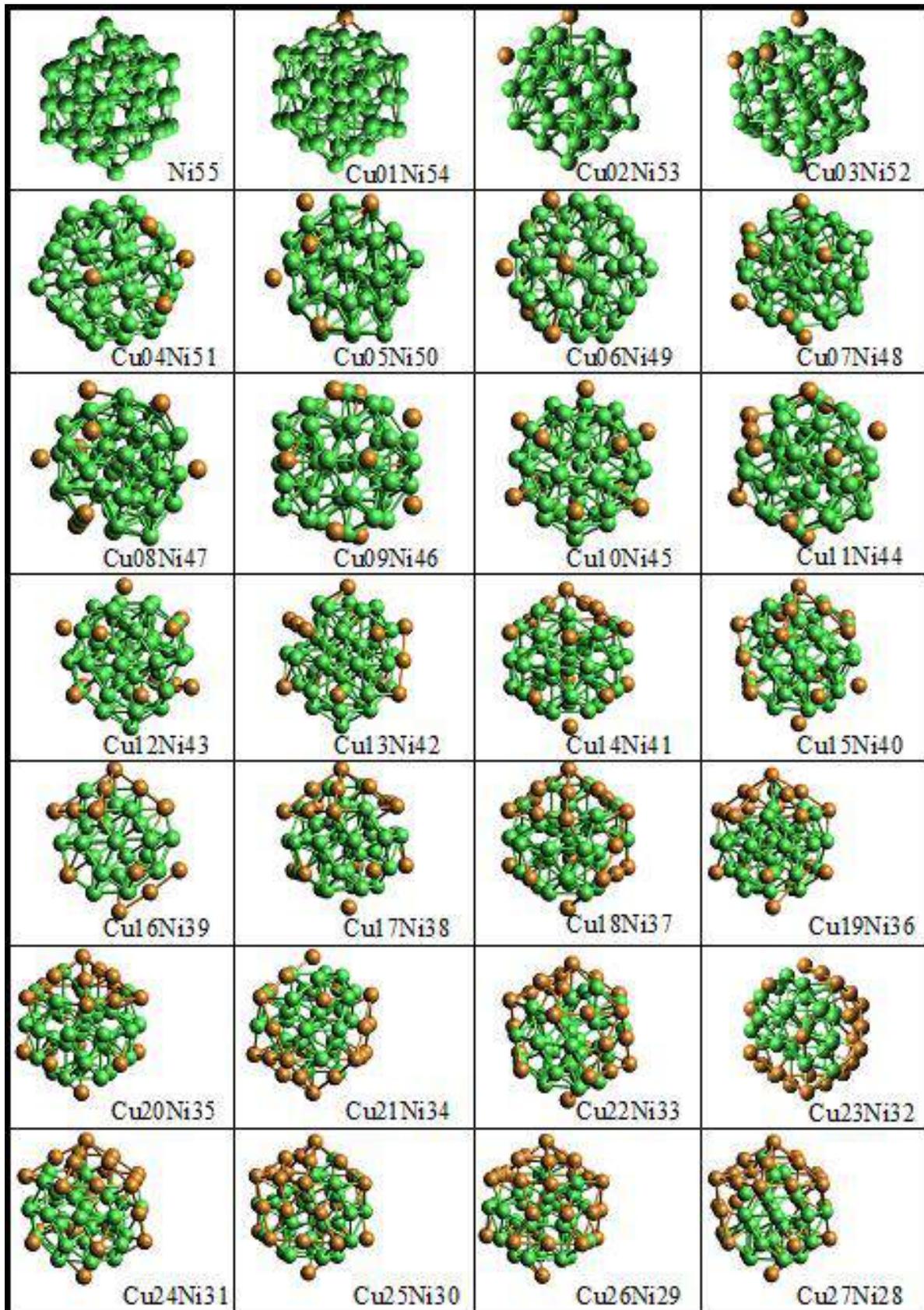


Figura 4.4-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni en términos del número de átomos de Cobre para agregados de 38 átomos.

4.5 Nanoaleaciones de 55 Átomos: $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$



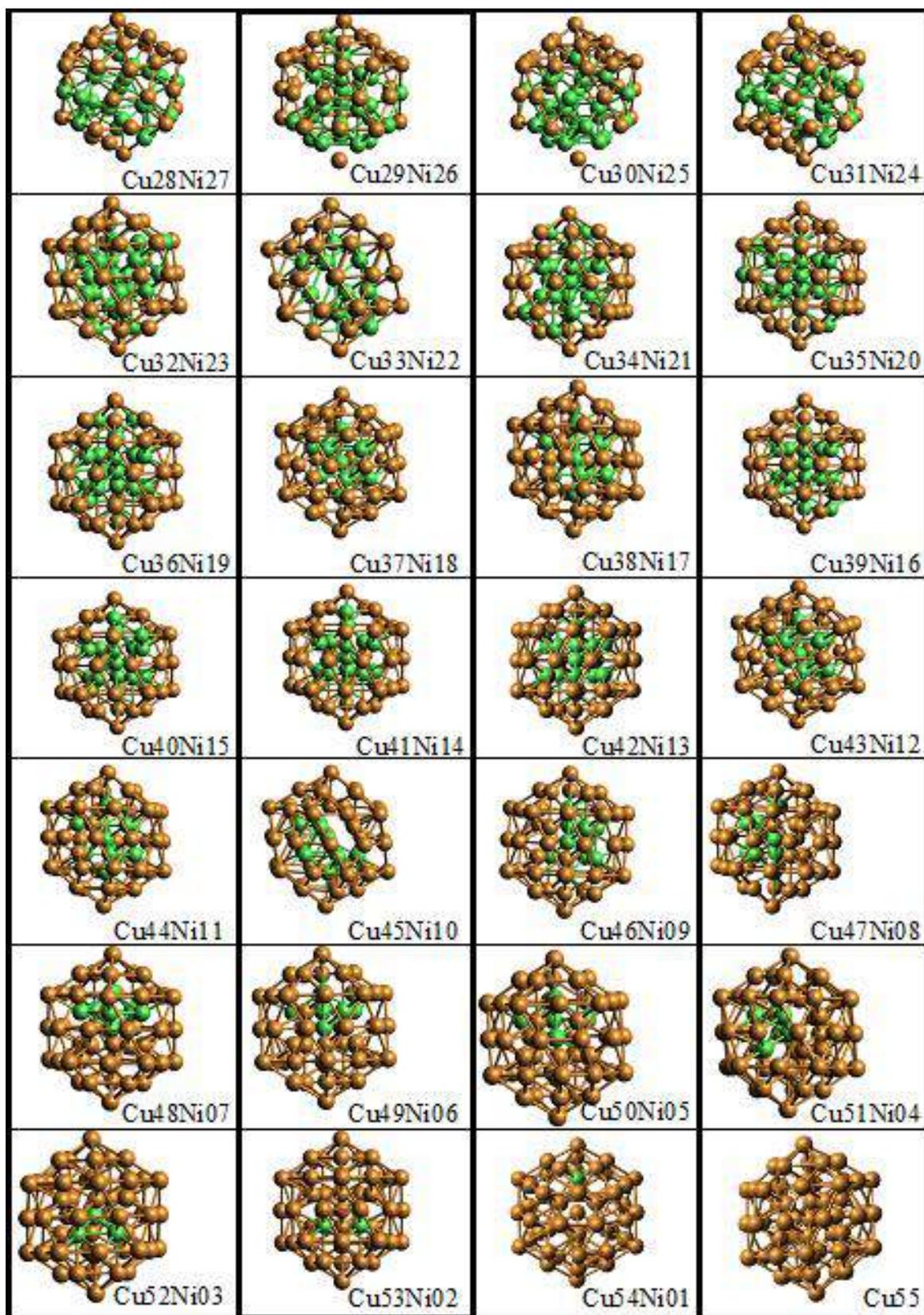


Figura 4.5-1. Estructuras obtenidas para la optimización del sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$ implementando el código BHUoS, de izq. a derecha aumentando la concentración de cobre. Para agregados de 55 átomos se presenta una estructura icosaedra, haciéndose notar una bien definida estructura tipo core-shell de la forma $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$.

Los cúmulos de mayor tamaño estudiado en este trabajo corresponden a agregados de 55 átomos de Cu-Ni, con lo cual obtuvimos las configuraciones de más baja energía para las concentraciones de la forma $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$, como podemos observar del análisis estructural presentado en la figura 4.5-1 tenemos para todos, una morfología icosaedral bien definida. Para este análisis estructural llama nuestra atención la configuración de la forma $\text{Cu}_{42}\text{Ni}_{13}$, para esta configuración lo que tenemos es una estructura core-shell de la forma $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$, en el núcleo tenemos bien definido un icosaedro de níquel de 13 átomos, el cual es completamente recubierto por una coraza de 42 átomos de cobre.

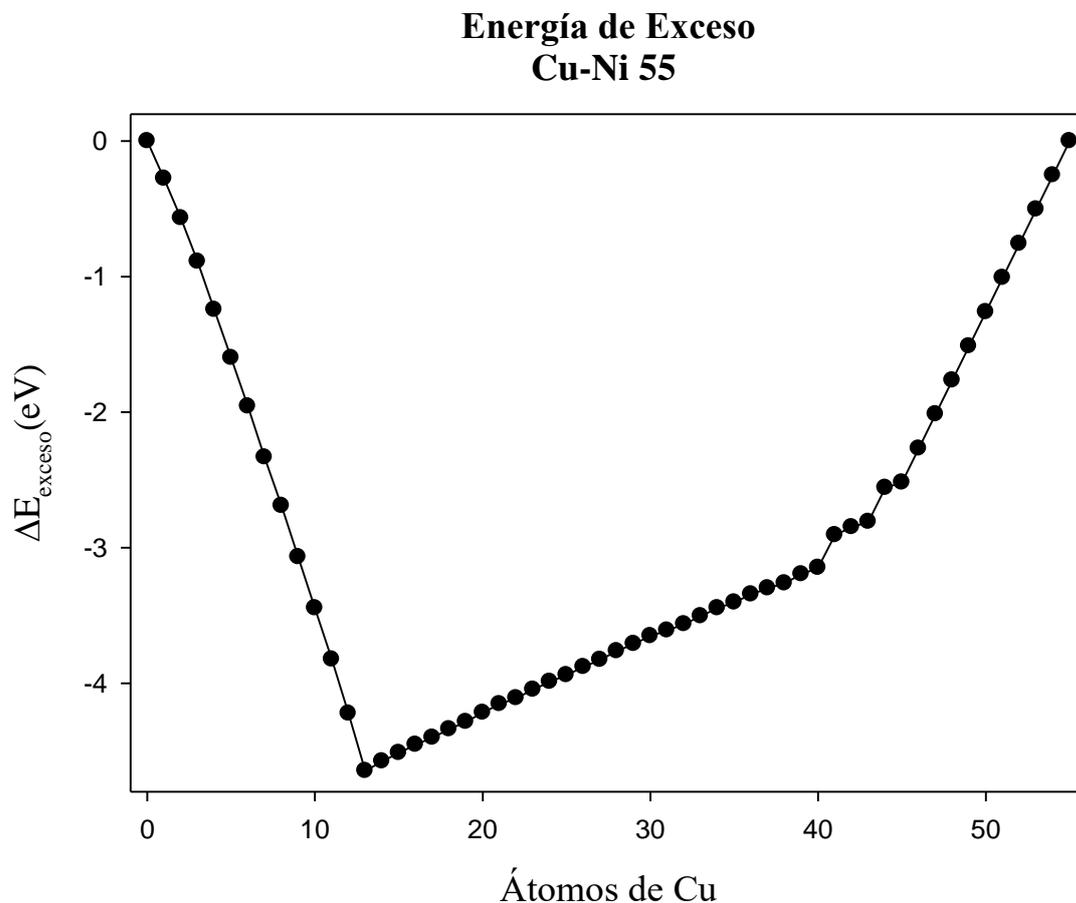


Figura 4.5-2. Energía de exceso en función del número de átomos de Cu obtenida para el cúmulo $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$. En ella se observa un mínimo bien definido en $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{42}$.

El gráfico para la energía de exceso nos muestra una configuración de mínima energía para $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{42}$, la segunda configuración de más baja energía se encuentra localizada en el vecino inmediato de la derecha $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{41}$. Lo anterior se ve confirmado en el gráfico de segunda diferencia en la energía de exceso, donde tenemos un notable punto crítico máximo asociado a la configuración $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{42}$, con lo cual se refuerza el argumento de que es esta la estructura más estable del sistema.

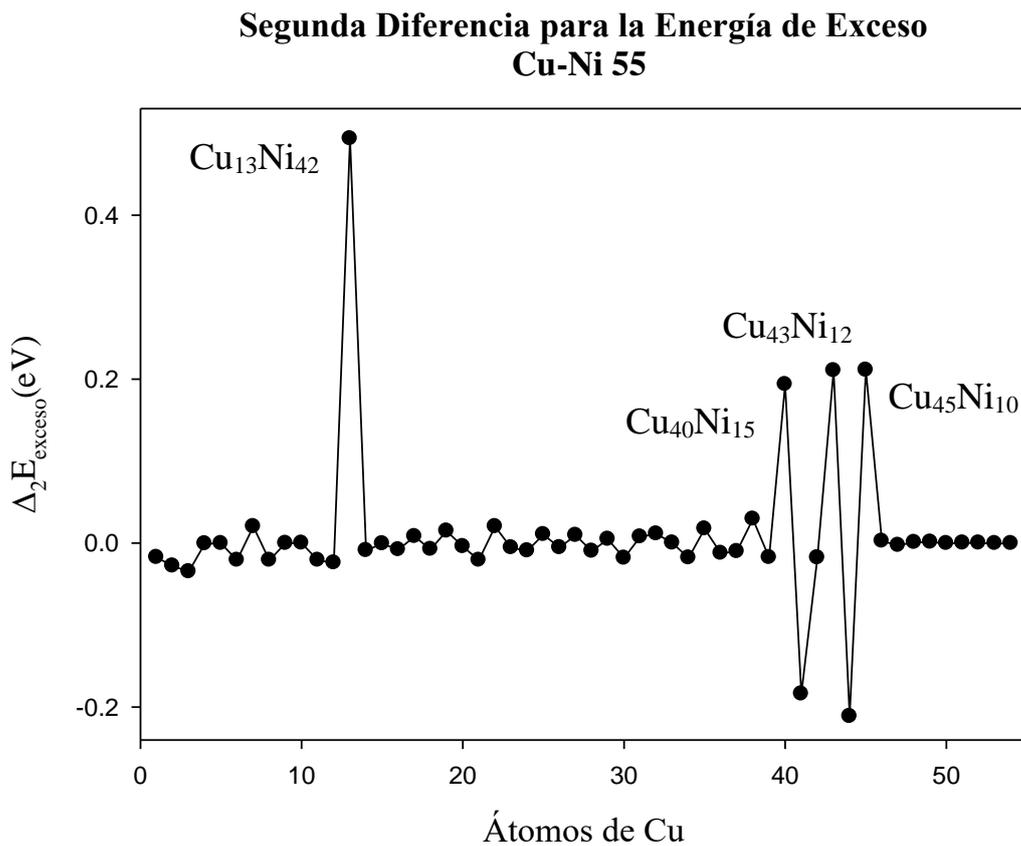


Figura 4.5-3. Segunda diferencia para la energía de exceso para el sistema $\text{Cu}_m\text{Ni}_{55-m}$. Nos permite verificar el caso de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{42}$, correspondiente a la estructura con mayor estabilidad.

Número de Enlaces Cu-Ni 55

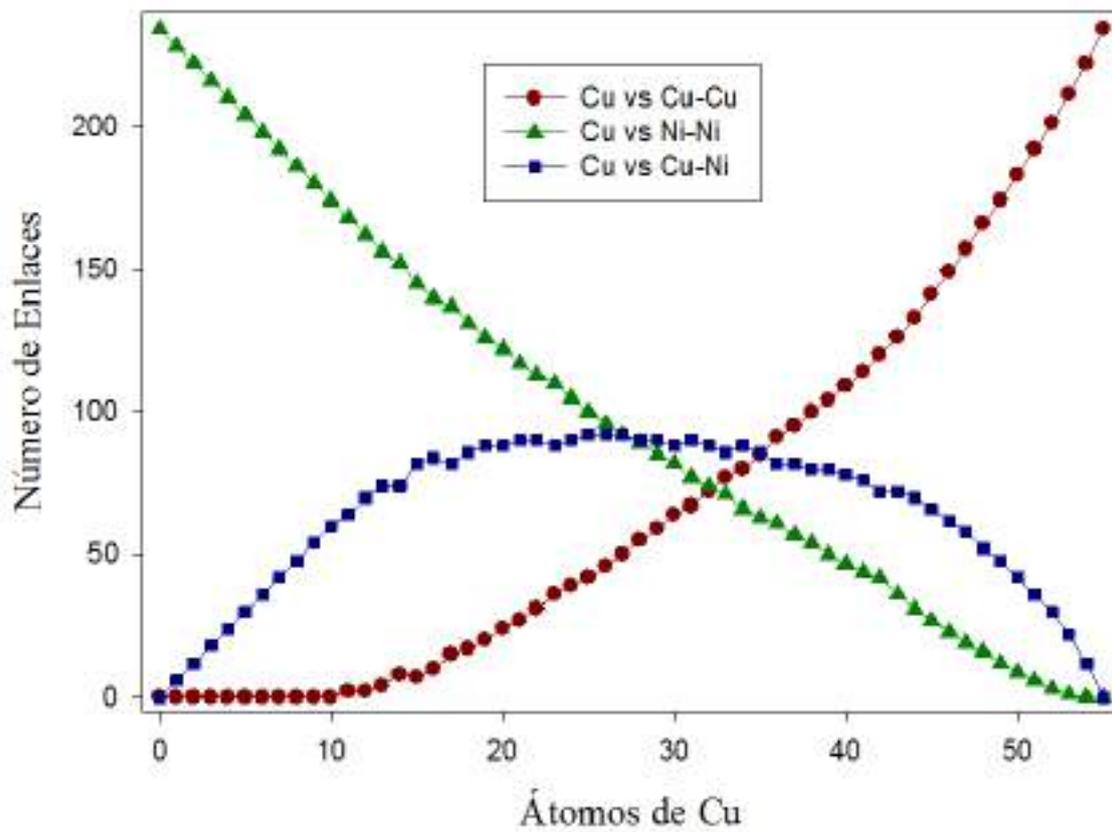


Figura 4.5-4. Número de enlaces Cu-Cu, Ni-Ni, Cu-Ni en términos del número de átomos de Cobre para agregados de 55 átomos.

Para esta último y mayor agregado de 55 átomos, tenemos una tendencia semejante a la presentada en concentraciones menores, caracterizada por la tendencia a incrementar el número de enlaces monoatómicos conforme crece la concentración de átomos de dicha especie y como se muestra en los últimos agregados se alcanza un máximo de enlaces heteroatómicos, la tendencia marca que dicho máximo se alcanza después de la concentración en cobre que minimiza la energía.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se han obtenido las estructuras de energía más baja, en todo el rango de composiciones, para cúmulos atómicos de cobre-níquel (Cu-Ni) de tamaños de 13, 19, 33, 38, y 55 átomos. Para ello, se utilizó el código BHUoS, basado en un algoritmo de búsqueda global tipo Basin-Hopping. Además del conocimiento obtenido en cuanto a los resultados estructurales y energéticos, se buscó entender las bases teóricas detrás del programa BHUoS, su metodología y aplicaciones, para con ello obtener una amplia caracterización de los sistemas de nanoaleaciones y nanopartículas metálicas (CuNi)_N; N=13, 19, 33, 38 y 55.

Para los resultados del análisis estructural, los resultados obtenidos en este trabajo confirman a los expuestos en estudios anteriores para cada uno de los agregados. Para el agregado de 13 átomos se obtuvo una sola familia estructural de tipo icosaedro, donde el lugar geométrico de los átomos corresponde a ocupar los espacios en los vértices de un icosaedro y un átomo en el centro de éste, como se puede observar en la figura 4.1-1, para el caso de la configuración Cu₁₂Ni₁ se obtiene una estructura tipo core-shell, donde los 12 átomos de cobre se distribuyen alrededor del átomo de níquel formando un icosaedro entre ellos, con lo cual tenemos un arreglo Cu_{shell}Ni_{core}; sobresale para este agregado de 13 átomos la configuración de la forma Cu₆Ni₇ para la cual se puede apreciar una estructura característica de una nanopartícula tipo Janus, en la cual se tiene por una parte una bipirámide pentagonal de Níquel unida a una especie de sombrilla formada por los átomos de cobre. Para el agregado de 19 átomos de igual forma que para el caso de 13 átomos, se obtuvo una única familia estructural con la forma de un doble icosaedro para todas las configuraciones, en esta familia para la configuración Cu₁₇Ni₂ se vuelve notorio como tenemos un arreglo del tipo Cu_{shell}Ni_{core}, ya que los átomos de cobre se colocan alrededor de los átomos de níquel manteniendo la estructura del doble icosaedro, otra configuración de notoria importancia es la Cu₁₆Ni₇, la cual tiene la forma de una bipirámide de

átomos de níquel cubierta a ambos extremos por una sombrilla de átomos de cobre. Estructuralmente guarda una notable similitud con la estructura formada por Cu_6Ni_7 , bastaría con agregar a éste una segunda pirámide pentagonal de cobre en el otro extremo de la bipirámide de átomos de níquel. Esta forma una estructura asociada a una nanoaleación tipo Janus, con tres entidades bien definidas, dos de cobre a las extremos, encapsulando una de níquel. Para el agregado de 33 átomos ya no tenemos una única familia estructural como sucedía con las configuraciones de 13 y 19 átomos, en la figura 4.3-1 observamos cómo conforme aumenta la concentración de cobre los átomos de este elemento se dispersan en la parte externa de los agregados, ejemplo notorio de esto es la estructura $\text{Cu}_{26}\text{Ni}_7$, donde tenemos un arreglo $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$. Para el agregado de 38 átomos tenemos al igual que para el caso de 33 átomos más de una familia estructural, donde se puede observar como a medida que incrementa la concentración de cobre en las estructuras se presenta una tendencia $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$, como se nota en $\text{Cu}_{31}\text{Ni}_7$, con una bipirámide pentagonal de níquel en el núcleo cubierto por 31 átomos de cobre. En el caso del agregado de 55 átomos tenemos que, al incrementar la concentración de átomos de cobre, tenemos una tendencia a obtener estructuras $\text{Cu}_{\text{shell}}\text{Ni}_{\text{core}}$, se ve evidenciado en la figura 4.5-1 donde para las estructuras $\text{Cu}_{42}\text{Ni}_{13}$ y $\text{Cu}_{48}\text{Ni}_7$, es evidente como se ve bien formado el núcleo de níquel para ambas situaciones cubierto por átomos de cobre.

Los cálculos de la energía de exceso nos dan una buena idea de la tendencia seguida para las energías asociadas a las estructuras, conforme aumenta la concentración de átomos de cobre en el sistema, mientras que la segunda diferencia de la energía de exceso confirma lo expuesto por el primer cálculo para todos los agregados. Para el agregado de 13 átomos tenemos que la estructura de mayor estabilidad es $\text{Cu}_1\text{Ni}_{12}$, esto es expuesto en el gráfico de energía de exceso en la figura 4.1-2 y se confirma en el gráfico de la segunda diferencia en la energía de exceso en la figura 4.1-3. Para el agregado de 19 átomos la estructura de mayor estabilidad corresponde a $\text{Cu}_7\text{Ni}_{12}$, expuesto en el gráfico de energía de exceso en

la figura 4.2-2 y confirmada en la figura 4.2-3, en el que obtenemos un mínimo asociado a la configuración mencionada. Para los agregados de 33 átomos la configuración que minimiza la energía corresponde a la estructura $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{19}$, esto se ve reflejado en el gráfico de la energía de exceso de la figura 4.3-2, y confirmada en la segunda diferencia de energía de exceso observado en la figura 4.3-2. En agregados de 38 átomos observamos que la mínima energía se alcanza para la configuración $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$, en la figura 4.4-2 correspondiente a la energía de exceso se muestra que junto con esta configuración la estructura $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{23}$ se acerca al mínimo, pero se confirma en el gráfico de segunda diferencia de energía de exceso que la configuración más estable está dada por la estructura $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{25}$. En el agregado de 55 átomos tenemos que la configuración de mayor estabilidad se obtiene para la estructura $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{41}$, esto es observado en la figura 4.5-2 para la energía de exceso y se ve confirmado en la segunda diferencia para la energía de exceso como se muestra en la figura 4.5-3.

Para los gráficos de número de enlaces tenemos en la figura 4.1-4 que el máximo de enlaces heterogéneos se alcanza a la concentración de 7 átomos de cobre, observamos también una tendencia que se mantiene para todas las configuraciones, mientras que crece la concentración de átomos de cobre aumenta el número de enlaces tipo Cu-Cu mientras que disminuye la cantidad de enlaces Ni-Ni. Para agregados de 19 átomos observamos en el gráfico 4.2-4 que se mantiene la tendencia de aumento en el número de enlaces Cu-Cu a medida que aumenta la concentración de átomos de cobre mientras que disminuye la cantidad de enlaces Ni-Ni, mientras que el máximo número de enlaces heterogéneos Cu-Ni se obtiene a la concentración de 11 átomos de cobre. En la figura 4.3-4 observamos que para el agregado de 33 átomos se mantiene la tendencia de incremento en el número de enlaces Cu-Cu y disminución de enlaces Ni-Ni a medida que aumenta la concentración de átomos de cobre y el máximo de enlaces heterogéneos Cu-Ni se obtiene a la concentración de 16 átomos de cobre. Para el agregado de 38 átomos, se mantiene la tendencia de incremento en el número de

enlaces Cu-Cu y disminución en los enlaces Ni-Ni a manera que aumenta la concentración de átomos de cobre, el máximo número de enlaces heterogéneos Cu-Ni se obtiene a la concentración de 23 átomos de cobre como se muestra en la figura 4.4-4. Para agregados de 55 átomos prevalece la tendencia de aumento en el número de enlaces Cu-Cu y disminución en los enlaces Ni-Ni a manera que aumenta la concentración de átomos de cobre, mientras que el máximo número de enlaces heterogéneos se alcanza para la estructura $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{15}$.

Como observación final, los estudios mediante potenciales semiempíricos utilizando esquemas tipo Monte Carlo, se limitan a la realización de estudios estructurales y energéticos. Otros esquemas que también emplean potenciales semiempíricos, como Dinámica Molecular, permitirían la realización de estudios en distintos estados termodinámicos (a distintas temperaturas). Pero sin duda, para avanzar en el conocimiento de propiedades físicas y químicas, tales como magnetismo y reactividad, se necesita la utilización de métodos que incorporan explícitamente información electrónica. Como posible trabajo futuro en este tipo de nanoaleaciones, se contempla la realización de cálculos de primeros principios bajo el esquema de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Referencias

- [1] L. O. Paz-Borbón (2001). “*Computational Studies of transition Metal Nanoalloys*”. ISBN 978-3-642-18012-5. Springer Theses.
- [2] R. P. Feynman (1959). “*There’s plenty of room at the bottom*”. Publicado en 1960. Caltech’s Engineering and Science Magazine.
- [3] R. L. Johnston, J. Wilcoxon (2012). “*Metal nanoparticles and Nanoalloys*”. Vol. 3 Frontiers of Nanoscience. ISBN 978-0-080-96357-0.
- [4] S. M. Lindsay (2010). “*Introduction to nanoscience*”. Oxford University Press.
- [5] E. G. Lewars (2011). “*Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*”. ISBN 904-8-138-604.
- [6] H. B. Schlegel (2011). “*Geometry optimization*”. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 1, 790.
- [7] J.-S. Lee, A. K. Khitrin (2008). “High-Precision Measurement of Internuclear Distances using Solid-State NMR”. *Concepts in Magnetic Resonance*, 32A, 56.
- [8] E. Panizon, J. A. Olmos-Asar, M. Peressi, R. Ferrando (2015). “Study of structures and thermodynamics of CuNi nanoalloys using a new DFT-fitted atomistic potential”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 28068.
- [9] F. Jensen (2007). “*Introduction to Computational Chemistry*”. ISBN-13 978-0-470-01186-7.
- [10] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston (2006). “Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Cluster and Nanoparticles”. *Chemical Reviews*, 108, 845.
- [11] J. Jellinek (ed.). “*Theory of Atomic and Molecular Clusters*”. Springer, Berlin, 1999.
- [12] P. B. Balbuena, J. M. Seminario (eds.). “*Nanomaterials: Design and Simulation*”, Vol. 18, 1st Edition, Elsevier Science 2007.
- [13] A. Posada Borbón (2013). “*Calculos DFT en Dimeros de Metales Nobles y de Transición*”. Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora.

- [14] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero (2009). "Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their application in Catalysis", *ChemSusChem*, 2, 18.
- [15] F. Baletto (2012). "Modelling Janus Nanoparticles". Chapter 8. Metal Clusters and Nanoalloys. Nanostructure Science and Technology, 243.
- [16] C. Casagrande, P. Fabre, M. Veyssie, E. Raphael (1989). "'Janus Beads': Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces". *Europhysics Letters*, 9, 251.
- [17] P.-G. de Gennes (1997). "Nanoparticles and Dendrimers: Hopes and Illusions". *Croatica Chemica Acta*, 71, 833.
- [18] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, L. Wu (2012). "Fabrication, properties and applications of Janus particles". *Chemical Society Reviews*, 41, 4356.
- [19] G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, J. Roque de la Puente, M. Jose-Yacaman (2014). "Cu-Ni nano-alloy: mixed, core-shell or Janus nano-particle". *Nanoscale*, 6, 14630.
- [20] S. Heiles, R. L. Johnston (2013). "Global Optimization of Clusters Using Electronic Structure Methods". *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 2091.
- [21] R. L. Johnston (2003). "Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries". *Dalton Transactions*, 4193.
- [22] B. Hartke (1993). "Global Geometry Optimization of Clusters Using Genetic Algorithms". *Journal of Physical Chemistry*, 97, 9973.
- [23] D. M. Deaven, K. M. Ho (1995). "Molecular Geometry Optimization with Genetic Algorithm". *Physical Review Letters*, 75, 288.
- [24] L. D. Lloyd, R. L. Johnston (1998). "Modelling aluminium clusters with an empirical many-body potential". *Chemical Physics*, 236, 107.
- [25] D. J. Wales, J. P. K. Doye (1997). "Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms". *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5111.

- [26] M. Dessens Felix (2014). “*Estudio teórico de estabilidad en nanopartículas bimetalicas*”. Tesis de doctorado. Universidad de Sonora.
- [27] K. Yates (1987). “*Hückel Molecular Orbital Theory*”. Academic Press, New York, San Francisco, Londres.
- [28] L. Landau, E. Lifshitz (1974). “*Curso abreviado de física teórica*”. Libro 2 Mecánica Cuántica. Cap. 3. Editorial MIR. MOSCÚ.
- [29] N. Trinajstić, G. A. Segal (1977). “*Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation: Part A: Techniques*”. Springer, USA.
- [30] G. Berthier, M. J. S. Dewar, H. Fisher, et al. (1980). “*Electronic States of Molecular and Atom Clusters: Foundations and Prospects of Semiempirical Methods*”. Springer- Verlag, Berlin.
- [31] C. Tindle, D. Shillady (2008). “*Electronic Structure Modeling: Connections Between Theory and Software*”. CRC Press. Boca Raton.
- [32] Borbón González D. J., Dessens Félix M., Pacheco Contreras R., Posada Amarillas A., Registro Público del Derecho de Autor, No. de Registro 03-2016-031811504700-01.
- [33] J. P. K. Doye, D. Wales (1998). “Thermodynamics of Global Optimization”, *Physical Review Letters*, 80, 1357.
- [34] M. Dessens-Felix, R. Pacheco-Contreras, G. Barcaro, L. Sementa, A. Fortunelli, A. Posada-Amarillas (2013). “Structural Motifs of Bimetallic Pt_{101-x}Au_x Nanoclusters”. *Journal of Physics Chemistry C*, 117, 20967.
- [35] D. J. Borbón-González, A. Fortunelli, G. Barcaro, L. Sementa, R. L. Johnston, A. Posada-Amarillas (2013). “Global Minimum Pt₁₃M₂₀ (M=Ag,Au,Cu,Pd) Dodecahedral Core-Shell Clusters”. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 14261.
- [36] M. Dessens-Félix, R. Pacheco-Contreras, J. M. Cabrera-Trujillo, J. M. Montejano-Carrizales, L. O. Paz-Borbón, A. Fortunelli, A. Posada-Amarillas (2015). “Exploring the energy landscape of Pt_xAu_{115-x} nanoalloys”. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1074, 150.

- [37] Doucet, A., De Freitas, N., Gordon, N. (2001). “An introduction to sequential Monte Carlo methods”. In *Sequential Monte Carlo methods in practice* (pp. 3-14). Springer New York.
- [38] H. G. Kim, S. K. Choi, H. M. Lee (2008). “New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters”. *Journal of Chemical Physics*, 128, 144702.
- [39] Zhu, C., Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J. (1997). “Algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization”. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 23, 550.
- [40] C. Mottet, G. Treglia, B. Legrand (1995). “Electronic structure of Pd clusters in the tight-binding approximation: influence of spd-hybridization”. *Surface Science*, 352-354, 675.
- [41] F. Cleri, V. Rosato (1993). “Tight-binding potentials for transition metals and alloys”. *Physical Review B*, 48, 22.
- [42] L.-P. Wang, C. Song (2016). “Geometry optimization made simple with translation and rotation coordinates”. *Journal of Chemical Physics*, 144, 214108.
- [43] A. B. Birkholz, H. B. Schlegel (2016). “*Exploration of some refinements to geometry optimization methods*”. Springer-Verlag Berlin.
- [44] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet (2002). “Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters”. *Journal of Chemical Physics*, 116, 3856.
- [45] L. Sai, X. Wu, X. Huang, J. Zhao (2017). “Revisit of Si_n ($n=21-29$) Clusters by Ab Initio Global Search”. *Journal of Cluster Science*, 28, 1729.
- [46] F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Mottet, G. Barcaro, A. Fortunelli (2009). “Theoretical Studies of Palladium-Gold Nanoclusters: Pd-Au Clusters with up to 50 Atoms”. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9141.