

Universidad de Los Andes.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física.
Postgrado en Física de la Materia Condensada.
Mérida - Venezuela.



**Estructuras de mínima energía global de
nanoagregados de metales de transición.**

Autor: M. Sc. Juan Carlos Ruiz Gómez.
Tutor: Dr. Luis Rincón.

Tesis Doctoral.
Trabajo realizado como requisito parcial para optar al título de
Doctor en Física de la Materia Condensada.
Mérida, 7 de octubre de 2013.

Jurado examinador

Dr. Wilmer Olivares.

Dr Fernando Ruette.

Jurado principal.

Jurado principal.

www.bdigital.ula.ve

Dr. Luis Rincón.
Tutor.

Dedicatoria

A mi querida madre, Aurora,

a mi amada esposa, Gloria,

a mi adorada hija Nicole.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

Al Dr. Luis Rincón, quien me propuso este trabajo y prestó invaluable ayuda para la culminación del mismo.

A mi familia, quien siempre me ha brindado el más valiosísimo de los apoyos.

Al grupo de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes, donde llevé a cabo buena parte de este trabajo.

www.bdigital.ula.ve

Índice general

Jurado examinador	II
Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
1. Introducción	1
I Aspectos teóricos	3
2. Nanoagregados	4
2.1. Introducción	4
2.2. Definición de nanoagregados	4
2.3. Características de los nanoagregados	5
3. El potencial de interacción entre las partículas	7
3.1. El potencial de Lennard-Jones y su gradiente	8
3.1.1. Gradiente de la energía potencial.	8
3.1.2. El potencial de Lennard-Jones.	8
3.2. Método del átomo embebido	11
3.2.1. Introducción	11
3.2.2. Teoría.	11
3.2.3. Determinación de las funciones F y ϕ	13
3.3. Método del átomo embebido modificado.	14
3.3.1. Introducción	14
3.3.2. 1NN MEAM.	14

II Aspectos computacionales 23

4. El algoritmo minimizador 24

4.1. Introducción	24
4.2. Algoritmo de Wang-Landau	25
4.2.1. Introducción	25
4.2.2. Aspectos resaltantes del algoritmo de Wang-Landau:	25
4.2.3. Detalles del algoritmo de Wang-Landau:	26
4.2.4. Observaciones sobre el algoritmo de Wang-Landau:	27
4.3. Algoritmo minimizador planteado.	28
4.3.1. Introducción.	28
4.3.2. Descripción del algoritmo planteado.	30
4.4. Comparación con otros algoritmos	34

III Resultados y conclusiones 36

5. Resultados y discusión 37

5.1. Introducción.	37
5.2. Nanoagregados de Lennard-Jones	39
5.2.1. Sobre el crecimiento de los nanoagregados de Lennard-Jones	39
5.2.2. Propiedades energéticas	41
5.2.3. Propiedades estructurales	42
5.3. Aspectos generales sobre los mínimos globales de los nanoagregados estudiados.	44
5.3.1. Comparación de las formas de los nanoagregados	44
5.3.2. Similitud promedio.	47
5.3.3. Estabilidades de los nanoagregados	48
5.4. Particularidades de los nanoagregados de los metales de transición de acuerdo a sus especies atómicas	52
5.4.1. Nanoagregados de hierro	52
5.4.2. Nanoagregados de cromo	54
5.4.3. Nanoagregados de molibdeno	55
5.4.4. Nanoagregados de niobio	57
5.4.5. Nanoagregados de tantalio	58
5.4.6. Nanoagregados de cobre	60

ÍNDICE GENERAL

VII

6. Conclusiones

62

www.bdigital.ula.ve

Índice de figuras

3.1. Energía embebiente en función de la densidad electrónica. . . .	15
3.2. Función universal para contracción o expansión uniforme en la estructura de referencia $E^U(R)$ en unidades de E_c vs la separación entre primeros vecinos más cercanos en unidades de r_e	18
3.3. En la interacción entre los átomos i y j , los átomos k_1 , k_2 y k_3 producirán respectivamente (a) apantallamiento total (b) apantallamiento parcial y (c) ningún apantallamiento	20
3.4. Función de corte suave	21
4.1. Flujograma asociado al algoritmo minimizador diseñado en este trabajo (continúa)	33
4.2. Flujograma asociado al algoritmo minimizador diseñado en este trabajo (continuación)	34
5.1. Segundas diferencias de la energía mínima global de nanoagregados de Lennard-Jones en función sus tamaños.	41
5.2. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para Lennard-Jones.	43
5.3. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para hierro.	53
5.4. Función de similitud entre los nanoagregados de Fe y los de LJ en versus sus tamaños.	53
5.5. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para cromo.	54
5.6. Función de similitud entre los nanoagregados de Cr y los de LJ en versus sus tamaños.	55

5.7. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para molibdeno.	56
5.8. Función de similitud entre los nanoagregados de Mo y los de LJ en versus sus tamaños.	56
5.9. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para niobio.	57
5.10. Función de similitud entre los nanoagregados de Nb y los de LJ en versus sus tamaños.	58
5.11. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para tantalio.	59
5.12. Función de similitud entre los nanoagregados de Ta y los de LJ en versus sus tamaños.	59
5.13. Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para cobre.	60
5.14. Función de similitud entre los nanoagregados de Cu y los de LJ en versus sus tamaños.	61

www.bdigital.ula.ve

Índice de Tablas

3.1. Parámetros del <i>MEAM</i> para elementos que cristalizan en estructuras <i>bcc</i> Las unidades de la energía de sublimación E_c , la distancia entre primeros vecinos más cercanos r_e y el módulo de elasticidad volumétrica B están en eV , Å y 10^{12}din/cm^2 . En todos los casos $C_{\text{máx}} = 280.$, $\beta^{(1)} = \beta^{(3)} = 1,0$	22
3.2. Parámetros del <i>MEAM</i> para el <i>Cu</i> que cristaliza en la estructura <i>fcc</i> . Las unidades de la energía de sublimación E_c , la distancia entre primeros vecinos más cercanos r_e y el módulo de elasticidad volumétrica B están en eV , Å y 10^{12}din/cm^2 . $\beta^{(2)} = 6,0$, $C_{\text{máx}} = 2,80$. y $d = 0,05$	22
5.1. Estructuras notables en que se basan los mínimos globales de los nanoagregados de Lennard-Jones.	40
5.2. Parámetros usados para determinar la forma predominante de los nanoagregados de LJ.	42
5.3. Estructuras bases adicionales, presentes en los nanoagregados de los metales de transición.	44
5.4. Formas de los nanoagregados en las estructuras de los mínimos globales de energía. LJ: Lennard-Jones, n: número de átomos en el nanoagregado, A: Alargada, P: Aplanada, E: Esférica, N: ninguna	45
5.5. Tamaños de los nanoagregados de los metales de transición que difieren en sus formas de los nanoagregados de Lennard-Jones. En cada columna, los tamaños se indican con el número de átomos presentes en el nanoagregado.	46
5.6. Similaridades promedio de todos los pares que se pueden formar con los sistema estudiados.	48

5.7. Nanoagregados más estables. N indica el tamaño de los nanoagregados. Para cada tamaño, el número en las columnas de las especies atómicas indica cuan estable es el nanoagregado. Mientras más pequeño sea el número en las columnas, mayor es la estabilidad. 49

5.8. Tamaños de los nanoagregados de metales de transición que coinciden en estabilidad con los de Lennard-Jones. En la primera columna, se indican los tamaños para los cuales los nanoagregados de Lennard-Jones que presentan las mayores estabildades ordendas de mayor a menor. Las x indican coincidencias en estabilidad entre los nanoagregados de metales de transición y los de Lennard-Jones. 50

5.9. Nanoagregados más estables para las diferentes especies atómicas. i indica el orden que ocupan los nanoagregados en la secuencia de estabildades para las diferentes especies atómicas, la letra entre paréntesis indica la forma del nanoagregado . . . 51

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1

Introducción

Los nanoagregados son materiales importantes tanto desde el punto de vista de la investigación básica como del tecnológico. Sus propiedades físicas y químicas, únicas en muchos aspectos, se pueden explicar en base a la gran proporción de superficie a volumen, a sus geometrías finitas o al confinamiento electrónico [1]. Estas propiedades, parcialmente controlables, hacen de los nanoagregados sistemas interesantes para su uso en nanoelectrónica y nanocatálisis.

El aspecto central del estudio de los nanoagregados es entender y predecir cómo las propiedades fisicoquímicas de interés varían con el tamaño del sistema. Sin embargo, responder esta pregunta es complicado debido a un número de problemas serios. Primero, un nanoagregado contiene típicamente de decenas a cientos de átomos, así que no se pueden considerar ni moléculas tradicionales, ni sistemas macroscópicos como sería el caso de un cristal infinito. Además, en los estudios experimentales, a menudo se considera un colectivo de nanoagregados más o menos mono-disperso cuya distribución no se conoce muy bien. Segundo, los estudios teóricos y experimentales concentran su atención en sistemas diferentes: experimentalmente, los nanoagregados pueden estar suspendidos en algún solvente o sobre algún substrato cuyos efectos en las propiedades de los nanoagregados pudieran ser importantes; sólo en algunas ocasiones se producen en fase gaseosa, mientras que nanoagregados aislados en esta fase son sujetos de estudios teóricos en forma casi exclusiva. Tercero, en los trabajos teóricos, a medida que el tamaño de los nanoagregados se incrementa, se hace necesario recurrir a ciertas aproximaciones (o bien se utilizan métodos altamente precisos aplicados sólo a una selección de nanoagregados o se usan métodos parametrizados menos precisos para poder

ampliar el dominio de acción).

La tarea de obtener el mínimo global de la energía de estructuras atómicas es notoriamente difícil, debido a que el número de mínimos locales tiende a crecer exponencialmente con el número de átomos. Por ejemplo, se estima [2] que el número de mínimos para un nanoagregado de Lennard-Jones de 100 átomos podría ser superior a 10^{140} . Por lo que herramientas capaces encontrar eficientemente mínimos globales en sistemas atómicos son de gran ayuda en el ámbito de la nanociencia.

Este trabajo pudiera separarse de dos partes. La primera, la constituye el diseño de un algoritmo (imparcial y eficiente) capaz de encontrar mínimos globales de sistemas nanoscópicos cuya interacción interatómica se modele mediante potenciales semiempíricos. La otra parte, consiste en la aplicación de este algoritmo a nanoagregados compuestos por metales de transición (*Fe, Cr, Mo, Nb, Ta, Cu*), donde se ha usado el potencial dado por el *método del átomo embebido modificado*, con tamaños que van de 2 a 57 átomos, haciendo los respectivos análisis energéticos y estructurales.

www.bdigital.ula.ve

Parte I

Aspectos teóricos

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 2

Nanoagregados

2.1. Introducción

En esta última década ha tenido un gran desarrollo un nuevo campo conocido hoy como nanociencia, éste abarca disciplinas como física, química, ingeniería, medicina, farmacología, ciencias sociales y otras [3–35]. El estudio de las aplicaciones tecnológicas de la nanociencia se conoce como nanotecnología y en conjunto estas dos disciplinas tienen como objetivos ayudar a entender, controlar y manipular objetos de tamaño del orden de los nanómetros. Estos *nano-objetos* son sistemas cuyo comportamiento se encuentra entre el de los de átomos aislados y el de los de sistemas “*voluminosos*”. En particular los nano-objetos presentan propiedades que pudieran variar dramáticamente con el tamaño, abriendo la posibilidad de controlar estas propiedades controlando en forma precisa sus procesos de formación. El punto de partida para el entendimiento de las propiedades de los nanoagregados es el estudio de sus estructuras. Para obtener la estructura más estable de un nanoagregado determinado, se hace necesario conocer el mínimo global en la *superficie de energía potencial* (*PES* por sus siglas en inglés). Para construir la *PES* se precisa de un entendimiento de las interacciones entre los constituyentes de los nanoagregados.

2.2. Definición de nanoagregados.

Al hablar de nano-objetos se hace referencia a sistemas de tamaño entre 1 y al rededor de 100 nm. Los *nanoagregados* atómicos, son el foco de estudio

principal de la nanociencia y son nano-objetos constituidos por átomos o moléculas, estando el orden del número de sus constituyentes entre 10 y 10^6 [36–38].

2.3. Características de los nanoagregados .

Las características que se dan a continuación pueden ayudar a establecer una frontera mejor definida entre los nanoagregados atómicos y otros sistemas físicos [39]:

- En contraste con las moléculas, en general los nanoagregados no poseen, composición o tamaños bien definidos.
- En ciertos casos, como el fullereno (C_{60}), la clasificación pudiera resultar ambigua. Sin embargo dado que se han producido nanoagregados de fullerenos, cada C_{60} se trata como una molécula.
- Pueden ser homogéneos o heterogéneos según sea la composición de sus constituyentes.
- Pueden estar o no eléctricamente cargados.
- Se pueden sustentar en fuerzas de “diferentes clases”
 - Fuertes atracciones entre iones de diferentes signos.
 - Atracción tipo van der Waals.
 - Enlaces químicos covalentes.
 - Enlaces metálicos.
 - En el caso de pequeños nanoagregados de elementos metálicos, los átomos se mantienen unidos mediante enlaces más parecidos a los covalentes que a fuerzas ejercidas por electrones casi-libres como es el caso de los metales.
- Las propiedades de los nanoagregados pequeños (diámetros de 1 a 3 nm y no más de pocos cientos de átomos) son fuertemente dependiente del tamaño. El comportamiento anterior varía más gradualmente para nanoagregados de mayores dimensiones.

- Pueden presentar geometrías *no cristalinas* como son los casos de icosaedros, y decaedros, aunque también pueden presentarse en formas *cristalinas*.
- Al ser objetos pequeños, mantienen una alta relación superficie/volumen, por lo que la contribución superficial a la energía total no es despreciable y en general es altamente dependiente del tamaño.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 3

El potencial de interacción entre las partículas

En este trabajo, se han obtenido los mínimos globales de energía de nanoagregados de metales de transición con tamaños que van desde dos hasta cincuenta y siete átomos, para diferentes especies atómicas. La energía potencial de estos sistemas se ha modelado usando el *método del átomo embebido modificado* [40–44]. En este modelo *semiempírico*, se usan parámetros que se ajustan a propiedades que se miden en el laboratorio, con lo cual se reduce dramáticamente el tiempo de cómputo cuando se compara con lo que costaría llevar a cabo estos ajustes siguiendo por ejemplo esquemas *ab initio* de cálculo de estructura electrónica. La tarea de la búsqueda del mínimo global se lleva a cabo usando un algoritmo que se ha diseñado para alcanzar tal fin descrito en el capítulo 4, y que se sometió a prueba usando el potencial de Lennard-Jones, obteniéndose los mínimos globales reportados en la literatura para tamaños de nanoagregados de entre dos y ciento cincuenta átomos. En la sección 3.1 se describe el potencial de Lennard-Jones, y dada su relativa simplicidad, también se explica la forma en que se obtiene el gradiente de su energía, luego, en la sección 3.2 se detalla el *método del átomo embebido* y se finaliza este capítulo con la sección 3.3 donde se explica con detalle en qué consiste el *método del átomo embebido modificado*.

3.1. El potencial de Lennard-Jones y su gradiente

Considérese un sistema de N partículas donde cada partícula interactúa con todas las otras a través de un potencial de a pares. La energía potencial total de tal sistema se puede expresar como:

$$U_T = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}), \quad (3.1)$$

donde i y j representan índices de partículas. Se toma $j > i$ de tal manera que cada interacción se cuente sólo una vez. Finalmente $U(r_{ij})$ es la expresión para la energía potencial de a pares entre las partículas i y j , siendo r_{ij} la separación entre ellas.

3.1.1. Gradiente de la energía potencial.

La energía potencial del sistema depende de las posiciones de cada una de las partículas, es decir de $3N$ coordenadas. En el espacio generado por estas $3N$ coordenadas, el vector gradiente de la energía potencial se expresa de la forma:

$$\nabla U_T = \sum_{k=1}^N \sum_{\nu=x}^z \mathbf{e}_{k\nu} \frac{\partial}{\partial r_k^\nu} U_T. \quad (3.2)$$

La primera suma es sobre los átomos y la segunda sobre sus respectivas coordenadas cartesianas. Con las sumas se cuentan todas las coordenadas y $\mathbf{e}_{k\nu}$ representa un vector unitario asociado a la coordenada ν ($= x, y, z$) para la posición de la partícula k .

Sustituyendo la expresión (3.1) para la energía potencial total se obtiene:

$$\nabla U_T = \sum_{k=1}^N \sum_{\nu=x}^z \mathbf{e}_{k\nu} \frac{\partial}{\partial r_k^\nu} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (3.3)$$

3.1.2. El potencial de Lennard-Jones.

Lo expuesto en la sección anterior se particularizará para el potencial de Lennard-Jones. La interacción de Lennard-Jones entre dos partículas sepa-

radas una distancia r está dada por:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

donde r representa la distancia que separa las partículas y los parámetros ϵ y σ denotan respectivamente la profundidad del pozo de potencial (la energía de interacción entre dos partículas) y la distancia a la que el potencial entre las partículas es cero (radio de una partícula de van der Waals). Al escoger como unidades reducidas para la energía y la distancia los valores ϵ y σ respectivamente, la interacción de Lennard-Jones se puede escribir como:

$$U(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

Para efectos computacionales y para la deducción del gradiente de la energía total, es conveniente realizar el cambio de variable $q = r^2$. La interacción de Lennard-Jones se puede expresar en términos de q como:

$$W(q) = 4 \left[\left(\frac{1}{q} \right)^6 - \left(\frac{1}{q} \right)^3 \right] \quad (3.6)$$

Si se considera un sistema compuesto por N partículas interactuando según este potencial, entonces la energía potencial total del sistema está dada por:

$$U_T = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N W(q_{ij}). \quad (3.7)$$

Si la posición de una partícula i se expresa como:

$$\mathbf{r}_i = \sum_{\alpha=x}^z \mathbf{e}_\alpha r_i^\alpha \quad (3.8)$$

entonces el vector que va desde la posición de la partícula i hasta la posición de la partícula j está dado por:

$$\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i = \sum_{\alpha=x}^z \mathbf{e}_\alpha (r_j^\alpha - r_i^\alpha) \quad (3.9)$$

por lo que:

$$q_{ij} = \sum_{\alpha=x}^z (r_j^\alpha - r_i^\alpha)^2. \quad (3.10)$$

Ahora se puede usar la expresión (3.2) para obtener el gradiente de la energía:

$$\nabla U_T = \sum_{k=1}^N \sum_{\nu=x}^z \mathbf{e}_{k\nu} \frac{\partial}{\partial r_k^\nu} U_T, \quad (3.11)$$

que al usar la ecuación (3.6), se convierte en:

$$\nabla U_T = \sum_{k=1}^N \sum_{\nu=x}^z \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \mathbf{e}_{k\nu} \frac{\partial}{\partial r_k^\nu} W(q_{ij}). \quad (3.12)$$

Se tiene que:

$$\frac{\partial}{\partial r_k^\nu} W(q_{ij}) = \frac{\partial W(q_{ij})}{\partial q_{ij}} \frac{\partial q_{ij}}{\partial r_k^\nu}, \quad (3.13)$$

a partir de la ecuación (3.10) se obtiene

$$\frac{\partial q_{ij}}{\partial r_k^\nu} = 2 \sum_{\alpha=x}^z (r_j^\alpha - r_i^\alpha) \left(\frac{\partial r_j^\alpha}{\partial r_k^\nu} - \frac{\partial r_i^\alpha}{\partial r_k^\nu} \right), \quad (3.14)$$

ó

$$\frac{\partial q_{ij}}{\partial r_k^\nu} = 2 \sum_{\alpha=x}^z (r_j^\alpha - r_i^\alpha) (\delta_{jk} \delta_{\alpha\nu} - \delta_{ik} \delta_{\alpha\nu}), \quad (3.15)$$

por lo que:

$$\frac{\partial q_{ij}}{\partial r_k^\nu} = 2 (r_j^\nu - r_i^\nu) (\delta_{jk} - \delta_{ik}), \quad (3.16)$$

de esta forma, el gradiente de la energía potencial se puede escribir como:

$$\nabla U_T = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{\nu=x}^z \mathbf{e}_{k\nu} \frac{\partial W(q_{ij})}{\partial q_{ij}} (r_j^\nu - r_i^\nu) (\delta_{jk} - \delta_{ik}), \quad (3.17)$$

que a su vez se puede expresar como:

$$\nabla U_T = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{\nu=x}^z \frac{\partial W(q_{ij})}{\partial q_{ij}} (r_j^\nu - r_i^\nu) (\mathbf{e}_{j\nu} - \mathbf{e}_{i\nu}). \quad (3.18)$$

Para el caso particular del potencial de Lennard-Jones, según la ecuación (3.6) se tiene que:

$$W(q_{ij}) = 4 \left(\frac{1}{q_{ij}^6} - \frac{1}{q_{ij}^3} \right), \quad (3.19)$$

lo que implica que:

$$\frac{\partial W(q_{ij})}{\partial q_{ij}} = 12 \left(-\frac{2}{q_{ij}^7} + \frac{1}{q_{ij}^4} \right) \quad (3.20)$$

con lo que se obtiene la siguiente expresión para el gradiente de la energía potencial de un sistema de partículas interactuando mediante el potencial de Lennard-Jones:

$$\nabla U_T = 24 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left(\frac{1}{r_{ij}^8} - \frac{2}{r_{ij}^{14}} \right) \sum_{\nu=x}^z (r_j^\nu - r_i^\nu) (\mathbf{e}_{j\nu} - \mathbf{e}_{i\nu}). \quad (3.21)$$

3.2. Método del átomo embebido

3.2.1. Introducción

Este método semiempírico, desarrollado por Daw y Baskes [45,46], está basado en la teoría del funcional de la densidad [47] y sirve de medio para calcular propiedades del estado fundamental de sistemas metálicos, formando así parte del complemento teórico a los trabajos experimentales en el área. Con este método se pueden tratar sistemas metálicos con presencia de imperfecciones tales como fracturas, superficies, impurezas, además de aleaciones. Una de las bases de este método es la llamada teoría del cuasiátomo [48] la cual superó parcialmente la dificultad de tratar, en sistemas metálicos, impurezas activas químicamente tales como átomo de hidrógeno. En el método del átomo embebido (EAM por sus siglas en inglés) cada átomo que conforma el sistema se considera como si estuviera embebido en un *anfitrión* que consiste en el sistema compuesto por el resto de los átomos.

3.2.2. Teoría.

Cada átomo en el sólido se puede ver como una impureza embebida en una matriz formada por todos los demás átomos. Dado que la energía de una impureza es un funcional de la densidad electrónica de la matriz, la energía de cohesión se puede calcular a partir de la energía asociada al anfitrión

(energía embebiente). En principio es posible calcular la densidad electrónica de un sistema y su energía a partir del potencial, por lo tanto la densidad electrónica y la energía son funcionales del potencial. Se puede demostrar [47] que la densidad electrónica define unívocamente (salvo una constante aditiva) al potencial y a la energía total, lo que es equivalente a decir que tanto el potencial como la energía son funcionales de la densidad electrónica. Así pues el potencial del sistema sin la impureza se determina por su densidad electrónica. Cuando se introduce una impureza, el potencial total es la suma de los potenciales del anfitrión más el de la impureza, por lo que la energía del anfitrión con la impureza es un funcional de los potenciales del anfitrión y de la impureza. Ya que el potencial del sistema se determina unívocamente por la densidad electrónica no perturbada y el potencial de la impureza se establece por la posición y la carga de la impureza, la energía del sistema con la impureza es un funcional de la densidad electrónica del sistema no perturbado y función del tipo de impureza y su posición [48]:

$$E = \mathcal{F}_{Z,R}[\rho_h(r)] \quad (3.22)$$

donde $\rho_h(r)$ es la densidad electrónica del sistema sin la impureza, y Z y R son el tipo y posición de la impureza. Se debe enfatizar que este corolario, debido a Stott y Zaremba [48], es diferente del teorema de Hohenberg y Kohn [47], el cual demuestra que la energía total es un funcional de la densidad electrónica total. En su lugar, aquí se establece que la energía de una impureza se determina por la densidad electrónica del anfitrión antes de añadir la impureza. Se agrega además que el corolario de Stott y Zaremba [48] no es una forma de resolver en forma autoconsistente la densidad al rededor de la impureza, es decir no es un teorema variacional. En lugar de esto, la ecuación (3.22) establece que el cálculo completamente autoconsistente de la energía depende de la densidad electrónica inicial no perturbada del anfitrión, la cual es el argumento del funcional \mathcal{F} . Por lo tanto en la ecuación (3.22) la autoconsistencia esta incluida en forma implícita y no explícitamente.

El funcional \mathcal{F} es un funcional universal independiente del anfitrión. Su forma es desconocida y probablemente complicada. En una aproximación simple, se asume que la energía depende sólo de un entorno limitado o en forma equivalente, que la impureza experimenta los efectos de una densidad electrónica localmente uniforme más un término que considera la repulsión entre los iones, asumida en este método cómo una repulsión de a pares entre los iones.

La energía total se expresa entonces mediante la fórmula:

$$E_{tot} = \sum_i \left[F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (3.23)$$

donde F_i es la *energía embebiente*, $\rho_{h,i}$ es el valor la densidad del anfitrión en la posición R_i pero sin el átomo i , ϕ_{ij} es el potencial repulsivo de a pares y R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . En este método se supone que la densidad del anfitrión $\rho_{h,i}$ se puede aproximar por la suma de las densidades electrónicas, ρ^a , de los átomos constituyentes:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \quad (3.24)$$

donde ρ_j^a es la contribución del átomo j a la densidad y $\rho_{h,i}$ es la densidad electrónica total del anfitrión en la posición del átomo i . De esta manera, la energía es una simple función de la posición de los átomos.

Las propiedades del estado fundamental de los sistemas a tratar se pueden calcular a partir de la ecuación (3.23)

3.2.3. Determinación de las funciones F y ϕ .

Si bien F y ϕ pudieran calcularse a partir de primeros principios, esto exigiría un cierto esfuerzo computacional que se reduce al establecer estas funciones en forma empírica, exigiendo que se reproduzcan algunas propiedades. En la práctica se usan por ejemplo: constantes de red, constantes elásticas, energía de formación de vacancia y energía de sublimación entre otras propiedades posibles. Las funciones $F(\rho)$ y $\phi(r)$ para cada elemento se determinan a partir las propiedades de los metales puros. Estas funciones se pueden calcular de diferentes maneras [49–52]; por ejemplo en las primeras versiones del método *EAM* [45, 46], se emplearon *cubic splines* para F y $\phi_{ii} = Z_i(r) Z_i(r)/r$. Luego para muchos tipos de interacciones repulsivas ϕ_{ij} entre elementos diferentes, se ha encontrado [53–55] que ϕ_{ij} es igual a la media geométrica entre ϕ_{ii} y ϕ_{jj} .

3.3. Método del átomo embebido modificado.

3.3.1. Introducción

El método del átomo embebido (EAM) es capaz de reproducir muy bien varias propiedades de los sistemas metálicos y sus aleaciones. Sin embargo con otras propiedades los resultados no son del todo satisfactorios por lo que se demuestra que el EAM necesita ser revisado. Se ha encontrado, por ejemplo, que para describir las fuerzas en estructuras tipo diamante, que la densidad electrónica del sistema anfitrión debe ser modificada y, en lugar de tomarse como una simple superposición lineal de las densidades atómicas, se deben añadir contribuciones angulares [40]. El *método de átomo embebido modificado* (MEAM por sus siglas en inglés) es el nombre dado al resultado de añadir estas mejoras al EAM. En su primera versión [40–43], el MEAM sólo considera interacciones a primeros vecinos (1NN MEAM). También se han considerado interacciones a segundos vecinos (2NN MEAM) [44] para cubrir algunos detalles del 1NN MEAM.

3.3.2. 1NN MEAM.

En este modelo, la energía total de un sistema de N átomos se aproxima a la expresión [42, 45, 46, 56, 57]:

$$E = \sum_i \left[F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(R_{ij}) \right] \quad (3.25)$$

donde las sumas se realizan sobre todos los átomos i y j (i , j y k denotarán, bien un átomo en un sitio en particular, o bien un tipo de átomo) En esta aproximación, la función $F(\bar{\rho}_i)$ es la energía para embeber un átomo del tipo i en la densidad de fondo $\bar{\rho}_i$ en el sitio de posición \mathbf{R}_i y $\phi(R_{ij})$ es la energía de interacción de a pares entre los átomos i y j , cuya separación es R_{ij} . Si bien en la formulación original del EAM, se asumía que ϕ era enteramente repulsiva, se ha demostrado [42, 58, 59] que ϕ tiene una forma más general. A diferencia del EAM, donde la densidad de fondo se toma como una superposición lineal de las densidades electrónicas atómicas, en el MEAM se consideran términos angulares que se especifican más adelante. Se denota con E_i el término entre paréntesis de la ecuación (3.25), este término representa la contribución del

átomo i a la energía total:

$$E_i = F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(\mathbf{R}_{ij}) \quad (3.26)$$

La energía embebiente F está dada por:

$$F(\bar{\rho}) = AE_c \left(\bar{\rho}/\bar{\rho}^0 \right) \ln \left(\bar{\rho}/\bar{\rho}^0 \right) \quad (3.27)$$

Esta forma logarítmica ofrece la dependencia correcta entre la longitud del enlace y la energía [40]. A es un parámetro ajustable que se determina para elementos sólidos usando los valores de diferencia de energía fcc-bcc a partir de diagramas de fase [60], o alternativamente a partir de cálculos *ab initio* dentro del esquema de la teoría del funcional de la densidad usando la aproximación local de la densidad, E_c es la energía de sublimación y $\bar{\rho}^0$ es la densidad electrónica de fondo para una estructura de referencia. La estructura de referencia es una estructura donde los átomos se ubican exactamente en sitios de una red de Bravais. Normalmente se toma una estructura de equilibrio como estructura de referencia. En la figura (3.1) se muestra una gráfica de la función embebiente en función de la densidad.

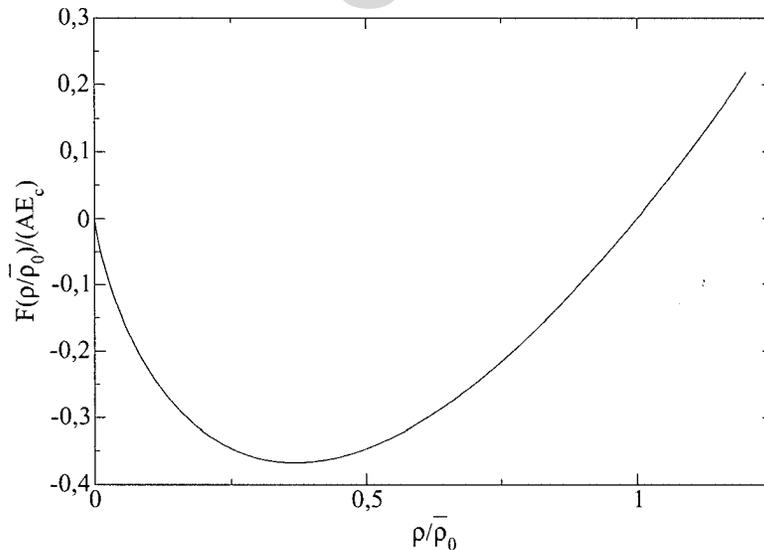


Figura 3.1: Energía embebiente en función de la densidad electrónica.

La densidad de fondo $\bar{\rho}_i$ se compone de una densidad esféricamente simétrica $\rho_i^{(0)}$ y contribuciones angulares $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$ y $\rho_i^{(3)}$. Los términos de densidades electrónicas están dados por:

$$\left(\rho_i^{(0)}\right)^2 = \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (3.28)$$

$$\left(\rho_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (3.29)$$

$$\left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta}}{R_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (3.30)$$

$$\left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma}}{R_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2. \quad (3.31)$$

Las $\rho_j^{a(h)}$ representan las densidades electrónicas atómicas del átomo j a una distancia R_{ij} del átomo i . R_{ij}^{α} es la componente $\alpha = x, y, z$, del vector posición \mathbf{R}_{ij} que va desde el átomo i hasta el átomo j . La expresión para $\left(\rho_i^{(3)}\right)^2$ se ha modificado para hacer que las densidades electrónicas parciales sean ortogonales [61]. La forma de combinar las densidades electrónicas parciales para obtener la densidad electrónica de fondo total, no es única [42, 62]. En este trabajo se usará la siguiente expresión:

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma_i) \quad (3.32)$$

siendo

$$G(\Gamma_i) = 2 / (1 + e^{-\Gamma_i}) \quad (3.33)$$

que se considera como una expansión de la densidad de fondo lejos de la superposición lineal $\rho_i^{(0)}$, y Γ_i está dada por:

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^3 t^{(h)} \left[\rho_i^{(h)} / \rho_i^{(0)} \right]^2 \quad (3.34)$$

Los parámetros $t^{(h)}$ son funciones de peso. Sin pérdida de generalidad $t^{(0)}$ se toma igual a la unidad. Los valores de $t^{(2)}$ para las estructuras fcc y bcc se

determinan a partir de las constantes elásticas [63]. Para materiales condensados los $t^{(3)}$ se determinan a partir de los valores de energías experimentales de falta de apilamiento o de diferencias de energías estructurales entre las fases fcc y hcp. Los valores de $t^{(1)}$ se determinan a partir de los valores experimentales de la energía de formación de vacancias. Se asume que la densidad electrónica atómica $\rho^{a(h)}(R)$ se puede expresar por una forma exponencial:

$$\rho^{a(h)}(R) = e^{-\beta^{(h)}(R/r_e-1)}. \quad (3.35)$$

r_e es la distancia entre primeros vecinos más cercanos en la estructura de referencia de equilibrio. Esta forma simple de la densidad electrónica atómica se ajusta muy bien en materiales cristalinos, cerca de vacancias y superficies libres así como en casos de dímeros [64]. Usando las expresiones (3.28)-(3.35) se calculan las densidades de fondo en cada sitio atómico, tanto para la estructura de referencia como para cualquier otra configuración de los átomos. Se hace notar que para estructuras cúbicas ideales la dependencia angular de la densidad electrónica de fondo desaparece. De esta forma, usando la expresión (3.27), se pueden calcular los valores de la función embebiente en cada sitio atómico. Los parámetros $\beta^{(h)}$ se determinan a partir de los valores experimentales de las constantes elásticas [63].

Para calcular la energía (ecuación (3.25)) sólo falta especificar la energía de interacción de pares. A diferencia del EAM, en el MEAM no se propone una expresión funcional específica $\phi(R)$. En su lugar se procede de la siguiente manera: se da una expresión para la energía por átomo en la estructura de referencia de equilibrio como función de la distancia entre primeros vecinos. Luego se calcula $\phi(R)$ a partir de los valores conocidos de la energía total por átomo y la función embebiente como función de la distancia a vecinos más cercanos R .

El valor de la energía por átomo para la estructura de referencia se obtiene a partir de la ecuación de estado universal de temperatura cero propuesta por Rose *et al.* [65] como función de la distancia entre primeros vecinos más cercanos R :

$$E^U(R) = -E_c (1 + a^*(R) + d(a^*(R))^3) e^{-a^*(R)} \quad (3.36)$$

donde d es un parámetro ajustable y

$$a^*(R) = \alpha(R/r_e - 1) \quad (3.37)$$

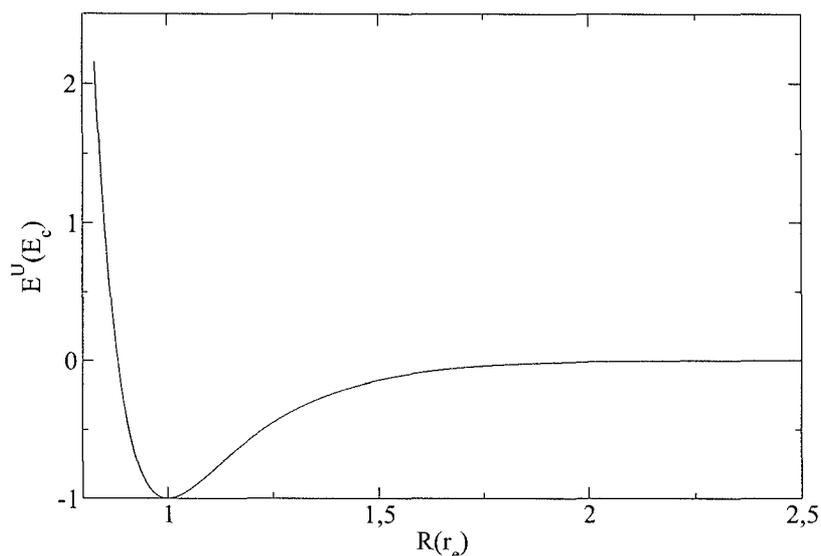


Figura 3.2: Función universal para contracción o expansión uniforme en la estructura de referencia $E^U(R)$ en unidades de E_c vs la separación entre primeros vecinos más cercanos en unidades de r_e .

con

$$\alpha = (9B\Omega/E_c)^{(1/2)} \quad (3.38)$$

$E^U(R)$ es la función universal para contracción o expansión uniforme en la estructura de referencia, B es el módulo de elasticidad volumétrica y Ω es el volumen atómico de equilibrio. En la figura (3.2) se muestra una gráfica de la energía $E^U(R)$ en unidades de E_c versus la distancia entre vecinos más cercanos en unidades de r_e , para un valor de α igual a 8,22 y un valor de d igual a 0,05. Se hace notar que para una estructura de referencia dada, donde las direcciones de enlaces entre vecinos están fijas, la función embebiente y la energía por átomo son funciones exclusivas de la distancia entre primeros vecinos más cercanos. En el caso del MEAM estudiado en esta sección, se consideran sólo interacciones a primeros vecinos. De esta manera, la energía por átomo se escribe como:

$$E^U(R) = F \left[\bar{\rho}^0(R) \right] + (Z_1/2) \phi(R) \quad (3.39)$$

donde Z_1 es el número de primeros vecinos más cercanos en la estructura de

referencia, con lo que:

$$\phi(R) = (2/Z_1) \left\{ E^U(R) - F \left[\bar{\rho}^0(R) \right] \right\} \quad (3.40)$$

En esta primera versión del MEAM se consideran solamente interacciones a primeros vecinos, y la justificación física para ignorar otras contribuciones se explica a continuación. Para estructuras fcc donde la razón entre las distancias de separación entre primeros y segundos vecinos es de $\sqrt{2} \approx 1,41$, el decaimiento exponencial de la densidad electrónica atómica puede producir una contribución de los segundos vecinos a la energía y a las constantes elásticas pequeñas. Sin embargo, en la práctica, este decaimiento natural no es suficientemente rápido y los potenciales se deben terminar artificialmente para eliminar las interacciones entre segundos vecinos. En el caso de estructuras bcc, la situación es aún más ambigua, donde la razón entre las distancias de separación entre segundos vecinos y primeros vecinos es $2/\sqrt{3} \approx 1,15$. El procedimiento de apantallamiento debe ser continuo en la energía y en sus dos primeras derivadas, para asegurar por ejemplo que no aparezcan mínimos no reales en las superficies de energía potencial en los cálculos con dinámica molecular debido a discontinuidades en las fuerzas sobre los átomos. También es deseable que el procedimiento sea simple computacionalmente para que no domine en los cálculos de energía. El método de apantallamiento seguido en esta versión del MEAM toma en cuenta la geometría real de los átomos en consideración. En la figura (3.3) se esquematiza la forma en que se plantea el apantallamiento en entre dos átomos i y j por otro átomo k . El apantallamiento que produce un átomo k a la interacción entre otros átomos i y j se determina usando una construcción geométrica simple. Se construye una elipse en un plano xy generado por las posiciones de los átomos i , j y k . El eje x se hace pasar por las posiciones de los átomos i y j , donde también se ubicarán los vértices de la elipse. El eje y se hace pasar por el punto medio entre estos átomos. De esta forma, la ecuación de la elipse se puede escribir como:

$$x^2 + (1/C) y^2 = \left(\frac{1}{2} R_{ij} \right)^2 \quad (3.41)$$

El valor de C para cada átomo k se calcula a partir de las tres distancias que separan los tres pares de átomos:

$$C(R_{ij}, R_{ik}, R_{jk}) = 1 + 2 \frac{R_{jk}^2 R_{ij}^2 + R_{ik}^2 R_{ij}^2 - R_{ij}^4}{R_{ij}^4 - (R_{jk}^2 - R_{ik}^2)^2}, \quad (3.42)$$

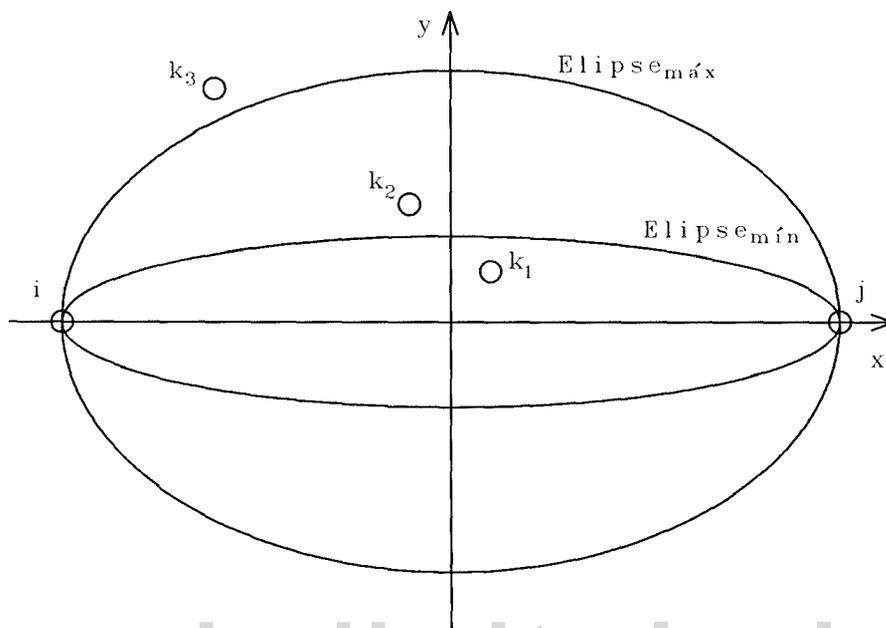


Figura 3.3: En la interacción entre los átomos i y j , los átomos k_1 , k_2 y k_3 producirán respectivamente (a) apantallamiento total (b) apantallamiento parcial y (c) ningún apantallamiento

siendo $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$. Cada valor de C define una elipse con su propia longitud según el eje y , con vértices en las posiciones de los átomos i y j . La idea básica para calcular la cantidad de apantallamiento es la siguiente: se dan dos valores $C_{\text{mín}}$ y $C_{\text{máx}}$ ($C_{\text{mín}} < C_{\text{máx}}$), definiendo así dos elipses con diferentes longitudes según el eje y . Si el átomo k está ubicado fuera de la elipse más grande, la definida por $C_{\text{máx}}$, se tendrá que $C > C_{\text{máx}}$. En este caso se considera que el átomo k no produce ningún efecto en la interacción $i - j$ con lo que el factor de apantallamiento será igual a uno. Por otra parte, si el valor de C calculado para el átomo k es menor que $C_{\text{mín}}$, se propone que el átomo k apantallará completamente la interacción $i - j$, con lo que el factor de apantallamiento será igual a cero. Para valores de C comprendidos entre $C_{\text{mín}}$ y $C_{\text{máx}}$, el factor de apantallamiento variará gradualmente. De esta forma, el efecto que produce un átomo k en la interacción entre otros dos átomos i y j se obtiene mediante el factor de apantallamiento, S_{ijk} , dado

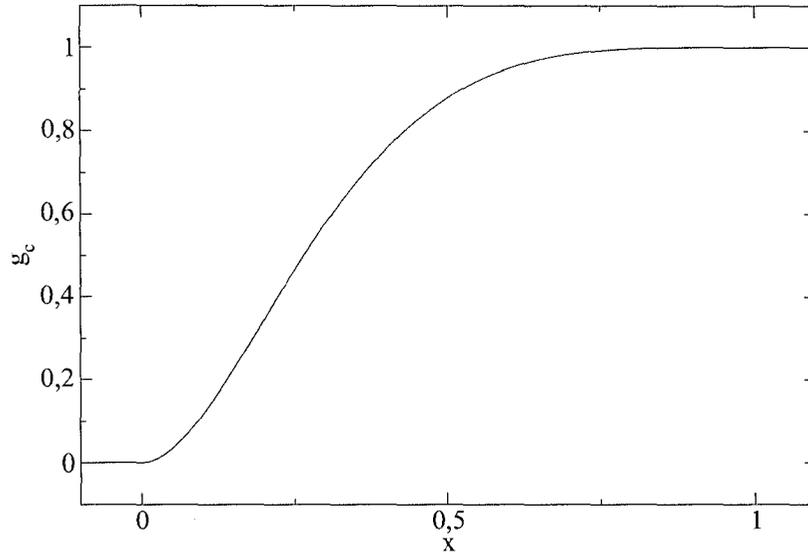


Figura 3.4: Función de corte suave

por:

$$S_{ijk}(R_{ij}, R_{ik}, R_{jk}) = g_c \left[\frac{C(R_{ij}, R_{ik}, R_{jk}) - C_{\text{mín}}}{C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}}} \right] \quad (3.43)$$

donde la función matemática de *corte suave*, g_c , está dada por:

$$g_c(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \leq 0 \\ [1 - (1 - x)^4]^2 & \text{si } 0 < x < 1 \\ 1 & \text{si } x \geq 1 \end{cases} \quad (3.44)$$

cuyo comportamiento se muestra en la figura (3.4)

La función de apantallamiento de muchos cuerpos, S_{ij} , entre los átomos i y j se define como el producto de de los factores de apantallamiento debido a todos otros los átomos vecinos k .

$$S_{ij} = \prod_{k(\neq i, j)} S_{ijk} \quad (3.45)$$

Esta función de apantallamiento de muchos cuerpos acompaña multiplicando a las densidades electrónicas atómicas, $\rho^{a(h)}$, y al potencial de a pares, ϕ_{ij} . En el 1NNMEAM original [42] se escogen $C_{\text{máx}} = 2,8$ y $C_{\text{mín}} = 2,0$ de tal modo que, en la estructura *fcc*, los primeros vecinos más cercanos estén

Tabla 3.1: Parámetros del *MEAM* para elementos que cristalizan en estructuras *bcc*. Las unidades de la energía de sublimación E_c , la distancia entre primeros vecinos más cercanos r_e y el módulo de elasticidad volumétrica B están en eV , Å y 10^{12}din/cm^2 . En todos los casos $C_{\text{máx}} = 280.$, $\beta^{(1)} = \beta^{(3)} = 1,0$

	E_c	r_e	B	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(2)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	$C_{\text{mín}}$	d
Fe	4,29	2,480	1,73	0,56	4,15	1,0	2,6	1,8	-7,2	0,36	0,05
Cr	4,10	2,495	1,90	0,42	6,81	1,0	0,3	5,9	-10,4	0,78	0,00
Mo	6,81	2,725	2,65	0,46	7,03	1,0	0,5	3,1	-7,5	0,64	0,00
Nb	7,47	2,860	1,73	0,72	5,08	2,5	1,7	2,8	-1,6	0,36	0,00
Ta	8,09	2,860	1,94	0,67	4,49	1,0	1,7	2,1	-3,2	0,25	0,00

Tabla 3.2: Parámetros del *MEAM* para el *Cu* que cristaliza en la estructura *fcc*. Las unidades de la energía de sublimación E_c , la distancia entre primeros vecinos más cercanos r_e y el módulo de elasticidad volumétrica B están en eV , Å y 10^{12}din/cm^2 . $\beta^{(2)} = 6,0$, $C_{\text{máx}} = 2,80.$ y $d = 0,05$

	E_c	r_e	B	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	$C_{\text{mín}}$
Cu	3,54	2,555	1,420	0,94	3,83	2,2	2,2	2,72	3,04	1,95	1,21

completamente libre de apantallamiento para vibraciones térmicas razonablemente grandes y además para que las interacciones se mantengan hasta primeros vecinos más cercanos aún para estructuras *bcc*. La forma específica de S_{ijk} asegura que para estructuras empaquetadas, la segunda derivada de la energía se mantiene inalterada para respecto a movimientos vibratoriales pequeños de los primeros vecinos más cercanos. En el 1NN MEAM la constante A toma un valor apropiado que conlleva a que las contribuciones de los segundos vecinos sea suficientemente pequeña de tal forma que la energía de cohesión y las constantes elásticas son esencialmente las mismas cuando sólo se consideran interacciones entre primeros vecinos.

El conjunto de parámetros usados en este modelo se muestra en las tablas (3.1) y (3.2) para estructuras *bcc* y *fcc* respectivamente.

Parte II

Aspectos computacionales

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 4

El algoritmo minimizador

4.1. Introducción

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el de hallar la configuración de mínima energía de nanoagregados de metales de transición. Se ha encontrado [66] que el problema de hallar el mínimo global de funciones de muchas variables, se cataloga en la teoría de complejidad computacional [67, 68] como un problema no polinómico difícil, lo que significa que cualquier algoritmo usado para resolver este problema escalará con el tamaño del sistema más rápidamente que cualquier función polinómica¹. Vale la pena resaltar que los problemas no polinómicos difíciles se consideran en la teoría de complejidad como los de mayor dificultad. En concreto, no existe un formalismo capaz de garantizar que los mínimos encontrados, propuestos como globales, lo sean realmente. Es por esto que es común denominar a las soluciones encontradas, mínimos globales *putativos*. En este sentido, la contribución que se pretende hacer con este trabajo, es la de aportar un nuevo algoritmo eficiente no sesgado para la realización de esta tarea. En este capítulo se detallará el algoritmo que se diseñó a fin de obtener las estructuras de mínima energía global de nanoagregados. Como se verá en la sección (4.3) este algoritmo hace uso de la densidad de estados del sistema, la cual se estima usando el algoritmo de Wang-Landau [69], por lo que en la siguiente sección se explicará en qué consiste este último algoritmo, para luego discutir el nuevo algoritmo que se plantea en este trabajo.

¹Existen indicios [39] que apuntan a que el número de mínimos locales escala como $\exp(N)$, siendo N el número de constituyentes del nanoagregado.

4.2. Algoritmo de Wang-Landau

4.2.1. Introducción

La simulación por computadora se ha convertido en una herramienta esencial en la física de la materia condensada [70], particularmente para el estudio de transiciones de fase y fenómenos críticos. El caballo de batalla en la segunda mitad del siglo pasado fue el algoritmo de muestreo de importancia de Metropolis. Sin embargo, este algoritmo ha mostrado tener serias limitaciones en el estudio de superficies de energía potencial complejas, lo que ha conducido al diseño de nuevos algoritmos más eficientes que superen las limitaciones inherentes al algoritmo de Metropolis para ubicar y caracterizar transiciones de fase. El método del conjunto multicanónico [71–75], se introdujo para superar las barreras entre fases coexistentes en transiciones de primer orden y este enfoque también es útil para sistemas con un panorama de energía rústico [76–80]. En ambas situaciones se pueden aplicar técnicas de repesaje de histogramas [81, 82] en el análisis para aumentar la cantidad de información que se puede recoger a partir de la data generada por una simulación, pero la aplicabilidad del repesaje está severamente limitada en sistemas grandes por la calidad estadística de los extremos del histograma. Este último efecto es bastante importante en sistemas con interacciones que compiten en los que efectos de orden de rango que pudieran ocurrir en un rango de temperatura muy amplio o aun, conllevar a la frustración que produce un panorama de energía muy complicado y limita la eficiencia de otros métodos.

4.2.2. Aspectos resaltantes del algoritmo de Wang--Landau:

- A diferencia del método de Montecarlo convencional, cuyo objetivo es generar una distribución en el conjunto canónico, el enfoque en este algoritmo es estimar la densidad de estados $g(E)$ mediante un camino aleatorio el cual sistemáticamente produce un histograma plano en el espacio de energía.
- El método se puede mejorar adicionalmente realizando caminos aleatorios múltiples (en forma serial o paralela), cada uno para un rango de energías diferente, rechazando los movimiento fuera del rango particular. Luego las partes de la densidad de estado en cada rango de

energías se pueden unir y usar para producir promedios canónicos para el cálculo de propiedades termodinámicas a cualquier temperatura esencialmente.

4.2.3. Detalles del algoritmo de Wang-Landau:

1. El algoritmo se basa en la observación de que si realizamos un recorrido aleatorio en el espacio de energías con una probabilidad proporcional al recíproco de la densidad de estados, entonces se genera un histograma plano para la distribución de energías.
2. Lo planteado en el ítem 1 se lleva a cabo modificando la densidad de estados durante el recorrido, para producir histogramas “planos” en el rango de energías permitido y simultáneamente asegurando que la densidad de estados converja al valor verdadero.
3. Al principio del recorrido aleatorio, la densidad de estados es desconocida *a priori*, así que se fijan las densidades de estado $g(E) = 1$ para todos los valores de energías E .
4. Cuando se realiza el recorrido aleatorio, si E_1 y E_2 son respectivamente las energías del sistema antes y después de un intento de modificación aleatorio realizado sobre el sistema, la probabilidad de aceptar un movimiento desde el nivel E_1 hasta el nivel E_2 es:

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min \left[\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1 \right] \quad (4.1)$$

5. Cada vez que se visita un nivel de energía, la densidad de estados correspondiente se actualiza multiplicando el valor existente por un factor de modificación $f > 1$, i.e. $g(E) \rightarrow g(E) f$. El factor de modificación inicial puede ser tan grande como $e \simeq 2,71828 \dots$, lo cual permite alcanzar todos los niveles de energía muy rápidamente, aun para sistemas grandes.
6. Se continúa realizando el recorrido aleatorio en el espacio de energías hasta que el histograma acumulado $H(E)$ sea “plano”. En este punto la densidad de estado converge al valor verdadero con una precisión proporcional a $\ln(f)$.

7. Luego se reduce el factor de modificación a un valor más pequeño de acuerdo a alguna receta como $f_1 = \sqrt{f_0}$. (cualquier otra función que decrezca monótonamente a 1 funciona) y reiniciamos el histograma $H(E) = 0$
8. Entonces se comienza el próximo nivel del recorrido aleatorio con el nuevo valor del factor de modificación $f = f_1$, continuando hasta que el histograma sea “plano” otra vez, después de lo cual se asume que el recorrido ha convergido para este valor de f y reducimos nuevamente el factor de modificación como en el caso anterior, i.e. $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$, repitiendo el proceso. Es de hacer notar que los pasos de Montecarlo (MC) necesarios para obtener un histograma “plano” de energías para un valor dado f , generalmente aumentan en la medida en que se refina el factor de modificación.
9. El proceso de simulación se detiene cuando el factor de modificación es menor que algún valor final predeterminado f_{final} [tal como $f_{final} = \exp(10^{-8}) \simeq 1,00000001$]

4.2.4. Observaciones sobre el algoritmo de Wang-Landau:

1. El factor de modificación f actúa como un parámetro de control para la precisión de la densidad de estados durante la simulación y también determina el número de pasos de MC para la simulación en su totalidad.
2. Para acelerar el proceso de simulación, se pueden realizar varios recorridos aleatorios independientes, cada uno en una región de energía diferente. Para reducir los “efectos de frontera”, los caminos aleatorios realizados en regiones de energías adyacentes, se solapan cierta cantidad $\Delta E/N$, (0,06 en el artículo de Wang-Landau [83])
3. Es imposible obtener un histograma de energías completamente plano, y la frase “histograma plano” significa [83] que, para todos los valores posibles de E , el histograma $H(E)$ no es menor que el 80% del promedio del histograma $\langle H(E) \rangle$
4. Ya que la densidad de estados se modifica cada vez que se visita el estado, se obtiene *la densidad de estados relativa* sólo al final de la simulación.

5. Todos los métodos basados en la acumulación de entradas, tales como el método de histograma [81, 82], la versión de Lee del método multicanónico [71–74, 84] (muestreo entrópico), el método del histograma extendido [85, 86], y el método del histograma plano [87], tienen el problema de escalabilidad para sistemas grandes, en tanto que este algoritmo [83] es de alta eficiencia y precisión sobre amplios rangos de temperatura para tamaños de sistemas que están más allá de los que pueden ser tratados mediante otros enfoques.
6. Se debe acotar que durante el camino aleatorio (especialmente en la primera etapa de la iteración) el algoritmo no satisface exactamente la condición de balance detallado, ya que la densidad de estados se modifica constantemente durante el recorrido aleatorio en el espacio de energías. Sin embargo, después de varias iteraciones, la densidad de estados converge al valor verdadero muy rápidamente en la medida en que el factor de modificación se aproxima a 1, en este límite se demuestra que sí se satisface exactamente la condición de balance detallado: A partir de la ecuación (4.1), se tiene

$$\frac{1}{g(E_1)} p(E_1 \rightarrow E_2) = \frac{1}{g(E_2)} p(E_2 \rightarrow E_1) \quad (4.2)$$

donde $\frac{1}{g(E_1)}$ es la probabilidad de que el sistema esté en el nivel de energía E_1 y $p(E_1 \rightarrow E_2)$ es la probabilidad de transición desde el nivel de energía E_1 hasta el nivel de energía E_2 para un recorrido aleatorio. Se puede concluir entonces que la condición de balance detallada se satisface dentro de una precisión en proporción a $\ln(f)$

4.3. Algoritmo minimizador planteado.

4.3.1. Introducción.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el de hallar la geometría que minimiza la energía de los nanoagregados estudiados. Se realizaron ensayos con varios algoritmos publicados, sin embargo no se estuvo conforme con los resultados obtenidos, lo que nos impulsó a diseñar nuestro propio algoritmo. El algoritmo usa el método de Montecarlo con un factor peso proporcional al recíproco de la densidad de estados, combinado con técnicas

de optimización local. Además “mejora” las posiciones de los átomos más energéticos con el fin de disminuir la energía total del sistema. La estimación de la densidad de estados, se lleva cabo usando una modificación del algoritmo de Wang-Landau [83], aunque se pudiera usar cualquier otra forma. El algoritmo diseñado es sencillo y fácil de implementar y se sometió a la prueba de hallar los mínimos globales de energías de nanoagregados de Lennard-Jones de todos los tamaños entre 2 y 150 átomos.

En general, un algoritmo que pretenda encontrar mínimos globales de energía de una función de muchas variables debe poseer entre otras características, la posibilidad de barrer un rango muy amplio de energía y visitar cada estado con la misma probabilidad, además debe ser capaz de ubicar en forma precisa los mínimos locales “cerca” de cualquier configuración. En este sentido, el algoritmo de Metropolis con un factor de peso igual al factor de Boltzmann

$$w_B(E) = e^{-\beta E}, \quad (4.3)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, ubica la simulación en el conjunto canónico, con una distribución de probabilidades de energía resultante de la forma:

$$P_B(E, T) \propto \rho(E) w_B(E), \quad (4.4)$$

donde $\rho(E)$ es la densidad de estados, la cual aumenta rápidamente con la energía. En la región armónica de bajas energías y para un mínimo único, $\rho(E) \propto (E - E_0)^{n_F/2}$ [88], donde n_F es el número de grados de libertad del sistema y E_0 es su energía en el estado fundamental. El factor de Boltzmann decrece con la energía exponencialmente para una temperatura dada. Por lo tanto $P_B(E, T)$ tiene un pico muy pronunciado en la energía promedio del sistema correspondiente a esa temperatura, lo que resulta claramente un inconveniente si se quiere muestrear por igual todos los estados del sistema. Idealmente, se podría usar una temperatura muy baja para buscar configuraciones cerca del estado fundamental. Sin embargo, una temperatura baja conduce a que, durante la simulación, el sistema no se mueva eficientemente entre pozos y barreras de energía. Se ha demostrado [89] que $P_B(E, T)$ no se puede calcular en forma precisa debido al muestreo pobre en un sistema canónico.

Por otra parte, una simulación que se lleve a cabo usando como factor de peso una cantidad proporcional al recíproco de la densidad de estados:

$$w_\rho(E) \propto 1/\rho(E), \quad (4.5)$$

conducirá a que la distribución de probabilidades sea

$$P_{\rho}(E, T) \propto \rho(E) w_{\rho} = \text{constante}. \quad (4.6)$$

Por lo que se espera que el sistema se mueva con igual probabilidad en todos los estados del sistema.

Sin pérdida de generalidad, en la ecuación (4.6), la constante de proporcionalidad se puede igualar a la unidad, dado que el esquema de Metropolis sólo involucra probabilidades relativas.

Sin embargo, la densidad de estados de un sistema físico, no se conoce *a priori*, por lo que necesita ser estimada de alguna manera. Por ejemplo se han usado el llamado conjunto multicanónico [71–75] y el algoritmo de Wang-Landau [83] para este fin.

4.3.2. Descripción del algoritmo planteado.

A grandes rasgos, durante una simulación basada en este algoritmo, se lleva a cabo lo siguiente: se explora superficie de energía realizando un camino aleatorio usando el método de Montecarlo con un peso proporcional al recíproco de la densidad de estados, almacenando el menor de los mínimos encontrados, adicionalmente cada vez que se encuentra un mínimo menor que el actual para ese momento, se cambian las posiciones de los átomos más energéticos a determinados puntos que en este trabajo se han denominado sitios *aceptores* buscando un mínimo menor. Cada vez que se encuentra un mínimo menor que el actual se realiza una optimización local. Si se diera un número de pasos suficientemente grande sin encontrar un nuevo candidato a mínimo global se procede a mover los átomos más energéticos para la configuración que se tenga. Para lograr lo recién explicado se procede de la siguiente manera:

1. Se inicia el sistema en una estructura cualquiera S_{inic}
2. Se realiza una minimización local y se almacena la estructura de mínima energía alcanzada $S_{mín_0}$, y su energía $E_{mín_0}$
3. Se lleva a cabo una simulación canónica siguiendo el algoritmo de Metropolis a una temperatura elevada, y se guarda la estructura de mínima energía encontrada $S_{mín_1}$, así como su energía $E_{mín}$, se guarda también la energía máxima, $E_{máx}$, encontrada durante este proceso.

4. Se calcula el ancho de una división,

$$\Delta E_{bin} = (E_{m\acute{a}x} - E_{m\acute{i}n}) / (N_b - N_{inf}), \quad (4.7)$$

de un histograma que se construirá luego. N_b es el número de divisiones del histograma y N_{inf} es un entero positivo pequeño en comparación con N_b .

5. Se ubica el intervalo de trabajo en una región de energía $[E_{inf}, E_{sup})$, con $E_{inf} = E_{m\acute{i}n} - \delta E$, siendo $\delta E = N_{inf} \Delta E_{bin}$ y $E_{sup} = E_{m\acute{a}x}$.
6. Se realiza una simulación usando el algoritmo de Wang-Landau [69], con las modificaciones que se explican a continuación:

- a) Si durante esta etapa de la simulación, se encontrara alguna estructura de menor energía que $E_{m\acute{i}n}$, ésta se actualiza y se guarda la estructura correspondiente. A continuación se realiza una minimización local y se almacenan la estructura obtenida y su energía que ahora será la nueva $E_{m\acute{i}n}$.
- b) Cualquier estructura de energía superior a E_{sup} , se descarta, como se hace en el algoritmo de Wang-Landau [69]. Sin embargo, al encontrar alguna estructura de energía menor que E_{inf} , actualizamos $E_{m\acute{i}n}$ y ampliamos² el intervalo de trabajo de energía: $E_{inf} \rightarrow E_{inf} - \delta E$.
- c) Si luego de la última minimización local, transcurre un número de pasos N_{uncorr} sin encontrar un nuevo candidato a mínimo global de energía, se realiza una nueva minimización exploratoria. N_{uncorr} debe ser un número suficientemente grande para que se pierda la correlación entre la última estructura minimizada y la que se minimizará. Si se encontrara un valor de energía $E_{m\acute{i}n e}$ menor al mínimo actual se actualiza $E_{m\acute{i}n}$, y se almacena estructura correspondiente $S_{m\acute{i}n e}$, luego se mejoran las posiciones de los átomos según lo explicado en el ítem 7. En caso, contrario se prosigue la simulación con una estructura igual a que se tenían antes de esta última minimización local.

²Se ha ensayado corriendo el intervalo en lugar de ampliarlo, sin embargo los resultados parecieran indicar que ésta última es una mejor opción.

7. Luego de cualquier minimización que conduzca a un nuevo valor de E_{\min} , se ubican los átomos más energéticos del sistema y se ensaya ubicándolos próximos a “átomos aceptores”³ y se minimiza la energía del sistema. Se realiza este proceso hasta que se encuentre otra estructura de energía $E_{\min m}$ total menor a E_{\min} (o hasta visitar todos los átomos aceptores). En caso de haber encontrado un valor menor de E_{\min} , ésta se actualiza y se almacena la estructura asociada $S_{\min m}$. Los movimientos se aceptan sólo si la energía del sistema disminuye. Los átomos aceptores son aquellos cuyo número de vecinos está entre dos valores $N_{v_{\min}}$ y $N_{v_{\max}}$, suministrados antes de realizar la simulación. Si no se encuentra mínimo menor de la energía, se continúa en el paso 6.
8. Si luego de muchísimos pasos de simulación N_{col} (varias veces N_{uncorr}) no se ha encontrado un nuevo candidato a mínimo global, se minimiza la estructura para ese momento y se mejoran las posiciones según se lo explicado en 7, con la salvedad de que, al mover los átomos más energéticos, la energía del sistema se compara con la energía antes de la minimización y no con la del mínimo global. Las configuraciones obtenidas de esta manera se almacenan como se hiciera en el resto de la simulación y se continúa en el paso 6.
9. Como no existe ningún formalismo que garantice que el mínimo obtenido corresponda con el mínimo global del sistema, el programa se puede dejar corriendo tanto como se quiera, o fijar cierto número máximo de pasos de simulación de acuerdo con la disponibilidad de tiempo de computo.

En las figuras (4.1) y (4.2) se presenta un esquema del algoritmo minimizador planteado anteriormente. En este flujograma N es un contador del número de pasos de Montecarlo. Las nueve tareas descritas anteriormente, se indican mediante el número que le corresponde en el algoritmo así como un comentario breve y el nombre de algunas variables que se obtienen al finalizar la respectiva tarea.

³Primero se ensayó, mover los átomos en orden de la energía que poseían (de mayor a menor). La escogencia ahora es al azar. La primera forma pudiera producir una convergencia más rápida a un mínimo cercano a la estructura inicial pero pudiera repetir siempre el mismo resultado. La segunda manera aunque puede ser más lenta, realiza una mejor exploración de la superficie de energía.

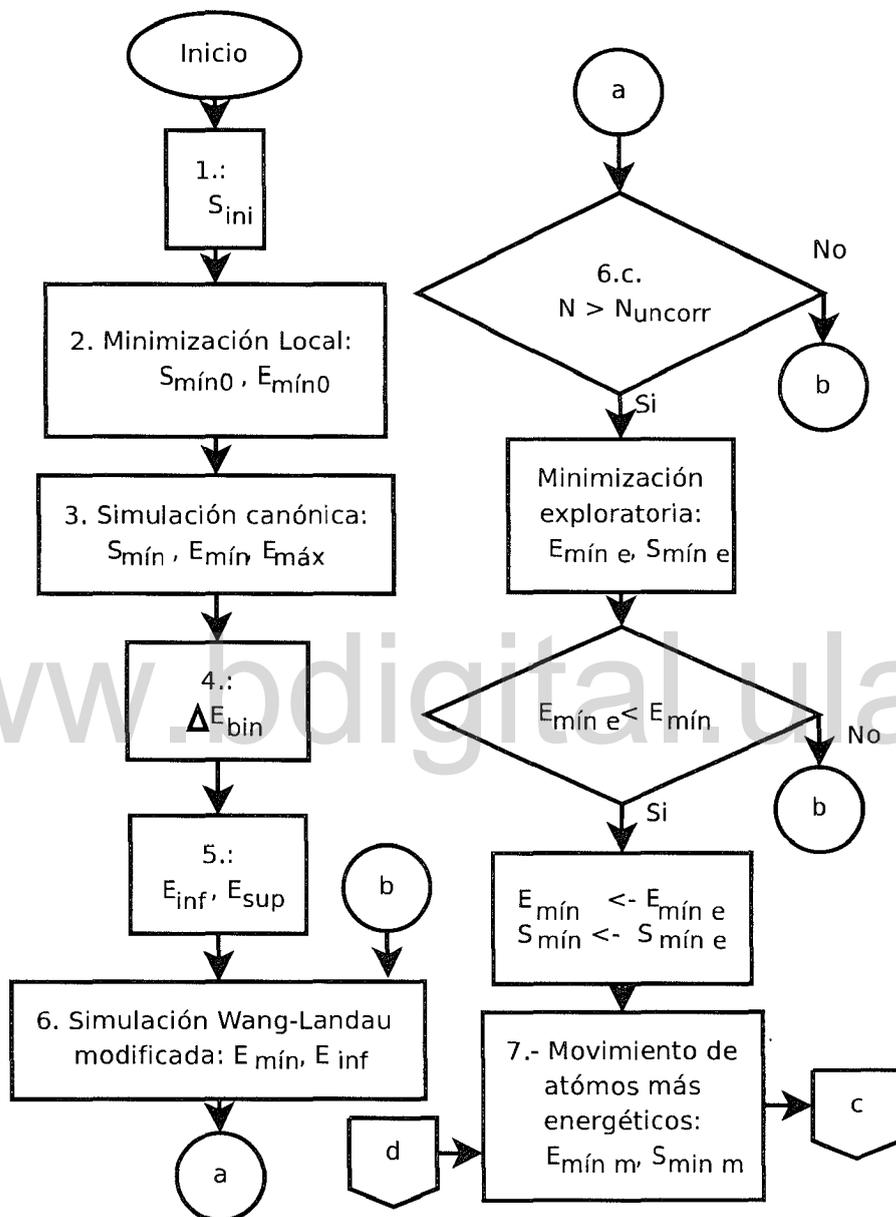


Figura 4.1: Flujograma asociado al algoritmo minimizador diseñado en este trabajo (continúa)

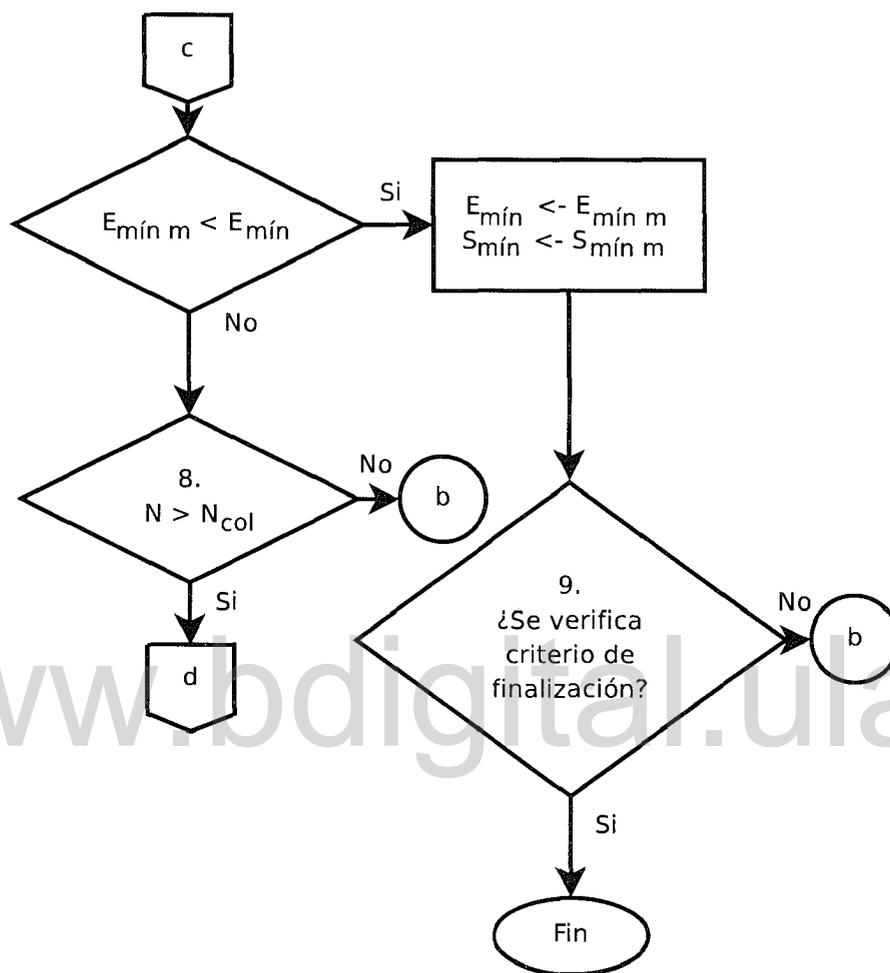


Figura 4.2: Flujograma asociado al algoritmo minimizador diseñado en este trabajo (continuación)

4.4. Comparación con otros algoritmos

Una excelente presentación de varios tipos de algoritmos de minimización global, se puede encontrar en la referencia [38]. El autor cubre los métodos de recocido [90–100], de deformaciones [98, 101], salto entre cuencas [102–106], algoritmos genéticos [107–112] y deterministas [113–128]. De los métodos mencionados, el método de salto entre cuencas tiene en común con el algoritmo

mo presentado acá, que usa una combinación del método de Montecarlo con minimizaciones locales de energía. Por lo que se establecerán algunos contrastes entre estos dos esquemas. Como se sabe, una de las condiciones necesarias para llevar a cabo la búsqueda del mínimo global de la energía es la de poder explorar eficientemente la superficie de energía potencial. Sin embargo, para realizar esta tarea se debe tomar en cuenta que en entre los diferentes mínimos locales de energía en la superficie de energía potencial existen barreras que deben ser superadas durante el recorrido aleatorio. El algoritmo de salto entre cuencas disminuye esta dificultad haciendo este recorrido, en una nueva superficie de energía potencial, que toma el mismo valor para todas las estructuras que comparten un mismo mínimo local en la superficie original. De esta manera se pueden disminuir notablemente las barreras entre mínimos locales, facilitando así la exploración de la superficie de energía. Se debe tener presente, sin embargo, que aún con esta nueva superficie existen barreras entre mínimos locales. Otro detalle a considerar es que a cada paso de Montecarlo le sigue un proceso de minimización local, lo que representa un gran esfuerzo computacional. En el algoritmo de salto entre cuencas, en cada paso de Montecarlo durante el recorrido, la estructura que se tenga en ese momento se debe modificar suficientemente a fin de no atascarse en una misma cuenca. Además, como se usa el factor de Boltzmann como factor de peso, se debe elegir un valor temperatura adecuado para optimizar la exploración. Se debe mencionar que con este algoritmo, se han hallado mínimos globales de energía para nanoagregados de Lennard-Jones [103, 129] no reportados con anterioridad. Por otra parte, en un algoritmo en que se utilice el recíproco de la densidad de estados como factor de peso en el método de Montecarlo, todos los estados tienen igual probabilidad de ser visitado, independientemente de sus energías. Tomando esto en consideración se plantea la estrategia de búsqueda del mínimo global en el algoritmo presentado en este trabajo. El detalle principal es que para los sistemas estudiados, no se conoce de antemano la densidad de estados. Sin embargo, se usa una aproximación para la densidad de estados que converge rápidamente a su valor verdadero. Además este algoritmo tiene memoria de los estados visitados, por lo que resulta poco probable entramparse en una región de la superficie de energía potencial. Las minimizaciones locales usadas en este algoritmo son mucho menos frecuentes que en el algoritmo de salto entre cuencas, por lo que en este sentido, supera su eficiencia desde el punto de vista computacional.

Parte III

Resultados y conclusiones

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Introducción.

En este capítulo se presentarán los resultados para los mínimos putativos globales de nanoagregados atómicos de metales de transición obtenidos mediante el uso de un algoritmo que se ha diseñado con este propósito. El algoritmo se probó inicialmente en nanoagregados de átomos interactuando mediante el potencial de Lennard-Jones, para tamaños de hasta 150 átomos, reproduciendo en todos los casos los mínimos globales reportados en la literatura. Luego, usando el método del átomo embebido modificado, se ha realizado esta misma tarea en nanoagregados de *Fe*, *Cr*, *Mo*, *Nb*, *Ta*, *Cu* con tamaños que van de 2 a 57 átomos. Los resultados generados durante la realización de este trabajo han sido cuantiosos, por esta razón, para cada caso se presentan gráficas y tablas de algunas propiedades en función de sus tamaños, relacionadas con aspectos energéticos y estructurales, luego se hacen las observaciones referentes al crecimiento.

Para ilustrar las propiedades energéticas, se muestran las segundas diferencias de las energías, $\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$, de los nanoagregados, a partir de lo cual se determina la estabilidad de los mismos. Para ilustrar las propiedades estructurales, se ha hecho uso de algunas cantidades diseñadas para condensar gran cantidad de información en pocos parámetros. Se tabulan cantidades asociadas a la forma de los nanoagregados y se grafican otras cantidades que determinan sus tendencias a estructurarse por capas.

Para cuantificar la forma de los nanoagregados se calculan los los autovalores

de la matriz \mathbf{I} de dimensión 3×3 , cuyos elementos son [1]

$$I_{st} = \sum_{i=1}^N (R_{i,s} - R_{0,s}) (R_{i,t} - R_{0,t}) \quad (5.1)$$

donde $R_{i,s}$ es la componente $s = x, y, z$ de la posición del átomo i -ésimo, además,

$$\mathbf{R}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i \quad (5.2)$$

es la posición del centro de masa del nanoagregado. Los tres autovalores, λ_α , de esta matriz se pueden usar para separar los nanoagregados según su forma: esférica (cuando los tres autovalores son iguales), de forma alargada (cuando un autovalor es considerablemente mayor que los otros dos) y de forma aplanada (cuando dos autovalores son similares y apreciablemente mayores que el tercero). Para usar esta información en forma eficiente, cada terna de autovalores se ha ordenado en forma creciente de tal forma que $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ y se han calculado los cocientes $c_k \equiv \lambda_k/\lambda_3$, con $k = 1, 2$, a partir de lo cual se han determinado sus formas: esférica si $c_1 \approx c_2 \approx 1$, aplanada si $c_1 \ll 1$ y $c_2 \approx 1$, y alargada si $c_1 \ll 1$ y $c_2 \ll 1$. Para inferir si existe alguna tendencia de estructura por capas en los nanoagregados, se define la distancia radial para cada uno de los átomos que lo constituye:

$$d_i = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0| \quad (5.3)$$

y se grafican en función del tamaño. En estas gráficas, para cada tamaño N de los nanoagregados habrán a lo sumo N puntos, en el caso de que todas las distancias al centro masa sean diferentes. Para nanoagregados que presenten estructuras por capas el número de puntos coincidirá con el número de capas. Para comparar las formas de pares de nanoagregados con el mismo número de átomos, se calculó la función de similitud:

$$Simil_{A,B} = \frac{\sum_i H_A(i) H_B(i)}{\sqrt{H_A^2(i)} \sqrt{H_B^2(i)}}, \quad (5.4)$$

siendo $H_A(i)$ el número de átomos en la división i del histograma de distancias al centro de masa del nanoagregado A .

Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando en unidades reducidas (u.r.). En el caso del potencial de Lennard-Jones, la unidad de distancia y la de

energía de energía fueron los parámetros σ y ϵ relativos a este potencial, vea la ecuación (3.4), en tanto que para el *MEAM* se usaron respectivamente la distancia de equilibrio r_e entre primeros vecinos en la estructura de referencia y el producto AE_c del parámetro A y la energía de sublimación, vea la ecuación (3.27). A continuación se mostrarán los resultados obtenidos para los nanoagregados de las diferentes especies atómicas estudiadas. Se empieza con los nanoagregados de Lennard-Jones, presentándolos como referencia a fin de mostrar diferencias y similitudes con los nanoagregados de los metales de transición, los cuales se muestran seguidamente.

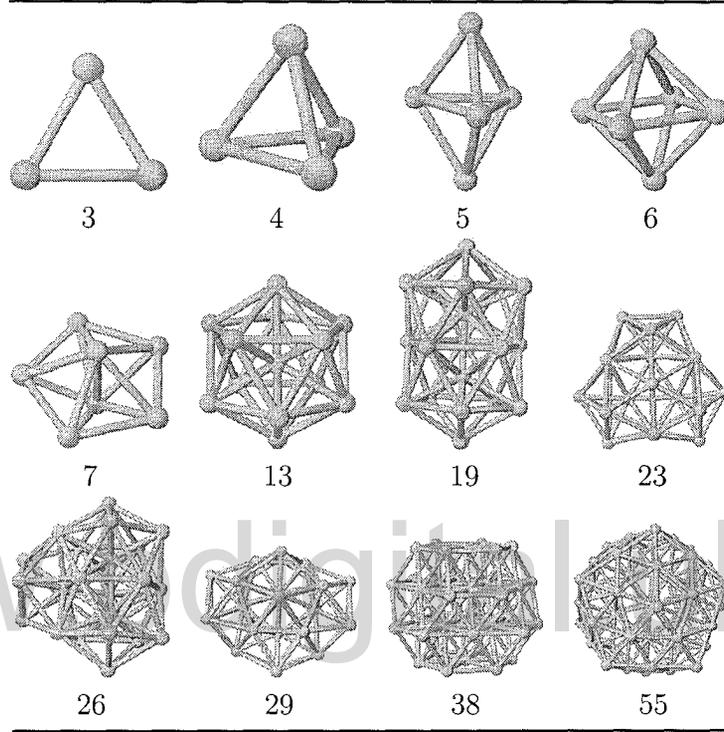
5.2. Nanoagregados de Lennard-Jones

Como se sabe el potencial de Lennard-Jones es un potencial de a pares. Inicialmente buscamos las geometrías de nanoagregados sustentados por este potencial para probar el algoritmo minimizador que se ha diseñado. En esta sección se presentan los aspectos más resaltantes de las secuencias de los mínimos de energías para que sirva de contraste con los resultados obtenidos para nanoagregados de metales de transición cuya interacción se modela mediante el *MEAM*.

5.2.1. Sobre el crecimiento de los nanoagregados de Lennard-Jones

A continuación se presentan características resaltantes de los mínimos globales para nanoagregados de 2 a 57 átomos sustentados mediante el potencial de Lennard-Jones. En la figura (5.1) se muestran un conjunto representativo de estructuras de nanoagregados de Lennard-Jones. Los nanoagregados de 3 a 6 átomos forman respectivamente estructuras triangular, tetraédrica, hexaédrica (dos tetraédros unidos) y octaédrica. El nanoagregado de 7 átomos es el primero en presentar una simetría pentagonal (D_{5h}), luego (de 8 a 13 átomos) las geometrías encontradas se van formando añadiendo a la estructura anterior un átomo a la vez, de modo de completar la primera estructura icosaédrica (I_h) al llegar a 13 átomos. A partir de 14 hasta 30 átomos se observa un crecimiento basados en estructuras poli-icosaédricas, encontrándose poli-icosaedros completos en los nanoagregados de 19 (doble), 23 (triple), 26 y 27 (cuádruples), 29 y 30 (quíntuples). Los nanoagregados en el rango entre 31 a 57 átomos, presentan geometrías basadas en el icosaedro de 55

Tabla 5.1: Estructuras notables en que se basan los mínimos globales de los nanoagregados de Lennard-Jones.



átomos, a excepción del nanoagregado de 38 átomos, cuya estructura es la de un octaedro truncado. La estructura de los nanoagregados pequeños de Lennard-Jones es predominantemente icosaédrica, en contraste con un cristal de átomos de Lennard-Jones que tiene una estructura fcc basada en formas octaédricas. Para entender la preferencia por la geometría icosaédrica de los nanoagregados pequeños, hay que tener presente que en estas estructuras la razón superficie a volumen es considerable. Por lo tanto, con el objeto de cubrir las insaturaciones de los átomos de la superficie, el sistema trata de maximizar el número de vecinos, aun a costa de generar tensión en la estructura. Se sabe que al aumentar el número de átomos en este sistema [39], los agregados tienden a presentar cada vez más estructuras basadas en decaedros u octaedros que tienen menos tensión, pero también el número de coordinación promedio es más bajo. Este comportamiento cualitativo hay que tenerlo

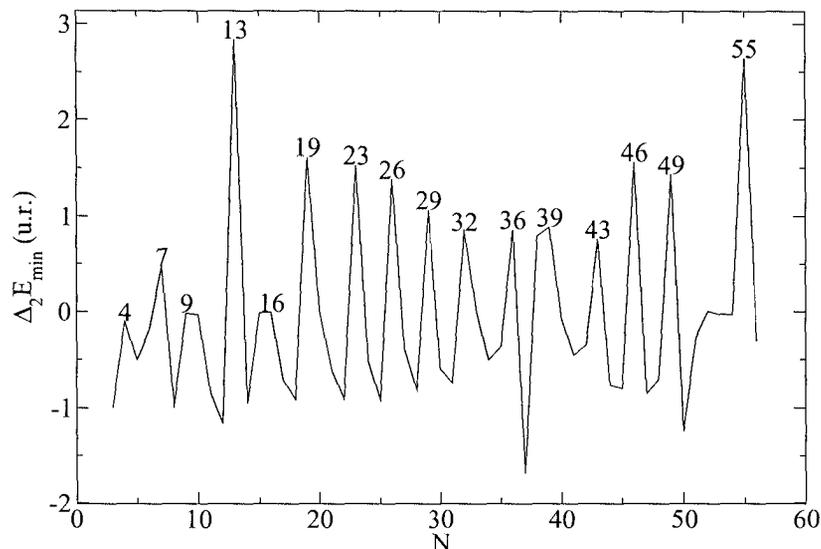


Figura 5.1: Segundas diferencias de la energía mínima global de nanoagregados de Lennard-Jones en función sus tamaños.

presente cuando se estudian agregados pequeños.

5.2.2. Propiedades energéticas

Una forma de encontrar los nanoagregados más estables es a través de las gráficas de las segundas diferencias de la energía, $\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$, en función del tamaño de los nanoagregados. En esta expresión, $E(N)$ representa la energía potencial de nanoagregado con N átomos. En la figura (5.1) se muestran las segundas diferencias energéticas en función del tamaño para el conjunto de nanoagregados de Lennard-Jones. Para cada tamaño, los picos indican una mayor estabilidad que nanoagregados de tamaños próximos y mientras mayor sea el valor de la segunda diferencia de energía más estable será el nanoagregado. Los picos más pronunciados se ubican en este caso en los nanoagregados que poseen alta simetría, estos son el de 13 (icosaedro), 19 (doble icosaedro), 23 (triple icosaedro), 46 (en base a un icosaedro) y 55 (icosaedro) átomos. La secuencia de tamaños que ordena los nanoagregados de mayor a menor estabilidad es la siguiente: 13, 55, 19, 46, 23, 49, 26, 29, 39, 36, 32, 43, 7, 16, 9 y 4.

5.2.3. Propiedades estructurales

Tabla 5.2: Parámetros usados para determinar la forma predominante de los nanoagregados de LJ.

N	C_1	C_2	Forma.	N	C_1	C_2	Forma.
2	0,000000	0,000000	alargada	30	0,557900	0,602557	alargada
3	0,000000	1,000000	aplanada	31	0,670159	0,734999	alargada
4	1,000000	1,000000	esférica	32	0,612016	0,652342	alargada
5	0,379020	0,379020	alargada	33	0,613329	0,762895	ninguna
6	1,000000	1,000000	esférica	34	0,628000	0,866518	ninguna
7	0,288147	1,000000	aplanada	35	0,541869	0,731281	ninguna
8	0,299955	0,638820	ninguna	36	0,528400	0,735538	ninguna
9	0,308880	0,698589	ninguna	37	0,544729	0,758460	ninguna
10	0,413748	1,000000	aplanada	38	1,000000	1,000000	esférica
11	0,508017	0,809172	ninguna	39	0,544736	1,000000	aplanada
12	0,700195	1,000000	ninguna	40	0,547592	0,934123	aplanada
13	1,000000	1,000000	esférica	41	0,565308	0,951207	aplanada
14	0,624278	0,624278	alargada	42	0,525243	0,855796	aplanada
15	0,504921	0,568607	alargada	43	0,547461	0,813937	aplanada
16	0,478509	0,630023	ninguna	44	0,579372	0,865749	aplanada
17	0,476226	0,842176	aplanada	45	0,606997	0,873370	aplanada
18	0,601149	0,601149	alargada	46	0,579230	0,869557	aplanada
19	0,472722	0,472722	alargada	47	0,625605	0,880805	ninguna
20	0,478787	0,655532	ninguna	48	0,672402	0,915201	ninguna
21	0,622786	0,702985	ninguna	49	0,682239	1,000000	ninguna
22	0,568430	0,791059	ninguna	50	0,738792	0,989966	ninguna
23	0,568380	1,000000	aplanada	51	0,862375	0,922135	esférica
24	0,658334	0,925200	ninguna	52	0,874723	1,000000	esférica
25	0,793446	0,993228	ninguna	53	0,875411	0,953586	esférica
26	1,000000	1,000000	esférica	54	0,915571	1,000000	esférica
27	0,442575	0,608919	alargada	55	1,000000	1,000000	esférica
28	0,525602	0,652703	ninguna	56	0,896185	0,896185	esférica
29	0,651156	0,651156	alargada	57	0,811276	0,819692	esférica

Formas: En la tabla (5.2) se muestran los parámetros c_1 y c_2 , definidos en la introducción, en función del tamaño de los nanoagregados. En esta tabla

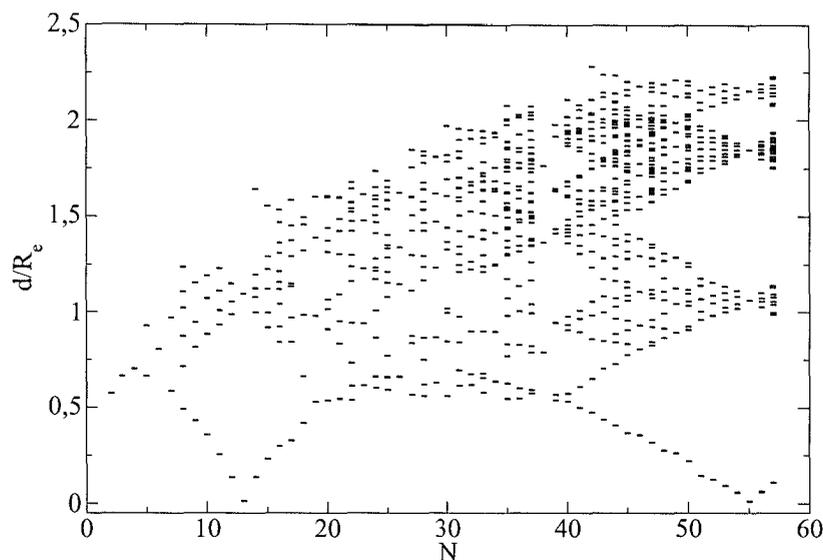
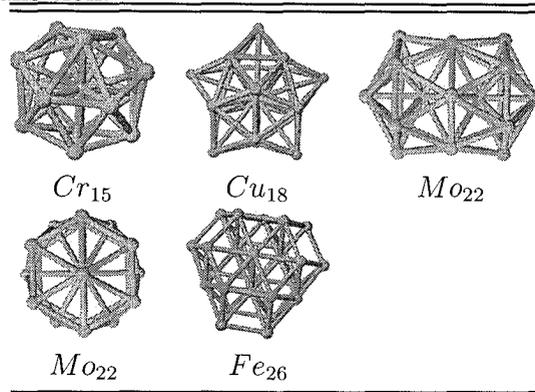


Figura 5.2: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para Lennard-Jones.

se puede observar que del total de los 56 nanoagregados, 11 tienen formas alargadas (tallas: 2, 5, 14, 15, 18, 19, 27, 29, 30-32), 13 aplanadas (tallas: 3, 7, 10, 17, 23, 39-46), 12 esféricas (tallas: 4, 6, 13, 26, 38, 51-57) y el resto (tallas: 8, 9, 11, 12, 16, 20-22, 24, 25, 28, 33-37, 47-50) no tienen una forma bien definida de acuerdo a los parámetros calculados. A la secuencia de mayor a menor estabilidad obtenida en la subsección (5.2.2), se le agregan ahora las formas que adquiere cada nanoagregado para los diferentes tamaños, quedando de la siguiente manera: 13(E), 55(E), 46(P), 23(P), 49(N), 26(E), 29(A), 39(P), 36(N), 32(A), 43(P), 7(P), 16(N), 9(N), 4(E). La letra entre paréntesis indica la forma del nanoagregado del tamaño respectivo.

Distribución radial: La figura (5.2) muestra la distribución radial de los átomos en los nanoagregados de Lennard-Jones, se puede notar que para nanoagregados con tallas hasta 40 átomos, no se observa ninguna tendencia predominante, con la excepción del nanoagregado de 13 átomos, donde se encuentra un átomo en el centro del nanoagregado y el resto formando una capa. A partir del tallas de alrededor de 50 átomos se puede apreciar la aparición de capas ya que varios átomos de un nanoagregado están a la misma distancia de su centro de masa.

Tabla 5.3: Estructuras bases adicionales, presentes en los nanoagregados de los metales de transición.



5.3. Aspectos generales sobre los mínimos globales de los nanoagregados estudiados.

A fin de tener una visión general todas las estructuras obtenidas, en esta sección se agrupan los resultados más relevantes de todos los nanoagregados. Para ello se sacrifican algunos detalles y se presentan generalidades obtenidas como promedios de algunas propiedades. De esta manera se pueden observar las tendencias de todo el conjunto de sistemas. Los aspectos que se tratan son los relativos a las formas, a las similitudes promedios y a las estabilidad de los nanoagregados .

5.3.1. Comparación de las formas de los nanoagregados.

La cuantificación que se ha hecho de las formas de los nanoagregados se explicó en la sección (5.1) para el caso de los nanoagregados de Lennard-Jones. Los nanoagregados de metales de transición, presentan un conjunto de estructuras bases formado por los mostrados en la tabla (5.1) para los nanoagregados de Lennard-Jones pero adicionalmente presentan otras estructuras bases las cuales se muestran en la tabla (5.3). Las estructuras mostradas en esta tabla ya han sido reportadas con anterioridad [130, 131]. Se puede notar que para tamaños que van desde 7 hasta 57 átomos, las estructuras del

Tabla 5.4: Formas de los nanoagregados en las estructuras de los mínimos globales de energía. LJ: Lennard-Jones, n: número de átomos en el nanoagregado, A: Alargada, P: Aplanada, E: Esférica, N: ninguna

n	LJ	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu	n	LJ	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu
2	A	A	A	A	A	A	A	30	A	N	E	E	P	N	N
3	P	P	P	P	P	P	P	31	A	N	E	E	N	N	N
4	E	E	E	E	E	E	E	32	A	N	N	N	N	E	N
5	A	A	A	A	A	A	A	33	N	N	A	A	E	N	E
6	E	E	E	E	E	E	E	34	N	A	A	A	A	N	A
7	P	P	P	P	P	P	A	35	N	A	N	N	N	A	A
8	N	N	N	N	A	N	A	36	N	A	N	N	A	N	E
9	N	N	N	N	N	N	P	37	N	A	N	N	E	E	E
10	P	P	P	P	A	P	A	38	E	E	E	E	E	E	E
11	N	N	N	N	N	N	A	39	P	E	N	N	E	P	E
12	N	N	N	N	N	N	N	40	P	E	N	E	A	P	E
13	E	E	E	E	E	E	A	41	P	A	A	A	A	N	N
14	A	A	A	A	A	A	P	42	P	E	N	N	A	A	A
15	A	A	N	A	N	A	A	43	P	P	P	N	A	A	E
16	N	N	A	N	A	N	N	44	P	N	N	N	A	A	N
17	P	A	P	P	N	P	N	45	P	N	N	N	N	P	E
18	A	A	A	A	N	N	P	46	P	P	P	P	N	P	A
19	A	A	A	A	N	A	E	47	N	N	N	N	N	N	N
20	N	N	N	N	N	N	E	48	N	A	N	N	A	E	A
21	N	N	N	N	A	N	E	49	N	N	N	N	E	E	A
22	N	N	A	A	A	A	N	50	N	E	E	E	E	E	A
23	P	P	P	A	A	A	A	51	E	E	E	E	E	E	A
24	N	N	N	A	P	N	N	52	E	E	E	E	E	E	N
25	N	P	P	A	N	P	N	53	E	E	E	E	E	E	N
26	E	P	P	P	P	P	P	54	E	E	E	E	E	E	N
27	A	P	P	P	P	P	P	55	E	E	E	E	E	E	P
28	N	N	E	E	N	N	N	56	E	E	E	E	E	E	E
29	A	P	E	E	P	P	E	57	E	E	E	E	E	E	E

mínimo global de nanoagregados adoptan formas basadas en Icosaedros o poli-icosaedros, regiones de planos *HCP* (por ejemplo Fe_{26}), pentagonales

Tabla 5.5: Tamaños de los nanoagregados de los metales de transición que difieren en sus formas de los nanoagregados de Lennard-Jones. En cada columna, los tamaños se indican con el número de átomos presentes en el nanoagregado.

<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Nb</i>	<i>Ta</i>	<i>Cu</i>
17, 25, 26,	15, 16, 22,	22-34,	8, 10, 16-19,	18, 22, 23,	7-9, 13, 14,
27, 29-32,	25-34,	39-45	21-27, 29-34,	25-27, 29-32,	17-21, 23, 26,
34-37,	39-42,		36, 37, 39-46,	35, 37, 38,	27, 29-37,
39-42, 44,	44, 45		48-50	41-44, 48-50	39-46, 48-56
48					

(por ejemplo Cu_{18}) y octaédricas, dependiendo de su especie atómica y su tamaño, vea la tablas (5.1) y (5.3).

En la tabla (5.4), se indican las formas de todos los nanoagregados estudiados de acuerdo a lo explicado en la sección (5.1). Para el análisis, se tomarán como referencia las formas de los nanoagregados de Lennard-Jones. En la tabla (5.5), se muestran los valores de los tamaños de nanoagregados de metales de transición que difieren en forma de los correspondientes nanoagregados de Lennard-Jones. Se puede observar en la tabla (5.5), que la concordancia entre los nanoagregados de metales de transición y los de Lennard-Jones tiene este orden: *Mo*, *Ta*, *Fe*, *Cr*, *Nb* y *Cu*, para los nanoagregados de menor tamaño, pues sus formas coinciden hasta los tamaños de 21, 17, 16, 14, 7 y 6 átomos respectivamente. Por otra parte, los nanoagregados de los tamaños mayores muestran el siguiente orden de coincidencia con los nanoagregados de Lennard-Jones: *Mo*, *Cr*, *Fe*, *Ta*, *Nb* y *Cu*, dado que sus formas coinciden con las de los nanoagregados de Lennard-Jones a partir de los tamaños de 46, 46, 49, 51, 51, 57 átomos respectivamente. En los tamaños intermedios, para todas las especies de metales de transición, se observan alternancias entre coincidencias y discrepancias con respecto a las formas de los nanoagregados de Lennard-Jones, siendo el *Mo* el que presenta la menor de todas las alternancias. A juzgar por la coincidencia en las formas de los nanoagregados de los metales de transición se puede observar que la concordancia con el sistema de Lennard-Jones tiene este orden: *Fe*(38), *Cr*(37), *Mo*(36), *Ta*(36), *Nb*(24) y *Cu*(19), donde se ha indicado entre paréntesis, el número de nanoagregados que coinciden en forma con los de Lennard-Jones.

Como se explicó al final de la subsección (5.2.1), los nanoagregados de Lenard-Jones de tamaños pequeños, crecen en estructuras que maximizan el número de coordinación de sus átomos. Esta tendencia se mantiene, independientemente del potencial interatómico. Sin embargo, al estudiar los nanoagregados de metales de transición, usando el *MEAM*, se introducen efectos adicionales, en virtud de que éste es un potencial de muchos cuerpos, en contraste con el de Lennard-Jones que sólo considera interacción de a pares. Por lo tanto, cualquier diferencia entre las estructuras de los nanoagregados de Lennard-Jones y los de los metales de transición, estará influenciada por esta última condición. Se esperaría que los efectos causados por la interacción de muchos cuerpos, aumenten a medida que los sistemas van creciendo. La forma de los nanoagregados de los metales de transición estará entonces influenciada por la competencia entre los efectos de maximizar el número de coordinación con los efectos que causa la interacción de muchos cuerpos. Un aspecto a considerar es que en la medida en que la estabilidad de un nanoagregado obtenido con un potencial de a pares sea mayor, los efectos causados por el potencial de muchos cuerpos se verán apantallados. Esto es consistente con lo observado en la coincidencia de las formas de los nanoagregados de los metales de transición con los nanoagregados de Lenard-Jones, ya que cerca de los nanoagregados de 13, 55, 19, 46, 23, 26, 29, 39, 36, 32, 43, 7, 4 y 9, existe una alta coincidencia de formas. Cuando los tamaños de los nanoagregados de los metales de transición se alejan de estos valores son más evidentes las discrepancias de sus formas con los nanoagregados de Lennard-Jones.

5.3.2. Similitud promedio.

Para establecer comparaciones entre todos los sistemas basadas en la similitud entre dos conjuntos de nanoagregados de especies distintas, se han sacrificado los detalles proporcionados por la función de similitud, dada por la ecuación (5.4), y en su lugar se ha usado la similitud promedio, que no es más que el promedio de los valores almacenados en las divisiones del histograma de similitudes. En la tabla (5.6), se presentan estos resultados. En la primera fila de esta tabla, se observa que las concordancias entre los nanoagregados de metales de transición y los de Lenard-Jones siguen este orden: *Cr*(0,90), *Mo*(0,89), *Fe*(0,88), *Ta*(0,88), *Nb*(0,79) y *Cu*(0,70), donde se ha indicado entre paréntesis el valor de la similitud promedio de los nanoagregados de cada especie con los de Lennard-Jones. Este resultado refuerza cualitativamente lo expuesto en la sección anterior, lo que se pone de manifiesto al observar la

Tabla 5.6: Similaridades promedio de todos los pares que se pueden formar con los sistema estudiados.

		Elementos					
	LJ	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu
LJ	1	0.88	0.90	0.89	0.79	0.88	0.70
Fe		1	0.88	0.88	0.85	0.90	0.76
Cr			1	0.95	0.82	0.87	0.71
Mo				1	0.82	0.87	0.72
Nb					1	0.87	0.82
Ta						1	0.76
Cu							1

secuencia de concordancias basada en las formas ($Fe(38)$, $Cr(37)$, $Mo(36)$, $Ta(36)$, $Nb(24)$ y $Cu(19)$). En ambas secuencias Fe , Cr , Mo y Ta son las especies de los nanoagregados con comportamientos más parecidos a los nanoagregados de Lennard-Jones y los nanoagregados de Cu y Nb los que discrepan más. Las diferencias entre estas dos secuencias se explica considerando que las cantidades en cuestión son el resultado de unos promedios con los que se omiten detalles finos. Otro aspecto importante que se observa en esta tabla al inspeccionar sus columnas es que los nanoagregados de Fe , Cr , Mo y Ta tienen entre ellos los valores más elevados de las similitudes promedio. Por otra parte los nanoagregados de Cu y de Nb tienen, en este orden, los menores valores de similitud promedio con los nanoagregados del resto de las especies atómicas.

5.3.3. Estabilidades de los nanoagregados

En esta subsección se establecen comparaciones entre los nanoagregados de las diferentes especies en base sus estabilidades energéticas, las cuales se cuantifica a través de las segundas diferencias de la energía $\Delta_2 E(N) = E(N) - 2E(N-1) + E(N-2)$, tal como se explicó en la subsección (5.2.2). Para cada conjunto de nanoagregados de una misma especie, se ha establecido una secuencia de mayor a menor estabilidad, asignándole a cada nanoagregado el número correspondiente al ordinal en esta secuencia. De esta manera, al nanoagregado más estable le corresponde el número 1. En la tabla (5.7), se indican los nanoagregados más estables de cada especie atómica. En es-

Tabla 5.7: Nanoagregados más estables. N indica el tamaño de los nanoagregados. Para cada tamaño, el número en las columnas de las especies atómicas indica cuan estable es el nanoagregado. Mientras más pequeño sea el número en las columnas, mayor es la estabilidad.

N	LJ	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu	N	LJ	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu
4	16	5	3	2	4	7	3	31		6	15	9	12	20	21
5		3						32	11						
6			20	17		6		33		7	11		13	12	13
7	13	15		19	6		1	34							
8			1					35		9	7	7		15	10
9	15	16		1		3	2	36	10				21		
10			8		5			37							
11				20		14		38		1	13	11	3	4	6
12			10				22	39	9						
13	1	2		3	8	5		40				8			
14			2				16	41			16		16	10	18
15		19		4		8		42		14					
16	14				15			43	12				10	11	4
17		13						44			17	12			
18							19	45							14
19	3	10	6	6	18	13		46	4	17	4		11	9	
20								47				13			23
21							15	48					7		
22					17			49	6	12	14			19	
23	5	11	9	10		17		50							5
24					19		17	51			18		1		
25				18			9	52				14			20
26	7	8			14	16		53					2	1	
27			19	16			7	54							11
28								55	2	4	5	5	9		12
29	8	18	12	15	20	18	8	56						2	
30															

Tabla 5.8: Tamaños de los nanoagregados de metales de transición que coinciden en estabilidad con los de Lennard-Jones. En la primera columna, se indican los tamaños para los cuales los nanoagregados de Lennard-Jones que presentan las mayores estabilidades ordenadas de mayor a menor. Las x indican coincidencias en estabilidad entre los nanoagregados de metales de transición y los de Lennard-Jones.

L-J	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu
13	x		x	x	x	
55	x	x	x	x		x
19	x	x	x	x	x	
46	x	x		x	x	
23	x	x	x		x	
49	x	x			x	
26	x			x	x	
29	x	x	x	x	x	x
39						
36				x		
32						
43				x	x	x
7	x		x	x		x
16				x		
9	x		x		x	x
4	x	x	x	x	x	x

ta tabla, N indica el tamaño de los nanoagregados y los números en las columnas debajo de cada especie atómica indican cuan estable es cada nanoagregado en relación al resto de los nanoagregados de su misma especie. Al listar las especies atómicas por el número de picos que poseen el conjunto de sus nanoagregados, se tiene: $LJ(16)$, $Ta(16)$, $Cr(18)$, $Fe(19)$, $Mo(20)$, $Nb(20)$, y $Cu(21)$. El número entre paréntesis señala la cantidad de picos. En una primera inspección a la tabla (5.7), los indicadores de estabilidad se usarán sólo como marcas para ubicar coincidencias entre picos de estabilidades. Al igual que en los análisis anteriores, la primera comparación se establece entre los nanoagregados de Lennard-Jones y los de los metales de transición. De esta manera, se ubican las filas de la tabla (5.7) dónde los

Tabla 5.9: Nanoagregados más estables para las diferentes especies atómicas. *i* indica el orden que ocupan los nanoagregados en la secuencia de estabilidades para las diferentes especies atómicas, la letra entre paréntesis indica la forma del nanoagregado

<i>i</i>	L-J	Fe	Cr	Mo	Nb	Ta	Cu
1	13(E)	38(E)	8(N)	9(N)	51(E)	53(E)	7(A)
2	55(E)	13(E)	14(A)	4(E)	53(E)	56(E)	9(P)
3	19(A)	5(A)	4(E)	13(E)	38(E)	9(N)	43(E)
4	46(E)	55(E)	46(P)	15(A)	4(E)	38(E)	50(A)
5	23(P)	4(E)	55(E)	55(E)	10(A)	13(E)	38(E)
6	49(N)	31(N)	19(A)	19(A)	7(P)	6(E)	27(P)
7	26(E)	33(N)	35(N)	35(N)	48(A)	4(E)	29(E)
8	29(A)	26(P)	10(P)	40(E)	13(E)	15(A)	25(N)
9	39(P)	35(A)	23(P)	31(E)	55(E)	46(P)	35(A)
10	36(N)	19(A)	12(N)	23(A)	43(A)	41(N)	54(N)
11	32(A)	23(P)	33(A)	38(E)	46(N)	43(A)	55(P)
12	43(P)	49(N)	29(E)	44(N)	31(N)	33(N)	33(E)
13	7(P)	17(A)	38(E)	47(N)	33(E)	19(A)	45(E)
14	16(N)	42(E)	49(N)	52(E)	26(P)	11(N)	21(E)
15	9(N)	7(P)	31(E)	29(E)	16(A)	35(A)	14(P)
16	4(E)	9(N)	41(A)	27(P)	41(A)	26(P)	24(N)
17		46(P)	44(N)	6(E)	22(A)	23(A)	41(N)
18		29(P)	51(E)	25(A)	19(N)	29(P)	18(P)
19		15(A)	27(P)	7(P)	24(P)	49(E)	52(N)
20			6(E)	11(N)	29(P)	31(N)	31(N)
21					36(A)		12(N)
22							47(N)

nanoagregados de Lennard-Jones tengan valores de estabilidad y se constata si las otras especies son estables en estos mismos tamaños. La coincidencias de estabilidades se muestran en la tabla (5.8). Se puede apreciar el siguiente orden en el número de coincidencias: *Fe*(11), *Nb*(11), *Ta*(10), *Mo*(8), *Cr*(7) y *Cu*(6). El número entre paréntesis indica el número de coincidencias. Para concluir esta discusión que engloba los nanoagregados de las diferentes especies estudiada, en la tabla (5.9) se listan los conjuntos de nanoagregados

de las diferentes especies ordenados en base a sus estabilidades energéticas, agregando en las secuencias las formas de los nanoagregados, tal como se hizo para los nanoagregados de Lennard-Jones en al final de la subsección (5.2.3). En esta tabla se puede observar un predominio de las formas esféricas en los primeros nanoagregados más estables en las especies *Ta*, *Nb*, *Fe* y *Mo* en este orden, mientras que en las especies *Cr* y *Cu* no predomina ninguna forma.

5.4. Particularidades de los nanoagregados de los metales de transición de acuerdo a sus especies atómicas

Para finalizar la presentación de los resultados obtenidos en este trabajo, en las siguientes subsecciones se presentan tendencias sobre las distribuciones radiales de los nanoagregados de los metales de transición y las funciones de similitud con los nanoagregados de Lennard-Jones. A fin de establecer comparaciones más fácilmente entre distintos pares de especies atómicas, todas las funciones de similitud se grafican con una escala que va de cero a uno.

5.4.1. Nanoagregados de hierro

Distribución radial

En la figura (5.3) se presenta la distribución radial de los nanoagregados de hierro. Como ya se ha explicado, con esta gráfica se puede inferir si existe una tendencia de estos nanoagregados a estructurarse por capas. Se puede observar que para el tamaño de 13 átomos la estructura consta de un átomo central y el resto en la superficie propio de la forma icosaédrica. A partir de este tamaño este tipo de estructura empieza a desaparecer, aunque para el tamaño de 26 átomos vuelve a presentarse, para aparecer nuevamente para el nanoagregado de 38 átomos. Entre 39 y 50 átomos no se observa ninguna estructura de capas hasta que vuelve a aparecer a partir del nanoagregado de 50 átomos.

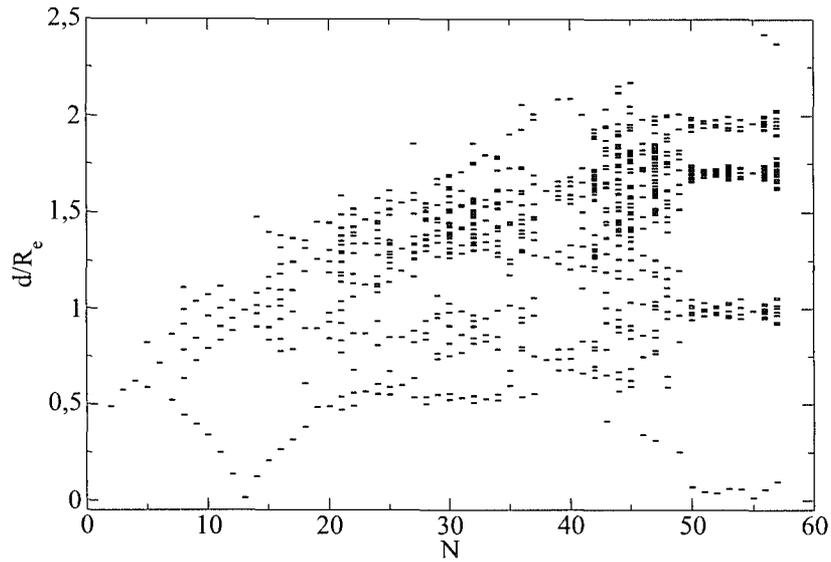


Figura 5.3: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para hierro.

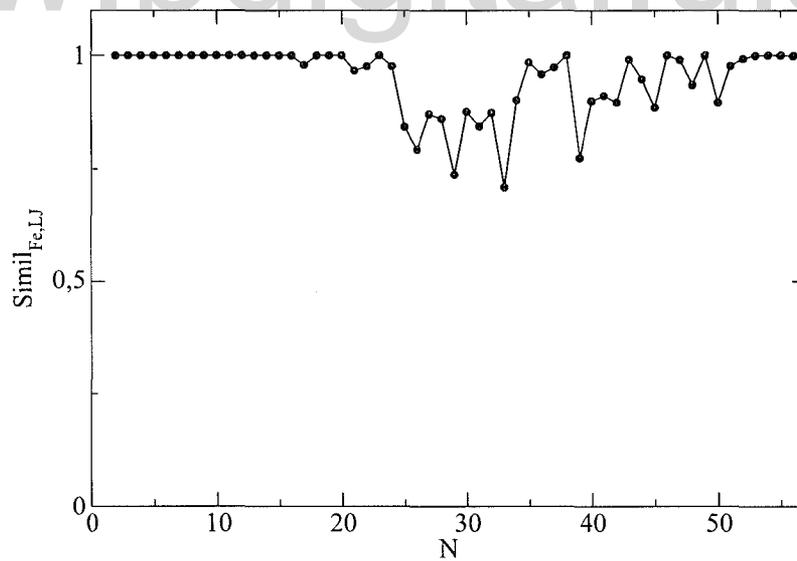


Figura 5.4: Función de similitud entre los nanoagregados de Fe y los de LJ en versus sus tamaños.

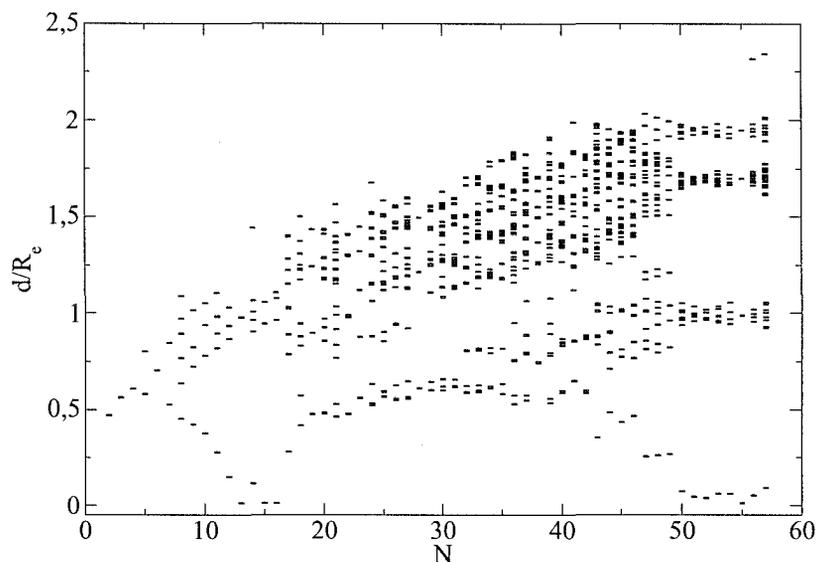


Figura 5.5: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para cromo.

Similitud entre los nanoagregados de Fe y de LJ

En la gráfica (5.4) se presenta la función de similitud entre los nanoagregados de hierro y los de Lennard-Jones. Claramente, hasta el tamaño de 24 átomos se nota alta similitud entre los nanoagregados de hierro y los de Lennard-Jones que, desaparece para tamaños inmediatamente mayores pero que después presenta cierta alternancia, luego para los nanoagregados de mayores tamaños la similitud es cercana a 1.

5.4.2. Nanoagregados de cromo

Distribución radial

En la figura (5.5) se muestra la distribución radial de los nanoagregados de *Cr*. La primera estructura por capas aparece en el nanoagregado de 13 átomos, luego otras un poco menos definidas se observan en los tamaños de 23 y 29 átomos, finalmente en los nanoagregados de 49 átomos en adelante se observa nuevamente.

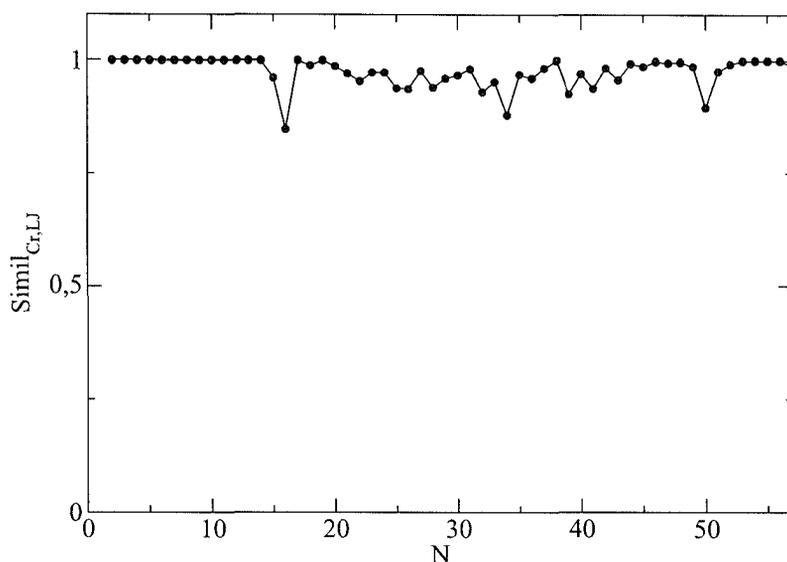


Figura 5.6: Función de similitud entre los nanoagregados de Cr y los de LJ en versus sus tamaños.

Similitud entre los nanoagregados de Cr y de LJ

En la figura (5.6) se presenta la función de similitud entre los nanoagregados de Cr y los de Lennard-Jones. Hasta la talla de 14 átomos, se observa completa similitud en los nanoagregados de ambas especies, luego decae a su valor mínimo en el nanoagregado de 16 átomos. Los siguientes valores, aunque más próximos a 1 muestran que las estructuras de los nanoagregados no son exactamente las mismas hasta el nanoagregado de 38 átomo. A partir del nanoagregado de 44 átomos y hasta el de 57 la función de similitud toma valores muy cercanos a 1 con la excepción del nanoagregado de 50 átomos cuyo valor es apreciablemente menor.

5.4.3. Nanoagregados de molibdeno

Distribución radial

Para esta especie atómica, se observa en la figura (5.7) que la estructuras por capas se presenta en los nanoagregados de 13, 28, y en los nanoagregados de 52 átomos en adelante.

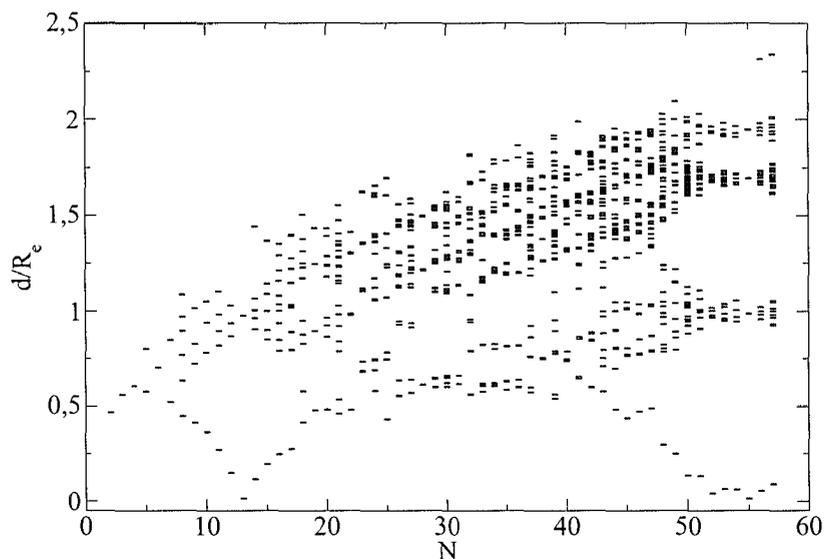


Figura 5.7: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para molibdeno.

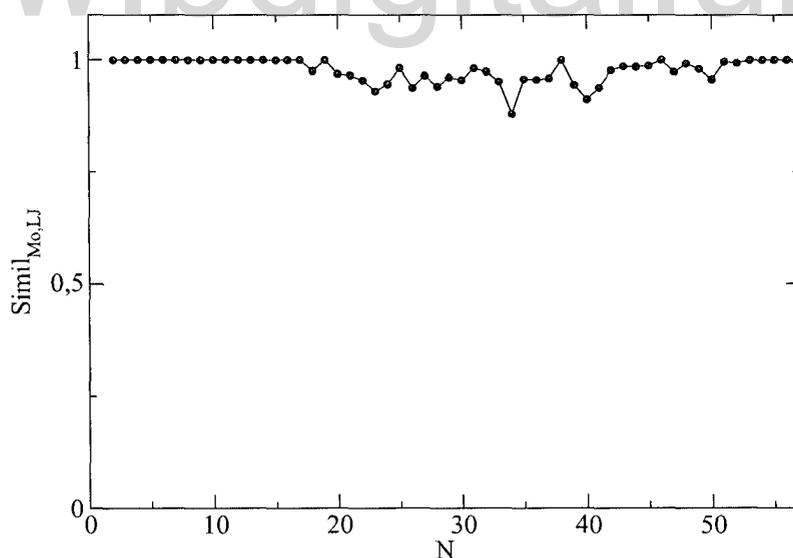


Figura 5.8: Función de similitud entre los nanoagregados de Mo y los de LJ en versus sus tamaños.

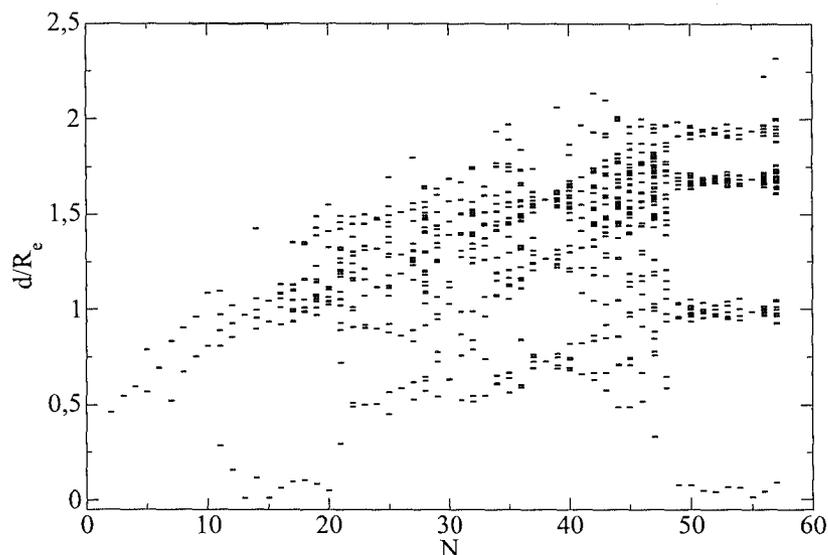


Figura 5.9: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para niobio.

Similitud entre los nanoagregados de Mo y de LJ

La función de similitud para esta especie atómica se muestra en la figura (5.8). Para tamaños de hasta 19 y átomos los nanoagregados de *Mo* presentan *LJ* similitudes completas, salvo el nanoagregado de 18 cuya similitud es sin embargo muy cercana a 1. Luego, para tamaños mayores se mantienen valores de alta similitud entre los nanoagregados de las dos especies, volviendo a ser igual a 1 para los nanoagregados de 38 átomos y siendo muy elevada nuevamente para nanoagregados de 41 átomo en adelante.

5.4.4. Nanoagregados de niobio

Distribución radial

En la distribución radial para los nanoagregados de átomos de *Nb* mostrada en la figura (5.9), se observa estructura por capas en los nanoagregados de 13, 15, 38 y en los de los tamaños que van desde 49 a a 57 átomos.

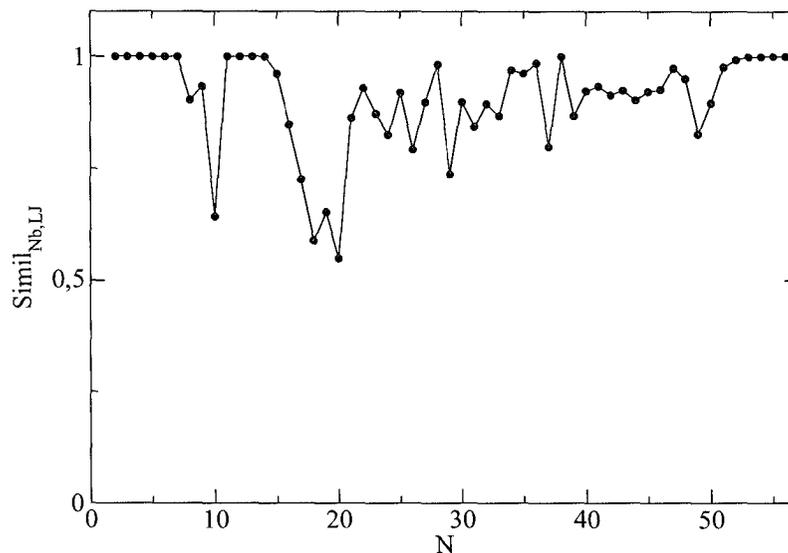


Figura 5.10: Función de similitud entre los nanoagregados de Nb y los de LJ en versus sus tamaños.

Similitud entre los nanoagregados de Nb y de LJ

La función de similitud entre los nanoagregados de Nb y los de Lennard-Jones se muestra en la figura (5.10). Se puede observar poca similitud entre estos dos grupos de nanoagregados, porque aunque coinciden o tienen valores altos de similitud en los tamaños de nanoagregados 2-7, 11-14, 29, 35, 37 y 51-57 átomos; para los otros tamaños, los valores de similitud entre los nanoagregados de Nb y los de Lennard-Jones difieren muy apreciablemente.

5.4.5. Nanoagregados de tantalio

Distribución radial

La distribución radial para los nanoagregados de esta especie atómica se muestra en la figura (5.11), donde se aprecia que los nanoagregados de los tamaños de 13, 38 y 49 átomos en adelante presentan estructuras por capas.

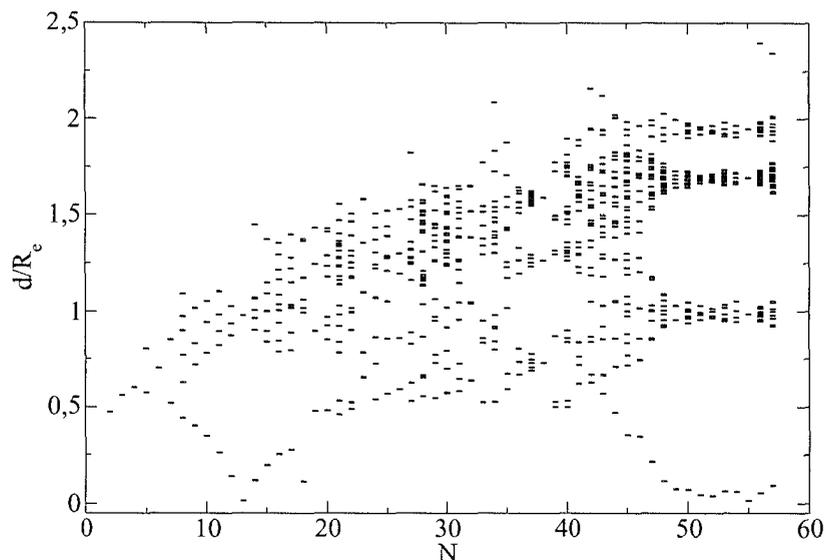


Figura 5.11: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para tantalio.

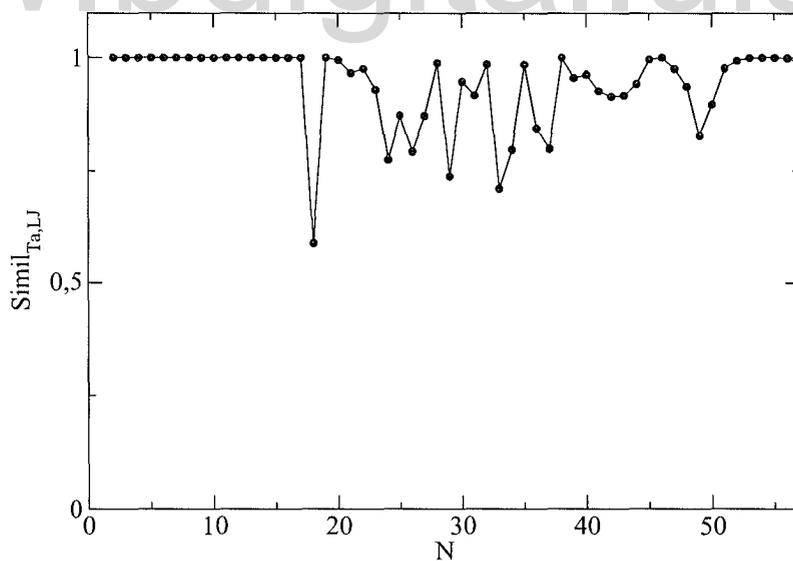


Figura 5.12: Función de similitud entre los nanoagregados de Ta y los de LJ en versus sus tamaños.

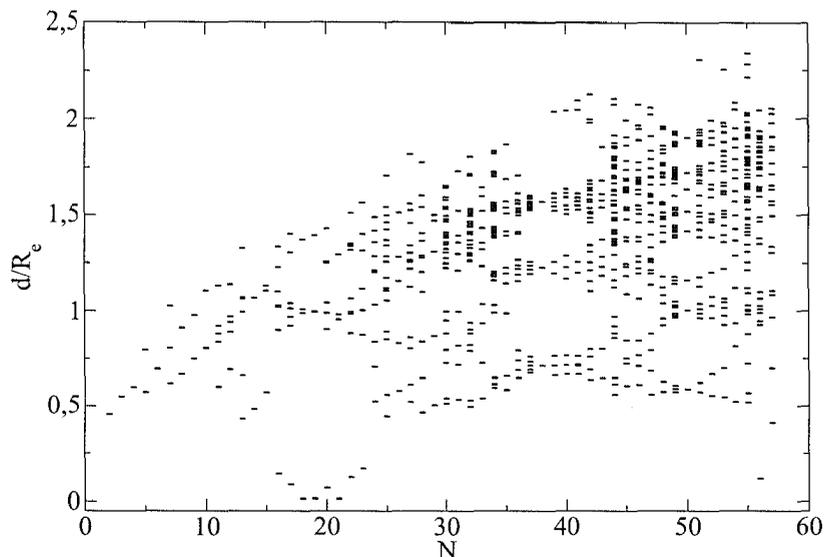


Figura 5.13: Distancias entre el centro del nanoagregado y los átomos en función de tamaño para nanoagregado para cobre.

Similitud entre los nanoagregados de Ta y de LJ

La función de similitud entre los nanoagregados de átomos de *Ta* y los de Lennard-Jones se muestra en la figura (5.12). Se observa similitud total entre estos dos grupos de nanoagregados en los tamaños de 2-17, 18 y 38, 46, 54 y 55 átomos y muy grande en los tamaños 20-23, 28, 32, 35, 44, 46, 52, 53, 55-57. En el nanoagregado de 18 átomos se observa un valor muy pequeño de esta función y en los tamaños no mencionados una similitud moderada.

5.4.6. Nanoagregados de cobre

Distribución radial

En la figura (5.13) se muestra la distribución radial de los átomos en los nanoagregados de *Cu*. La distribución por capas en este conjunto de nanoagregados se observa en los nanoagregados de 37-41 y 50 átomos, lo que en este sentido hace que esta especie se diferencia de las otras mencionadas.

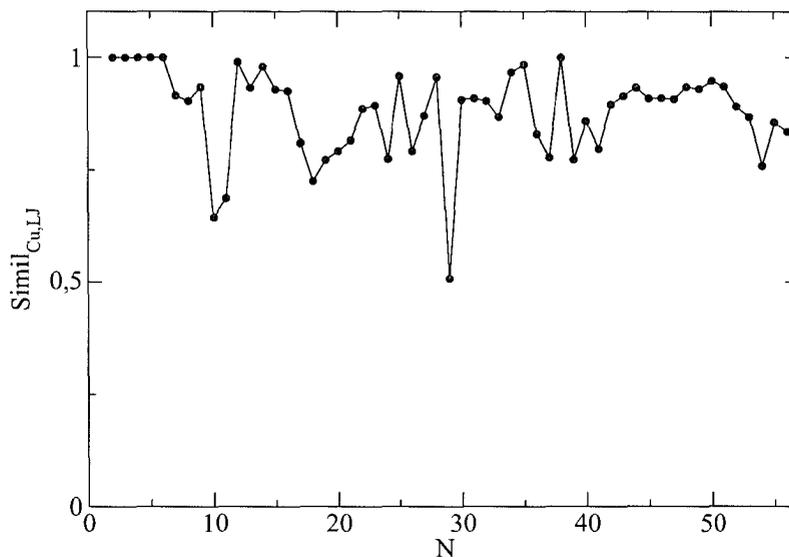


Figura 5.14: Función de similitud entre los nanoagregados de Cu y los de LJ en versus sus tamaños.

Similitud entre los nanoagregados de Cu y de LJ

La función de similitud entre los nanoagregados de *Cu* y los de Lennard-Jones se muestra en la figura (5.14). Se observan muy pocas coincidencias entre los nanoagregados de estas dos especies, ya que se observan valores altos de la función de similitud sólo para los nanoagregados de los tamaños 2-6, 12, 14, 36 y 38 átomos.

Capítulo 6

Conclusiones

Se han obtenido mínimos putativos globales de energía de nanoagregados de metales de transición (*Fe, Cr, Mo, Nb, Ta, Cu*) interactuando según el método del átomo embebido modificado para tamaños de átomos que van de 2 a 57 átomos. Se ha presentado un nuevo algoritmo de optimización global no sesgado para nanoagregados atómicos sustentados por potenciales semiempíricos. Este esquema se sometió a prueba usando el potencial de Lennard-Jones con nanoagregados conformados por un número de dos a ciento cincuenta átomos, reproduciendo en una única corrida en cada caso, todos los mínimos reportados en la literatura. Dado que durante la simulación el algoritmo usa el método de Montecarlo con un peso proporcional al recíproco de una función aproximada a la densidad de estados, todos los estados son en forma aproximada igualmente accesibles en el intervalo de energía usado. El algoritmo planteado pudiera mejorar su eficiencia si se usaran cálculos en paralelo, o si se extendiera la idea de mover con mayor probabilidad los átomos más energéticos durante toda la simulación y no sólo en casos especiales.

Este trabajo puede servir de base para mejorar la parametrización del método del átomo embebido modificado en particular, o los parámetros de cualquier otro potencial semiempírico que se usara si se obligara a que los mínimos globales coincidieran con los que se pueden obtener usando métodos más precisos o resultados experimentales relacionados directamente con los nanoagregados.

Las propiedades de los mínimos globales de los metales de transición encontrados muestran en general alta coincidencia con los de Lennard-Jones para los tamaños más pequeños y los de tamaños próximos a sus estructuras más estables. Las diferencias encontradas se pueden atribuir que el *MEAM*

es un potencial de muchos cuerpos, en contraste con el de Lennard-Jones que es un potencial de a pares. En los mínimos globales encontrados, pareciera existir una competencia entre la tendencia de los nanoagregados pequeños a maximizar su número de coordinación y los efectos causados por el potencial *MEAM* que modela el enlace metálico no localizado presentado en estructuras cristalinas. En este sentido, los nanoagregados que presentaron mayores concordancias con los de Lennard-Jones fueron los de las especies *Fe Ta*, *Mo* y *Cr*. Los nanoagregados de *Cu* y en segundo lugar los de *Nb* fueron los que más se apartaron del comportamiento presentado por los nanoagregados de Lennard-Jones. A partir de esto se pudiera inferir que el *MEAM* sería capaz de reproducir una variedad grande de sistemas de nanoagregados. De esta manera se puede considerar que este trabajo ha hecho un aporte en esta dirección pues ha mostrado que el *MEAM* ha modelado lo que se pudieran considerar casos de dos tendencias extremas y sus puntos medios.

Cabe destacar que en la literatura revisada, no se encontró ningún trabajo sobre minimizaciones globales de nanoagregados que abarcara este número de especies atómicas y tal vez lo más importante no se encontró en la literatura referencias a minimizaciones globales usando el *MEAM*, muy probablemente por lo elaborado que resulta la expresión de su gradiente y su posterior implementación en un programa computacional.

Bibliografía

- [1] Valeri G. Grigoryan and Michael Springborg. *Phys. Rev. B*, 70(20):205415, 2004.
- [2] D. M. Daven, N. Tit, J. R. Morris, and K. M. Ho. *Chem. Phys. Lett.*, 256(1-2):195–200, 1996.
- [3] A. Ferrari U. Fiedeler C. Milburn M. Wienroth T. Zulsdorf, C. Coenen. *Quantum Engagements: Social Reflections of Nanoscience and Emerging Technologies*. IOS Press, 2011.
- [4] S. R. Hall. *Nature as Chief Engineer*, chapter 5, pages 79–103.
- [5] M. Tashiro and K. Yanai. *Potentials of Nano-Bio-Imaging with Positron Emission Tomography and Radiopharmaceuticals*, chapter 17, pages 147–159.
- [6] Iwata R, N. Okamura, M. Tashiro, and K. Yanai. *Molecular Imaging and its Application to Drug Development at Tohoku University*, chapter 19, pages 175–183.
- [7] K. Gonda, Y. Sakurai, Y. KOBAYASHI, N. OHUCHI, M. TAKEDA, H. HIGUCHI, and M. KAWAI. *DEVELOPMENT OF BIO-IMAGING WITH FUNCTIONAL NANO-OBJECTS*, chapter 39, pages 361–372.
- [8] M. Tashiro and K. Yanai. *The Promise of Nano-Bio-Imaging with Positron Emission Tomography and Radiopharmaceuticals*, chapter 26, pages 222–232.
- [9] S. Furumoto *et al.* *Development of Molecular Imaging Probe foR IN VIVO Imaging Misfolded Proteins*, chapter 29, pages 259–264.

- [10] R. Harada *et al.* *The Role of Histamine H3 Receptor in Pancreatic beta-cells*, chapter 34, pages 291–297.
- [11] M. Amari *et al.* *Nanomedicine in Cancer: Development of Fluorescence Nano-Imaging to Visualize Mechanism of Cancer Metastasis in vivo*, chapter 63, pages 531–542.
- [12] M. Takeda *et al.* *Nano-Sensing Capsules for Medical Application: Nano-Particles for Sentinel Navigation and Quantum Dots Conjugation with Anti-Her2 Antibody for Molecular Imaging of Cancer*, chapter 27, pages 245–259.
- [13] T. Yambe. *Biomimetic Artificial Myocardium Using Nano Technology*, chapter 30, pages 281–294.
- [14] G. Schiemann. *Nanotechnology and Nature: On Two Criteria for Understanding their Relationship*, chapter 5, pages 73–94.
- [15] C. J. Preston. *The Promise and Threat of Nanotechnology: Can Environmental Ethics Guide Us?*, chapter 12, pages 217–248.
- [16] L. Laurent and J. Petit. *Nanosciences and their Convergence with other Technologies: New Golden Age or Apocalypse?*, chapter 13, pages 249–286.
- [17] J. López. *Bridging the Gaps: Science Fiction in Nanotechnology*, chapter 16, pages 327–356.
- [18] C. P. Toumey. *Narratives for Nanotech: Anticipating Public Reactions to Nanotechnology*, pages 383–411.
- [19] J. Schummer. *Societal and Ethical Implications of Nanotechnology: Meanings, Interest Groups, and Social Dynamics*, chapter 19, pages 413–449.
- [20] K Gupta, A Puri, A Yavlovich, and R Blumenthal. *Tumor Targeting Potential of Lipid-Based Nano-Pharmaceuticals (LNPs)*, chapter 5, pages 83–113.
- [21] A. G. Soldatov *et al.* *Quantum-Chemistry Projecting of the Radio-nuclide Carborane and Fullerene Nano-Cluster Agents for Oncological Diagnostics and Therapy*, chapter 81, pages 324–327.

- [22] H. R. Kim *et al.* *The American Journal of Chinese Medicine*, 32(06):883–895, 2004.
- [23] G. C. Delgado-Ramos. *International Journal of Innovation and Technology Management*, 10(02):1340001, 2013.
- [24] A. Tebano *et al.* *International Journal of Modern Physics B*, 17(04n06):393–399, 2003.
- [25] A. M. Hadian *et al.* *International Journal of Modern Physics B*, 22(18n19):3185–3192, 2008.
- [26] K. Raeissi and R. Emadi. *International Journal of Modern Physics B*, 25(27):3647–3653, 2011.
- [27] S. Sahebdehfar, M. Rahmani, A. Gholidoust, and A. Naderifar. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 05:168–176, 2012.
- [28] A. M. Hadian and A. Sokhansanj.
- [29] *et al.* Y. Bai. *International Journal of Nanoscience*, 01(05n06):701–705, 2002.
- [30] Y. Zhang and W. B. Tan. *International Journal of Nanoscience*, 03(04n05):685–689, 2004.
- [31] D. A Kuznetsov *et al.* *International Journal of Nanoscience*, 07(02n03):113–135, 2008.
- [32] K. Clays *et al.* *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 15(01):1–8, 2006.
- [33] J. Chen *et al.* *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16(07n08):802–808, 2012.
- [34] B. Forouzandeh and D. Fathi. *Nano*, 04(03):171–176, 2009.
- [35] K. Rege *et al.* *Nano LIFE*, 01(03n04):289–307, 2010.
- [36] A. W. Castleman and K.H. Bowen. *Phys. Chem.*, 100:12911, 1996.

- [37] R. L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor & Francis London, 2002.
- [38] D. J. Wales. *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. Cambridge University. Cambridge England, 2003.
- [39] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects. *Review of Modern Physics*, 77:371, 2005.
- [40] M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A.F. Wright. *Physical Review*, 40:6085, 1989.
- [41] M. I. Baskes. *Physical Review Letter*, 59:2666, 1987.
- [42] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials. *Physical Review Letter*, 46:2727, 1992.
- [43] M. I. Baskes and R. A. Johnson. *Modell. Simul. Mater Sci. Eng.*, 2:147, 1994.
- [44] B.-J. Lee and M.I. Baskes. *Physical Review B*, 62:8564, 2000.
- [45] M. S. Daw and M.I. Baskes. *Physical Review Letter*, 50:1285, 1983.
- [46] M. S. Daw and M.I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443, 1984.
- [47] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136(3B):864, 1964.
- [48] M. J. Stott and E. Zaremba. *Physical Review B*, 22:1564, 1980.
- [49] Ludwig M., Farkas D., Pedraza D., and Schmauder. Embedded atom potential for fe-cu interactins and simulations of precipitate-matrix interfaces. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 6, 1998.
- [50] Simonelli G., Pasinot R., and Savino E. J. *Mater Res. Soc. Proc.*, 291:567, 1993.
- [51] Rodney D. and Martin G. *Physical Review B*, 61:8714, 2000.

- [52] Angelo J.E., Moody N.R., and Baskes M.I. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 3:289, 1995.
- [53] D.E. Rimmer and A.H. Cottrell. *Philosophical Magazine*, 2:1345, 1957.
- [54] A.A. Abrahamson. *Physical Review*, 133:A990, 1964.
- [55] A.A. Abrahamson. *Physical Review*, 178:76, 1969.
- [56] M. I. Baskes, M. S. Daw, and S. M. Foiles. Atomic scale calculations in materials science. Number 141, page 31. Materials Research Society, Boston, 1988.
- [57] S. M. Foiles, M.I. Baskes, and M. S. Daw. *Phys. Rev. B.*, 33:7983, 1986.
- [58] M.S. Daw. *Phys. Rev B*, 39:7441, 1989.
- [59] A. F. Voter and S.P. Chen. Characterization of defects in materials. In *MRS Symposia Proceeding*, number 82, Pittsburgh. Materials Research Society, W. Siegal and J. R. Weertman and R. Sinclair.
- [60] N. Saunders, A. P. Miodownik, and A.T. Dinsdale. *CALPHAD*, page 351, 1988.
- [61] M. I. Baskes. *Mater. Sci. Eng. A*, 261:165, 1999.
- [62] M. I. Baskes. *Mater. Chem. Phys.*, 50:152, 1997.
- [63] E. A. Brandes. *Smithells Metals Reference Book*. Butterworths, London, 1983.
- [64] A. Barneja and J.R. Smith. *Phys. Rev. B*, 37:6632, 1988.
- [65] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante. *Phys. Rev. B*, 29:2963, 1984.
- [66] L. T. Wille and J.Vennick. *J. Phys. A.*, 18:L419, 1985.
- [67] Dorit S. Hochbaum, editor. *Approximation algorithms for NP-hard problems*. PWS Publishing Co., Boston, MA, USA, 1997.
- [68] Sanjeev Arora and Boaz Barak. *Computational Complexity: A Modern Approach*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1st edition, 2009.

- [69] Y. Wang, S. Teitel, and C. Dellago. *T. J. Chem. Phys.*, 122:214722, 2005.
- [70] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Montecarlo Methods in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 2000.
- [71] B. A. Berg and T. Neuhaus. *Phys. Rev. Lett.*, 68:9, 1992.
- [72] B. A. Berg and T. Neuhaus. *Phys. Lett. B*, 267:249, 1991.
- [73] J. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 71:211, 1993.
- [74] B. A. Berg. *J. Stat. Phys.*, 82:323, 1996.
- [75] B. A. Berg. *Nucl. Phys.*, B63:82, 1998.
- [76] W. Janke and S. Kappler. *Phys. Rev. Lett.*, 74:212, 1995.
- [77] B. A. Berg and T. Celik. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2292, 1992.
- [78] B. A. Berg and W. Janke. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4771, 1998.
- [79] N. Hatano and E. Gubernatis. *cond-mat/0008115*.
- [80] N. A. Alves and U. Hansmann. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1836, 2000.
- [81] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2635, 1988.
- [82] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1195, 1989.
- [83] F. Wang and D. P. Landau. Efficient. multiple-range walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2050, 2001.
- [84] B. A. Berg. *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*, 63A-C:982, 1998.
- [85] P. M. C. de Oliveira, T. J. P. Penna, and H. J. Herrmann. *Eur. Phys. J. B*, 1:205, 1998.
- [86] P. M. C. de Oliveira. *Eur. Phys. J. B.*, 6:111, 1998.
- [87] Jian-Shen Wang. *Eur. Phys. J. B*, 8:131, 1998.

- [88] U. H. E. Hansmann and Y. Okamoto. *Phys. Rev. E*, 56:2228, 1997.
- [89] B. A. Berg, U. H. E. Hansmann, and Y. Okamoto. *J. Phys. Chem*, 99:397, 1995.
- [90] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr., and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598):671, 1983.
- [91] Ulrich H.E. Hansmann. Parallel tempering algorithm for conformational studies of biological molecules. *Chemical Physics Letters*, 281(1-3):140 – 150, 1997.
- [92] T. J. P. Penna. Traveling salesman problem and tsallis statistics. *Phys. Rev. E*, 51:R1–R3, Jan 1995.
- [93] Constantino Tsallis and Daniel A. Stariolo. Generalized simulated annealing. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 233(1-2):395 – 406, 1996.
- [94] Sigurd Schelstraete and Henri Verschelde. Finding minimum-energy configurations of lennard-jones clusters using an effective potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(3):310–315, 1997.
- [95] M. A. Moret, P. G. Pascutti, P. M. Bisch, and K. C. Mundim. Stochastic molecular optimization using generalized simulated annealing. *Journal of Computational Chemistry*, 19(6):647–657, 1998.
- [96] Tsutomu Yamane, Yoshio Inoue, and Minoru Sakurai. A new simulated annealing method combined with a polarizable continuum model based on the boundary element method. *Chemical Physics Letters*, 291(1-2):137 – 142, 1998.
- [97] R.F. Gutterres, M. Argollo de Menezes, C.E. Fellows, and O. Dulieu. Generalized simulated annealing method in the analysis of atom–atom interaction. *Chemical Physics Letters*, 300(1-2):131 – 139, 1999.
- [98] Maximiliano Vasquez, George Nemethy, and Harold A. Scheraga. Conformational energy calculations on polypeptides and proteins. *Chemical Reviews*, 94(8):2183–2239, 1994.

- [99] Giles W Turner, Emilio Tedesco, Kenneth D.M Harris, Roy L Johnston, and Benson M Kariuki. Implementation of lamarckian concepts in a genetic algorithm for structure solution from powder diffraction data. *Chemical Physics Letters*, 321(3-4):183 – 190, 2000.
- [100] J.A. Niesse and Howard R. Mayne. Minimization of small silicon clusters using the space-fixed modified genetic algorithm method. *Chemical Physics Letters*, 261(4-5):576 – 582, 1996.
- [101] Lucjan Piela, Krzysztof A. Olszewski, and Jarostaw Pillardy. On the stability of conformers. *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*, 308(0):229 – 239, 1994.
- [102] C. Barrón, S. Gómez, and D. Romero. Archimedean polyhedron structure yields a lower energy atomic cluster. *Applied Mathematics Letters*, 9(5):75 – 78, 1996.
- [103] D. J. Wales and J. P. K. Doye. *J. Phys. Chem. A*, 101:5111–5116, 1997.
- [104] D.M. Daven, N. Tit, J.R. Morris, and K.M. Ho. Structural optimization of lennard-jones clusters by a genetic algorithm. *Chemical Physics Letters*, 256(1-2):195 – 200, 1996.
- [105] C. Barrón, S. Gómez, and D. Romero. Lower energy icosahedral atomic clusters with incomplete core. *Applied Mathematics Letters*, 10(5):25 – 28, 1997.
- [106] G. Xue. *J. Global Opt*, 1:187, 1991.
- [107] J. Holland. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
- [108] D. E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1989.
- [109] R. L. Johnston and C. Sobert. *in Soft Computing Approaches in Chemistry*. Physica-Verlag, Heidelberg, 2003.
- [110] H. M. Cartwright. *Applications of Artificial Intelligence in Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [111] S. Forrest. *Science*, 261:872, 1993.

- [112] D. E. Clark. *Evolutionary Algorithms in Molecular Design*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [113] Yuko Kumeda, David J. Wales, and Lindsey J. Munro. Transition states and rearrangement mechanisms from hybrid eigenvector-following and density functional theory.: Application to {C10H10} and defect migration in crystalline silicon. *Chemical Physics Letters*, 341(1-2):185 – 194, 2001.
- [114] I. P. Androulakis, C. D. Maranas, and C. A. Floudas. *J. Global Opt.*, 1995, OPTkey = , volume = 7, OPTnumber = , pages = 337, OPTmonth = , OPTnote = , OPTannote = , OPTurl = , OPTdoi = , OPTissn = , OPTlocalfile = , OPTabstract = .
- [115] C. Adjiman and C. A. Floudas. *J. Global Opt.*, 9:23, 1996.
- [116] C.S. Adjiman, S. Dallwig, C.A. Floudas, and A. Neumaier. *Computers & Chemical Engineering*, 22(9):1137 – 1158, 1998.
- [117] C.S. Adjiman, I.P. Androulakis, and C.A. Floudas. *Computers & Chemical Engineering*, 22(9):1159 – 1179, 1998.
- [118] K. M. Westerberg and C. A. Floudas. *J. Chem. Phys.*, 110:9259, 1999.
- [119] C. A. Floudas, J. L. Klepeis, and P. M. Pardalos. *DIMACS Series in Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science*, 1999.
- [120] et al J. L. Klepeis.
- [121] J. L. Klepeis and C. A. Floudas. *J. Comp. Chem.*, 20:636, 1999.
- [122] C. D. Maranas and C. A. Floudas. *J. Comp. Chem.*, 97:7667, 1992.
- [123] C. D. Maranas and C. A. Floudas. *J. Comp. Chem.*, 100:1247, 1994.
- [124] I. P. Androulakis, C. D. Maranas, and C. A. Floudas. *J. Global. Opt.*, 11:1, 1997.
- [125] A. Neumaier. *SIAM (Soc. Ind. Appl. Math)*, Rev. 39(3):407, 1997.
- [126] K. M. Westerberg and C. A. Floudas. *J. Global. Opt.*, 15:261, 1999.
- [127] J. L. Klepeis et al. *J. Comp. Chem.*, 20:1354, 1999.

- [128] J. L. Kepleis and C. A. Floudas. *J. Chem. Phys.*, 110:7491, 1999.
- [129] Robert H. Leary and Jonathan P. K. Doye. *Phys. Rev. E*, 60:R6320–R6322, 1999.
- [130] J. P. K. Doye and D. J. Wale. *New Journal of Chemistry*, 22:733–74, 1998.
- [131] K. Michaelian, N. Rendón, and I. L. Garzón. *Phys. Rev. B*, 60:2000–2010, 1999.

www.bdigital.ula.ve