

UCH-FC
DOG-F
R 173
C 1



Un estudio de nanoestructuras metálicas utilizando métodos computacionales

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

Max Alberto Ramírez González

Abril, 2011

Director de Tesis: **Dr. José Antonio Rogan Castillo**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

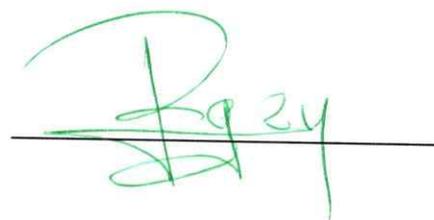
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Max Alberto Ramírez González

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 8 de Abril de 2011.

Director de Tesis

Dr. José Rogan C.

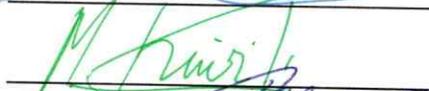


Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Patricio Fuentealba (Presidente)



Dr. Miguel Kiwi

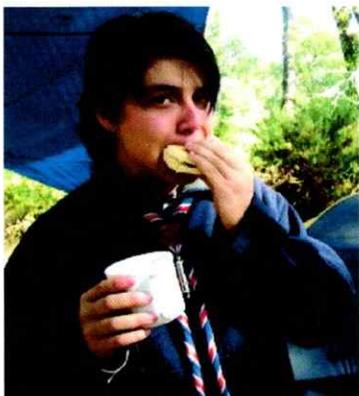


Dr. Diego Venegas



*I've traveled now so many miles
It feels good to see the smiles of
Friends who never left your mind
When you were far away...*

BIOGRAFÍA



Nací en una noche de 17 de Febrero en Santiago, Chile. Aún vivo en La Florida, en mi casa de toda la vida. Mi familia nuclear está compuesta por por mi padre Bernardo, mi madre Graciela, mi hermano Carlos y mi abuela materna Flora. Comencé el camino de la educación en 1989, en el Colegio Oratorio Don Bosco. En este colegio estudié hasta sexto año básico, momento que tomamos una decisión en conjunto con mis padres:

buscar un colegio que donde se dictaran todos los cursos hasta cuarto medio. Así es como llegué al Liceo Juan Bosco, donde me desarrollé intelectual y físicamente en forma plena.

En este colegio asistí a una “experiencia asociativa” que cambió mi vida: me refiero al Grupo Guías y Scout Salesianos Alameda. Ahí conocí y me preparé en forma integra para la vida adulta, tanto en la vida de la Tropa Andalué, en la Ruta Selk’nam y también haciendo vida como Jefe Scout. Sin duda, mi manera de ser y de ver los caminos de la vida no sería lo mismo sin la particular visión de vida de un viejo loco británico ni con la gente que compartí todos esos años.

En el año 2002 llego a la Universidad de Chile, específicamente al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias. En este lugar, aparte de ser un alumno regular, realicé tareas de administración de computadores. Entre las cosas que puedo nombrar como orgullo, junto a un grupo de amigos planificamos y armamos (en un trabajo continuo de 25 horas) la sala de computación del departamento. Mi doctorado lo realicé en el mismo departamento. Y eso es mi vida hasta el momento. . .

AGRADECIMIENTOS

Como nada puede sobrevivir en el vacío y nadie puede existir sólo, deseo agradecer a todos quienes tuvieron algo que ver con que esta tesis llegara a buen término. A mi familia, que siempre me ha apoyado en todo sentido: Papá, Mamá, Mami, Carlos, Tía Maggi, Tío Pepe, Tío Carlos. A mi tutor de doctorado, por ser más que un tutor, un amigo y un guía. Gracias por confiar en mí y compartir innumerables noches en los Chinos (y en tantos otros lugares de deliciosa comida), pero por sobre todo abrirme las puertas de su hogar. Nunca olvidaré su incansable apoyo en los momentos difíciles y sus sabios consejos en muchos ámbitos de la vida. El Profesor Massmann tenía razón.

A mis amigos de la U, sin ellos nunca hubiese tenido el apoyo necesario para terminar esta maratón. Al único e inigualable equipo tigre: Alejandro Varas y María Daniela Cornejo, mis eternos compañeros de oficina, sin su apoyo e interminable cariño no lo hubiese pasado tan bien todos estos años. A Macarena Domínguez por su infinita amistad, no tengo palabras para agradecer tu compañía y apoyo, sólo espero poder retribuirlo cuando tú lo necesites. A Víctor Pinto, Pablo Moya, Patricio L'Huissier y Cristian Farías, mi grupo entrañable de amigos. A todos los profesores que me guiaron en este camino, especialmente a los doctores Víctor Muñoz, Juan Alejandro Valdivia y Miguel Kiwi, por ser una fuente de inspiración y un ejemplo a seguir para los jóvenes científicos que forman. A los integrantes del grupo de Sistemas Complejos que no he nombrado: Denisse Pastén, Felipe Asenjo, Ricardo Bonilla, Roberto Navarro, Rodrigo López y Macarena Muñoz; muchas gracias por su apoyo, ganas por hacer cosas y soportar mis arranques Sheldonianos. A Francisco Muñoz, por sus importantes correcciones y observaciones que realizó a esta tesis, y a Sebastián Godoy, que la fuerza te acompañe. A Vicky Alcaíno, por estar siempre dispuesta a

atender mis requerimientos.

A los jefes Scout que influyeron tanto en mi vida: Jefa Susy, Jefe Víctor, Rodolfo Leyton. Especialmente a Pablo Muñoz, que sin él nunca hubiese conocido lo precioso del ser Jefe Scout. A todos mis muchachos de la Tropa Andalué y del Grupo Guía y Scout Salesianos Alameda. No saben como se echa de menos el calor de una fogata, pero algún día nuestros ríos se volverán a cruzar.

A Gary Lee Weinrib, Alex Živojinović y Neil Peart, por crear música maravillosa y que siempre me mueve a hacer cosas, especialmente a trabajar. Sin ellos, mi concepción de la música y de muchos aspectos de la vida serían completamente distinta. Si se me olvida alguien, mil disculpas, pero inserta tu nombre aquí.

Mi permanencia en el plan de doctorado fue posible gracias a la Beca de Doctorado CONICYT D-21070413, vigente desde el 1 de Marzo del 2007. Además, quisiera agradecer a la beca de pasantías en el extranjero de estudiantes de doctorado 2008 de CONICYT, la cual me permitió realizar una pasantía de 3 meses en el país de Finlandia. También quiero agradecer al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA) por su apoyo tanto monetario como de equipos computacionales, sin los cuales muchos de los cálculos realizados para esta tesis no se hubiesen llevado a cabo, y también al Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos de Excelencia. Finalmente, quisiera agradecer a los proyectos FONDECYT de mi tutor núm. 1070080, 1071062 y 1090225, por su considerable apoyo financiero.

Índice

Resumen	IX
Abstract	XI
1. Introducción	1
2. Algoritmo genético	6
2.1. Detalles sobre la implementación	6
2.2. Operaciones genéticas	11
3. Los potenciales fenomenológicos	15
3.1. Potencial de Foiles, Baskes y Daw	19
3.2. Potencial de Voter y Chen	21
3.3. Potencial de Sutton y Chen	22
3.4. Potencial de Gupta	23
3.5. Potencial de Murrell y Mottram	24
4. Distintos potenciales fenomenológicos	26
4.1. Procedimientos numéricos	27
4.2. Resultados	30
4.3. Discusión	40

5. Búsqueda sin sesgos con diversidad controlada	44
5.1. Detalles sobre la implementación	46
5.2. El concepto de distancias entre configuraciones	49
5.3. Mejoras principales al algoritmo	51
6. Aplicación del algoritmo de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada	55
6.1. Procedimientos numéricos	56
6.2. Resultados	56
6.3. Discusión	64
7. Mejores potenciales fenomenológicos	67
7.1. Métodos y detalles computacionales	69
7.2. Resultados	75
7.3. Discusión	80
8. Propiedades de <i>clusters</i> puros	82
8.1. Propiedades estructurales y magnéticas	83
8.1.1. <i>Clusters</i> de rodio	83
8.1.2. <i>Clusters</i> de paladio	85
8.1.3. <i>Clusters</i> de plata	85
8.1.4. <i>Cluster</i> de platino	89
8.1.5. <i>Clusters</i> de oro	90
8.2. Propiedades ópticas	92
8.2.1. Estructuras	93
8.2.2. Método y detalles computacionales	95

	VIII
8.2.3. Resultados	98
8.2.4. Conclusiones	103
9. <i>Clusters</i> binarios	106
9.1. Métodos y detalles computacionales	109
9.2. Resultados	114
9.3. Discusión	124
10. Conclusiones	128
A. Teoría del funcional de la densidad	133
A.1. Formulación tiempo independiente	134
A.2. Formulación tiempo dependiente	140
Referencias	146

Resumen

En esta tesis se desarrollan métodos para encontrar y caracterizar las propiedades de las estructuras de mínima energía de *clusters* (cúmulos) puros y binarios compuestos por metales de transición, principalmente de paladio y oro, examinando también algunos casos de rodio, plata y platino. Estudios anteriores muestran que en muchos casos las estructuras obtenidas a partir de búsquedas sesgadas no corresponden necesariamente al mínimo. Es por esto que, en esta tesis, se desarrolla una estrategia de búsqueda sin sesgos de la estructura de mínima energía, con el fin de abordar este problema. En el caso puro, se utiliza esta búsqueda sobre potenciales fenomenológicos, y con una posterior relajación *ab initio* en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por su sigla en inglés) con códigos como SIESTA o VASP. En el caso binario, las estructuras se obtienen reemplazando átomos en los *clusters* puros, cuyas geometrías se optimizaron por el proceso previamente mencionado, y luego son relajadas utilizando el código VASP. En este caso, se hizo necesario desarrollar una distancia entre *clusters* binarios, y a partir de ella implementar una técnica de agrupamiento jerárquico. Esta última permite manejar la gran cantidad de isómeros producidos por el mencionado reemplazo, la cual resultó ser bastante exitosa.

Una de las conclusiones obtenidas es que las estructuras de mínima energía no están asociadas necesariamente a configuraciones de alta simetría. De hecho, al desa-

rrollar e implementar una búsqueda sin sesgos que permite la obtención de un conjunto de mínimos, se concluye que elecciones prejuiciadas de mínimos pueden conducir a errores. Además, queda en evidencia que, en el caso de los *clusters* de rodio, los potenciales fenomenológicos normalmente utilizados en la literatura no son los más adecuados para describir la geometría de estos *clusters*. Es por esto que, una vez implementada la búsqueda del conjunto de estructuras de mínima energía, se estudian las diferencias y similitudes entre las resultantes de dos potenciales fenomenológicos disponibles: uno desarrollado para reproducir a los materiales en el *bulk* (bulto) y otro que posee información del material tanto en el *bulk* (bulto), la superficie y algunos *clusters*. Se concluye que ambos potenciales generan *clusters* que, después del refinamiento DFT, tienen un valor muy similar en energía, pero con geometrías distintas. Por otro lado, con el fin de lograr una mejor caracterización, se estudiaron las propiedades ópticas de *clusters* pequeños de paladio, encontrando así que los espectros obtenidos están relacionados directamente con el número de átomos en el *cluster*. Finalmente, se muestran los primeros pasos dirigidos al estudio de las propiedades de *clusters* binarios, donde se obtiene que la distancia desarrollada en esta tesis y la técnica de agrupamiento jerárquico separan, de manera efectiva, un grupo de *clusters* en subconjuntos de geometrías equivalentes, siendo éste además sensible a las asimetrías presentes en las geometrías. Uno de los resultados importantes obtenidos en esta tesis es que, con una definición de distancia entre *clusters*, la técnica de agrupamiento jerárquico no sólo puede ser aplicada en el caso binario, sino que también en cualquier caso donde se tenga que clasificar un conjunto de *clusters*. También se concluye que las estructuras dependen fuertemente de la concentración relativa de átomos en el *cluster*, como se observa en la transición desde una estructura plana a una volumétrica para el caso Pd_xAu_y , con $x + y = 4$.

Abstract

In this thesis we develop methods to find and characterize the minimum energy configurations of pure and binary clusters. We deal with transition metals, mainly palladium and gold, but also consider particular cases of rhodium, silver and platinum clusters. Previous studies show that, in many cases, biased searches do not necessarily lead to minimum energy configurations. Thus, in order to address this problem, in this thesis we develop an unbiased search strategy. For pure clusters, this search is based on phenomenological potentials, followed by an *ab initio* relaxation with DFT codes such as SIESTA or VASP. As to binary clusters, they were obtained starting with a pure cluster, optimized via the previously mentioned method, then replacing some of its atoms by atoms of a second element, and then optimizing the resulting configurations with VASP. In this case, it was necessary to define a distance between two binary clusters, which was then used to implement a hierarchical grouping technique. This turned out to be successful in handling the large amount of isomers produced by the aforementioned replacement strategy.

We find that minimum energy configurations are not necessarily highly symmetric. In fact, choices biased by symmetry constraints may lead to incorrect results. We also find that, for the case of rhodium clusters, the phenomenological potentials normally used in previous works do not properly describe the geometry of such clusters. Thus, we also compare results obtained with two phenomenological potentials:

one developed to describe atoms in the bulk, and another one containing information from the bulk, the surface, and some clusters. After the DFT refinement, it is found that both potentials lead to clusters which are very similar in energy, but not in geometry. We also study the optical properties of small palladium clusters, and find that the optical spectrum is directly related to the number of atoms in the cluster. Finally, we propose some techniques to systematically deal with binary clusters, namely, a definition of distance between binary clusters and a hierarchical grouping technique. Using them, we are able to classify a possibly large number of clusters in subsets, where the geometries within each subset are essentially equivalent. The method is also sensitive to the asymmetry of the configurations. One important result of this thesis is that, by using a proper definition of distance between clusters, the hierarchical grouping technique can be applied not only to the binary case, but also to any situation where clusters have to be classified according to their geometry. We also find that the minimum energy configuration strongly depends on the relative abundance of atoms in the clusters, as observed in the transition from a plane to a volumetric structure for Pd_xAu_y , with $x + y = 4$.

Capítulo 1

Introducción

En la física del estado sólido actual, el estudio de las nanoestructuras es un tema que despierta gran interés, tanto desde el punto de vista teórico, experimental como respecto de su utilización tecnológica. Este interés se debe, por una parte, a que, frecuentemente, las nanoestructuras de un material presentan propiedades distintas a las observadas cuando el material está en estado de *bulk* (bulto), y por otra, a que las nanoestructuras poseen variadas posibilidades de aplicaciones tecnológicas. Estas posibilidades han estimulado fuertemente la actividad en física básica impulsando el estudio de estas nanoestructuras [1]. Entre la diversidad de nanoestructuras existentes, tales como nanotubos, nanohilos, nanopuntas, nanoanillos y fulerenos, la atención de este estudio se centra en las nanoestructuras conocidas como *clusters* (cúmulos) pequeños. Para efectos del estudio realizado se entiende el término *cluster* como un agregado de átomos, el cual puede estar constituido desde 2 átomos hasta cientos de miles, pudiendo además estar compuesto por una o más especies atómicas. Se le denomina pequeño cuando está formado por menos de 50 átomos. En esta tesis el sujeto de estudio son *clusters* pequeños de algunos metales de transición, principalmente de paladio y oro, examinando también algunos casos de rodio, plata y platino. El estudio de las propiedades de estas nanoestructuras concentran, en

particular, mucha atención en la comunidad científica, tanto desde el punto de vista experimental [2–19] como teórico [6, 20–37].

Adicional al ya mencionado interés tecnológico, estas nanoestructuras son objetos interesantes por variadas razones. Una de ellas es que son un punto intermedio entre dos tipos de sistemas: por un lado los átomos aislados y las moléculas, y por el otro extremo el *bulk*. En ambos extremos hay métodos bien establecidos para estudiar las diversas propiedades, pero en el punto intermedio no los hay, haciéndolos así un interesante y complicado desafío teórico y computacional. Otra razón del interés está en la comparación de la fenomenología que presenta un mismo material en nanoestructura y en el *bulk*, las cuales a menudo son completamente diferentes. Para ilustrar el último punto, es posible mencionar algunos ejemplos. El primero fue publicado recientemente Li *et. al* [26], basados en resultados obtenidos por espectroscopia foto-electrónica, llevaron a cabo un cálculo relativista en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) que sugiere un resultado interesante: un *cluster* de oro de 20 átomos (Au_{20}) puede adoptar una estructura tetraédrica, la cual corresponde a un fragmento de oro *fcc* en estado de *bulk* levemente relajado. Su particular estructura provee sitios ideales para unirlos con diferentes moléculas para producir catálisis. Un segundo ejemplo es posible encontrarlo en Shinohara *et. al* [9] donde se presenta una interesante fenomenología comparada, con evidencias de ferromagnetismo en nanopartículas de paladio, material que en *bulk* no es magnético. Otro ejemplo de propiedades que exhiben las nanoestructuras y que difieren a las del *bulk* han sido reportadas por Li *et. al* [6], donde se observa una expansión térmica negativa de la distancia a primeros vecinos en nanopartículas de oro a una temperatura que bordea los 125 K.

El primer paso y el más crucial para poder realizar este estudio es la determinación

de la estructura geométrica del *cluster*, es decir, las posiciones relativas de todos los átomos que lo conforman. Este paso es fundamental tanto en la física como en la química del estado sólido, ya que prácticamente todas las propiedades de un sistema dependen de su estructura [38].

Una vez obtenida la estructura geométrica del *cluster*, se puede determinar su energía como función de sus coordenadas. Interesa, entonces, determinar la configuración más estable, que será aquella –como es sabido– que posee el menor valor de energía. Sin embargo, este problema tiene alta complejidad, como puede ser ilustrado estudiando la hipersuperficie de energía de un *cluster* de 13 átomos. Si sus átomos interactúan bajo un simple potencial de Lennard-Jones, presentado en detalle más adelante, es posible encontrarse con alrededor de 1000 mínimos, es decir, hay 1000 estructuras estables y sólo una, entre ellas, posee la menor energía. Aún más impresionante es que enfrentado el mismo problema para un *cluster* de 147 átomos, el número de mínimos crece aproximadamente a 10^{50} [39].

Considerando lo anterior, para la determinación de la estructura que un *cluster* adopta en la literatura conocida han sido propuestas variadas estrategias y algoritmos [37, 40–45]. En este contexto y para los efectos de este estudio se entenderá por estrategia las diferentes aproximaciones y métodos computacionales utilizadas para obtener la estructura de mínima energía, y por algoritmo el conjunto de reglas requeridas para obtener las ya mencionadas estructuras. Considerando la complejidad del problema, no es sorprendente que la mayoría de los algoritmos queden atrapados en algún mínimo local, no pudiendo encontrar el mínimo global del problema. Por ejemplo, Chang y Chou [27] reportaron que la estructura conocida en la literatura como *buckled biplanar* es levemente más favorable que un icosaedro para *clusters* de 13 átomos de tecnecio, rodio, paladio, plata y cadmio. Posteriormente se en-

contró que esta estructura no es la de mínima energía para paladio y plata [33,37]. Por tanto, la elección de la estrategia y del algoritmo es determinante para lograr que la estructura encontrada sea la de menor energía. Entre los algoritmos que han mostrado mayor éxito en esta tarea se encuentran los algoritmos llamados evolutivos. Estos se caracterizan por ser intensivos, es decir, requieren evaluar un gran número de veces la energía. Sin embargo, llevar a cabo el cálculo de la energía en el contexto de la teoría cuántica, que sería lo adecuado, es tan demandante en tiempo computacional que lo hace inviable. Por esto se hace necesario implementar una estrategia que permita atacar el problema. La propuesta de este estudio es aproximar la energía del *cluster* mediante expresiones semi-clásicas para la interacción entre las partículas, la cuales son conocidas como potenciales fenomenológicos. Sobre esta aproximación la propuesta incluye utilizar técnicas de búsqueda global sin sesgos a priori, específicamente algoritmo genético [46–48], y búsqueda sin sesgos con diversidad controlada [37], para obtener un conjunto de estructuras que corresponden a mínimos locales de la energía semi-clásica. Luego, cada estructura de este conjunto es relajada en un esquema *ab initio* o de primeros principios, es decir, con códigos que implementan DFT. De esta manera se obtiene un nuevo conjunto de estructuras tal que la de menor energía entre ellas será el mínimo global putativo. Se caracteriza este mínimo y sus isómeros, estudiando sus propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas y ópticas. Con la estrategia bosquejada se espera encontrar las estructuras de mínima energía para *clusters* compuestos principalmente por paladio y oro, examinando también algunos casos de rodio, plata y platino. Como una extensión al estudio de *clusters* puros se darán los primeros pasos en el estudio sistemas bi-metálicos, analizando casos específicos de *clusters* compuestos por 4 y 13 átomos de paladio y oro. Las estructuras binarias serán obtenidas reemplazando algunos átomos

en los clusters puros de paladio u oro. Se estudiarán sus propiedades estructurales y magnéticas. En la literatura se puede observar que en estos materiales se ha trabajado intensamente, implementando distintos métodos tanto en el caso puro [49, y las referencias contenidas en ella], como en el caso binario [50, y las referencias contenidas en ella].

Esta tesis está organizada como sigue: en el Cap. 2 se presenta la implementación del algoritmo genético, y en el Cap. 3 se presentan algunos potenciales fenomenológicos disponibles. En el Cap. 4 se compararán los resultados para los diferentes potenciales fenomenológicos descritos en el capítulo anterior, utilizando un algoritmo genético. Luego, en el Cap. 5 se presenta el algoritmo de minimización desarrollado, el cual será utilizado para realizar los cálculos presentados en el Cap. 6. En el Cap. 7 se comparan las configuraciones obtenidas desde un potencial que incluye información tanto de *bulk* como de superficies y *clusters*, con otro que fue desarrollado exclusivamente para reproducir las propiedades del *bulk*. En el Cap. 8 se resumen las propiedades obtenidas de todos los *clusters* puros estudiados en los capítulos anteriores, y además se agregan las propiedades ópticas de algunos *clusters* seleccionados. Si bien es cierto la mayor parte de esta tesis está dedicada al estudio de los *clusters* puros, en el Cap. 9 se muestran los primeros pasos en la exploración de *clusters* bimetálicos, dado su creciente interés debido a sus interesantes propiedades y aplicaciones. Finalmente, en el Cap. 10 los resultados principales y conclusiones son expuestos y discutidos, mencionando posibles proyecciones de este trabajo.

Capítulo 2

Algoritmo genético

El Algoritmo Genético (AG) es una técnica de búsqueda de mínimos global que se basa en los principios de la evolución natural [47, 48, 51]. En general, el AG puede ser aplicado a cualquier problema donde las variables a minimizar (los “genes”) pueden ser codificados para formar una secuencia (el “cromosoma”). Cada secuencia representa una solución de prueba del problema. Haciendo una analogía con la biología, los valores de las variables individuales son conocidos como “alelos”. En un AG típico, una población de individuos evoluciona mediante operaciones genéticas durante un número de generaciones, el cual es fijado de antemano o puede depender de algún criterio de convergencia. Mayores detalles sobre AG y algunas implementaciones específicas se encuentran en las referencias [47, 48, 51]. A continuación, en la sección 2.1, se detalla la implementación del AG utilizada en los cálculos realizados en esta tesis. En la sección 2.2 se especifican las operaciones genéticas usadas por este algoritmo.

2.1. Detalles sobre la implementación

En primer lugar, en la Fig. 2.1 se presenta un diagrama de flujo que representa las operaciones sobre la geometría del *cluster* en un programa de AG, para luego

describir cada una de las características de este algoritmo.

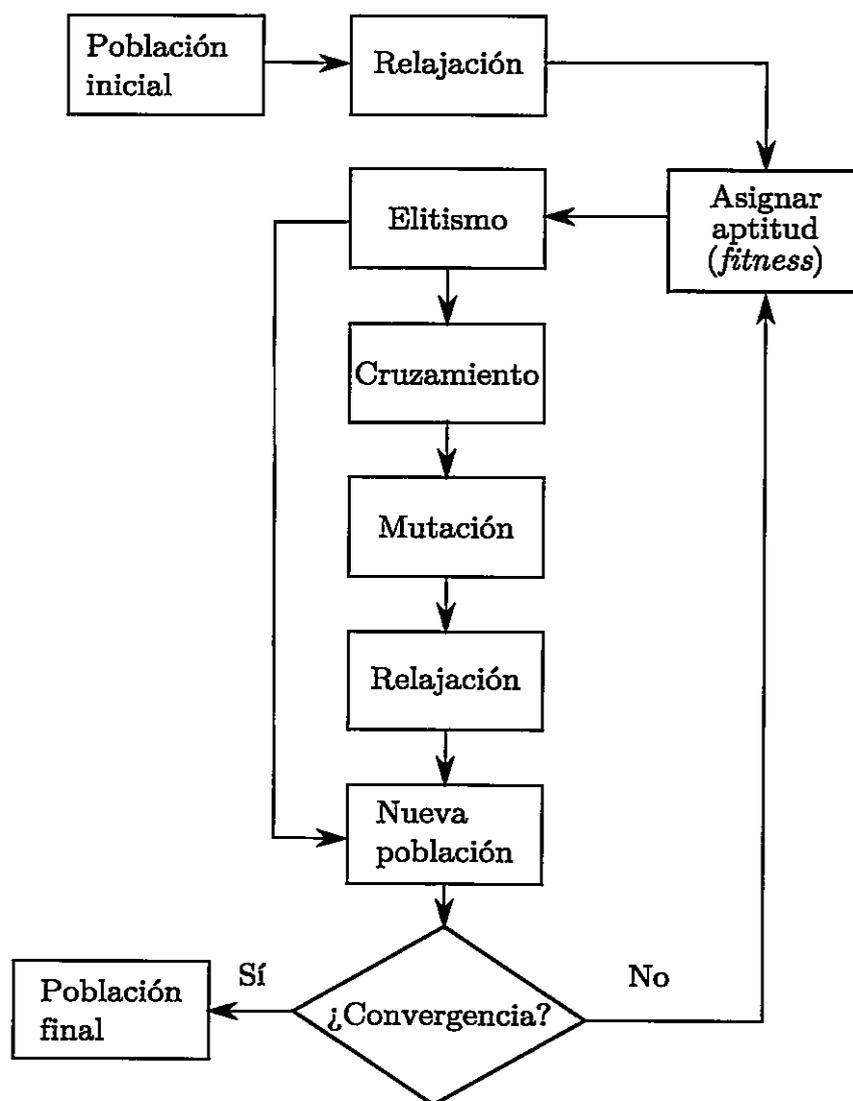


Figura 2.1: Diagrama de flujo para la optimización de geometría de un *cluster* con un AG.

Para un número fijo de átomos N , los individuos iniciales se generan al azar para inicializar la población. En el caso estudiado, el número de individuos N_{pop} se fija entre 20 y 30 individuos por corrida. Para codificar las coordenadas del *cluster* se

utiliza la propuesta de Zeiri [52–54], en el cual se usa el valor de las coordenadas cartesianas de los átomos como los genes. En la mayoría de las implementaciones las coordenadas cartesianas se eligen al azar en el intervalo $[0, N^{1/3}]$. Sin embargo, en la implementación presentada, las posiciones atómicas iniciales son elegidas al azar bajo la condición que la separación de pares promedio debe estar entre 0.7 y 1.3 veces la distancia a primeros vecinos del material en el *bulk*. Esto asegura que el volumen del *cluster* escale correctamente con el tamaño, es decir, linealmente con N , el número de átomos. Todos los *clusters* en la población inicial son relajados al mínimo local más cercano, minimizando la energía potencial como función de las coordenadas espaciales, en este caso usando una combinación de dos minimizadores locales: Simplex [55] y Monte Carlo [56]. Esta combinación es utilizada también para minimizar la energía de los individuos resultantes de las operaciones de mutación y cruzamiento, las cuales son especificadas en la sección 2.2. Se utiliza este acercamiento debido a que éste mejora considerablemente la velocidad de la convergencia, y se ha mostrado que es confiable [57, 58].

Luego de crear la población inicial, a cada *cluster* se le asigna un valor de aptitud (*fitness*), el cual es una medida de la calidad de la solución con respecto a la función que está siendo optimizada, en este caso la energía potencial $V_{\text{cúm}}$, tal que los *clusters* que tengan más baja energía posean más alta aptitud. Para determinar el valor de la aptitud se ha adoptado un escalamiento dinámico y lineal, de tal manera que en cada generación el mejor *cluster* tenga aptitud igual a uno, y el peor tenga aptitud igual a cero. La expresión para la aptitud F_i del individuo i -ésimo de la población que posee una energía $V_{\text{cúm}} = V_i$ está dado por

$$F_i = \frac{\rho_i}{\sum_i \rho_i}, \quad \text{con} \quad \rho_i = \frac{V_{\text{máx}} - V_i}{V_{\text{máx}} - V_{\text{mín}}}. \quad (2.1)$$

Aquí, $V_{\text{máx}}$ y $V_{\text{mín}}$ son los valores máximo y mínimo de la energía de los *clusters* en la población. En la literatura se encuentran variadas formas de asignar la aptitud [59].

Después que es calculada la aptitud para cada individuo, la población pasa por el proceso de elitismo, que corresponde a que un porcentaje de los individuos de menor energía de la generación anterior son promovidos a la siguiente generación automáticamente, valor que en esta implementación alcanza a un 30 % de la población siguiente. El elitismo asegura que el *cluster* de menor energía encontrado durante una iteración del algoritmo no sea perdido de una generación a otra, es decir, el mejor individuo de la población no puede empeorar sus características.

Para seguir poblando la siguiente generación, un porcentaje de los individuos es sometido a operaciones de mutación. Las mutaciones son introducidas en el algoritmo como un intento de evitar el estancamiento o una convergencia prematura a una estructura poco óptima, manteniendo así la diversidad en la población sobre todo cuando el número de individuos es pequeño. Esto se debe a que las operaciones de cruzamiento lleva a una mezcla del “material genético” de los padres en el hijo, pero no hay una introducción de nueva información para encontrar la estructura de mínima energía. En esta implementación, las mutaciones son realizadas a un 10 % de la población, y todos los individuos tienen la misma probabilidad de ser mutado. Las mutaciones utilizadas se describen en la sección 2.2, y son: inversión, reemplazo de coordenadas y reemplazo de *cluster*. Como ya fue mencionado, cada individuo que resulta producto de una mutación es minimizado localmente con los algoritmos ya mencionados e incorporado a la siguiente generación.

Posteriormente, el resto de la población es obtenida usando operaciones de cruzamiento. Los tipos de cruzamientos son: el promedio aritmético, el promedio geométrico y el cruzamiento por un plano [46,60], todas explicadas en la siguiente sección de

este capítulo. Los cruzamientos son realizados hasta que un porcentaje predeterminado de operaciones son llevadas a cabo. Esto corresponde a la generación de N_{cruz} hijos. En esta implementación, este porcentaje se fija a un 60% de la población. El proceso de minimización local que se aplica al *cluster* hijo cambia la estructura de éste, el resultante será, en general, de menor energía que la combinación de los dos fragmentos donados por sus padres. La selección de los padres para los cruzamientos se realiza utilizando una variante del método de ruleta [47]. El primer paso en este tipo de método es elegir un *cluster* al azar y aceptarlo para ser padre si su valor de aptitud es mayor que un número al azar R entre cero y uno, es decir si $F_i > R[0, 1]$. Si el candidato es rechazado para el cruzamiento, otro es elegido y el proceso se repite. De esta forma, los *clusters* de más baja energía, es decir, los que poseen un valor alto de aptitud, tienen más probabilidades de ser elegidos para el cruzamiento y traspasar sus propiedades estructurales a la próxima generación. La analogía se hace evidente si se piensa en una ruleta, como la esquematizada en la Fig. 2.2, con una porción para cada miembro de la población, donde el área de cada porción es proporcional a la aptitud del individuo. Cuando un par de padres son seleccionados, ellos participan en un proceso de cruzamiento. Posteriormente a cada producto de las operaciones de mutación y cruzamiento, se aplica un minimizador local, en este caso una combinación de Simplex [55] y Monte Carlo [56]. Finalmente, creada la siguiente población se calculan los nuevos valores de la aptitud según las nuevas energías máximas y mínimas presentes en la población. Todo el proceso de elitismo, mutaciones y cruzamientos es repetido durante un determinado número de generaciones o hasta que la diversidad de la población colapse, es decir, cuando todos los *clusters* sean idénticos.

Para *clusters* con menos de 14 átomos 5000 iteraciones del AG fueron suficientes

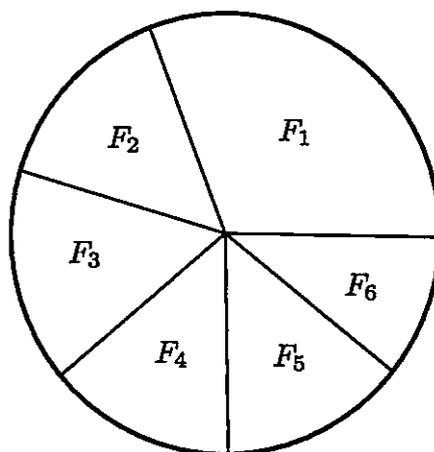


Figura 2.2: Representación esquemática del algoritmo de la ruleta. La probabilidad de seleccionar un individuo (i) para un cruzamiento es proporcional a su aptitud (F_i), es decir, es proporcional al área de la porción correspondiente en la ruleta.

para asegurar la convergencia en la geometría. Sin embargo, para los *clusters* con más de 14 átomos se realizaron 5000 iteraciones adicionales para cada uno de los potenciales fenomenológicos utilizados. Se comenzaron estas iteraciones adicionales con 10 poblaciones distintas, cada una de ellas con 30 individuos. En cada una de estas poblaciones se incluye los cinco individuos de mínima energía que se encuentran en las 5000 iteraciones iniciales, una de cada potencial, y 25 elegidas al azar. Este proceso lo llamamos “hibridación”.

2.2. Operaciones genéticas

A continuación se describen las operaciones genéticas utilizadas en las implementaciones presentadas tanto en este capítulo como en el capítulo 5. Tal como se dijo anteriormente, primero se debe definir la representación de los *clusters* en el algoritmo. En nuestro caso, se utiliza algoritmos evolutivos que operen sobre las coordenadas reales de los *clusters* [52]. Esto permite una representación en térmi-

nos de variables continuas y no binarias, lo cual remueve la necesidad de codificar y decodificar las coordenadas. Un *cluster* de N átomos es especificado por sus $3N$ coordenadas cartesianas, las cuales se representan por

$$\boxed{\zeta_1 \mid \zeta_2 \mid \cdots \mid \zeta_{r-1} \mid \zeta_r \mid \zeta_{r+1} \mid \cdots \mid \zeta_{p-1} \mid \zeta_p \mid \zeta_{p+1} \mid \cdots \mid \zeta_{3N-1} \mid \zeta_{3N}}$$

Así, se definen las siguientes operaciones genéticas:

Mutaciones:

- i) Inversión: Se eligen dos enteros r y p al azar, tal que $0 < r < p < 3N$, y si el individuo inicial es representado por:

$$\boxed{\zeta_1 \mid \zeta_2 \mid \cdots \mid \zeta_{r-1} \mid \zeta_r \mid \zeta_{r+1} \mid \cdots \mid \zeta_{p-1} \mid \zeta_p \mid \zeta_{p+1} \mid \cdots \mid \zeta_{3N-1} \mid \zeta_{3N}}$$

Se obtiene el nuevo individuo invirtiendo el orden de todas las coordenadas entre r y p

$$\boxed{\zeta_1 \mid \zeta_2 \mid \cdots \mid \zeta_{r-1} \mid \zeta_p \mid \zeta_{p-1} \mid \cdots \mid \zeta_{r+1} \mid \zeta_r \mid \zeta_{p+1} \mid \cdots \mid \zeta_{3N-1} \mid \zeta_{3N}}$$

- ii) Reemplazo de coordenadas: Se elige un entero r al azar, tal que $0 \leq r \leq 3N$, y un individuo inicial

$$\boxed{\zeta_1 \mid \zeta_2 \mid \cdots \mid \cdots \mid \cdots \mid \zeta_{r-1} \mid \zeta_r \mid \zeta_{r+1} \mid \cdots \mid \cdots \mid \cdots \mid \zeta_{3N-1} \mid \zeta_{3N}}$$

Se cambia la coordenada ζ_r por un número al azar ξ_r que está en el mismo intervalo inicial de coordenadas,

$$\boxed{\zeta_1 \mid \zeta_2 \mid \cdots \mid \cdots \mid \cdots \mid \zeta_{r-1} \mid \xi_r \mid \zeta_{r+1} \mid \cdots \mid \cdots \mid \cdots \mid \zeta_{3N-1} \mid \zeta_{3N}}$$

iii) *Cluster* al azar: Si se considera el individuo inicial

ζ_1	ζ_2	...	ζ_{r-1}	ζ_r	ζ_{r+1}	...	ζ_{m-1}	ζ_m	ζ_{m+1}	...	ζ_{3N-1}	ζ_{3N}
-----------	-----------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	----------------	--------------

Se reemplazan todas las coordenadas del individuo por números al azar elegidos en el mismo intervalo inicial

ξ_1	ξ_2	...	ξ_{r-1}	ξ_r	ξ_{r+1}	...	ξ_{m-1}	ξ_m	ξ_{m+1}	...	ξ_{3N-1}	ξ_{3N}
---------	---------	-----	-------------	---------	-------------	-----	-------------	---------	-------------	-----	--------------	------------

Cruzamientos:

i) Promedio aritmético: Si se consideran dos padres representados por

ζ_1	ζ_2	...	ζ_{r-1}	ζ_r	ζ_{r+1}	...	ζ_{m-1}	ζ_m	ζ_{m+1}	...	ζ_{3N-1}	ζ_{3N}
-----------	-----------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	----------------	--------------

ξ_1	ξ_2	...	ξ_{r-1}	ξ_r	ξ_{r+1}	...	ξ_{m-1}	ξ_m	ξ_{m+1}	...	ξ_{3N-1}	ξ_{3N}
---------	---------	-----	-------------	---------	-------------	-----	-------------	---------	-------------	-----	--------------	------------

El descendiente se genera como sigue:

κ_1	κ_2	...	κ_{r-1}	κ_r	κ_{r+1}	...	κ_{m-1}	κ_m	κ_{m+1}	...	κ_{3N-1}	κ_{3N}
------------	------------	-----	----------------	------------	----------------	-----	----------------	------------	----------------	-----	-----------------	---------------

donde

$$\kappa_i = \frac{\zeta_i + \xi_i}{2} .$$

ii) Promedio geométrico: Si se considera dos padres representados por

ζ_1	ζ_2	...	ζ_{r-1}	ζ_r	ζ_{r+1}	...	ζ_{m-1}	ζ_m	ζ_{m+1}	...	ζ_{3N-1}	ζ_{3N}
-----------	-----------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	---------------	-----------	---------------	-----	----------------	--------------

ξ_1	ξ_2	...	ξ_{r-1}	ξ_r	ξ_{r+1}	...	ξ_{m-1}	ξ_m	ξ_{m+1}	...	ξ_{3N-1}	ξ_{3N}
---------	---------	-----	-------------	---------	-------------	-----	-------------	---------	-------------	-----	--------------	------------

El descendiente se genera como sigue:

κ_1	κ_2	...	κ_{r-1}	κ_r	κ_{r+1}	...	κ_{m-1}	κ_m	κ_{m+1}	...	κ_{3N-1}	κ_{3N}
------------	------------	-----	----------------	------------	----------------	-----	----------------	------------	----------------	-----	-----------------	---------------

donde

$$\kappa_i = \text{signo}(\zeta_i \xi_i) \sqrt{|\zeta_i \xi_i|} .$$

- iii) Cruzamiento por un plano: Se comienza eligiendo un entero i al azar, tal que $0 < i < N$. Luego, se toman dos *clusters* y se rotan en el espacio tridimensional, utilizando tres ángulos de Euler elegidos al azar. A continuación, se cortan los *clusters* utilizando dos planos normales al eje z , tal que ambos *clusters* queden divididos en dos fragmentos de i y $N - i$ átomos, respectivamente. Los primeros $3i$ elementos del individuo descendiente corresponden a los i átomos del primer *cluster* por debajo del primer plano, y los últimos $3N - 3i$ elementos del individuo descendiente corresponden a los $N - i$ átomos del segundo *cluster* que están por encima del segundo plano.

Capítulo 3

Los potenciales fenomenológicos

En física la teoría que describe al mundo atómico es la mecánica cuántica. Al estudiar las propiedades de un conjunto de átomos, conocidos como *clusters*, se debe realizar dentro de esta teoría. Por otra parte, se sabe que las propiedades de un material quedan determinadas por el ordenamiento de sus átomos, es decir, por su estructura. El primer paso y el más crucial para estudiar las propiedades es la determinación de las posiciones que adoptan los átomos [38]. Claramente, la estructura que adopten los átomos a temperatura cero es aquella que minimiza la energía del sistema. Sin embargo, determinar esta estructura es un problema complejo, inclusive en el caso clásico y para un *cluster* de pocos átomos. Como se dijo en el capítulo introductorio, para un *cluster* de 13 átomos, cuyos átomos interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones¹, existen por lo menos 1000 mínimos locales de energía. Más aún, para un *cluster* de 147 átomos, bajo la misma interacción, este número crece a unos 10^{50} mínimos locales [39]. Al tener tal número de posibilidades, encontrar el mínimo global, es decir, encontrar la estructura de mínima energía, se convierte en una tarea extremadamente complicada.

Para encontrar las estructuras de mínima energía se deben implementar algo-

¹Potencial estudiado más adelante en este capítulo.

ritmos de búsqueda de mínimos en la superficie de energía potencial. El tipo de algoritmos computacionales que han tenido mayor éxito en este tipo de problemas son los llamados algoritmos evolutivos. Sin embargo, estos algoritmos tienen la desventaja de necesitar muchas evaluaciones de la energía del *cluster*. Llevar a cabo estas evaluaciones de la energía en el contexto de la teoría cuántica, que sería lo apropiado, es altamente demandante en tiempo computacional, ya que se necesita un tiempo que escala como el cuadrado del número de átomos en el *cluster*, lo que hace, prácticamente inviable aplicar este tipo de algoritmos utilizando el cálculo de la energía cuántica del sistema. Por esta razón, es necesario desarrollar e implementar estrategias distintas. La estrategia que se implementa en este trabajo es la siguiente: se aproxima la energía del sistema mediante una expresión semi-clásica para la interacción entre los átomos. Este tipo de interacciones tienen la ventaja de que sus tiempos de evaluación son significativamente menores, por lo consiguiente el algoritmo usa un tiempo computacional asequible comparado con el mismo número de evaluación cuántica. Además, se utiliza la hipótesis adicional, no demostrable, que la estructura que el sistema adopte bajo esta aproximación es cercana a aquella descrita mediante métodos cuánticos. En principio, esta es una hipótesis razonable, pero también existe la posibilidad de que esta estructura no necesariamente tenga características similares a la de mínima energía cuántica. Una manera de mejorar los resultados obtenidos con este método es realizar un refinamiento de primeros principios a estas estructuras semi-clásicas. Con esto se debería obtener una mejor solución, en el contexto de la nombrada hipótesis.

A este tipo de expresiones semi-clásicas para la energía se les conoce como potenciales fenomenológicos, y su nombre se debe a la íntima relación entre las constantes que los definen y las propiedades experimentales de los sólidos que intentan describir.

Históricamente los potenciales fenomenológicos fueron desarrollados para describir a los materiales en el *bulk*, debido a la carencia de otras herramientas, tales como los cálculos *ab initio* actuales. Si bien es cierto que estos potenciales no son los más adecuados para sistemas de pocos átomos, como lo son los *clusters* que se estudian, se muestra que son un buen punto de partida para determinar las estructuras de mínima energía, las cuales nos interesan caracterizar.

Una de las ideas más simples para describir la interacción entre átomos es replicar los potenciales más conocidos en física, es decir, la interacción entre dos cuerpos, ya sean dos masas ó dos cargas. Basado en esta idea se desarrollaron potenciales fenomenológicos donde la energía es la suma de las contribuciones de todos los pares de átomos que constituyen el sistema. Este tipo de potenciales, en los cuales se suma sobre parejas de átomos, son conocidos como potenciales de pares. El más conocido de este tipo de potenciales es debido a Lennard-Jones [61]. Este potencial fue desarrollado en el año 1931, y se construyó para describir la interacción entre pares de átomos neutros de gases nobles, tales como los de Argón. Este potencial es capaz de reproducir de manera correcta la cristalización del gas noble en una red tipo *fcc*, reproducir magnitudes tales como su conductividad térmica, evaluar correctamente los coeficientes de transporte, entre otros. La expresión analítica para este potencial es

$$E_{\text{tot}} = 4\epsilon \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

donde ϵ es la profundidad del potencial, σ es la distancia donde el potencial se anula y r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Este potencial fue utilizado en el desarrollo de esta tesis para probar los algoritmos implementados, ya que los mínimos de este potencial han sido ampliamente estudiados en la literatura [39,62] y existe un catastro completo disponible para una posterior comparación [63].

Lamentablemente la simpleza de los potenciales de pares no describen correctamente las propiedades de los metales por diversas razones, una de ellas es la llamada discrepancia de Cauchy de las constantes elásticas. En la mecánica de los sólidos la distribución de tensiones es mucho más complicada que en un resorte o una barra estirada. La deformación en el caso más general necesita ser descrita mediante un tensor de deformaciones mientras que los esfuerzos internos en el material necesitan ser representados por un tensor de tensiones. En tres dimensiones y en términos de una base ortonormal, la ley de Hooke se puede escribir utilizando la convención de suma de la siguiente manera:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} , \quad (3.2)$$

donde σ es el tensor de esfuerzos y σ_{ij} su componente i, j . Además, c es un tensor de cuarto orden que contiene 81 coeficientes llamado tensor de elasticidad, y ϵ es el tensor de tensiones. Cuando se tienen materiales con ciertas simetrías (por ejemplo, simetría cúbica), los coeficientes del tensor de elasticidad se reducen a 12 constantes elásticas. La discrepancia de Cauchy se produce cuando se calculan las constantes elásticas c_{11} y c_{44} utilizando potenciales de este estilo. Estas constantes relacionan los esfuerzos con las tensiones en la dirección x y z , respectivamente. Cuando se realiza este cálculo utilizando los ya mencionados potenciales, se concluye que $c_{11} = c_{44}$, mientras que el resultado correcto es el contrario, es decir $c_{11} \neq c_{44}$. Un segundo argumento de porque no usar potenciales de pares para describir a materiales metálicos está en la estimación incorrecta de las energías de formación de vacancias, cuyos valores resultan en principio muy cercanos a las energías de cohesión, mientras que los resultados experimentales indican que su valor está alrededor de 1/3 de la energía de cohesión [64]. Por tanto, en la literatura se concluye que los potenciales de pares no describen correctamente las propiedades de los metales, por lo que se necesita desa-

rollar otro tipo de potenciales para describir estos materiales, los cuales resultan tener una forma funcional más complicada.

El primer intento exitoso de crear este tipo de potenciales es debido a Daw, Foiles y Baskes, quienes desarrollaron un formalismo conocido como el método del átomo embebido (*embedded atom method*), descrito en [65, 66]. Este método fue modificado y mejorado por Voter y Chen [67]. Posteriormente, se intentaron otros formalismos, tales como el de Gupta y de Murrell-Mottram, descritos en [64, 68] y [69, 70], respectivamente. Todos los potenciales anteriormente nombrados fueron ajustados para reproducir las constantes elásticas, la constante de red y la energía de vacancia de los metales en el *bulk*. Lo anterior, es una de las principales debilidades al usar estos potenciales para evaluar la energía de un *cluster* de pocos átomos. Una manera de aminorar el efecto de esto, es utilizar las estructuras obtenidas después de un proceso de minimización de una energía semi-clásica como un punto de partida para un posterior refinamiento con códigos *ab initio*, de tal manera de contrarrestar, de alguna forma, la aproximación debida al uso de los potenciales fenomenológicos.

A continuación, se describen algunos de los potenciales para metales más importantes que se utilizan posteriormente.

3.1. Potencial de Foiles, Baskes y Daw

El método de muchos cuerpos fue desarrollado como una primera alternativa al uso de potenciales de pares. El método del átomo embebido (EAM por sus siglas en inglés) considera que cada átomo en un sistema metálico es una impureza en un ambiente formado por el resto de los átomos. Bajo esta perspectiva, el átomo está sometido a dos tipos de interacción: una debida a los propios vecinos, y otra debida a los electrones de éstos. Estas ideas fueron desarrolladas por Daw y Baskes [65],

quienes derivaron una expresión de la energía total, de la forma

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) . \quad (3.3)$$

donde F_i es la energía requerida para incrustar al átomo i en la densidad electrónica de fondo ρ_i , y $\phi(r_{ij})$ es la repulsión de pares ion-ion entre los átomos i y j que están separados por una distancia r_{ij} . Para la densidad electrónica se usa la superposición de las densidades electrónicas promediadas de los átomos que rodean al átomo i

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) , \quad (3.4)$$

donde ρ_j^a es la contribución a la densidad electrónica del átomo j . Daw y Baskes [65] obtuvieron las funciones F_i y ϕ_{ij} empíricamente ajustando las propiedades del metal, aunque estas pueden ser obtenidas también desde primeros principios [71]. En la versión de EAM debida a Foiles *et al.* [66] la repulsión de pares ion-ion es puramente repulsiva, y viene dada por

$$\phi(r_{ij}) = \frac{Z_0^2}{r_{ij}} (1 + \beta r_{ij}^\nu)^2 e^{-2\alpha r_{ij}} , \quad (3.5)$$

donde Z_0 es el número de los electrones exteriores del átomo, y los parámetros α , β y ν son ajustables, determinados por Foiles *et al.* [66].

Las densidades atómicas son obtenidas desde cálculos Hartree-Fock. Estos cálculos fueron realizados tanto por Clementi y Roetti [72] como por MacLean y MacLean [73], quienes escribieron

$$\rho(r) = n_s \rho_s(r) - (n - n_s) \rho_d(r) , \quad (3.6)$$

donde n es el número total de electrones externos y n_s es una medida de los electrones externos tipo s . Además, ρ_s y ρ_d son las densidades parciales asociadas a las funciones

de onda de los electrones s y d , respectivamente. Al conocer las densidades atómicas ρ y el potencial de pares ϕ , la función F_i queda determinada de manera única exigiendo que la energía total, dada en la ecuación (3.3), coincida con la ecuación de estado de Rose *et al.* [74] para un amplio conjunto de parámetros.

Foiles *et al.* [66] determinaron α , β , ν y n_s para los metales cobre, plata, níquel y paladio ajustando el valor de las constantes elásticas y las energías de formación de vacancias de los metales puros con respecto a los valores experimentales. Este procedimiento asegura que las constantes de red del *bulk*, las energías de cohesión y el módulo de *bulk* estén en concordancia con lo observado en los experimentos.

3.2. Potencial de Voter y Chen

Una parametrización distinta del EAM fue propuesta por Voter y Chen [67], que difiere de la anterior en el uso de una interacción de pares ion-ion, que incluye una contribución atractiva de alcance medio. Además, las propiedades de la molécula diatómica fueron usadas para ajustar la función del átomo embebido y la interacción de pares. El potencial de pares propuesto por Voter y Chen está descrito por un potencial tipo Morse

$$\phi(r_{ij}) = D_M [1 - e^{-\alpha_M(r_{ij} - R_M)}]^2 - D_M, \quad (3.7)$$

donde los tres parámetros D_M , R_M y α_M definen la profundidad, la posición del mínimo y una medida de la curvatura del mínimo, respectivamente. La función usada para describir la densidad electrónica es la densidad de un orbital hidrogenoide $4s$

$$\rho(r) = r^6(e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}), \quad (3.8)$$

donde β es un parámetro ajustable.

3.3. Potencial de Sutton y Chen

El potencial desarrollado por Sutton y Chen [75] está basado en el potencial de Finnis y Sinclair [76] para describir la cohesión de los metales. Como ya se ha visto, en los potenciales desarrollados con el formalismo EAM la energía total interna está representada por un funcional cohesivo y un potencial repulsivo de pares dominante. La mayor diferencia del potencial de Sutton y Chen con otros potenciales se puede notar en dos factores: cuando calculamos la fuerza ejercida por un átomo con otros potenciales, ésta depende exclusivamente de la distancia interatómica, mientras que en el esquema de Sutton y Chen la fuerza depende de todos los vecinos de ambos átomos. Además, la modificación del potencial de Finnis-Sinclair para interacciones más lejanas constituyen el potencial de Sutton-Chen. Para el potencial de Sutton y Chen, la energía total propuesta viene dada por

$$E = \epsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (3.9)$$

donde

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (3.10)$$

y

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m. \quad (3.11)$$

Aquí r_{ij} es la distancia interatómica entre los átomos i y j , ϵ es un parámetro con dimensiones de energía, a tiene dimensiones de longitud, el cual se toma generalmente igual a la constante de red del elemento, c es un parámetro adimensional, n y m son enteros positivos con $n > m$. Para un dímero, el largo del enlace $r_{\text{mín}}$ puede ser

obtenido analíticamente,

$$r_{\text{mín}} = \left(\frac{mc}{n}\right)^{1/k} a, \quad (3.12)$$

donde $k = m/2 - n$.

3.4. Potencial de Gupta

El potencial propuesto por Gupta [64] fue derivado de la expresión de Gupta para la energía de cohesión para un material en el *bulk* [68] y se basa en la aproximación del segundo momento de la teoría de amarre fuerte (*tight binding*) [77]. Esta teoría puede ser entendida como el opuesto al modelo del electrón libre, es decir, considera que el sólido es un conjunto de átomos neutros que interactúan débilmente. Además, considera la superposición de los orbitales atómicos en un sistema ligado como la fuente para correcciones pequeñas en el Hamiltoniano. Este potencial tiene una forma analítica sencilla, la cual depende sólo de cinco parámetros. Está escrita en términos de un potencial de pares repulsivo y un término de muchos cuerpos atractivo. El término atractivo para un átomo i está dado por

$$E_b^i = - \left[\sum_j \xi^2 \exp \left\{ -2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right) \right\} \right]^{1/2}. \quad (3.13)$$

La estabilidad del sistema se asegura sumando un término fenomenológico de repulsión de los iones del tipo Born-Mayer, el cual para un elemento puro es

$$E_r^i = A \sum_j \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right) \right]. \quad (3.14)$$

En estas expresiones r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia a primeros vecinos del *bulk*, A , ξ , p y q son parámetros ajustados a las propiedades del *bulk*, es decir, la energía cohesiva, el módulo de *bulk* y la anulación del gradiente

de la energía en r_0 . Finalmente, la energía cohesiva del sistema está dado por

$$E_c = \sum_i (E_b^i + E_r^i) . \quad (3.15)$$

En la Tabla 3.1 se presentan los valores de las constantes para distintos elementos.

Elemento	A [eV]	ξ [eV]	p	q	r_0 [Å]
Rh	0.0629	1.660	18.450	1.867	2.69
Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.75
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.89
Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.77
Au	0.2061	1.790	10.229	4.036	2.88

Tabla 3.1: Parámetros para el potencial de Gupta, según Cleri y Rosato [64].

3.5. Potencial de Murrell y Mottram

Un acercamiento distinto al problema fue propuesto por Murrell y Mottram (MM) [69]. Su potencial contiene términos de dos y tres cuerpos. En este caso, la energía total está dada por

$$V_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V_{ij}^{(2)} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq i,j} V_{ijk}^{(3)} , \quad (3.16)$$

donde i , j y k son índices de átomos. El potencial de pares de dos cuerpos es una función de Rydberg, y es expresada por

$$V_{ij}^{(2)} = -D(1 + a_2 \rho_{ij}) \exp(-a_2 \rho_{ij}) , \quad (3.17)$$

donde

$$\rho_{ij} = \frac{r_{ij} - r_e}{r_e} . \quad (3.18)$$

En estas relaciones, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , y r_e es la distancia de equilibrio de un dímero. Hay un sólo parámetro libre, a_2 , el cual está relacionado con la curvatura del potencial en el mínimo. Este potencial tiene un mínimo de ancho D , el cual corresponde a la energía de disociación diatómica en $\rho_{ij} = 0$, es decir, donde $r_{ij} = r_e$.

Usando la siguiente definición de las coordenadas de simetría Q_i :

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{ij} \\ \rho_{jk} \\ \rho_{ki} \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

el término de tres cuerpos puede ser expresado por

$$V_{ijk}^{(3)} = D[c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3(Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + c_5 Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) + c_6(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2)]F(a_3, Q_1). \quad (3.20)$$

La constante D es la misma que en la ecuación (3.17), mientras que a_3 y las constantes c_i son parámetros ajustables. $F(a_3, Q_1)$ es una función de amortiguamiento con un decaimiento exponencial a distancias largas. Usualmente se suele adoptar

$$F(a_3, Q_1) = \text{sech}(a_3 Q_1). \quad (3.21)$$

Capítulo 4

Distintos potenciales fenomenológicos[†]

En este capítulo se presenta el estudio de las estructuras de mínima energía, características y propiedades magnéticas de *clusters* pequeños y no soportados (libres) de paladio entre 14 y 21 átomos. Estas estructuras son encontradas al aplicar la búsqueda global tipo algoritmo genético (AG) descrita en el Cap. 2 sobre cinco potenciales fenomenológicos distintos, los cuales fueron presentados en el Cap. 3, para luego refinarlos con diferentes códigos que implementan DFT: SIESTA [20, 78, 79], VASP [80–82] y WIEN2k [83]. Esto se realiza con el propósito de explorar cuál de los potenciales fenomenológicos proveen las mejores semillas para el refinamiento DFT, es decir, las que conducen a mejores mínimos.

Entre las propiedades estudiadas están: el grupo de simetría, la energía y la distancia interatómica promedio, todas ellas descritas en función del tamaño del *cluster*. Con esto, se busca complementar el trabajo previo propuesto en la Ref. [84], detallando los procedimientos utilizados en el momento de realizar el cálculo, extendiendo los resultados para *clusters* de hasta 21 átomos, y mostrar que la simetría de las estruc-

[†]Trabajo publicado bajo el título “*The structure and properties of small Pd clusters*”. J. Rogan, G. García, M. Ramírez, V. Muñoz, J. A. Valdivia, X. Andrade, R. Ramírez y M. Kiwi, *Nanotechnology* 19, 205701 (2008).

turas de mínima energía para un número de átomos mayor a 14 puede ser diferente según el potencial fenomenológico utilizado. Es importante destacar que los cálculos de la referencia [84] han sido realizados nuevamente, ya que en este último trabajo utilizan métodos DFT distintos al presentado en este capítulo.

Este capítulo está organizado como sigue: después de esta introducción, se describe el procedimiento numérico que fue implementado, con detalles acerca de AG, los potenciales fenomenológicos y los cálculos DFT realizados. En la sección 4.2 se especifican los resultados, que son analizados y discutidos en la sección 4.3, la cual cierra este capítulo.

4.1. Procedimientos numéricos

Para buscar la estructura del *cluster* de mínima energía se utiliza un algoritmo genético (AG), el cual fue detallado en el Cap. 2. Los potenciales fenomenológicos utilizados para los cálculos de este capítulo son: Foiles, Baskes y Daw (FBD), Votter y Chen (VC), Sutton y Chen (SC), Gupta (G) y finalmente Murrell y Mottram (MM). Todos estos potenciales se describen en el Cap. 3. Como se vio en ese capítulo, para realizar los cálculos se requieren ciertos parámetros para cada potencial. En este caso, se utilizan los siguientes parámetros para el paladio:

- Potencial de Foiles, Baskes y Daw (FBD): $Z_0 = 10$, $\alpha = 1.2950$, $\beta = 0.0595$, $\nu = 1$ y $n_s = 1.0571$, según la referencia [66].
- Potencial de Votter y Chen (VC): $\alpha_M = 1.6629 \text{ \AA}^{-1}$, $D_M = 1.4272 \text{ eV}$, $R_M = 2.3908 \text{ eV}$ y $\beta = 3.4456 \text{ \AA}^{-1}$, según la referencia [67].
- Potencial de Sutton y Chen (SC): $n = 12$, $m = 7$, $a = 3.89 \text{ \AA}^{-1}$, $\epsilon = 4.179 \times 10^{-3} \text{ eV}$ y $c = 108.526$, según la referencia [85].

- Potencial de Gupta (G): $A = 0.1746$ eV, $\xi = 1.718$ eV, $p = 10.867$, $q = 3.742$ y $r_0 = 2.75$ Å, según la referencia [64].
- Potencial de Murrell y Mottram (MM): $a_2 = 7.0$, $a_3 = 10.2$, $D = 0.946$ eV, $r_e = 2.667$ Å, $c_0 = 0.197$, $c_1 = -0.221$, $c_2 = 6.516$, $c_3 = -0.435$, $c_4 = 10.273$, $c_5 = -14.543$ y $c_6 = 4.463$, según la referencia [70].

Obtenidos los individuos a partir de los cinco potenciales fenomenológicos, estos son usados como semillas y son refinados posteriormente con cálculos de primeros principios, utilizando los códigos SIESTA, VASP y WIEN2K con relajación geométrica¹. Siguiendo el trabajo de Alexandre *et al.* [86,87], todos los cálculos DFT se limitan a la aproximación de densidad de espín local (LSDA).

Los cálculos en SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [20, 88, 89] son realizados utilizando una base de orbitales atómicos localizados, los cuales están implementados en el código. Para la energía de intercambio y correlación se utiliza la aproximación LSDA, la cual fue parametrizada por Perdew y Wang [90]. Para describir la interacción electrón-ion se usan potenciales de norma conservada [91, 92], en su forma no local e incluyendo la corrección no lineal para los núcleos [93]. Se usa una base doble zeta, la cual incluye las funciones de polarización [89, 94]. Los *clusters* son colocados en una celda cúbica de 20 Å de arista. Debido al gran tamaño de la celda, sólo el punto Γ es evaluado para representar a la zona de Brillouin. Las geometrías obtenidas con la búsqueda del AG son relajadas utilizando el método del gradiente conjugado, sin restricciones de simetría, hasta que las fuerzas en el sistema sean menores que 0.01 eV/Å. La geometría de cada *cluster* es minimizada permitiendo que el espín varíe libremente.

¹En el apéndice A se presentan las ideas principales de la teoría DFT implementada en estos códigos.

En los cálculos también se utiliza el programa VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Program*) [80–82] y pseudopotenciales del tipo PAW ultrasuaves [95, 96]. La energía cinética de corte utilizada es la recomendada por la base de datos del pseudopotencial, es decir, 250 eV. Para el funcional de intercambio y correlación se utiliza la aproximación de densidad local, con el espín polarizado [90], utilizando una celda cúbica con una arista de 20 Å. Sólo el punto Γ de la zona de Brillouin es considerado, ya que si se compara con un cálculo con una malla de $3 \times 3 \times 3$ de puntos k generados por Monkhorst-Pack la energía obtenida no es afectada significativamente. La geometría del *cluster* es optimizada, sin restricciones de simetría, hasta que la energía total alcanza 10^{-4} eV en el ciclo auto-consistente y la fuerza en cada átomo es menor que 0.05 eV/Å. El ancho de energía en la distribución de Fermi se fijó en 0.02 eV.

Para validar los cálculos, se realiza adicionalmente cálculos con todos los electrones, es decir, sin pseudopotenciales implementado en el código WIEN2k [83]. Este código es una implementación de DFT el cual permite distintas aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación, incluyendo la aproximación LSDA, parametrizada por Perdew y Wang [90]. Las ecuaciones de Kohn y Sham son resueltas usando una base de ondas planas aumentada [97]. En particular, se utiliza el método del potencial completo con ondas planas linealizadas y aumentadas (FP-LAPW, por sus siglas en inglés). Las extensiones de los orbitales locales para la base FP-LAPW son usadas para describir los orbitales 4s y 4p del paladio. Las funciones de ondas son expandidas hasta $\ell_{\text{máx}} = 10$ dentro de las esferas de *muffin-tin*, y tanto los potenciales como las densidades de carga son expandidos hasta $G_{\text{máx}} = 10$. Para el paladio se utiliza una base convergida de 7000 ondas planas y los radios de *muffin-tin* de 2.2 bohr. La celda es cúbica y de arista 15 Å y nuevamente sólo se evalúa el punto Γ en la zona de Brillouin. Debido a la gran cantidad de electrones, sólo pudimos llevar

a cabo dichos cálculos solamente para los *clusters* más pequeños de 2, 3 y 4 átomos.

4.2. Resultados

Como fue mencionado en el Cap. 2, la búsqueda que el AG realiza consiste en una mezcla de minimizadores locales, operaciones genéticas e “hibridación” para buscar un mínimo global putativo. Los mínimos fenomenológicos arrojados por esta búsqueda fueron refinados posteriormente usando los códigos ya mencionados. Las geometrías adoptadas por los mínimos globales putativos de los *clusters* de paladio entre 14 y 21 átomos son mostrados en la Fig. 4.1, y los grupos puntuales de simetría están dados en la Tabla 4.1. En el lado izquierdo de la Fig. 4.1 se muestra los individuos de mínima energía que se obtuvieron usando los potenciales fenomenológicos ya nombrados. A la derecha de la línea vertical de la Fig. 4.1 se encuentran los individuos refinados obtenidos con los códigos SIESTA y VASP, respectivamente. La Tabla 4.1 resume la distancia promedio a primeros vecinos (especificada más adelante) y el grupo de simetría puntual del individuo correspondiente, obtenidos con los potenciales fenomenológicos y con los códigos SIESTA y VASP. En algunos casos no fue posible determinar el grupo de simetría del *cluster*.

En relación con las simetrías de las estructuras que se muestran en la Fig. 4.1 notamos que, al contrario de lo que se encontró para *clusters* de hasta 13 átomos, muchas simetrías que fueron encontradas refinando los individuos con DFT difieren de las simetrías de los individuos obtenidos fenomenológicamente [84]. Este hecho se puede destacar para $N = 16, 17$ y 18 , pero también está presente para $N = 20$ y 21 , donde N es el número de átomos en el *cluster*. Podemos observar que todos los potenciales fenomenológicos, excepto FBD y VC, dan la estructura de mínima energía para $N = 14$ y 15 , respectivamente. De hecho el último caso difiere sólo un

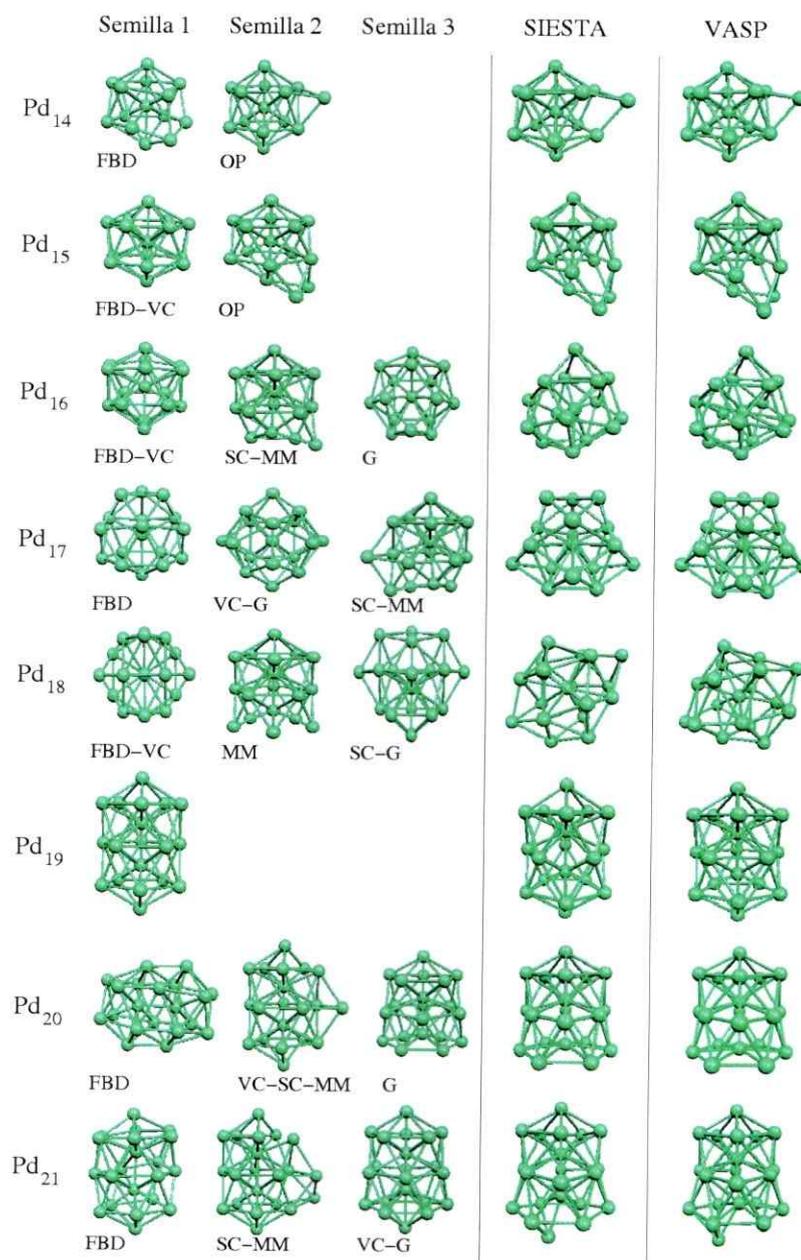


Figura 4.1: Ilustración de las estructuras obtenidas. A la izquierda de la primera línea vertical podemos observar las estructuras obtenidas con el AG con los potenciales fenomenológicos. A la derecha observamos los resultados obtenidos con los códigos SIESTA y VASP. Las siglas denotan la procedencia fenomenológica de la estructura, si aparece más de una sigla es porque se obtuvo la misma estructura con diferentes potenciales. En el caso del *cluster* de 19 átomos se obtuvo la misma geometría con todos los potenciales, donde FBD: Foiles-Baskes-Daw, G: Gupta, MM: Murrell-Mottram, SC: Sutton-Chen y VC: Voter-Chen.

poco del resultado DFT. El *cluster* con $N = 19$ constituye un caso especial, mientras que con todos los potenciales fenomenológicos y VASP se obtiene el mismo grupo de simetría (C_5), el resultado con SIESTA que se obtuvo se ve muy similar, tiene la misma distancia promedio a vecinos más cercanos que el obtenido con MM, pero su simetría es D_{5h} .

Ahora prestemos atención a la comparación de la distancia promedio a primeros vecinos de los diferentes *clusters*. Para los individuos de mínima energía obtenidas con los códigos SIESTA y VASP, se calcularon todas las distancias posibles entre los átomos para un *cluster* dado, construyendo así la distribución de pares. En la Fig. 4.2 se muestra un histograma con la distribución de pares atómicos en función de la longitud de enlace, en intervalos de ancho 0.05 Å. De este gráfico se puede concluir que un valor aceptable para la distancia a primeros vecinos, lo cual define el radio de la primera capa, es $r_c \approx 3.0$ Å, la cual se usa desde ahora en adelante para definir la distancia de corte para los vecinos más cercanos de un átomo. De hecho, este resultado es consistente con la literatura [84].

En la Fig. 4.3 se muestra la distancia promedio a los vecinos más cercanos en función del tamaño del *cluster*, para los diferentes potenciales usados. Comenzando por el dímero [5,98], el largo del enlace crece cuando el número de átomos del *cluster* aumenta a un valor cercano a 2.74 Å, que es la distancia a vecinos cercanos en el *bulk* [99]. Para el paladio en estado *bulk*, con el código SIESTA se obtiene un valor de enlace de 2.763 Å, y utilizando el código VASP se obtiene 2.795 Å.

También es interesante mencionar que se calculó el número de átomos de estos *clusters* de paladio con coordinación igual a 12, el cual es el valor del *bulk*, para tener una intuición para qué número de átomos las propiedades de éstos *clusters* se asemejan a las del *bulk*. De éstos cálculos se puede concluir que el número de átomos

	FBD		VC		G		SC		MM		SIESTA		VASP	
	$d[\text{Å}]$	GS												
14	2.62	C_{2v}	2.63	C_{3v}	2.65	C_{3v}	2.68	C_{3v}	2.72	C_{3v}	2.72	C_{3v}	2.66	C_{3v}
15	2.63	C_6	2.66	C_6	2.65	C_{2v}	2.67	C_{2v}	2.72	C_{2v}	2.71	C_{2v}	2.65	C_2
16	2.64	D_{3h}	2.66	D_{3h}	2.65	C_s	2.67	C_s	2.73	C_s	2.68	C_s	2.65	C_s
17	2.64	T_d	2.63	C_{2v}	2.66	C_{2v}	2.67	C_2	2.71	C_2	2.70	C_{2v}	2.65	C_{2v}
18	2.62	C_{2v}	2.65	C_{2v}	2.65	C_5	2.66	C_5	2.73	C_s	2.68		2.64	
19	2.65	C_5	2.66	C_5	2.67	C_5	2.70	D_{5h}	2.73	C_5	2.73	D_{5h}	2.68	C_5
20	2.63	D_{3d}	2.65	C_{2v}	2.65	C_s	2.70	C_{2v}	2.73	C_{2v}	2.70		2.64	C_s
21	2.65	C_s	2.66		2.66		2.68		2.73		2.71		2.64	

Tabla 4.1: Grupo de simetría puntual (GS) y distancia promedio a primeros vecinos (d) para los *clusters* ilustrados en la Fig. 4.1. Donde FBD denota la semilla obtenida con el potencial de Foiles-Baskes-Daw, G denota la semilla obtenida con el potencial de Gupta, MM denota la semilla obtenida con el potencial de Murrell-Mottram, SC denota la semilla obtenida con el potencial de Sutton-Chen y VC denota la semilla obtenida con el potencial de Voter-Chen.

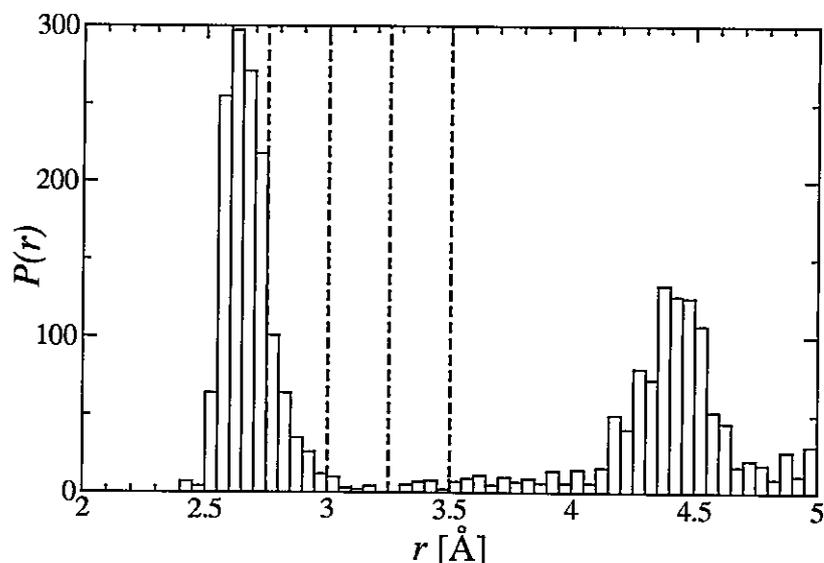


Figura 4.2: Número de pares atómicos ($P(r)$) en función de la distancia r , calculados para los individuos de mínima energía obtenidas con los códigos SIESTA y VASP. Como referencias gráficas se dibujan líneas referenciales verticales en las distancias $r = 2.75, 3.0, 3.25$ y 3.5 Å.

con coordinación igual al *bulk* es cero para *clusters* con menos de 13 átomos, 1 para el *cluster* de 13 átomos y 2 para el *cluster* de 19 átomos. Extrapolando a partir de estos resultados, se puede concluir lo siguiente: para que el 90% de los átomos de un *cluster* tengan la misma coordinación del *bulk*, se estima que el *cluster* debe tener al menos 20000 átomos.

Como ya se mencionó, los individuos de mínima energía que fueron obtenidos con los potenciales fenomenológicos son refinadas posteriormente con códigos ya mencionados. Es de gran interés observar qué individuo inicial lleva a la geometría de mínima energía. La estabilidad de los *clusters* pueden ser evaluadas de variadas formas, una de las más comunes consiste en evaluar la energía liberada durante la formación de los *clusters* metálicos desde los átomos aislados. Esto lleva a la definición de energía de enlace E_b . Ésta última dividida por el número de átomos en el *cluster* nos da la

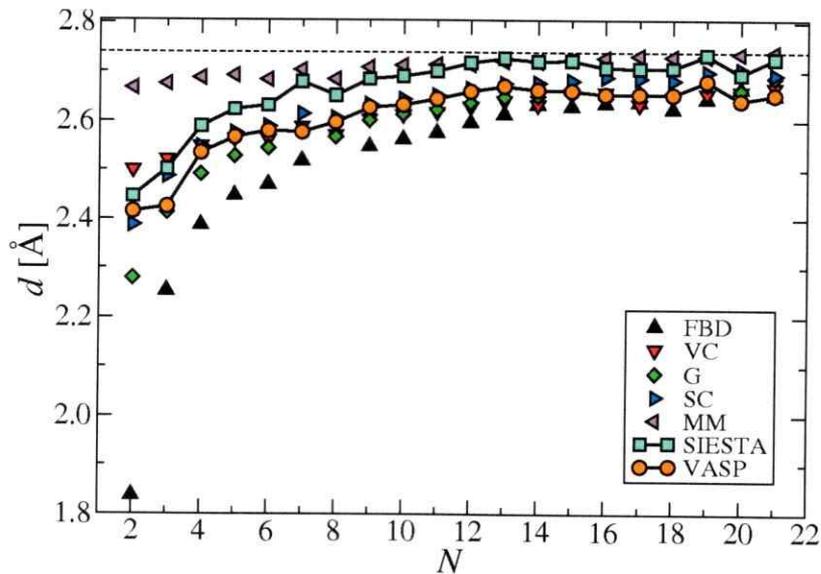


Figura 4.3: Distancia promedio a primeros vecinos (d) en función del número de átomos N para los potenciales fenomenológicos y los cálculos realizados con DFT (SIESTA y VASP). La línea horizontal corresponde al valor en el *bulk*. Donde FBD: Foiles-Baskes-Daw, G: Gupta, MM: Murrell-Mottram, SC: Sutton-Chen y VC: Voter-Chen.

energía de cohesión E_{coh} del *cluster*. Analíticamente,

$$E_{\text{coh}}(N) = \frac{V_{\text{cluster}} - N \cdot V_{\text{átomo}}}{N}. \quad (4.1)$$

En la Fig. 4.4 se muestra las energías de cohesión E_{coh} calculadas usando los códigos SIESTA y VASP, comenzando de las diferentes semillas mostradas en la Fig. 4.1. La consistencia de los resultados es satisfactoria y constituye una indicación de que los métodos utilizados son adecuados. Una tendencia general que podemos observar en estos resultados es el buen desempeño del potencial de Gupta como fuente de individuos iniciales para el refinamiento DFT.

Nuestros resultados para E_{coh} como función del número de átomos N son mostrados en la Fig. 4.5. Como es de esperar, en el límite de un *cluster* muy grande E_{coh} tiende a la energía de cohesión correspondiente al *bulk*, la cual para paladio es de

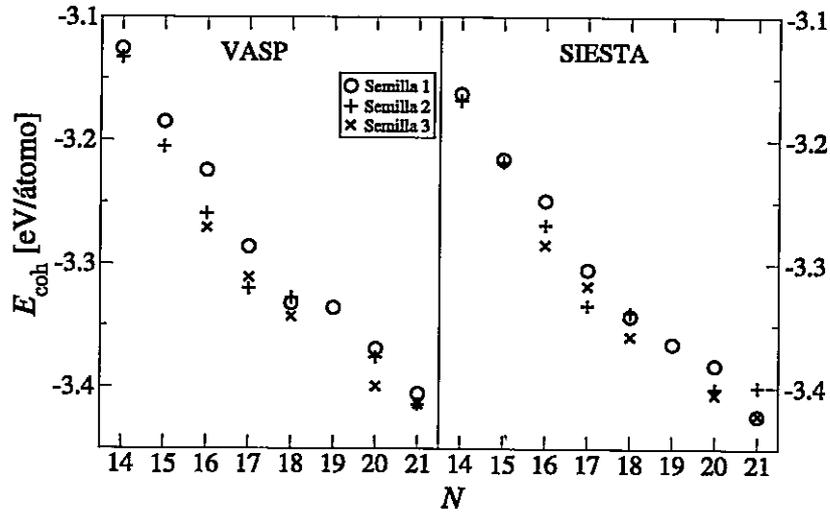


Figura 4.4: Energías de cohesión (E_{coh}) para los isómeros en función del número de átomos N del *cluster*, después del refinamiento con los códigos VASP y SIESTA. Las estructuras que fueron semillas para este cálculo se pueden ver en la Fig. 4.1.

$E_{\text{coh}} = -3.89$ eV/átomo, la diferencia de la energía de cohesión de los *clusters* y el *bulk* se acorta cada vez más.

Aparte de estudiar las energías de cohesión, es interesante estudiar dos diferencias de energía: $\Delta_1 E$ y $\Delta_2 E$. La magnitud de $\Delta_1 E$ es una medida de la estabilidad relativa de un *cluster* en contra de la pérdida de uno de sus átomos constituyentes. Para el *bulk*, este valor es $\Delta_1 E = 0$. Por otro lado, $\Delta_2 E$ representa la estabilidad relativa de un *cluster* de N átomos con respecto a sus vecinos con mayor o menor número de átomos. Este valor está relacionado con los espectros de masa experimental más que su energía de cohesión E_{coh} . Por tanto, un mínimo en $\Delta_2 E$ identifica los *clusters* que son más estables. Estas cantidades están definidas, en términos de la energía de cohesión anteriormente definida. Analíticamente,

$$\Delta_1 E = E_{\text{coh}}(N) - E_{\text{coh}}(N-1), \quad (4.2)$$

$$\Delta_2 E = 2 E_{\text{coh}}(N) - E_{\text{coh}}(N-1) - E_{\text{coh}}(N+1). \quad (4.3)$$

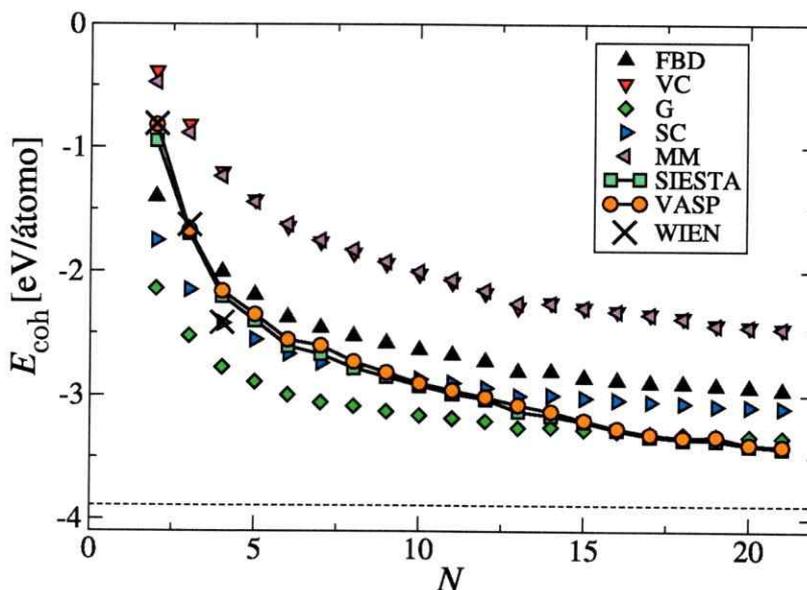


Figura 4.5: Energías de cohesión (E_{coh}) por átomo como función del número de átomos del *cluster* N para los diferentes potenciales y los cálculos DFT (SIESTA, VASP y WIEN). La línea horizontal corresponde al valor del *bulk*. Donde FBD: Foiles-Baskes-Daw, G: Gupta, MM: Murrell-Mottram, SC: Sutton-Chen y VC: Voter-Chen.

En la Fig. 4.6 se presenta el gráfico de $\Delta_1 E$ en función del número de átomos. Una característica importante del gráfico de $\Delta_1 E$ es el mínimo relativo en $N = 13$, el cual corresponde a una región de conocida estabilidad.

Ahora, al observar el gráfico de $\Delta_2 E$ en función del número de átomos (Fig. 4.7), se aprecia un profundo mínimo para $N = 13$, tanto para los cálculos realizados con potenciales fenomenológicos y cálculos DFT, indicando la estabilidad del *cluster* de 13 átomos conocido como un número mágico. Excepto en el caso $N = 19$, se puede observar concordancia entre los resultados obtenidos para $\Delta_2 E$ usando potenciales fenomenológicos y cálculos DFT.

Es interesante notar que, a medida de que el número de átomos N crece, se observa un acuerdo para las energías de cohesión y los largos de enlace cuando se comparan

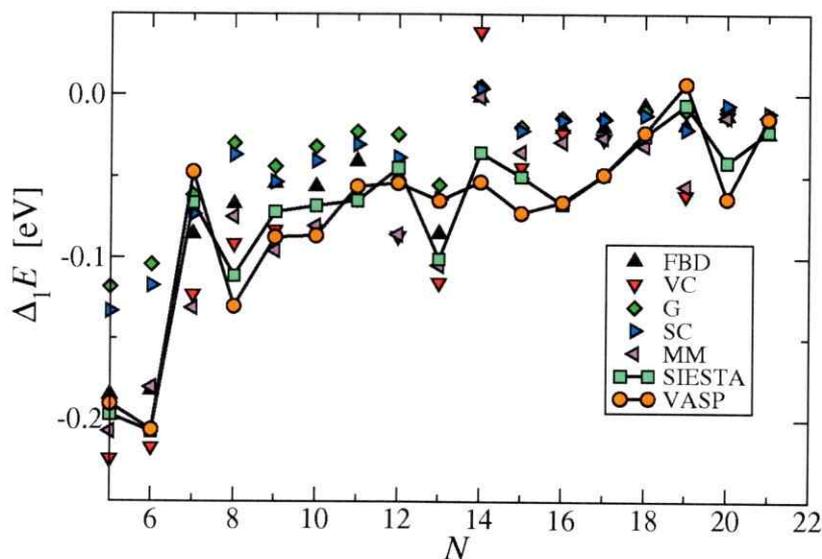


Figura 4.6: Primera diferencia en energía ($\Delta_1 E$) en función del número de átomos N del *cluster* para los diferentes potenciales y el cálculo DFT (SIESTA y VASP). Donde FBD: Foiles-Baskes-Daw, G: Gupta, MM: Murrell-Mottram, SC: Sutton-Chen y VC: Voter-Chen.

los resultados fenomenológicos y los resultados DFT. Esto se puede entender desde la base que los potenciales fenomenológicos utilizados fueron desarrollados específicamente para reproducir a los materiales en el *bulk*, por lo que es esperable que para *clusters* más pequeños sea menos probable obtener resultados fenomenológicos que se ajusten a los resultados DFT, y a medida que el número de átomos crece ambos resultados tiendan a coincidir. Más aún, las pequeñas diferencias entre los resultados utilizando los potenciales de VC, SC y G cuando se comparan con los resultados DFT, es bastante destacable en el intervalo $2 \leq N \leq 21$. La variación entre los valores obtenidos con los códigos SIESTA y VASP, siendo más pequeña la diferencia, es debido probablemente a la manera en que los primeros y segundos vecinos más cercanos son definidos, y las pequeñas diferencias en los radios de corte de los respectivos pseudopotenciales.

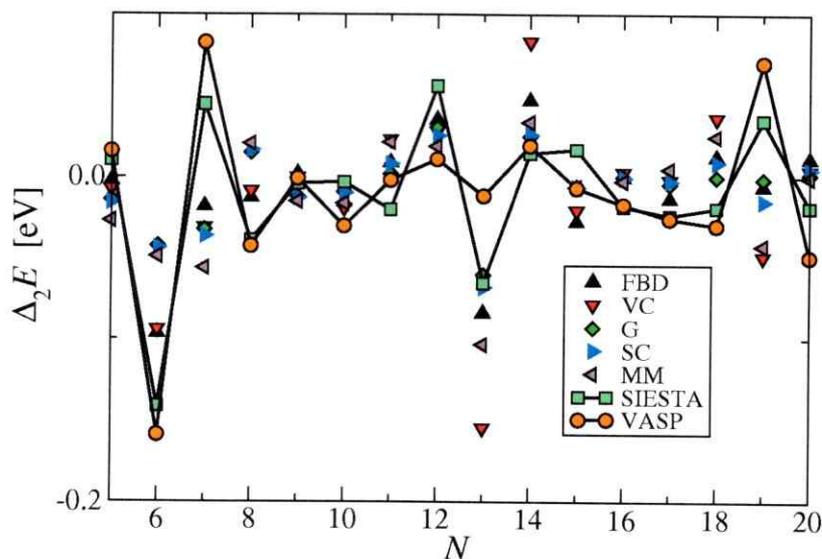


Figura 4.7: Segunda diferencia en energía ($\Delta_2 E$) en función del número de átomos del *cluster* N para los diferentes potenciales y cálculos DFT (SIESTA y VASP). Donde FBD: Foiles-Baskes-Daw, G: Gupta, MM: Murrell-Mottram, SC: Sutton-Chen y VC: Voter-Chen.

En la Fig. 4.8 se muestra la magnitud del momento magnético total μ , en unidades de magnetones de Bohr, de los individuos de mínima energía de los *clusters* ya descritos. Los valores encontrados de μ difieren de los resultados de la literatura [100, 101] porque las estructuras allí descritas muestran pequeñas diferencias estructurales a las utilizadas. De hecho, Kumar y Kawazoe [100] reportaron para 7 átomos cuatro estructuras, que difieren en energía por unos pocos meV, y para los cuales $\mu = 0, 2$ y $4 [\mu_B]$. La diferencia total en energía entre el *cluster* de 7 átomos con $\mu = 0 [\mu_B]$ y $\mu = 1 [\mu_B]$ que obtuvimos es de 62 meV. Para el *cluster* de 10 átomos la diferencia entre los individuos con $\mu = 1 [\mu_B]$ y $\mu = 2 [\mu_B]$ son cercanas a 158 meV.

Sin embargo, para los números de átomos 3, 8, 15 y 20 los valores de los momentos magnéticos obtenidos con los códigos SIESTA y VASP son muy diferentes. Por tanto, se verifica que la magnitud de los momentos magnéticos μ para los valores recién

mencionados. Este procedimiento se efectuó de la siguiente manera: se recalcularon los *clusters* utilizando SIESTA con el valor del espín fijo, en la magnitud dada por VASP. Los resultados son los siguientes:

- i) Para $N = 3$ y 8 el valor $\mu = 2$ [μ_B] continúa siendo el de menor energía.
- ii) Para $N = 15$ el resultado de SIESTA es $\mu = 8$ [μ_B] y con VASP se obtiene $\mu = 4$ [μ_B]. Se calcula para varios valores entre $\mu = 4$ [μ_B] y $\mu = 8$ [μ_B], y se encontró que $\mu = 6$ [μ_B] es menor en energía, pero sólo por ≈ 0.1 eV.
- iii) Para $N = 20$ las energías de $\mu = 6$ [μ_B] dadas por SIESTA y $\mu = 2.2$ [μ_B] por VASP difieren por menos de 10^{-4} eV.

En general, se puede concluir que, debido a la gran diferencia en magnitud entre las energías elásticas y magnéticas, éstas últimas son muy sensibles a cambios en la geometría. Lo anterior implica que la determinación exacta de la magnitud es muy difícil de determinar, considerando además los momentos magnéticos que a temperaturas finitas muchas geometrías de *clusters* coexisten.

4.3. Discusión

En este capítulo se ha determinado, usando variados potenciales fenomenológicos en combinación con una búsqueda tipo AG seguido por un refinamiento DFT, la estructura geométrica, la energía total y la configuración magnética de *clusters* de paladio entre 14 y 21 átomos. Este trabajo constituyó una extensión de la Ref. [84], en el cual se estudió a los *clusters* de paladio entre 2 y 13 átomos. Como la estructura electrónica del paladio es $[\text{Kr}] 4d^{10}$, posee una capa electrónica cerrada, por los resultados obtenidos no se aplican necesariamente a elementos vecinos en la tabla

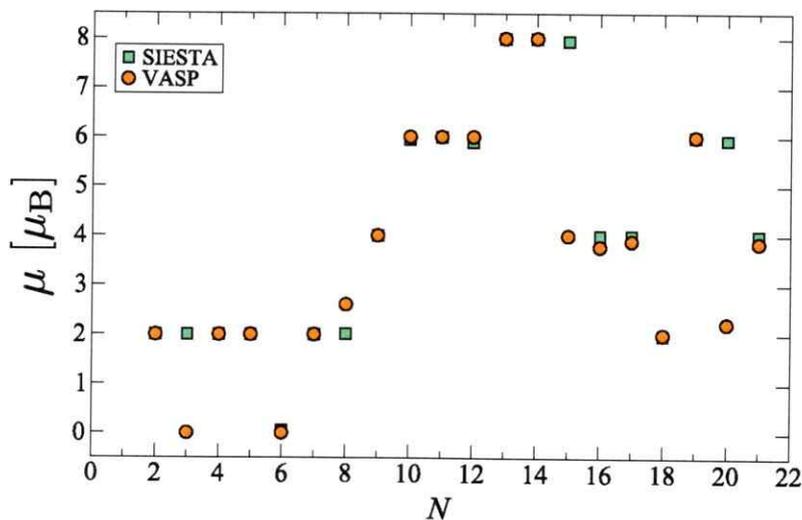


Figura 4.8: Momento magnético (μ) en función del número de átomos N del *cluster* para el individuo de menor energía encontrada después de la relajación con los códigos SIESTA y VASP.

periódica, tales como plata o rodio. Para el desarrollo de éste trabajo se eligió una búsqueda tipo algoritmo genético en combinación con los métodos de Simplex y Monte Carlo como minimizadores locales. Este procedimiento probó ser eficiente, evitando quedarse atrapado en un mínimo local.

En este contexto, los potenciales fenomenológicos mostraron ser una estrategia relativamente exitosa para encontrar las estructuras geométricas de mínima energía para *clusters* de paladio con menos de 16 átomos. Desafortunadamente, éstos comenzaron a fallar desde este tamaño en adelante en lo que concierne al grupo de simetría de la estructura. Sin embargo, las tendencias generales para las distancias interatómicas, las energías de cohesión, las primeras y las segundas diferencias son satisfactorias, inclusive para los tamaños más grandes de *clusters* reportados en este trabajo (ver las figuras 4.3, 4.5, 4.6 y 4.7). Más aún, al parecer los potenciales fenomenológicos proporcionan semillas convenientes para las implementaciones de

DFT tales como VASP o SIESTA, lo cual permite, en el caso de paladio, ahorrar tiempo computacional. Además, se puede concluir que la capacidad del potencial de Gupta para generar semillas adecuadas para los *clusters* en el intervalo estudiado es bastante notable. Con respecto a las configuraciones magnéticas, se observa una tendencia al aumento del momento magnético a medida que aumentamos el número de átomos en el *cluster*, pero esta tendencia está lejos de ser suave.

Una conclusión general que se extrae de este aspecto del trabajo es que la alta simetría no garantiza encontrar la estructura correcta cuando es usada como un criterio de inicio en la búsqueda del mínimo de energía. Esto es particularmente relevante cuando se realizan búsquedas sesgadas, descartando *a priori* geometrías de baja simetría y permitiendo solamente la relajación de individuos de alta simetría, ya que éstas últimas pueden estar distantes de las geometría de mínima energía, la cual puede poseer una baja simetría. Por ejemplo, Chang y Chou [27] reportaron que la estructura denominada *buckled biplanar* como la de mínima energía para el caso de un *cluster* de 13 átomos de rodio, paladio y plata, la cual es altamente simétrica. Posteriormente, se reportaron nuevas estructuras de mínima energía para los *clusters* de plata y paladio, donde la primera tiene una simetría bastante irregular, y con diferencias de energía entre ambos mínimos muy pequeñas (del orden de 0.1 eV) [33]. Además, en muchos casos el mínimo fenomenológico no corresponde necesariamente al mínimo DFT [33]. Por tanto, lo que se requiere no es la obtención del mínimo del potencial fenomenológico, sino que más bien un conjunto de mínimos, los cuales no se pueden obtener fácilmente utilizando un algoritmo genético. Por esta razón, hemos desarrollado un esquema de búsqueda enfocado en preservar la diversidad, y cuyos detalles se discuten en el Cap. 5 y su aplicación se expone a continuación, en el Cap. 6.

Con respecto a las configuraciones magnéticas, se observa una tendencia al aumento del momento magnético a medida que crece el número de átomos en el *cluster*, pero esta tendencia está lejos de ser suave y también puede existir diferencias entre los códigos utilizados, como observamos en los casos de 3, 8, 15 y 20 átomos (Fig. 4.8). De hecho, la diferencia entre las energías elásticas y magnéticas implica que existen ciertas incertidumbres en las distancias interatómicas, lo cual se refleja en los distintos resultados obtenidos para la configuración magnética [100, 101].

Capítulo 5

Búsqueda sin sesgos con diversidad controlada

Como se concluyó en la Ref. [33] y en el capítulo anterior, a menudo se obtiene que el individuo de mínima energía obtenido con un algoritmo evolutivo sobre un potencial fenomenológico no coincide con el resultado cuántico, por lo que la postulada transferibilidad de los mínimos no se cumple siempre. Por tanto, se necesita obtener no sólo el mínimo fenomenológico, sino que un conjunto de mínimos locales para aumentar así las probabilidades de obtener el mínimo cuántico después del refinamiento DFT. Este es uno de los aspectos clave que posee la implementación del procedimiento llamado búsqueda sin sesgos con diversidad controlada [37]: entrega como resultado un conjunto de individuos, que llamamos banco, y que a su vez mantiene la diversidad de los individuos presentes en él. Esto en oposición al AG, el cual posee la tendencia a colapsar la mayoría de su población a un sólo mínimo, lo que la hace una herramienta menos apropiada al momento de buscar la configuración de mínima energía cuántica.

Para manejar estas dificultades, en este trabajo se ha desarrollado un algoritmo de búsqueda que incluya las características antes nombradas, es decir, utilizar potenciales fenomenológicos para obtener no sólo un individuo, sino que un conjunto

de ellos. Este conjunto es explorado posteriormente mediante cálculos *ab initio*. Así, aumentan las probabilidades de obtener un mejor mínimo de energía cuántica. Los detalles del algoritmo creado los vemos a continuación.

El procedimiento de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada (DDUS, por sus siglas en inglés) está basado en el método conocido como *conformational space annealing* [102–105] (CSA, por sus siglas en inglés). En esta sección redefinimos la terminología utilizada hasta este momento, la cual se basaba en la utilizada por el algoritmo genético. Por tanto, los conocidos como individuos serán llamados configuraciones y las poblaciones, bancos, sin perder el concepto detrás de ellas. Se utiliza este procedimiento para asegurar de mantener la diversidad de las configuraciones en el banco, y así tener más posibilidades de encontrar un mejor mínimo cuántico, cuando las configuraciones sean posteriormente refinadas utilizando la teoría DFT. A todo este proceso lo denominamos búsqueda sin sesgos con diversidad controlada [37].

El método *conformational space annealing* es un poderoso método de optimización global. Fue desarrollado para resolver el problema de plegamiento de proteínas [103,104], y luego presentado formalmente por Lee *et al.* [102]. En el campo de la obtención de las estructuras de mínima energía, ha sido aplicado para resolver la optimización global de *clusters* de Lennard-Jones [105], y más recientemente para buscar las estructuras de mínima energía en *clusters* de metales de transición [33,37].

Una de las diferencias más notorias entre este algoritmo y el AG presentado en el Cap. 2 es que éste último rearma en cada iteración el banco, usando elitismo para no perder la configuración de menor energía. En cambio, en el CSA se genera un banco fijo y se crea una configuración nueva, la cual reemplaza a otra si es lo suficientemente distinta o si es similar pero es de menor energía a las ya presentes en el banco, de tal manera que la diversidad en el banco se mantenga o aumente. Para

determinar si dos configuraciones son distintas se evalúa una “distancia” entre ellas, concepto que profundizamos en la sección 5.2. La estrategia presentada es tratar de retener la diversidad lo más posible, lo cual se consigue a través del uso del CSA, en el contexto del problema de la estructura de *clusters*. Más precisamente, implementamos el algoritmo CSA, evaluando la energía en forma semi-clásica (potenciales fenomenológicos), tal que al final del proceso obtenemos un conjunto de soluciones que pueden ser explorados mediante cálculos *ab initio*, y mejorar nuestra posibilidad de encontrar un mejor mínimo cuántico al problema. Se probó en la Ref. [33] que el mínimo del potencial fenomenológico no corresponde al mejor mínimo cuántico. A continuación se presenta en detalle el procedimiento.

5.1. Detalles sobre la implementación

En la Fig. 5.1 se observa un diagrama de flujo que representa las operaciones a las cuales son sometidas las geometrías de los *clusters*. El CSA unifica los ingredientes esenciales de tres métodos de optimización global: Monte Carlo con minimización (MCM) [56], Algoritmo Genético [47] y *Simulated Annealing* (SA). Primero, como en el MCM, todas las configuraciones son minimizadas en energía por un minimizador local. Segundo, como en el AG, se considera un banco de configuraciones, el cual está compuesto por un número finito de configuraciones. A un subconjunto de éstas configuraciones, denominadas semillas, se le aplican una serie de perturbaciones. Este procedimiento es similar a una mutación en el AG. Sin embargo, a diferencia del típico proceso de mutación en el AG, se reemplazan pequeñas porciones de una semilla con las correspondientes partes de las configuraciones en el banco para buscar en el vecindario de la configuración semilla. Finalmente, como en el SA, se introduce un parámetro D_{cut} , el cual juega el rol equivalente a la temperatura en el SA. La

diversidad de la muestra es controlado directamente en el CSA introduciendo el concepto de distancia entre dos configuraciones y luego la compara con el D_{cut} . En el algoritmo original, el valor de D_{cut} es reducido lentamente tal como en el SA, de aquí el nombre de este algoritmo. Es importante destacar que el concepto de mantener la diversidad vía una distancia fue implementado también en el contexto del AG, pero no había un concepto de temperatura [106].

El algoritmo comienza con un conjunto de configuraciones, denominadas el banco. En este trabajo se han utilizado bancos de $N_b = 15, 30$ y 50 configuraciones diferentes dependiendo del número de átomos N en el *cluster*. Para los *clusters* en el banco inicial, cada una de las coordenadas atómicas de los átomos son elegidas al azar en el intervalo $[0, N^{1/3}]$. A estas N_b configuraciones se les evalúa la energía utilizando alguno de los potenciales fenomenológicos presentados en el Cap. 3, y luego son minimizadas localmente, con un minimizador del tipo cuasi Newton L-BFGS [107] en conjunto con un *steepest descent* para manejar las situaciones con mayor compresión y las más distendidas. A continuación, se hace una copia de este banco, para asegurar que el *cluster* de menor energía encontrado durante la ejecución del algoritmo no sea perdido, evitando así retrocesos y pasos innecesarios. De este banco, se elige al azar un 40% del total de configuraciones, las cuales se denominan semillas. Cada semilla es usada para generar $N_p = 0.6 \times N_b$ nuevas configuraciones a través de las operaciones genéticas descritas en la sección 2.2: dos tercios por cruzamiento, donde la otra configuración padre es elegida desde el banco, y un tercio por mutaciones. Todas las configuraciones nuevas son minimizadas localmente. Desde este conjunto de configuraciones localmente optimizada, la configuración i -ésima es incorporada al banco si satisface una de las siguientes condiciones:

- i) Si la distancia $d(i, k_{\text{mín}})$ (la cual será definida a continuación) entre la configu-

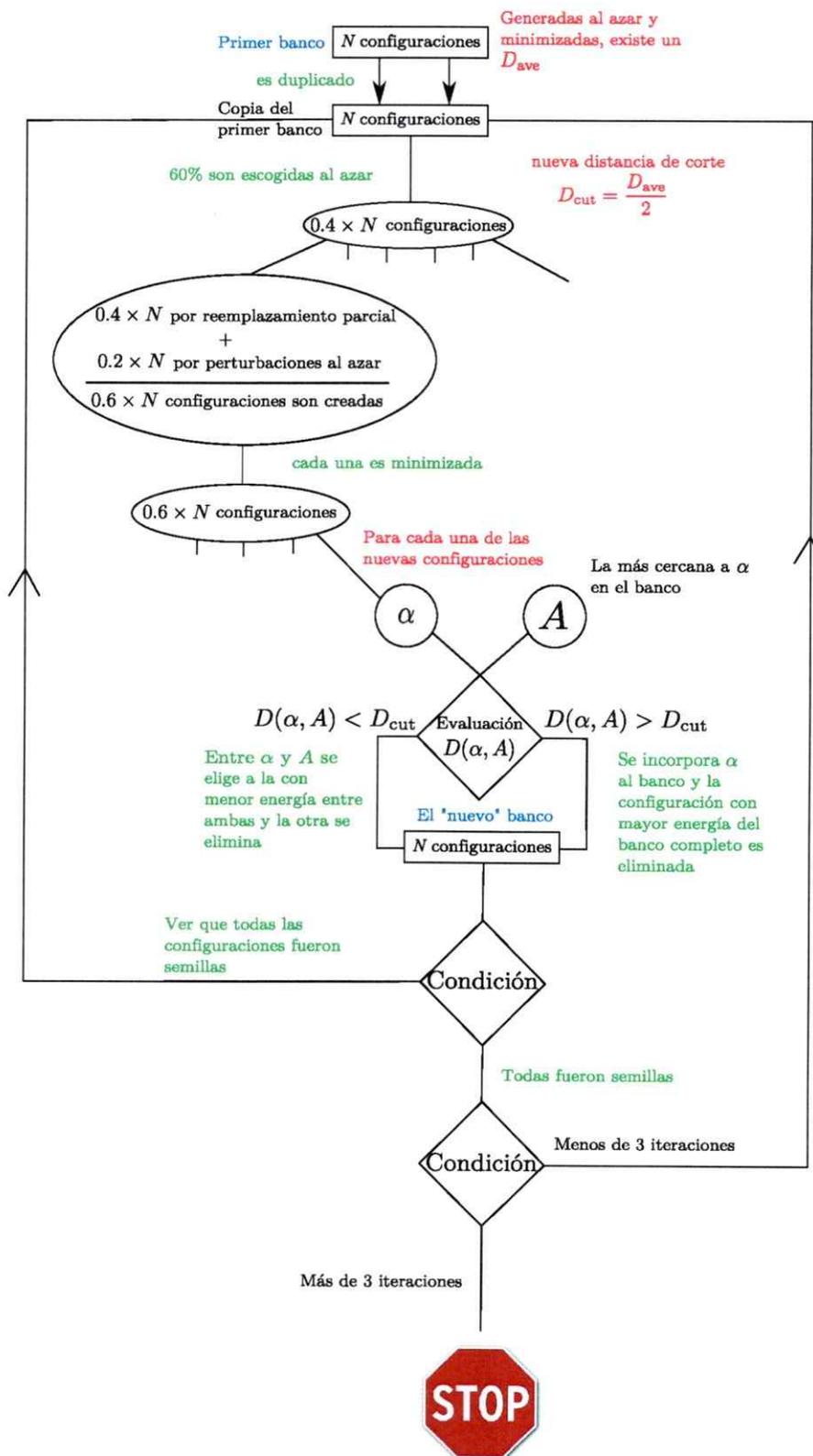


Figura 5.1: Diagrama de flujo del algoritmo CSA.

ración i -ésima y la configuración más cercana a ella en el banco $k_{\text{mín}}$, es menor que D_{cut} , la configuración de mayor energía, entre las dos, es eliminada del banco, y la otra es mantenida.

- ii) Si la distancia $d(i, k_{\text{mín}})$ entre la configuración i -ésima y la configuración más cercana a ella en el banco $k_{\text{mín}}$, es mayor que D_{cut} , la configuración i se incorpora al banco y la configuración de mayor energía del banco total es eliminada de éste.

La distancia D_{cut} es elegida como la mitad de la distancia promedio entre todas las configuraciones consideradas en el banco inicial optimizado. De esta forma, la diversidad es mantenida en el banco, ya que las configuraciones son renovadas constantemente. En el algoritmo propuesto por Lee *et al.* cuando todas las configuraciones en el banco han sido semillas decimos que se ha completado una iteración. Se realizaron tres iteraciones, manteniendo la distancia D_{cut} fija.

5.2. El concepto de distancias entre configuraciones

En este algoritmo se entiende por distancia como la diferencia o similitud entre configuraciones. Esta es una cantidad difícil de cuantificar, e inclusive la inspección visual no es siempre una buena ayuda, ya que depende fuertemente de la orientación espacial del *cluster*. Por tanto, se necesita una distancia que sea rotacional y traslacionalmente invariante. En este contexto, muchas definiciones han sido sugeridas con mayor o menor grado de éxito. Por ejemplo, Lee *et al.* [105] introdujeron la distancia $d(\alpha, \beta)$, que se utilizará más en este algoritmo y que se emplea en los cálculos del

Cap. 6. Esta distancia viene definida por

$$d(\alpha, \beta) = \sum_m m [2 |H_\alpha(1, m) - H_\beta(1, m)| + |H_\alpha(2, m) - H_\beta(2, m)|] , \quad (5.1)$$

donde $H_\alpha(1, m)$ [$H_\alpha(2, m)$] es el histograma del número de átomos que tienen m vecinos en la primera (segunda) capa de la configuración α -ésima. Para especificar el radio de las capas se utilizan las distancias a primeros y segundos vecinos del metal en su estado de *bulk*. Esta forma de distancia tiene la desventaja de que las distancias de primeros y segundos vecinos son definidas de forma arbitraria. Otra distancia útil al momento de describir las diferencias y similitudes entre las configuraciones α y β con N átomos fue propuesta por Cheng y Fournier [108], la cual es llamada distancia de descriptores, ya que está compuesta por seis descriptores estructurales. En esta distancia se define el número de coordinación de un átomo, c_k , como el número de átomos localizado en una esfera de radio $d_{\text{máx}}$ centrada alrededor del átomo k . Cuatro descriptores D son derivados de este número de coordinación: el promedio, la desviación cuadrática media, el mínimo y el máximo de las coordinaciones atómicas

$$D_1 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N c_k , \quad (5.2)$$

$$D_2 = \left(\sum_{k=1}^N \frac{[c_k - \langle c \rangle]^2}{N} \right)^{1/2} , \quad (5.3)$$

$$D_3 = \text{mín}\{c_k\} , \quad (5.4)$$

$$D_4 = \text{máx}\{c_k\} . \quad (5.5)$$

Los restantes dos descriptores son derivados a partir de los autovalores del tensor de momentos de inercia I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} , los cuales se ordenan de mayor a menor. Así, si a estos tres valores ordenados se les llama I_a , I_b e I_c , de tal manera que $I_a \geq I_b \geq I_c$,

los descriptores quedan definidos por las relaciones

$$D_5 = \frac{(I_c - I_b)^2 + (I_b - I_a)^2 + (I_a - I_c)^2}{I_a^2 + I_b^2 + I_c^2}, \quad (5.6)$$

$$D_6 = \frac{2I_b - I_a - I_c}{I_a}. \quad (5.7)$$

Estos descriptores cuantifican la transición desde una forma esférica (D_5) hacia una estructura oblata o prolata (D_6). Luego, la distancia de descriptores $d(\alpha, \beta)$ es definida por

$$d(\alpha, \beta) = \left[\sum_{\ell=1}^6 \frac{(D_{\ell}^{\alpha} - D_{\ell}^{\beta})^2}{(D_{\ell, \text{máx}} - D_{\ell, \text{mín}})^2} \right]^{1/2}, \quad (5.8)$$

donde $D_{\ell, \text{máx}}$ [$D_{\ell, \text{mín}}$] es el valor máximo (mínimo) del descriptor ℓ entre los *clusters* α y β . El numerador de la ecuación (5.8) normaliza esta distancia, asegurando de esta forma que todos los descriptores tengan la misma importancia en ella.

Finalmente, Grigoryan *et al.* [109] han definido la distancia entre dos *clusters* $d(\alpha, \beta)$ como

$$d(\alpha, \beta) = \left[\frac{2}{N(N-1)} \sum_{n=1}^{N(N-1)/2} (d_n^{(\alpha)} - d_n^{(\beta)})^2 \right], \quad (5.9)$$

donde $\{d_n^{(\alpha)}\}$ son las distancias ordenadas entre los átomos que componen los *clusters*. Son $\frac{1}{2}N(N-1)$ distancias interatómicas para una configuración de N átomos.

5.3. Mejoras principales al algoritmo

Para mejorar la convergencia del algoritmo, y reparar algunos de sus puntos más débiles, se llevó a cabo varias modificaciones en el desarrollo de esta tesis. Las principales modificaciones realizadas son:

1. **Modificación de la implementación de las iteraciones.** Para mejorar la convergencia del algoritmo, se realizaron las siguientes modificaciones al

concepto de iteración. Este concepto es redefinido considerando sólo la variación de la energía del *cluster* de mínima energía. Así, si la energía del *cluster* de mínima energía no ha cambiado en diez iteraciones consecutivas, un contador aumenta en uno. Se consideró que la energía no ha cambiado si la diferencia entre la iteración anterior y la actual es menor a 10^{-9} eV. Después de que el contador alcanza el valor cinco, se detiene el proceso y se obtiene el banco que es posteriormente refinado en términos de la teoría DFT. La implementación de esta modificación es aplicada en el Cap. 7. Con esta modificación, el diagrama de flujo del algoritmo es el que se puede ver en la Fig. 5.2.

- 2. Cambio de definición de distancia.** En el algoritmo original, la definición de distancia entre configuraciones viene dada por la ecuación (5.1), la cual fue utilizada en el desarrollo de los cálculos del Cap. 5. Sin embargo, en el desarrollo de este trabajo se concluye que la diversidad final del banco es fuertemente afectada por esta definición, por tanto se han evaluado diferentes opciones para distancias, las cuales están disponibles en la literatura [105, 108, 109]. Así, se concluye que una de las mejores distancias es la llamada distancia de descriptores, la cual viene dada por la relación (5.8). La aplicación de esta distancia en el algoritmo la vemos en el Cap. 7.
- 3. Modificación de la generación de las semillas.** Uno de los puntos más sensibles para la velocidad de convergencia de este tipo de algoritmos es la generación de las semillas iniciales, ya que configuraciones con átomos disgregados no ayudan a la convergencia. Para mejorar la generación inicial, el primer intento fue generar las coordenadas en el intervalo $[0, N^{1.32}]$, donde N es el número de átomos en el *cluster*. El exponente 1.32 es elegido en base a un

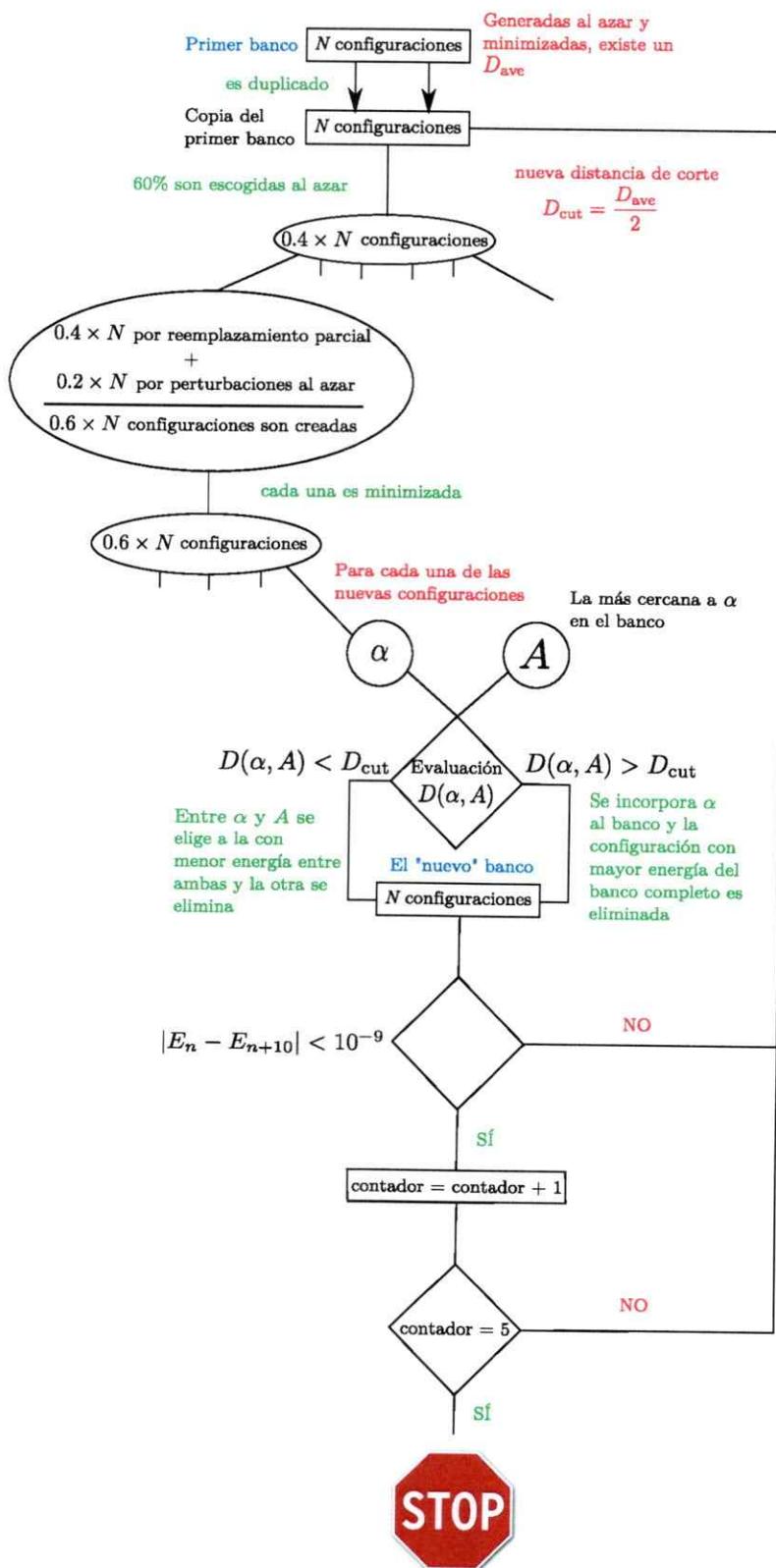


Figura 5.2: Diagrama de flujo del algoritmo modificado.

ajuste empírico, intentando lograr la mayor diversidad posible. La aplicación de este criterio de construcción se utiliza en los cálculos del Cap. 6. Finalmente, se reemplazó la generación al azar por un algoritmo de construcción de configuraciones, el cual está basado en el mostrado en la Ref. [108]. Las coordenadas de cada átomo son obtenidas siguiendo uno de estos tres procedimientos elegidos al azar:

- i) Siguiendo el esquema de la Ref. [108], pero exigiendo que la distancia entre cada par de átomos sea de al menos un 90 % de la distancia del dímero en equilibrio. Este procedimiento tiende a generar configuraciones lineales.
- ii) Exigiendo que todos los átomos tengan coordinación mayor a uno. Este procedimiento tiende a generar configuraciones planas.
- iii) Construyendo el *cluster* tal que sus átomos tengan la mayor coordinación posible. Este procedimiento tiende a generar configuraciones tridimensionales.

En la construcción de las configuraciones iniciales, se utilizó el criterio de construcción al azar entre estos tres criterios. La implementación de esta modificación se muestra en el Cap. 7.

Capítulo 6

Aplicación del algoritmo de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada[†]

En este capítulo se presenta el estudio de las estructuras de mínima energía, características y propiedades magnéticas de *clusters* pequeños y libres de rodio, paladio, plata, platino y oro, entre 5 y 23 átomos. Para obtener un conjunto de estructuras de mínima energía se utiliza un procedimiento denominado búsqueda sin sesgos con diversidad controlada combinado con el llamado potencial de Gupta. Luego, se refina el conjunto de estructuras de mínima energía obtenido utilizando técnicas DFT. Finalmente, se estudia en detalle los resultados obtenidos.

Este capítulo está organizado como sigue. En la sección 6.1 se describen los detalles técnicos de la estrategia implementada y los códigos utilizados. En la sección 6.2 se muestran los resultados obtenidos con nuestro procedimiento, aplicado a variados ejemplos ilustrativos. Finalmente, la sección 6.3 cierra el capítulo con un análisis del método y la discusión de los resultados obtenidos.

[†]Trabajo publicado bajo el título "*Diversity driven unbiased search of minimum energy cluster configurations*". J. Rogan, M. Ramírez, V. Muñoz, J. A. Valdivia, G. García, R. Ramírez y M. Kiwi, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 084209 (2009).

6.1. Procedimientos numéricos

El procedimiento que se utiliza en este capítulo es el algoritmo de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada, detallado en el Cap. 5 utilizando el potencial fenomenológico de Gupta como energía semi-clásica, para luego refinar el banco de configuraciones mediante cálculos DFT.

Se eligió el potencial de Gupta [64,68] para todos los cálculos de éste capítulo, ya que tiene una forma analítica muy simple, que sólo depende de cinco parámetros, y, como se concluyó en el Cap. 4, mostró ser bastante adecuado para generar semillas de *clusters* de paladio. Los valores de los parámetros de este potencial fueron tomados del trabajo de Cleri y Rosato, Ref. [64], y se muestran en la Tabla 3.1. En todos los cálculos DFT se utilizó el programa VASP [80–82]. Además, se consideraron las mismas especificaciones para el código utilizadas en el Cap. 4.

6.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados de la implementación de DDUS, para rodio, paladio, plata, platino y oro con 5, 13 y 23 átomos. La idea principal es ilustrar el poder del método y mostrar los resultados obtenidos.

En la Fig. 6.1 se presentan los bancos generados bajo el esquema delineado en la sección anterior para los *clusters* de 5 átomos de rodio, paladio, plata, platino y oro. En este caso se limitó el banco de configuraciones a 15 especímenes por cada elemento. Los *clusters* están ordenados en forma descendiente en energía, tal como fueron obtenidos en el banco. Es claro que las estructuras de mínima energía fenomenológica son todas tridimensionales, pero después del refinamiento DFT hay tres casos donde la estructura de mínima energía son planas: Ag_5 , Pt_5 y Au_5 . Más aún, éstas son

obtenidas por el refinamiento de la estructura número 14 en el caso de Ag_5 , 12 en el caso de Pt_5 y 14 en el caso de Au_5 . Los valores de las energías de estos *clusters* son mostrados en la Fig. 6.2. Las configuraciones refinadas de menor energía son mostradas en más detalle en la Fig. 6.3.

En la Fig. 6.4 se muestran las energías de los bancos fenomenológicos y después del refinamiento con el código VASP para *clusters* de rodio, paladio y plata de 13 átomos, los cuales son tridimensionales. De especial interés es la configuración de Pd_{13} , ya que en una publicación previa, utilizando AG y relajando la configuración con SIESTA, se encontró que un icosaedro era la configuración de mínima energía [33]. Utilizando DDUS con el código VASP se obtienen varias estructuras con menor energía y con menos simetrías que el icosaedro. Sin embargo, la reducción de la energía es pequeña, sólo 0.25 eV aproximadamente. Para verificar estos valores se utilizó el código VASP con potenciales ultra suaves y PAW-GGA. Estos resultados nuevamente destacan el poder de este procedimiento. Las configuraciones refinadas son ilustradas en la Fig. 6.5

En la Fig. 6.6 se pueden ver las energías de los bancos fenomenológicos y después del refinamiento con el código VASP para los *clusters* de 23 átomos de paladio y plata. Una vez más las configuraciones refinadas de mínima energía tienen poca simetría, y se presentan ilustradas en la Fig. 6.7.

En la Tabla 6.1 se resumen algunas características físicas. En particular, la energía de cohesión E_{coh} , la distancia promedio a primeros vecinos calculada después del refinamiento, el grupo de simetría, la fracción del *cluster* con la coordinación del *bulk*, la coordinación promedio y los momentos magnéticos de todas las estructuras ilustradas en las figuras 6.3, 6.5 y 6.7. En general, las configuraciones de menor energía tienen un valor del momento magnético bajo y no muestran gran simetría. Los re-

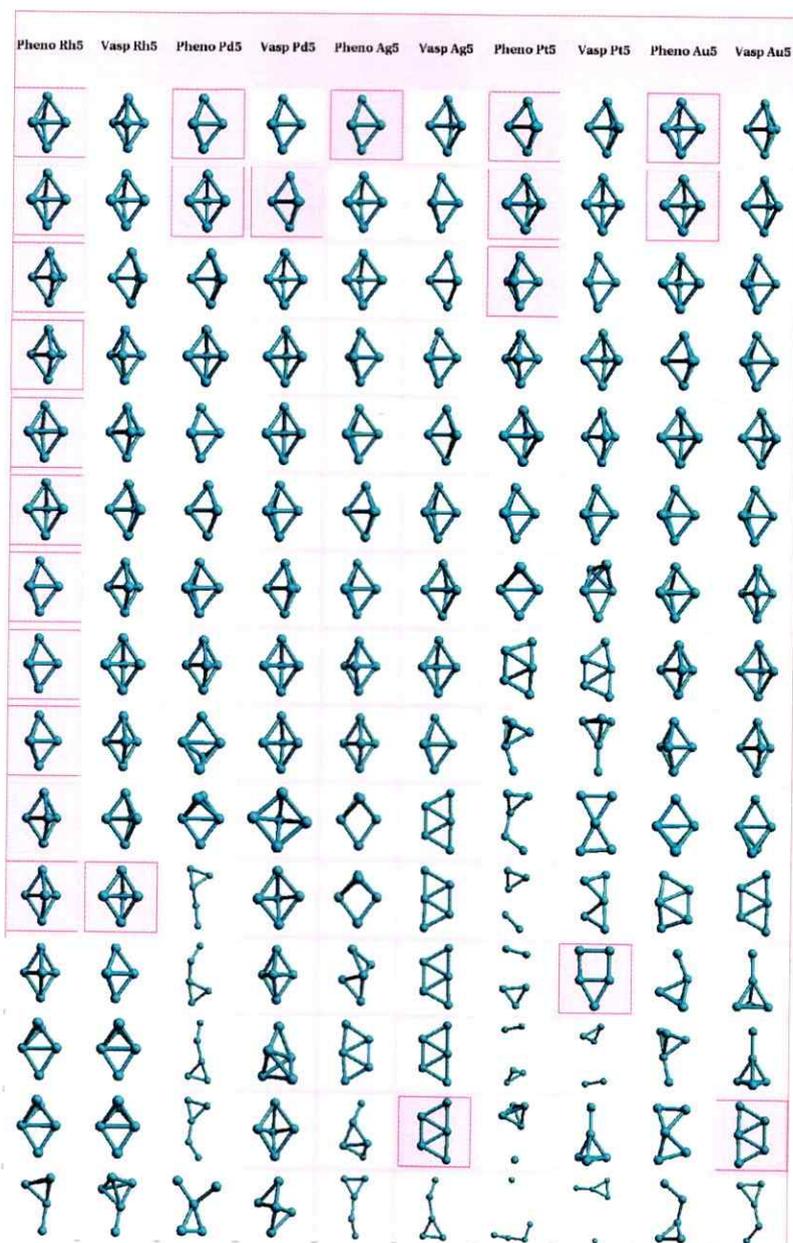


Figura 6.1: Ilustración de las 15 estructuras de los bancos de *clusters* de 5 átomos para rodio, paladio, plata, platino y oro. Para cada uno de los elementos considerados hay dos columnas: la de la izquierda (denotada por Pheno) que ilustra el banco obtenido minimizando potenciales fenomenológicos, ordenados de arriba a abajo por energía. La columna derecha (denotada por Vasp) muestra la configuración después de la optimización con el código VASP. Las estructuras con fondo rellenado son las configuraciones de mínima energía: cuando muchas de ellas tienen el mismo fondo quiere decir que su energías son muy similares dentro de nuestra precisión.

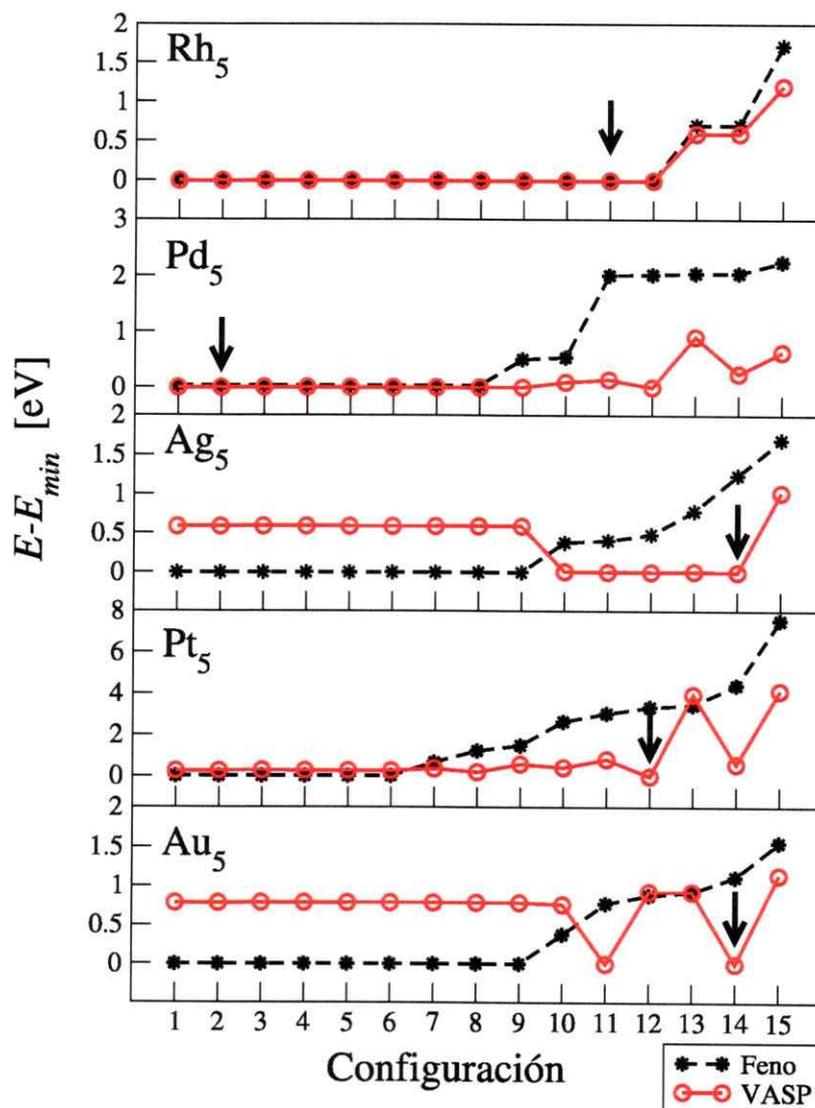


Figura 6.2: Las energías de las configuraciones menos la energía del mínimo ($E - E_{\min}$) en eV de los *clusters* de 5 átomos de rodio, paladio, plata, platino y oro, de arriba hacia abajo respectivamente, calculadas tanto con potenciales fenomenológicos (estrellas) y después del refinamiento con el código VASP (círculos). Las líneas son sólo una guía visual. Las flechas denotan la configuración que resultó ser el de mínima energía después del relajamiento con el código VASP.

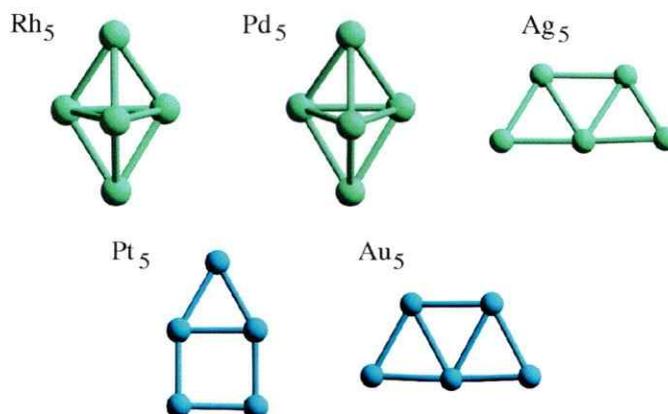


Figura 6.3: La configuración geométrica de los *clusters* de 5 átomos de rodio, paladio, plata, platino y oro, obtenidas con nuestro procedimiento. Las tres últimas son esencialmente planas.

sultados más interesantes para los valores promedio son los momentos magnéticos grandes que presentan los *clusters* de Rh_{13} y Pd_{13} , con valores de 11 y 6 magnetones de Bohr, respectivamente. Estos valores concuerdan con los presentados en la literatura para estas estructuras tanto para rodio [101] como para paladio [110]. Sin embargo, aquí se debe hacer una advertencia con respecto a estos valores, ya que como se concluyó en el Cap. 4, pequeñas variaciones geométricas implican cambios en la energía elástica, que en general son mucho mayores que las energías magnéticas involucradas [35]. También se debe mencionar que ninguno de los *clusters* de 5 ó 13 átomos tienen átomos con coordinación 12. De hecho, sólo para los *clusters* de 23 átomos uno o dos átomos alcanzan la coordinación del *bulk*.

El resultado más impactante de este trabajo es no poder obtener la configuración de energía mínima reportadas para el caso de Rh_{13} [110–112]. De hecho, la energía de la configuración tipo cúbica de Rh_{13} , cuando es calculada por el potencial de Gupta, está 10 eV por arriba de la energía que posee el mínimo, por lo que es excluida

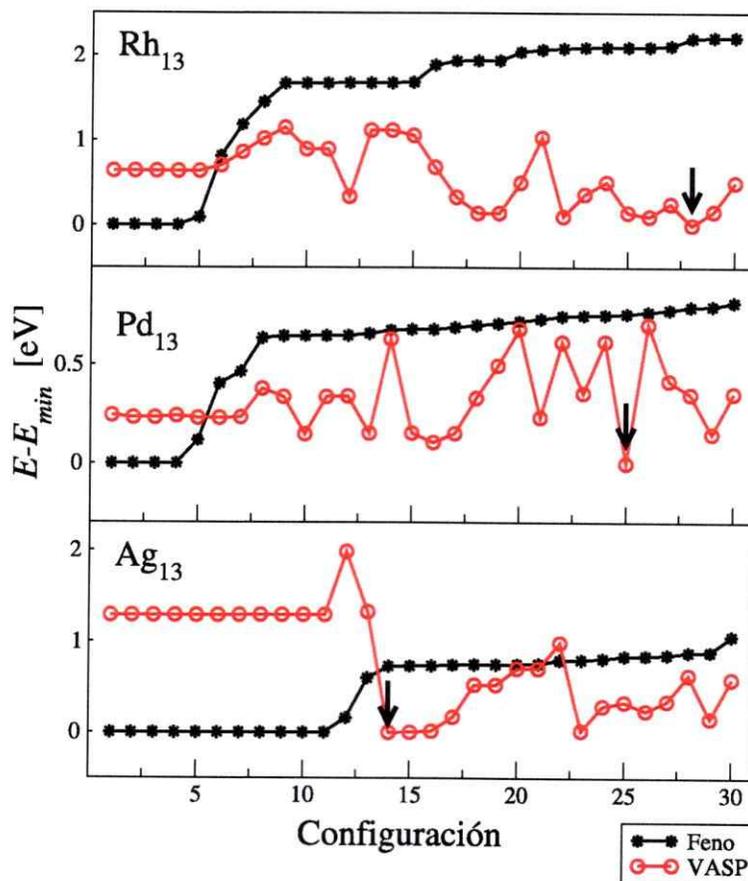


Figura 6.4: Energías de las configuraciones de los *clusters* menos la energía del mínimo ($E - E_{min}$) de 13 átomos de rodio, paladio y plata, de arriba a abajo respectivamente, calculados con potenciales fenomenológicos (estrellas) y después del refinamiento con el código VASP (círculos). Las líneas son sólo una guía visual. Las flechas denotan la configuración que resultó ser el de mínima energía después del relajamiento con el código VASP.

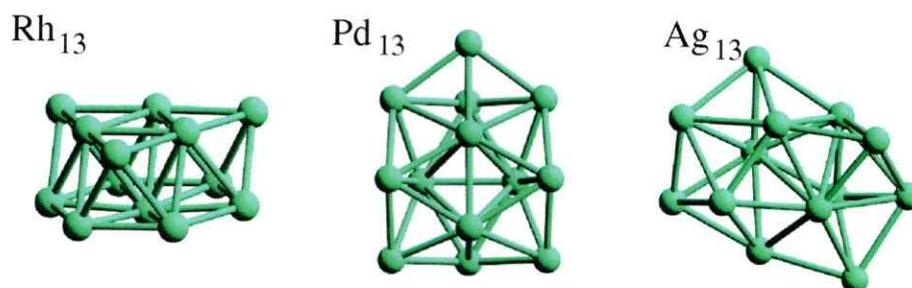


Figura 6.5: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 13 átomos de rodio, paladio y plata, obtenidas con nuestro procedimiento.

<i>Cluster</i>	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Rh ₅	2.91	2.50	2.7	D_{3h}	–	3.6	3.0
Pd ₅	1.78	2.64	2.9	D_{3h}	–	3.6	2.0
Ag ₅	1.28	2.73	2.9	C_2	–	2.8	1.0
Pt ₅	2.85	2.48	2.7	C_2	–	2.4	0.5
Au ₅	1.76	2.68	2.9	C_s	0	2.8	0.6
Rh ₁₃	3.77	2.59	3.2	C_{3v}	0	5.5	11.0
Pd ₁₃	2.29	2.71	3.2	C_s	0	5.8	6.0
Ag ₁₃	1.68	2.85	3.2	C_2	0	5.7	1.0
Pd ₂₃	2.58	2.73	3.2	C_s	1/23	6.8	0.0
Ag ₂₃	1.83	2.89	3.2	C_s	2/23	7.0	1.0

Tabla 6.1: Algunas propiedades físicas de los *clusters* de menor energía obtenidas con nuestro procedimiento. E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; d es la distancia promedio a primeros vecinos, en Å; r_c es el radio de corte para los vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de los átomos del *cluster* con coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

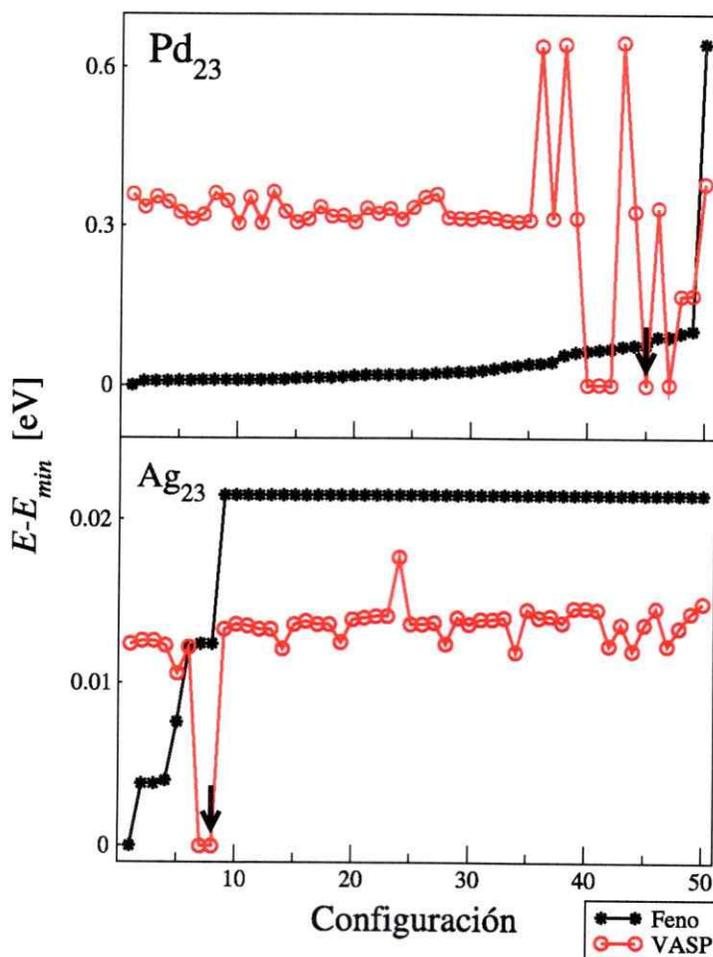


Figura 6.6: Energías de las configuraciones de los *clusters* menos la energía del mínimo ($E - E_{min}$) de 23 átomos de paladio y plata, de arriba a abajo respectivamente, calculados con potenciales fenomenológicos (estrellas) y después del refinamiento con el código VASP (círculos). Las líneas son sólo una guía visual. Las flechas denotan la configuración que resultó ser el de mínima energía después del relajamiento con el código VASP.

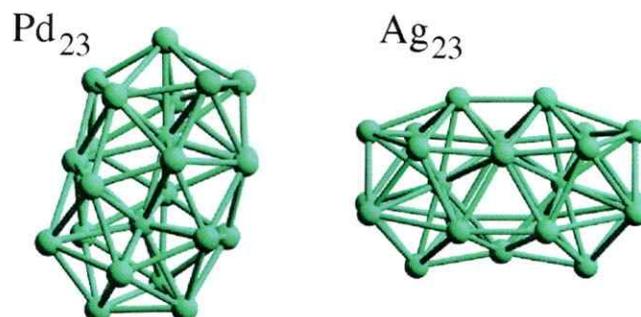


Figura 6.7: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 23 átomos de paladio y plata, obtenidas con nuestro procedimiento.

del banco durante el proceso de minimización. Resultados como éste destacan los objetivos de esta tesis, ya que las semillas obtenidas fenomenológicamente no son necesariamente buenos candidatos cuando son refinadas con técnicas *ab initio* por lo menos en el caso del Rh_{13} .

6.3. Discusión

En este capítulo se ha aplicado el procedimiento formulado para *clusters* de rodio, paladio, plata, platino y oro de 5, 13 y 23 átomos. Los resultados muestran el hecho que elecciones prejuiciadas de mínimos pueden conducir a errores. Además, se ha logrado obtener varios mínimos nuevos para los *clusters* mencionados. En particular, son interesantes las configuraciones mínimas de Ag_5 , Pt_5 y Au_5 .

Un interesante ejemplo del último punto es la estructura de Pd_{13} . En el Cap. 4 y en la Ref. [37], utilizando un algoritmo genético y relajando con el código *ab initio* SIESTA se concluyó que el icosaedro era la configuración de mínima energía. Utilizando DDUS se obtienen varias estructuras con energías más bajas que el icosaedro de Pd_{13} , pero la reducción de energía sólo alcanza los 0.25 eV aproximadamente. En

la literatura aún se discute sobre la estructura de mínima energía entre un icosaedro [112–114] y la obtenida en los cálculos de este capítulo [110].

Una de las conclusiones destacadas de este capítulo es que una búsqueda sin sesgos mejora pero no asegura las probabilidades de obtener la configuración global de mínima energía. Para probar este punto se ha implementado un esquema que, comenzando con la generación de un banco de mínimos, permite la búsqueda sin sesgos de configuraciones de mínima energía de *clusters* pequeños. Como resultado de esta implementación se puede ver que, aparentemente, una búsqueda sesgada sobre la base de un conjunto de configuraciones de alta simetría ó un refinamiento simple de configuraciones de mínima energía obtenidas mediante potenciales fenomenológicos no es suficiente. Por el contrario, una relajación completa con DFT de un conjunto relativamente grande y diverso aumenta la probabilidad de obtener un mejor mínimo. También permite encontrar un conjunto de configuraciones mínimas que podría ser útil en interpretar datos experimentales que involucren temperaturas finitas.

Otro resultado importante de este capítulo es que los potenciales fenomenológicos considerados hasta este momento no son los más adecuados para describir los *clusters* de rodio en particular. Recordemos que los potenciales fenomenológicos utilizados hasta ese momento fueron desarrollados para reproducir las propiedades de los materiales en *bulk* y no en *cluster*, pero en ese momento eran los únicos disponibles. Lo anterior se ve reflejado, por ejemplo, en las figuras 6.2, 6.4 y 6.6. En estos tres gráficos podemos ver que las curvas de energía de los *clusters* después del refinamiento DFT cambian de manera notable su forma, en contraste con la monotonía de la misma función cuando la evaluamos fenomenológicamente. Otro ejemplo de este punto es la notable diferencia en el valor de la energía fenomenológica de la configuración tipo cúbica con respecto a la configuración biplanar para el *cluster* de

13 átomos de rodio, las cuales difieren en 10 eV aproximadamente. Por esto, aparece la necesidad de utilizar potenciales más específicos para *clusters*, de tal manera de superar esta dificultad.

Capítulo 7

Mejores potenciales fenomenológicos

Hasta este momento para obtener las estructuras de mínima energía se han utilizado dos algoritmos del tipo evolutivo sobre potenciales fenomenológicos, con una posterior refinación con métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [35,37]. Esta búsqueda ha sido realizada sobre potenciales que describen a los materiales en el *bulk*, por lo que en los cálculos realizados fueron hechos con una aproximación semi-clásica para la energía que no considera las características específicas de los *clusters*, ya que como se ha extrapolado desde los cálculos del Cap. 4, se requieren del orden de 20.000 átomos para que el 90% de los átomos de un *cluster* tengan la misma coordinación del *bulk*, es decir que un *cluster* se asemeje al *bulk*. Por tanto, es importante utilizar un potencial que posea algún tipo de información sobre la densidad electrónica, de tal manera que las interacciones estén modeladas de mejor manera.

En la literatura existen actualmente diversos intentos para crear este tipo de potenciales para *clusters* compuestos principalmente por metales. Jasper *et al.* [115] realizaron una parametrización de una función para *clusters* de aluminio. En rodio, Chien *et al.* [116] ajustaron un potencial de Gupta con la superficie de energía con

clusters de 2 a 6 átomos, modificando los cinco parámetros que definen a este potencial. En paladio, Shan *et al.* [117] extendieron el método de EAM para incluir, mediante cálculos de la teoría del funcional de la densidad, datos de *bulk*, superficies y *clusters* a su potencial. Este potencial también ajusta mediante otro conjunto de valores de sus parámetros información equivalente para oro. Debido al alto interés tecnológico de este último material, en la literatura se puede encontrar variados intentos por implementar un potencial que describa correctamente las interacciones para los *clusters* de oro [117–120]. El objetivo principal de este capítulo es estudiar las similitudes y diferencias en el cálculo de las estructuras de *clusters* pequeños de paladio y oro, utilizando los potenciales fenomenológicos de Gupta [64, 68] y de Shan [117], ya que ambos tienen parámetros para *clusters* de paladio y oro, por lo que es interesante comparar los resultados obtenidos minimizando ambos potenciales. También estos potenciales permiten estudiar las propiedades de *clusters* binarios compuestos de estos materiales, el cual se desarrolla en el Cap. 9.

En el desarrollo de este capítulo se reporta el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de pequeños *clusters* puros de paladio y oro, con 4, 8, 13 y 19 átomos. Las estructuras han sido obtenidas aplicando el algoritmo de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada sobre dos potenciales fenomenológicos distintos, más un algoritmo de reducción de configuraciones y un posterior refinamiento cuántico. El algoritmo de reducción fue desarrollado como una manera de corroborar que las configuraciones sometidas al refinamiento cuántico sean realmente diversas, lo cual fue uno de los problemas que se presentó en el desarrollo del Cap. 6. Entre los resultados obtenidos se destaca que ambos potenciales generan *clusters* que, después del refinamiento cuántico, tienen un valor muy similar en energía, pero con geometrías distintas, en particular para los casos de Pd₁₃, Au₁₃ y Au₁₉. Por tanto, el

potencial de Shan permite explorar nuevas cuencas de mínimos, obteniendo nuevas estructuras que son candidatas a ser los mínimos globales, ya que las diferencias en energía están dentro del error de los cálculos de la teoría del funcional de la densidad.

Este capítulo está organizado como sigue: en la sección 7.1 se detallan los métodos utilizados. Luego, en la sección 7.2, son presentadas las principales propiedades de los *clusters* de paladio y oro con 4, 8, 13 y 19 átomos en el *cluster*. Finalmente, en la sección 7.3 se cierra este capítulo con un análisis del método y una discusión de los resultados obtenidos.

7.1. Métodos y detalles computacionales

Para buscar la estructura del *cluster* de mínima energía se utilizó el algoritmo detallado en el Cap. 5, con la modificación en la generación de las estructuras especificada en la sección 5.3. Además, se utiliza la distancia definida por la ecuación (5.8).

Uno de los potenciales fenomenológicos utilizado para los cálculos de este capítulo es el llamado potencial de Gupta [64], el cual fue descrito en detalle en el Cap. 3. Los valores utilizados tanto para paladio como para oro, los cuales son utilizados en las ecuaciones (3.13) y (3.14) fueron tomados desde la Ref. [64], y se muestran en la Tabla 3.1.

El otro potencial fenomenológico utilizado en este capítulo es el llamado potencial de Shan, el cual fue presentado por Shan *et al.* en la Ref. [117] para reproducir las energías DFT tanto del compuesto paladio-oro en estado de *bulk* como de pequeños *clusters*. Este potencial se basa en el método del átomo embebido (EAM), estudiado en detalle en el Cap. 3. Como hemos mencionado, el método EAM es un potencial interatómico dependiente del ambiente electrónico producido por los electrones que rodean a la partícula. La particularidad de este potencial es que fue desarrollado

parametrizando con variados cálculos realizados en DFT, lo cual permite reproducir energías DFT tanto de los materiales en *bulk*, como también de pequeñas nanopartículas. Para ajustar las constantes de este potencial, los autores consideraron estructuras del *bulk*, superficies y *clusters* fijos. En este último caso, los autores ajustaron la energía de un conjunto de *clusters* para ambos materiales que variaron desde el dímero hasta un *cluster* con 147 átomos. Los *clusters* elegidos los podemos ver en la Fig. 7.1.

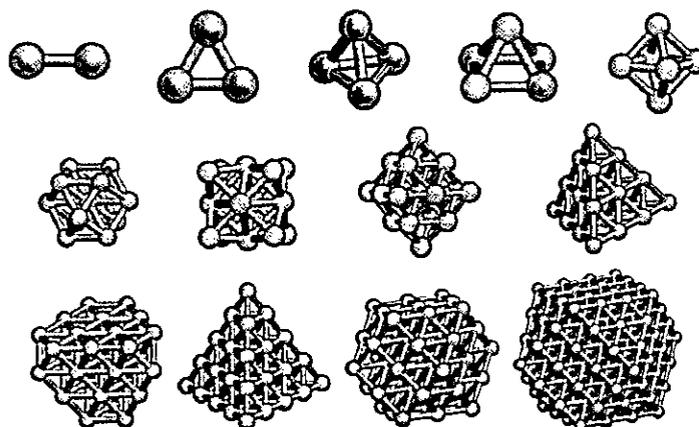


Figura 7.1: Geometrías de los *clusters* incluidos en la parametrización del potencial de Shan. Ellas son M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 , M_{13} , M_{14} , M_{19} , M_{20} , M_{31} , M_{35} , M_{55} y M_{147} respectivamente, con $M = \text{Pd}$ ó Au . Figura tomada de Bin Shan *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 035404 (2009).

Como fue visto en la sección 3.1, la energía total en el método EAM puede ser expresada como una suma de una energía del átomo embebido más una interacción de pares

$$E_{\text{tot}}[\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N] = \sum_i F[\rho_i] + \sum_{i < j} \phi[r_{ij}], \quad (7.1)$$

donde $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ denotan las coordenadas atómicas de N átomos en el sistema y F es la función que representa la energía del átomo embebido en una densidad electrónica ρ , y ϕ es la interacción de pares entre átomos vecinos localizados en r_i y r_j , y r_{ij}

su distancia. En este potencial, se optó por desarrollar una pequeña modificación a la parametrización de Zhou para la función de embebido [121]. En este caso, se agregó una función de *spline* adicional para la función de embebido en la región de baja densidad, es decir, desde 0 a ρ_m , para reproducir los ambientes de baja densidad en las nanopartículas. Las formas explícitas para $F(\rho_i)$, $\phi(r_{ij})$ y ρ_i son

$$F(\rho_i) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{mi} \left(\frac{\rho_i}{\rho_m} - 1 \right)^i & 0 \leq \rho_i < \rho_m \\ \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho_i}{\rho_n} - 1 \right)^i & \rho_m \leq \rho_i < \rho_n \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} - 1 \right)^i & \rho_n \leq \rho_i < \rho_0 \\ F_{ne} \left[1 - \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^\eta & \rho_i > \rho_0 \end{cases}, \quad (7.2)$$

$$\phi(r_{ij}) = \frac{A \exp[-\alpha(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}}, \quad (7.3)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left| \frac{f_e \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \right|. \quad (7.4)$$

En la ecuación (7.2) ρ_e es la densidad electrónica en equilibrio, y las densidades ρ_m , ρ_n y ρ_0 son añadidas para capturar las regiones de baja densidad. La densidad ρ_m tiene un valor especificado en la Tabla 7.1 tanto para oro como para paladio, mientras las densidades ρ_n y ρ_0 están definidas en términos de ρ_e , de la forma $\rho_n = 0.85\rho_e$ y $\rho_0 = 1.15\rho_e$. Los autores, en la Ref. [117], plantean que los parámetros ajustables F_{mi} , F_{ni} , F_i , F_{ne} y η mostrados en la ecuación (7.2) aseguran buenos resultados para la energía cohesiva, el módulo de *bulk* y las energías para los *clusters* entre el método EAM y DFT, tal como se puede ver en la Fig. 4 de la Ref. [117].

El numerador en la interacción de pares (7.3) es un potencial del tipo Morse generalizado de dos cuerpos, que combina una exponencial repulsiva de corto alcance

y una exponencial atractiva de largo alcance. En este caso, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_e es la distancia a primeros vecinos y A , B , α , β y f_e son parámetros ajustables. El denominador en la ecuación (7.3) es un término de corte tal que $\phi(r_{ij})$ tienda a cero a medida que r_{ij} se acerca al radio de corte. Los radios de corte para las interacciones atractivas y repulsivas son determinados por los parámetros κ y λ respectivamente. Para optimizar los parámetros se utilizó un método de Simplex de minimización. En la Tabla 7.1 se muestran los valores de todos los parámetros publicados en la Ref. [117], tanto para paladio como para oro.

Parámetro	Pd	Au	Parámetro	Pd	Au
r_e	2.7931	2.9557	F_{n0}	-2.2575	-2.0977
f_e	1.4928	1.1500	F_{n1}	-0.5163	-0.4809
ρ_e	19.9664	15.3629	F_{n2}	1.1767	-2.5861
α	8.6052	8.1432	F_{n3}	0.2276	-0.1795
β	4.6543	4.6534	F_0	-2.2986	-2.1396
A	0.3945	0.2463	F_1	0.0000	0.0000
B	0.5707	0.3505	F_2	1.4335	1.8111
κ	0.5962	0.4267	F_3	-2.6267	-0.3335
λ	0.7584	0.7540	F_{m0}	-1.5185	-2.0803
η	0.8943	1.2930	F_{m1}	-0.6368	-0.2169
ρ_m	6.2434	12.4162	F_{m2}	3.5613	1.8561
F_{ne}	-2.2947	-2.1394	F_{m3}	2.6796	-0.0072

Tabla 7.1: Parámetros para el potencial de Shan, según Shan *et al.* [117].

En este trabajo, con el procedimiento DDUS y los dos potenciales fenomenológicos descritos, se minimizaron 10 bancos de 30 configuraciones, obteniendo después del proceso, un total de 300 configuraciones por cada *cluster* y para cada potencial, es decir un total de 600 configuraciones para cada caso. Luego, se construyó un banco final con configuraciones distintas entre si, aplicando un proceso de post procesamiento, el cual podemos ver esquematizado en la Fig. 7.2. El algoritmo comienza fijando una configuración C_1 en el banco final. Para determinar si la configuración

siguiente C_i es suficientemente diversa para incluirla en el banco final se realizan las siguientes pruebas: primero se busca en el banco la configuración más cercana, en distancia, la cual llamamos en este caso C_j . Para medir la distancia $d(C_i, C_j)$ se utiliza la definición de Grigoryan *et al.* [109] dada por la ecuación (5.9). Luego, si la distancia (5.9) es mayor que una tolerancia δ (la cual es fija y está definida como la distancia promedio en el banco original), se dejan ambas configuraciones en el banco final. Si la distancia es menor que δ , se comparan los grupos de simetría $g(C_i)$ y $g(C_j)$, respectivamente. Si los grupos de simetría son distintos, se mantienen las dos configuraciones en el banco final. Si los grupos de simetría son iguales, se mide la energía E de cada uno de los *clusters*, tomando como la función energía del *cluster* el potencial fenomenológico que se utilizó para generarlo. Si la energía del *cluster* C_i es menor o igual que la energía del *cluster* C_j , se deja C_i en el banco final, ya que es menor en energía. Ahora, si la energía de C_j es menor o igual que la energía del *cluster* C_i , se reemplaza C_i por C_j en el banco final. Si ninguna de las condiciones anteriores se cumple, se elige al azar entre C_i y C_j para que conformen el banco final.

En todos los cálculos DFT se utilizó el programa VASP [80–82]. La diferencia con respecto a la configuración usada en los capítulos anteriores, es que para la energía de intercambio y correlación se utiliza la aproximación de Perdew, Burke y Ernzerhof [122,123]. Se hace este cambio ya que ha sido mostrado que los resultados en cuanto al magnetismo obtenidos por esta aproximación son mejores que con la aproximación de la densidad local, por ejemplo en las configuraciones magnéticas de *clusters* de cromo, manganeso y molibdeno [124].

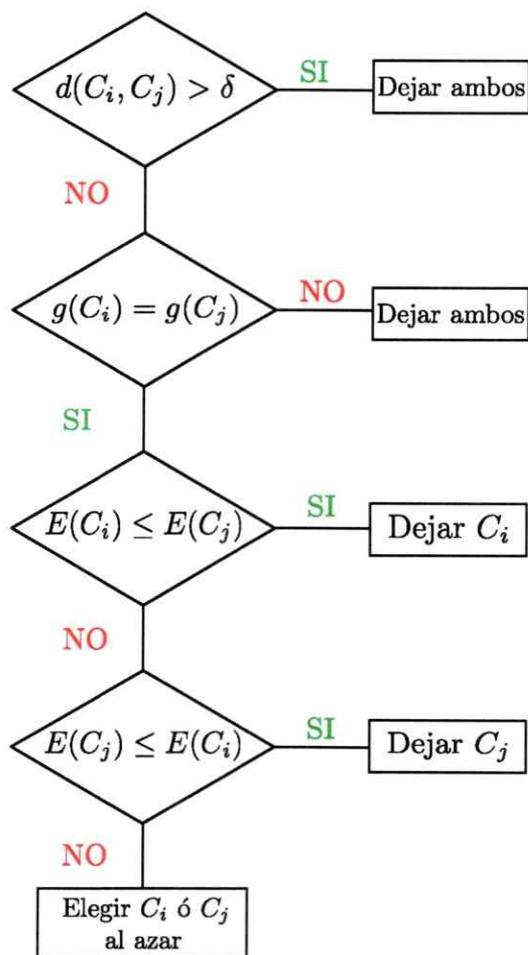


Figura 7.2: Diagrama de flujo para el post procesamiento de las configuraciones generadas con DDUS. Donde C_i y C_j son las configuraciones i y j del banco, respectivamente; d es la distancia de Grigoryan entre las configuraciones C_i y C_j ; δ es un parámetro fijo elegido como la distancia promedio en el banco original; g es el grupo de simetría de la configuración correspondiente y E es la energía de cada uno de los *clusters*, tomando como la función energía del *cluster* el potencial fenomenológico que se utilizó para generarlo.

7.2. Resultados

En primer lugar, en la Tabla 7.2, se muestra el resultado de aplicar el algoritmo de reducción a las 300 configuraciones generadas mediante el proceso de minimización implementado en DDUS para un potencial fenomenológico. Se observa que en la totalidad de los casos, el número de configuraciones a minimizar es menor o igual a 40, lo cual nos permitirá ahorrar mucho tiempo de cálculo computacional. Con respecto a la diversidad final de los bancos, se puede afirmar que ésta es alta, ya que el algoritmo de reducción logró dejar un banco de configuraciones diversas. Cada una de estas configuraciones ha sido refinadas cuánticamente mediante métodos de la teoría del funcional de la densidad usando el código VASP. Los resultados se revisan a continuación:

<i>Cluster</i>	Potencial	Número de configuraciones para DFT
Pd ₄	Gupta	4
Pd ₄	Shan	1
Pd ₈	Gupta	33
Pd ₈	Shan	7
Pd ₁₃	Gupta	4
Pd ₁₃	Shan	6
Pd ₁₉	Gupta	10
Pd ₁₉	Shan	10
Au ₄	Gupta	6
Au ₄	Shan	1
Au ₈	Gupta	27
Au ₈	Shan	7
Au ₁₃	Gupta	8
Au ₁₃	Shan	4
Au ₁₉	Gupta	40
Au ₁₉	Shan	10

Tabla 7.2: Configuraciones restantes después de aplicar el algoritmo de reducción.

Las geometrías adoptadas por los *clusters* de mínima energía de paladio y oro de 4, 8, 13 y 19 átomos son mostradas en la Fig. 7.3 para las configuraciones producidas por el potencial de Gupta y para el potencial de Shan. En la Tabla 7.3 se resumen algunas características de las configuraciones de mínima energía. En concreto, la energía de cohesión E_{coh} , la distancia promedio a primeros vecinos, el radio de corte para la distancia a vecinos más cercanos, el grupo de simetría, la fracción de átomos en el *cluster* con coordinación igual a la del *bulk*, la coordinación promedio y el momento magnético de las configuraciones mostradas en la Fig. 7.3. Sólo en dos casos el *cluster* no presentan ninguna simetría, siendo ambos *clusters* de Au₁₃.

<i>Cluster</i>	Potencial	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Pd ₄	Gupta	1.67	2.61	2.7	T _d	0	3.0	2.0
Pd ₄	Shan	1.67	2.61	2.7	T _d	0	3.0	2.0
Pd ₈	Gupta	2.06	2.67	2.7	D _{2d}	0	4.5	2.0
Pd ₈	Shan	2.05	2.67	2.7	D _{2d}	0	4.5	3.0
Pd ₁₃	Gupta	2.33	2.72	3.0	C _s	0	5.9	6.0
Pd ₁₃	Shan	2.33	2.71	3.0	C ₂	0	5.9	8.0
Pd ₁₉	Gupta	2.51	2.71	2.9	C _s	1/19	6.3	4.0
Pd ₁₉	Shan	2.51	2.73	3.2	C _s	0	6.5	2.0
Au ₄	Gupta	2.08	2.68	2.7	D _{2h}	0	2.5	0.0
Au ₄	Shan	1.76	2.76	2.8	T _d	0	3.0	2.0
Au ₈	Gupta	2.46	2.77	2.9	C _s	0	4.0	0.0
Au ₈	Shan	2.46	2.77	2.9	C _s	0	4.0	0.0
Au ₁₃	Gupta	2.62	2.78	2.9	–	0	4.5	1.0
Au ₁₃	Shan	2.61	2.82	3.1	–	0	5.2	1.0
Au ₁₉	Gupta	2.77	2.85	3.1	C ₃	1/19	6.3	1.0
Au ₁₉	Shan	2.77	2.83	3.0	C _s	0/19	5.7	1.0

Tabla 7.3: Varias propiedades físicas importantes de los *clusters* de mínima energía encontrados. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; d es la distancia promedio de los vecinos más cercanos, en Å; r_c es el radio de corte para la distancia a vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de átomos en el *cluster* con la coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

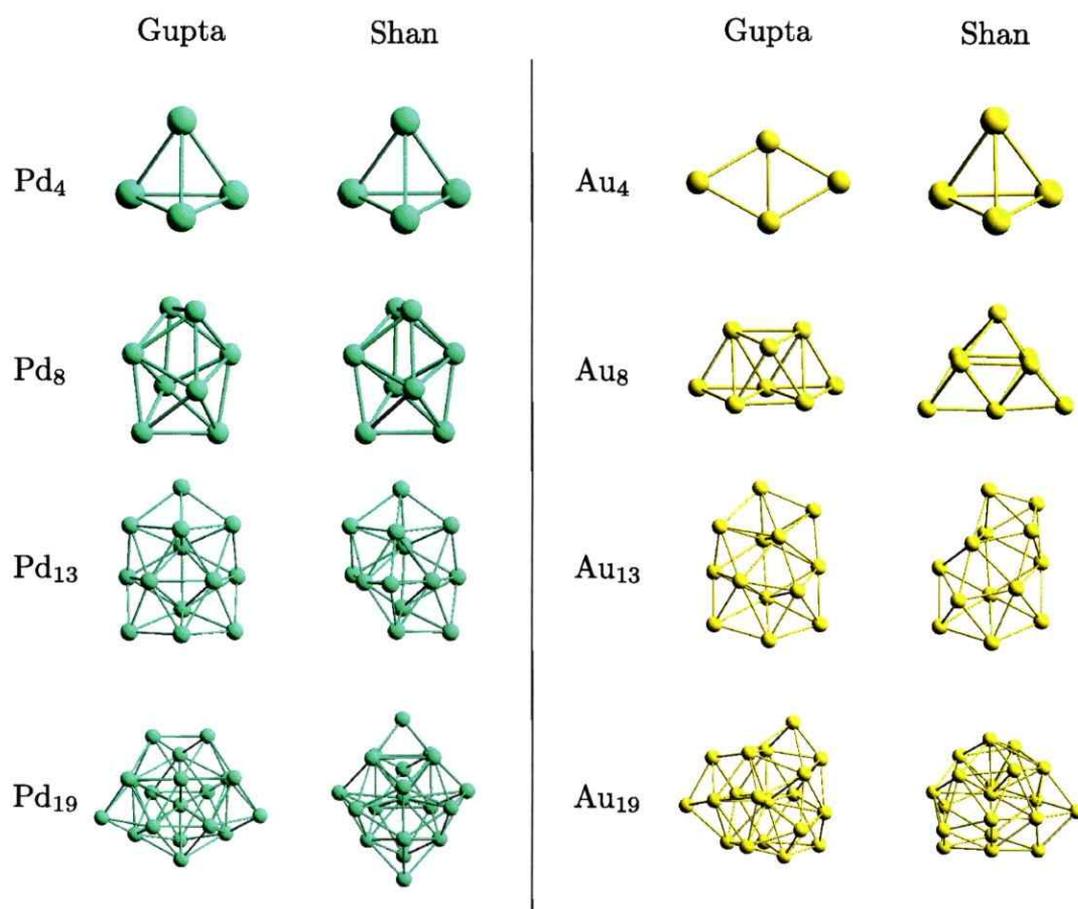


Figura 7.3: Configuración geométrica obtenida a partir del potencial fenomenológico de Gupta y de Shan para los *clusters* de paladio y oro con 4, 8, 13 y 19 átomos obtenidos con el procedimiento presentado en este capítulo.

En relación con las geometrías mostradas en la Fig. 7.3 se puede notar que ambos potenciales coinciden en la estructura de mínima energía para los *clusters* de Pd₄ y Pd₈, dando estructuras distintas para el resto de los casos. Las estructuras de los *clusters* de paladio con 4 y 8 átomos concuerdan con lo reportado en la literatura [84, 125–127]. El caso de Au₄ permite ver claramente el sesgo inicial presente en el potencial de Shan, debido a las configuraciones elegidas para el ajuste de los parámetros de este potencial, ya que todas las estructuras resultantes, después de realizar la búsqueda global, son tetraedros. Por tanto, el proceso de post procesamiento sólo deja una configuración, como se puede ver en la Tabla 7.2. Sin embargo, después de la minimización cuántica de las configuraciones del potencial de Gupta se obtiene que la estructura plana es la de menor energía, resultado consistente con el visto en la literatura [45, 128, 129]. Las configuraciones obtenidas desde el potencial fenomenológico pueden ser mejoradas utilizando más estructuras al momento de ajustar los parámetros del potencial. Este es un punto pendiente de esta tesis, y es una de las alternativas posibles para mejorar este y otros potenciales existentes en la literatura, utilizando más estructuras al momento de realizar la búsqueda de parámetros o utilizando otro tipo de búsqueda al momento de obtener los parámetros, como por ejemplo un algoritmo genético.

El caso de Au₈ es el primero que permite mostrar uno de los principales resultados de este capítulo: la inclusión de información sobre *bulk*, superficies y *clusters* en un potencial permite la obtención de nuevas estructuras con energías muy similares a las ya obtenidas, pero con geometrías originales en ambos materiales. La estructura de mínima energía proveniente del potencial de Gupta posee una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 2.46$ eV, la misma que posee la estructura proveniente desde el potencial de Shan. Sin embargo, al observar las geometrías de ambas, se puede ver que difie-

ren notablemente. En la Ref. [45] se reportó que la estructura de mínima energía proveniente del potencial de Shan es la de mínima energía para este caso, pero esta estructura no se obtiene con el potencial de Gupta. Por tanto, con el potencial de Shan se pueden explorar nuevas estructuras.

El mismo resultado se puede observar para la estructura de Pd_{13} , donde la diferencia en energía entre las dos estructuras es de aproximadamente 0.01 eV, valor que está dentro del error del código DFT utilizado. Es importante notar que la estructura proveniente del potencial de Gupta fue reportada como la de mínima energía en la Ref. [37], usando un procedimiento similar al empleado en este capítulo, el que fue estudiado en detalle en el Cap. 5. El resultado de las energías de cohesión similares se repite para el *cluster* de Au_{13} , donde se observa nuevamente una diferencia mínima en las energías de cohesión, pero estructuras diferentes provenientes de los potenciales. Sin embargo, estos están alrededor de 0.5 eV por encima del mínimo de energía reportado en la literatura, la cual es una estructura completamente plana [128, 130, 131].

Finalmente, en los casos de los *clusters* de 19 átomos, se puede verificar nuevamente el comportamiento observado en los *clusters* de 8 y 13 átomos. En ambos casos la diferencia en la energía de cohesión es esencialmente nula, pero las geometrías de los *clusters* de menor energía, según este procedimiento, difieren notablemente. Además, en el *cluster* proveniente del potencial fenomenológico de Gupta se observa que hay un átomo por *cluster* que tiene una coordinación igual que el material en el *bulk*. En el caso de Pd_{19} la diferencia en energía de cohesión con respecto a la reportada como la estructura de mínima energía en las Refs. [37, 125, 127] es de aproximadamente 0.02 eV. La estructura reportada anteriormente en la literatura resultó ser la de mínima energía después de aplicar el procedimiento de DDUS para el potencial de

Shan, la cual después de la refinación cuántica no resultó ser de mínima energía. Este resultado reafirma la importancia de desarrollar potenciales específicos para *clusters* pequeños, ya que con estos se pueden obtener estructuras que, si bien es cierto, no difieren notablemente en energía, forman nuevas estructuras, las cuales pueden llegar a ser las de menor energía.

7.3. Discusión

En este capítulo se ha aplicado el esquema de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada para establecer las diferencias y similitudes entre las estructuras obtenidas mediante dos potenciales fenomenológicos: el potencial de Gupta, que fue desarrollado para reproducir exclusivamente las propiedades del *bulk* y el potencial de Shan, que incluye información del material en el *bulk*, superficies y *clusters* a través de sus parámetros. En particular, se ha calculado las propiedades estructurales y magnéticas de *clusters* de paladio y oro, con 4, 8, 13 y 19 átomos en cada *cluster*.

Los resultados obtenidos enfatizan el hecho que elegir geometrías con simetrías prejuiciadas es una elección incorrecta, tanto al momento de elegir estructuras para el ajuste de parámetros en un potencial fenomenológico como para la búsqueda de la estructura de mínima energía que posee un *cluster*. Este problema se aprecia en el resultado incorrecto de la estructura de mínima energía para el *cluster* de Au_4 con el potencial de Shan, ya que desde éste se obtuvo que la configuración de mínima energía resultó ser un tetraedro con el cual se ajustó el potencial, mientras que desde el potencial de Gupta se obtuvo una estructura plana, la cual es reconocida como la estructura de mínima energía en la literatura, y que según estos cálculos también es la configuración de menor energía. Una de las soluciones posibles para solucionar este

resultado incorrecto es utilizar más estructuras, incluyendo a las reportadas como de mínima energía al momento de realizar la búsqueda de parámetros, o utilizar una búsqueda más global al momento de obtener los parámetros, como por ejemplo un algoritmo genético.

Por otro lado, la implementación del nuevo post procesador permitió, por un lado, aumentar la diversidad de los bancos que posteriormente refinamos con técnicas DFT, un problema que afecta la búsqueda del mínimo de energía con este tipo de algoritmos [37], y por otro ignorar automáticamente las configuraciones repetidas en el banco que se obtiene desde el proceso de minimización asociado a DDUS, con el consiguiente ahorro de tiempo computacional.

En referencia al estudio comparativo de los resultados obtenidos con ambos potenciales, se concluye que la búsqueda de mínimos sobre el potencial de Shan aporta nuevas estructuras, las cuales después del refinamiento cuántico tienen energías muy similares a las aportadas desde el potencial de Gupta, con diferencias en energía menores a 0.01 eV, tal como se observó en las estructuras de los *clusters* de Au₈, Pd₁₃, Au₁₃, Pd₁₉ y Au₁₉. Las geometrías obtenidas desde el nuevo potencial son distintas a las obtenidas desde el potencial de Gupta, pero son buenas candidatas a ser mínimos globales del sistema, ya que las diferencias en energía están dentro del error de los códigos DFT. Esto indica la importancia de incluir información de *clusters* en los potenciales fenomenológicos, ya que al utilizar potenciales desarrollados exclusivamente para reproducir las propiedades del *bulk* se puede pasar por alto configuraciones que pueden resultar ser la de mínima energía.

Capítulo 8

Propiedades de *clusters* puros

Como ha quedado establecido, la determinación precisa de las estructuras geométricas de *clusters* compuestos por átomos que pertenecen a los metales de transición es de gran importancia, dada la dependencia entre la estructura y sus propiedades. Ahora bien, en los capítulos 4, 6 y 7 se logró el objetivo principal propuesto para esta tesis: encontrar y estudiar las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas de *clusters*. Si bien se logró refinar cada vez más el método para obtener las estructuras de mínima energía, en estos capítulos se utilizaron tres métodos distintos para obtener las configuraciones de menor energía, y en ellos se emplearon distintos minimizadores globales, potenciales fenomenológicos y aproximaciones en la teoría del funcional de la densidad. Por tanto, se hace necesario mostrar de la manera más clara y resumida todos los resultados obtenidos. Motivados por lo anterior, en este capítulo se presentan de forma ordenada y sistemática todos los resultados obtenidos, exponiendo un resumen de las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas de los *clusters* ordenados por elemento. Además, con el objetivo de obtener una caracterización más completa, se presenta un estudio de las propiedades ópticas de *clusters* de paladio, cuyos resultados pueden ser una herramienta posible para distinguir entre los diferentes *clusters* existentes en un eventual experimento.

Este capítulo está organizado como sigue: en la sección 8.1 se presentan las principales propiedades estructurales y magnéticas para los *clusters* obtenidas en los capítulos 4, 6 y 7. En la sección 8.2 se estudia las propiedades ópticas de *clusters* pequeños compuestos por átomos de paladio.

8.1. Propiedades estructurales y magnéticas

En esta sección se presentan las propiedades estructurales y magnéticas de *clusters* puros pequeños compuestos por metales de transición, los cuales se encuentran en las columnas 9, 10 y 11 de la tabla periódica. Específicamente rodio, paladio, plata, platino y oro, con tamaños que varían entre los 4 y 23 átomos.

8.1.1. *Clusters* de rodio

Las principales propiedades de los *clusters* de rodio con 5 y 13 átomos fueron obtenidas en el Cap. 6. Las estructuras de mínima energía de los *clusters* de rodio con 5 y 13 átomos son mostradas en la Fig. 8.1, y algunas de las principales propiedades de los *clusters* ya mencionados se presentan en la Tabla 8.1. En la literatura se han estudiado en profundidad las propiedades de estos *clusters*. Lamentablemente, para los dos casos estudiados, no se obtienen las configuraciones de mínima energía tanto para el caso de 5 átomos [132] como para el de 13 átomos [110–112, 132]. Se ha mostrado en la literatura que las estructuras cúbicas son energéticamente favorables para los *clusters* de hasta 27 átomos, debido a la configuración electrónica del rodio ($[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$) [133]. Estos enlaces son difíciles de reproducir con los potenciales fenomenológicos desarrollados en el momento de realizar éstos cálculos de mínima energía, los cuales poseen simetría esférica.

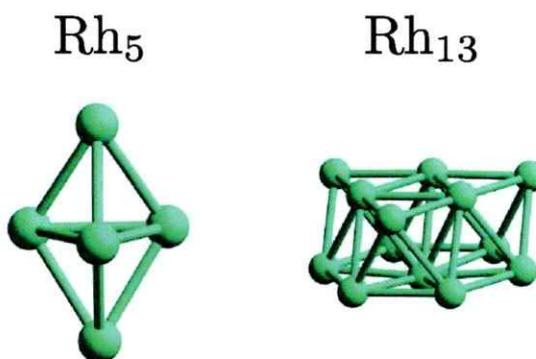


Figura 8.1: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 5 y 13 átomos de rodio, obtenidas con el procedimiento DDUS descrito en este trabajo.

<i>Cluster</i>	Potencial	Código DFT	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Rh ₅	Gupta	VASP	2.91	2.50	2.7	D_{3h}	–	3.6	3.0
Rh ₁₃	Gupta	VASP	3.77	2.59	3.2	C_{3v}	0	5.5	11.0

Tabla 8.1: Algunas propiedades físicas de los *clusters* de rodio obtenidas con el procedimiento DDUS. E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; Potencial es el potencial fenomenológico utilizado para generar la geometría; Código DFT es el programa utilizado en el refinamiento cuántico; d es la distancia a primeros vecinos promedio, en Å; r_c : es el radio de corte para los vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de los átomos del *cluster* con coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

8.1.2. *Clusters* de paladio

Las principales propiedades de *clusters* de paladio con 4, 5, 8, 13–21 y 23 átomos fueron obtenidas de tres maneras distintas en los capítulos 4, 6 y 7. Las estructuras de mínima energía de los *clusters* de paladio con 4, 5, 8, 13 a 21 y 23 átomos son mostradas en la Fig. 8.2, y las principales propiedades de los *clusters* ya mencionados se muestran en la Tabla 8.2. Debemos notar que, debido a la diferencia de la elección de la aproximación para la energía de intercambio y correlación entre el Cap. 4 y los capítulos 5 y 7, en la Fig. 8.2 y en la Tabla 8.2 se muestra explícitamente la aproximación utilizada en la refinación cuántica de la semilla. En comparación con la literatura, se encontraron nuevas estructuras de mínima energía para Pd₁₉ y Pd₂₃, confirmándose las estructuras de menor energía en el resto de los casos [36, 84, 125]. En el caso de Pd₁₃, existe cierta controversia en la literatura sobre la estructura de mínima energía entre un icosaedro [112–114] y la obtenida por nosotros [110].

8.1.3. *Clusters* de plata

Las principales propiedades de los *clusters* de plata con 5, 13 y 23 átomos fueron obtenidas en el Cap. 6. Las estructuras de mínima energía de los *clusters* de plata con 5, 13 y 23 átomos son mostradas en la Fig. 8.3, y las principales propiedades de los *clusters* ya mencionados se muestran en la Tabla 8.3. En comparación con la literatura, se logró reobtener las configuraciones de mínima energía reportadas para los casos de 5 átomos [134] y 13 átomos [33, 135]. De acuerdo con el estudio de la literatura, éste es el primer cálculo realizado en 23 átomos de plata.

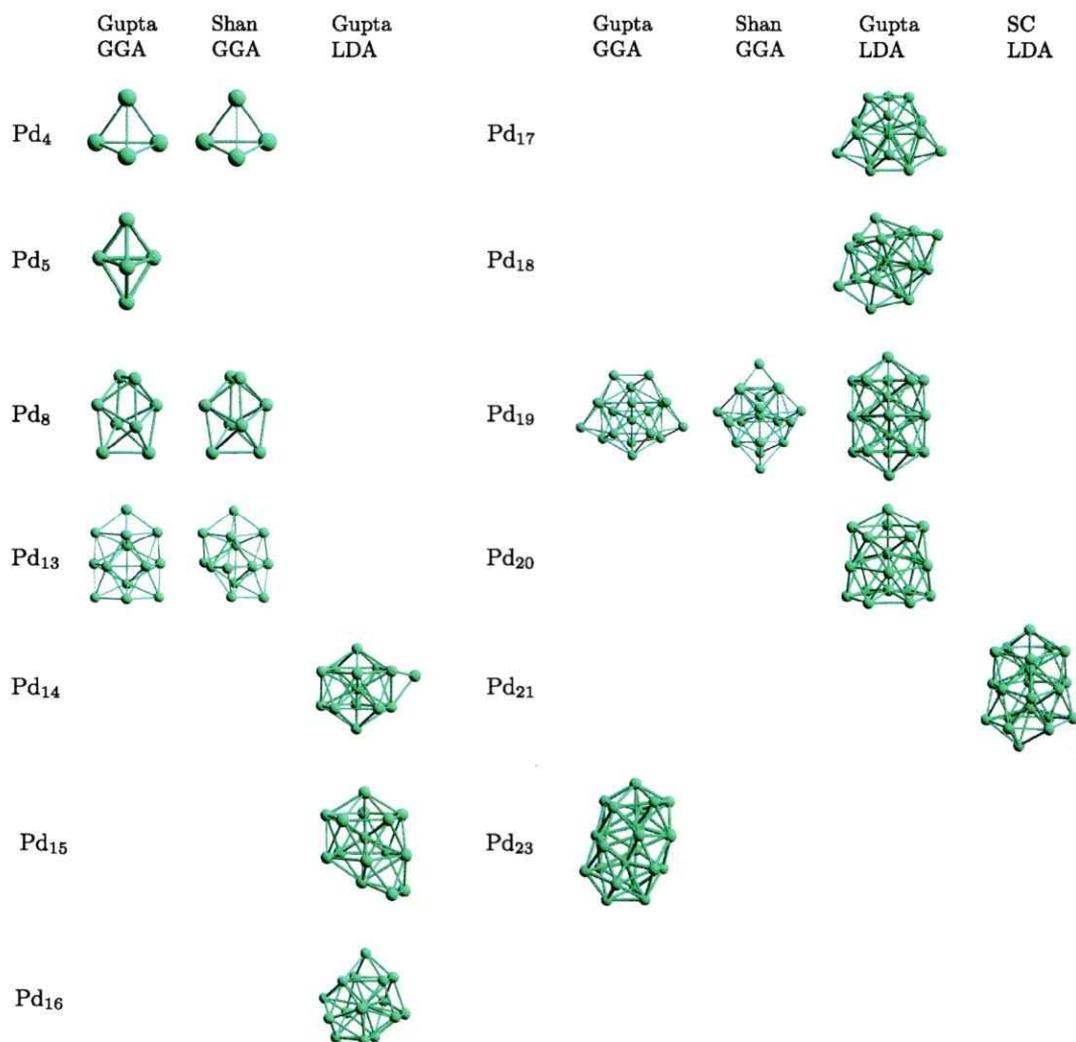


Figura 8.2: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 4, 5, 8, 13–21 y 23 átomos de paladio, obtenidas con GA y el procedimiento DDUS.

<i>Cluster</i>	Potencial	Código DFT	Funcional XC	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Pd ₄	Gupta ó Shan	VASP	GGA	1.67	2.61	2.7	T _d	0	3.0	2.0
Pd ₅	Gupta	VASP	GGA	1.78	2.64	2.9	D _{3h}	-	3.6	2.0
Pd ₁₃	Gupta	VASP	GGA	2.33	2.72	3.0	C _s	0	5.9	6.0
Pd ₁₃	Shan	VASP	GGA	2.33	2.71	3.0	C ₂	0	5.9	8.0
Pd ₁₄	Gupta	SIESTA	LDA	3.17	2.72	3.0	C _{3v}	1/14	6.43	8.0
Pd ₁₅	Gupta	SIESTA	LDA	3.22	2.71	2.9	C _{2v}	1/15	6.4	8.0
Pd ₁₆	Gupta	SIESTA	LDA	3.29	2.68	2.8	C _s	0	5.25	4.0
Pd ₁₇	Gupta	SIESTA	LDA	3.33	2.70	2.8	C _{2v}	0	5.41	4.0
Pd ₁₈	Gupta	SIESTA	LDA	3.36	2.68	2.9	-	0	5.78	2.0
Pd ₁₉	Gupta	SIESTA	LDA	3.37	2.73	2.9	D _{5h}	2/19	7.16	6.0
Pd ₁₉	Gupta	VASP	GGA	2.51	2.71	2.9	C _s	1/19	6.3	4.0
Pd ₁₉	Shan	VASP	GGA	2.51	2.73	3.2	C _s	0	6.5	2.0
Pd ₂₀	Gupta	SIESTA	LDA	3.41	2.70	3.0	-	1/20	2.7	6.0
Pd ₂₁	Sutton y Chen	SIESTA	LDA	3.43	2.71	2.9	-	2/21	6.48	4.0
Pd ₂₃	Gupta	VASP	GGA	2.58	2.73	3.2	C _s	1/23	6.8	0.0

Tabla 8.2: Algunas propiedades físicas de los *clusters* de menor energía obtenidas con GA con una posterior refinación cuántica y el procedimiento DDUS. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; Potencial es el potencial fenomenológico utilizado para generar la geometría; Código DFT es el programa utilizado en el refinamiento cuántico; Funcional XC es el aproximación de intercambio y correlación utilizada en el cálculo DFT; d es la distancia a primeros vecinos promedio, en Å; r_c es el radio de corte para los vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de los átomos del *cluster* con coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

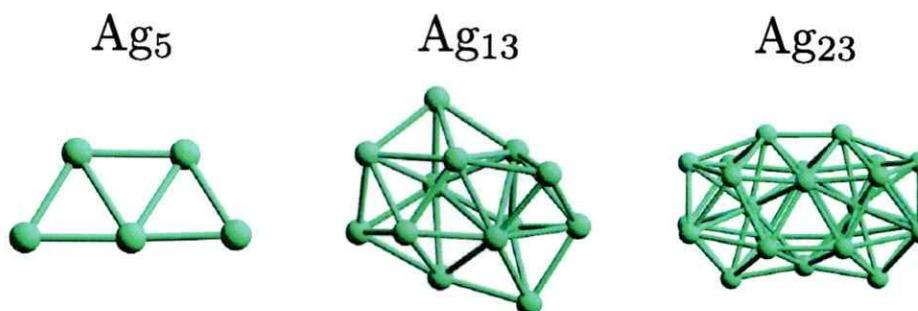


Figura 8.3: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 5, 13 y 23 átomos de plata, obtenidas con el procedimiento DDUS.

<i>Cluster</i>	Potencial	Código DFT	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Ag_5	Gupta	VASP	1.28	2.73	2.9	C_2	–	2.8	1.0
Ag_{13}	Gupta	VASP	1.68	2.85	3.2	C_2	0	5.7	1.0
Ag_{23}	Gupta	VASP	1.83	2.89	3.2	C_s	2/23	7.0	1.0

Tabla 8.3: Algunas propiedades físicas de los *clusters* de plata de menor energía obtenidas con el procedimiento DDUS. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; Potencial es el potencial fenomenológico utilizado para generar la geometría; Código DFT es el programa utilizado en el refinamiento cuántico; d es la distancia a primeros vecinos promedio, en Å; r_c es el radio de corte para los vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de los átomos del *cluster* con coordinación del *bulk*, AC es el coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

8.1.4. *Cluster* de platino

Las principales propiedades del *cluster* de platino con 5 átomos fueron obtenidas en el Cap. 6. La estructura de mínima energía del *cluster* de platino con 5 átomos es mostrada en la Fig. 8.4, y algunas de las principales propiedades del *cluster* ya mencionado se muestran en la Tabla 8.4. Esta estructura ha sido reportada en la literatura como la de menor energía [136, 137].

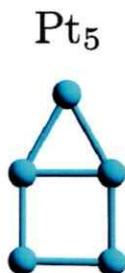


Figura 8.4: Configuración geométrica del *cluster* de mínima energía de 5 átomos de platino, obtenida con el procedimiento DDUS.

<i>Cluster</i>	Potencial	Código DFT	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	GS	FBC	AC	μ [μ_B]
Pt ₅	Gupta	VASP	2.85	2.48	2.7	C ₂	–	2.4	0.5

Tabla 8.4: Algunas propiedades físicas del *cluster* de platino de menor energía obtenidas con el procedimiento DDUS. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; Potencial es el potencial fenomenológico utilizado para generar la geometría; Código DFT es el programa utilizado en el refinamiento cuántico; d es la distancia a primeros vecinos promedio, en Å; r_c es el radio de corte para los vecinos más cercanos, en Å; GS es el grupo de simetría, FBC es la fracción de los átomos del *cluster* con coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

8.1.5. *Clusters* de oro

Las principales propiedades de *clusters* de oro con 4, 5, 8, 13, 19 átomos fueron obtenidas de dos maneras distintas, en los capítulos 6 y 7. Las estructuras de mínima energía de los *clusters* de oro con 4, 5, 13 y 19 átomos son mostradas en la Fig. 8.5, y las principales propiedades de los *clusters* ya mencionados se muestran ver en la Tabla 8.5. En la literatura se propone que las configuraciones de éstos *clusters* tienen geometría plana hasta 13 átomos en el *cluster* [128,138], y además se ha propuesto que la estructura más estable para 19 átomos es una pirámide truncada [138,139]. Sin embargo, esta discusión no está cerrada.

<i>Cluster</i>	Potencial	Código DFT	E_{coh} [eV]	d [Å]	r_c [Å]	SG	FBC	AC	μ [μ_B]
Au ₄	Gupta	VASP	2.08	2.68	2.7	D _{2h}	0	2.5	0.0
Au ₅	Gupta	VASP	1.76	2.68	2.9	C _s	0	2.8	0.6
Au ₈	Gupta	VASP	2.46	2.77	2.9	C _s	0	4.0	0.0
Au ₈	Shan	VASP	2.46	2.77	2.9	C _s	0	4.0	0.0
Au ₁₃	Gupta	VASP	2.62	2.78	2.9	–	0	4.5	1.0
Au ₁₃	Shan	VASP	2.61	2.82	3.1	–	0	5.2	1.0
Au ₁₉	Gupta	VASP	2.77	2.85	3.1	C ₃	1/19	6.3	1.0
Au ₁₉	Shan	VASP	2.77	2.83	3.0	C _s	0/19	5.7	1.0

Tabla 8.5: Algunas propiedades físicas importantes de los *clusters* de mínima energía encontrados con el procedimiento DDUS. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; Potencial es el potencial fenomenológico utilizado para generar la geometría; Código DFT es el programa utilizado en el refinamiento cuántico; d es la distancia promedio de los vecinos más cercanos, en Å; r_c es el radio de corte para la distancia a vecinos más cercanos, en Å; SG es el grupo de simetría, FBC es la fracción de átomos en el *cluster* con la coordinación del *bulk*, AC es la coordinación promedio y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

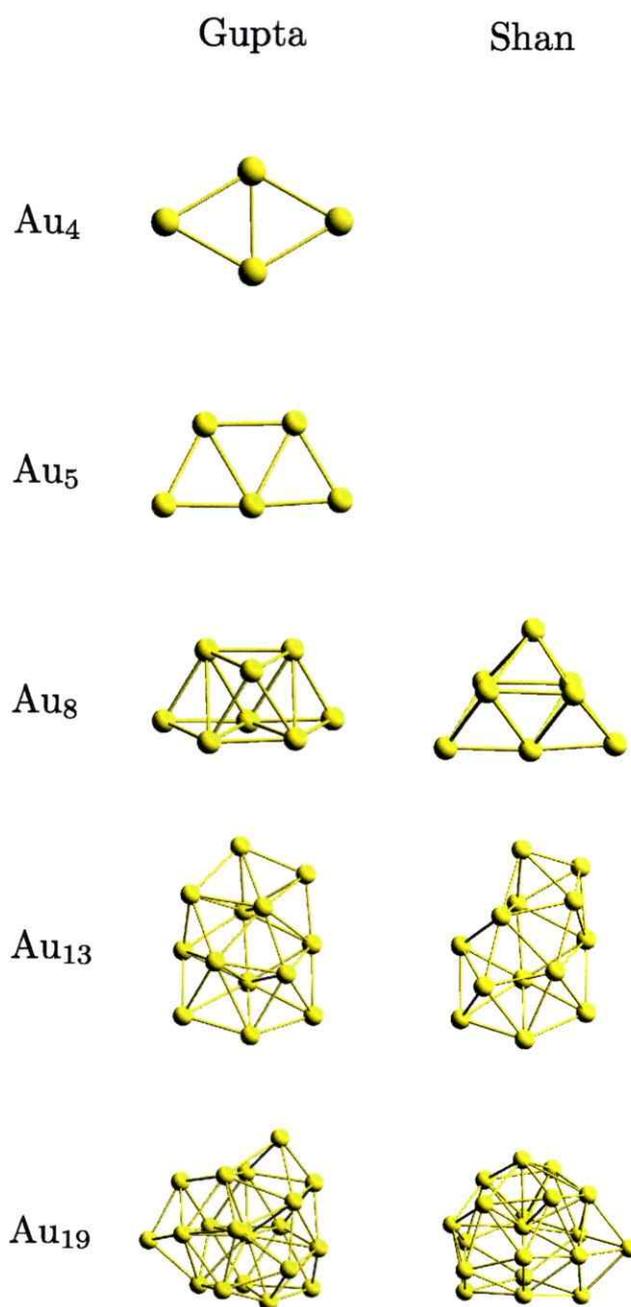


Figura 8.5: Configuraciones geométricas de los *clusters* de mínima energía de 4, 5, 8, 13 y 19 átomos de oro, obtenidas con el procedimiento DDUS.

8.2. Propiedades ópticas

Dentro del contexto de la aplicación tecnológica, conocer las propiedades básicas de los *clusters* se ha convertido en uno de los problemas más desafiantes dentro del mundo tanto de la física teórica como de la física experimental. Entre las herramientas que se han utilizado en los capítulos anteriores se encuentra la teoría del funcional de la densidad. Esta ha demostrado ser muy útil para cálculos del estado base o fundamental de moléculas, *clusters* y sistemas periódicos. Con esta teoría se pueden calcular propiedades tales como energías del estado base o fundamental y constantes de red, entre otras. Sin embargo, hay propiedades de interés tecnológico que no se pueden calcular con esta teoría, ya que éstas están relacionadas con los estados excitados. Aquí entra en juego la versión tiempo dependiente de la teoría del funcional de la densidad (TDDFT), la cual se ha convertido en una herramienta muy popular para realizar cálculos tales como las respuestas ópticas lineales y no lineales¹.

La implementación más general de TDDFT es el esquema de propagación temporal [140], en el cual las ecuaciones de Kohn y Sham tiempo dependiente son integradas sobre el tiempo. En el régimen de respuesta lineal, las energías de excitación pueden ser calculadas utilizando otro método: en el espacio de las frecuencias resolviendo una ecuación matricial [141]. La propagación temporal y la respuesta temporal son complementarias, pero tienen ventajas y desventajas. Por ejemplo, la respuesta lineal entrega todas las excitaciones en un sólo cálculo, mientras que la propagación temporal entrega sólo las excitaciones correspondientes a una perturbación inicial dada y se pueden necesitar varios cálculos por separado. Por otra parte, la propagación temporal se puede aplicar en problemas no lineales, como lo son la generación de armónicos altos en un láser intenso y en fenómenos tiempo dependientes, en los

¹En el apéndice A se muestran las ideas fundamentales detrás de esta extensión a DFT.

cuales la estructura iónica se relaja en función del tiempo. Computacionalmente, la propagación temporal escala de mejor manera en términos del tamaño del sistema.

Para calcular la propagación temporal de los *clusters*, se utilizó el código GPAW [142–144], el cual implementa el método de las ondas planas aumentadas (PAW) [145, 146] en el espacio real. Este es el único código que tiene implementado el método PAW en el espacio real, lo cual lo hace más interesante aún, ya que éste método provee descripciones confiables de los metales de transición y de la primera fila con orbitales *p* semillenos. Los resultados de esta sección fueron obtenidos durante una pasantía de tres meses, realizada entre los meses de octubre y diciembre del año 2008, bajo la supervisión Profesor Risto Nieminen y el Doctor Lauri Lehtovaara, ambos pertenecientes al Departamento de Física Aplicada de la Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Aalto, Finlandia. Los cálculos fueron realizados en los computadores del Centro para la Ciencia CSC-IT, dependiente del Ministerio de Educación de Finlandia.

En esta sección nos restringimos a un caso muy particular: el estudio de los espectros ópticos de *clusters* de paladio, de 2 a 6 átomos constituyentes. Estos sistemas están en alta relación con la línea general de esta tesis, y constituye el primer estudio de este tipo en este material en la literatura. Se consideraron las estructuras obtenidas en [84], las cuales han sido reconocidas en la literatura como candidatos posibles a ser las estructuras de mínima energía, y eran las únicas geometrías disponibles en ese momento.

8.2.1. Estructuras

Las propiedades de las estructuras de los *clusters* estudiados en este trabajo se muestran en la Tabla 8.6, y sus geometrías en la Fig. 8.6.

<i>Cluster</i>	E_{coh} [eV]	GS	μ [μ_B]
Pd ₂	2.14	D _{∞h}	2.0
Pd ₃	2.22	D _{3h}	0.0
Pd ₄	2.73	T _d	2.0
Pd ₅	2.90	D _{3h}	2.0
Pd ₆	3.11	O _h	0.0
Pd ₇	3.19	D _{5h}	2.0

Tabla 8.6: Propiedades principales de los *clusters* en su estado base. Donde E_{coh} es la energía de cohesión por átomo, en eV; GS es el grupo de simetría y μ es el momento magnético, en magnetones de Bohr.

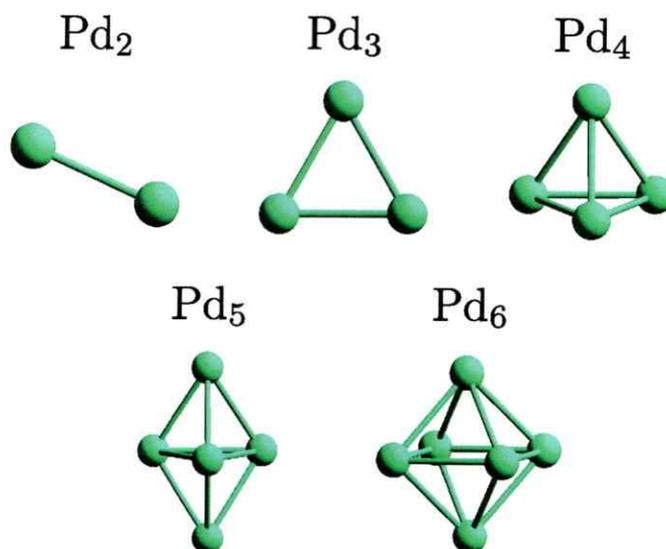


Figura 8.6: Estructuras utilizadas en el desarrollo de esta sección. Obtenidas de Rogan *et. al*, Phys. Rev. B **72**, 115421 (2005).

Las estructuras de mínima energía fueron obtenidas desde la referencia [84], donde se encontró la estructura para *clusters* de paladio, para 2 hasta 6 átomos. Éstas fueron encontradas computacionalmente mediante la aplicación de un algoritmo genético [47, 48, 51] sobre cinco potenciales fenomenológicos, con una posterior refinación DFT. Los potenciales fenomenológicos utilizados para encontrar las semillas de la refinación DFT fueron: Foiles, Baskes y Daw [65, 66], Voter y Chen [67], Gupta [64, 68], Sutton y Chen [75], finalmente Murrell y Mottram [69]. Los cálculos DFT fueron realizados con los códigos *Car-Parrinello Molecular Dynamics* [147] y SIESTA [20, 78, 79]. Para más detalles sobre las características estructurales y magnéticas de los *clusters* utilizados, revisar la Ref. [84].

8.2.2. Método y detalles computacionales

El trabajo computacional principal fue realizado en el programa GPAW [142, 143], el cual es un código que tiene implementado TDDFT en el espacio real utilizando el método de ondas planas aumentadas [145]. La evolución completa de las ecuaciones de Kohn-Sham tiempo dependientes fueron calculadas en GPAW para obtener el espectro de absorción óptica.

Calcular el espectro de absorción óptica de moléculas, *clusters* y sólidos es una de las aplicaciones más importantes de TDDFT, ya que el espectro óptico es una cantidad que se puede medir en un laboratorio, comparando así los resultados teóricos y experimentales. Para realizar estos cálculos se utiliza la ecuación de Schrödinger tiempo dependiente para una partícula en unidades atómicas

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \tilde{\mathcal{H}}_{\text{KS}} \psi_i(\vec{r}, t) , \quad (8.1)$$

donde $\psi_i(\vec{r}, t)$ son las funciones de onda de un electrón del sistema no interactuante de Kohn-Sham en función de la posición \vec{r} y el tiempo t , y el Hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{KS}}$ en

unidades atómicas y representación coordenada es

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_{\text{Hartree}}(\vec{r}, t) + v_{\text{xc}}(\vec{r}, t) , \quad (8.2)$$

donde éste consiste de la energía cinética de los electrones, un potencial externo tiempo dependiente $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$, el potencial de Hartree $v_{\text{Hartree}}(\vec{r}, t)$ y el potencial de intercambio y correlación $v_{\text{xc}}(\vec{r}, t)$. Los núcleos son tratados clásicamente a través de la aproximación de Born-Oppenheimer y las interacciones Coulombianas están incluidas en $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$.

En principio, hay dos maneras de calcular el espectro de absorción con TDDFT, una de ellas es propagando las ecuaciones tiempo dependiente de Kohn-Sham en tiempo real [140, 148, 149] para obtener desde ahí el tensor dipolar, ó calculando la respuesta lineal de los electrones al campo eléctrico externo en el dominio de las frecuencias, resolviendo las llamadas ecuaciones de Casida [141, 150]. En esta sección, se utiliza el primer acercamiento. Para mayores detalles de la teoría subyacente y la implementación de TDDFT en GPAW, revisar el apéndice A y las referencias [142, 143, 151], respectivamente.

El estado inicial, a $t = 0$ es perturbado con un impulso producido por un campo eléctrico

$$\vec{E}(t) = \epsilon\delta(t)\hat{k} , \quad (8.3)$$

donde \hat{k} es un vector unitario y ϵ es una cantidad pequeña, esto para asegurar que la respuesta del sistema es lineal, excitando sólo las transiciones dipolares. Por tanto, todas las frecuencias del sistema son excitadas con el mismo peso. Nuevamente en la ecuación (8.3) se utilizan unidades atómicas, por lo que la carga del electrón e , al igual que la constante \hbar , es igual a la unidad.

Al definir $\varphi_i(\vec{r})$ como las funciones de onda de Kohn-Sham del estado base, el

estado inicial para la evolución temporal a $t = 0^+$ es

$$\varphi_i(\vec{r}, t = 0^+) = \exp\left(i\frac{\epsilon}{a_0}\hat{k} \cdot \vec{r}\right) \varphi_i(\vec{r}, t = 0^-), \quad (8.4)$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Después de este paso inicial, las funciones de onda de Kohn-Sham son propagadas durante un tiempo largo, pero finito. En cada paso de tiempo, la densidad de carga total $\rho(\vec{r}, t)$ es actualizada. Por tanto, se calcula el momento dipolar eléctrico, $\vec{d}(t)$, a través de

$$\vec{d}(t) = e \int \rho(\vec{r}, t) \vec{r} d\vec{r}, \quad (8.5)$$

y desde (8.5) se calcula el tensor dipolar \vec{S} en la dirección \hat{k} [142] mediante

$$\vec{S}(\omega) \cdot \hat{k} = \vec{m}(\omega) \equiv \frac{2a_0\omega}{\pi\epsilon} \int_0^T \text{sen}(\omega t) g(t) [\vec{d}(t) - \vec{d}(0)] dt, \quad (8.6)$$

donde T es el tiempo total de la simulación y $g(t)$ es una función envolvente que es finita o con soporte sólo en la ventana de tiempo utilizada. Ésta es típicamente una Gaussiana o un decaimiento exponencial, y arroja las formas de las líneas espectrales simuladas.

En el caso de un *cluster*, donde no se tienen simetrías, se necesita realizar la evolución temporal (8.4) para tres direcciones independientes \hat{k}_1 , \hat{k}_2 y \hat{k}_3 , obteniendo así tres diferentes vectores $\vec{m}_1(\omega)$, $\vec{m}_2(\omega)$ y $\vec{m}_3(\omega)$. Finalmente, al promediar estos tres valores para cada frecuencia, se obtiene así el espectro total.

Los cálculos fueron realizados utilizando el funcional LDA para el intercambio y correlación [152], debido a los largos tiempos de cálculo implícitos para funcionales más avanzados. Los parámetros numéricos utilizados en los cálculos fueron los siguientes: *smearing* gaussiano de 0.02, paso de tiempo de 8 attosegundos, tiempo propagación total de 16 femtosegundos, tamaño de la grilla de 0.25 Å y tamaño de la caja de 12 Å. La justificación de la elección de los valores de la grilla y tamaño de la caja de simulación se presentan en la siguiente sección.

8.2.3. Resultados

Para obtener las propiedades ópticas de *clusters* de paladio, constituidos de 2 a 6 átomos, más específicamente el espectro óptico de los *clusters*, se comenzó estudiando el átomo de paladio, el cual se utilizó para realizar un estudio de convergencia de los espectros con respecto al tamaño de la grilla y el efecto del vacío de la caja que utiliza GPAW. En todos los espectros obtenidos se muestra además la orientación del *cluster* en la simulación, con el eje x - z en la hoja.

Como el código está escrito para realizar los cálculos en el espacio real, el primer paso fue determinar el tamaño de la grilla a utilizar. Esto es necesario para la seguridad de la convergencia en los cálculos. En la Fig. 8.7 se presenta el espectro óptico de un átomo de paladio con una perturbación inicial sólo en el eje z , debido a la simetría del átomo. Desde aquí, se puede concluir que con un valor de la grilla de 0.25 \AA es suficiente, ya que los espectros son muy similares para tres valores del tamaño de la grilla.

Luego, se estudió el efecto del vacío que rodea al átomo. Se puede concluir que el vacío mayor a 12 \AA no influye mayormente en la forma ni el valor de la intensidad del máximo principal del espectro óptico, como se puede observar desde la Fig. 8.8.

Ahora que los parámetros de la simulación están fijos, se estudió el dímero de paladio. Se consideró una distancia interatómica de 2.40 \AA [84], muy similar al resultado experimental aceptado, el cual es 2.48 \AA [98, 105]. En este caso, primero se vuelve a verificar que el vacío no influya en los cálculos, para esto calculamos dos vacíos distintos, 12 y 14 \AA , en la dirección z . Se puede ver de la Fig. 8.9 que el máximo principal no tiene mayores variaciones ni de forma ni de intensidad en sus máximos principales, pero para mayores energías los espectros difieren notablemente en forma. Esto sucede ya que el método utilizado es insuficiente para describir el com-

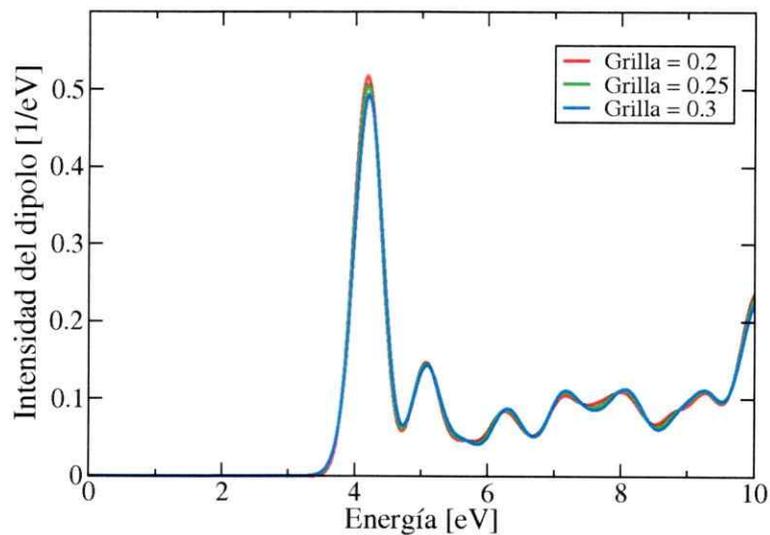


Figura 8.7: Intensidad en función de la energía para el átomo de paladio, donde se varía el tamaño de la grilla. Se observa que un valor de 0.25 es suficiente, y no se requiere reducir más el tamaño de ésta.

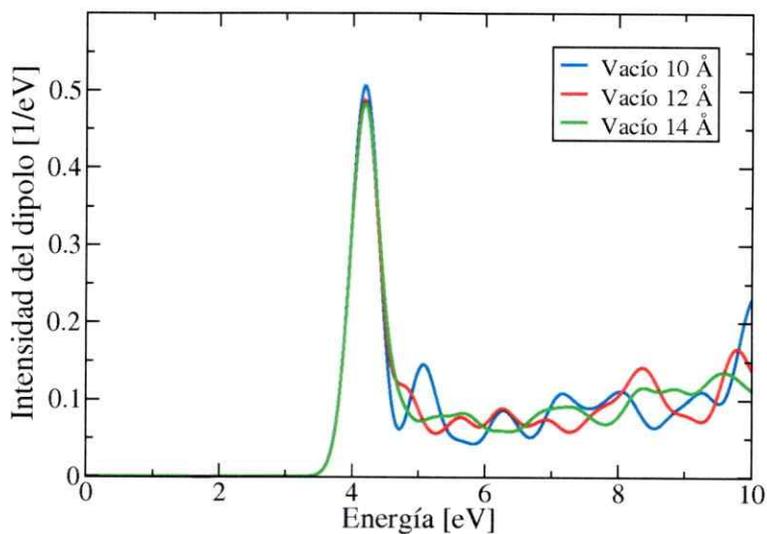


Figura 8.8: Intensidad en función de la energía para el átomo de paladio. Se observa que la forma del máximo principal no varía con el aumento del vacío, pero sí disminuye levemente su intensidad. También se observa el ruido numérico para altas energías.

portamiento de los electrones en la región de alta energía, ya que ésta está dominada por los procesos de ionización. También se observa la aparición de tres máximos, a diferencia del átomo de paladio, el cual posee sólo un máximo principal.

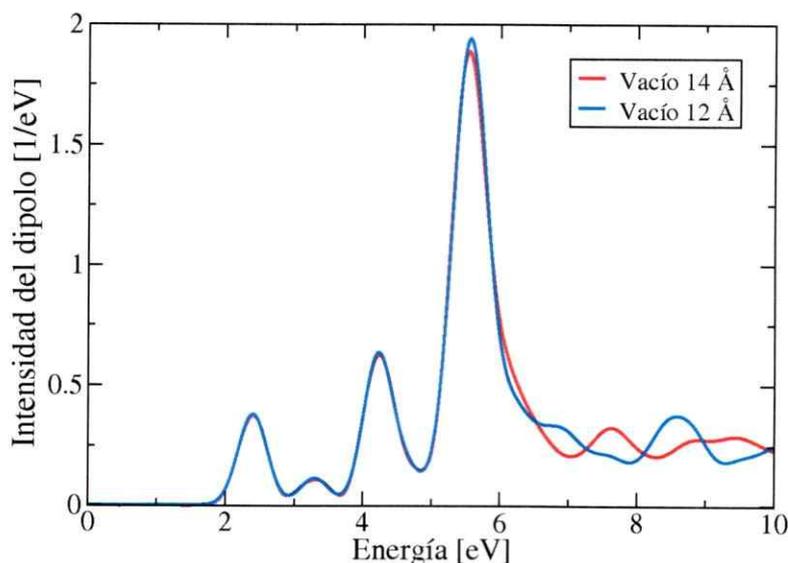


Figura 8.9: Intensidad en función de la energía para el dímero de paladio. Se puede observar que la intensidad de los máximos principales no son modificadas mayormente al aumentar el vacío alrededor del dímero de paladio. También se observa la aparición de tres máximos en la zona de baja energía, los cuales modificarán el espectro total del dímero.

Ahora se presenta el espectro completo para el dímero, con 12 Å de vacío en la caja, el cual se puede observar en la Fig. 8.10. Se puede notar que el máximo preponderante proviene de los átomos como si estuvieran aislados, pero aparecen nuevos máximos, el primero cercano a los 2.3 eV, el segundo cercano a 4.1 eV, el tercero cercano a 4.4 eV y el último cercano a los 5.6 eV. Además, se observa que, por simetría, el espectro en el eje x es igual al del eje y , dada la orientación del *cluster* en la caja en el momento de realizar la simulación.

Para el caso del trímero, se puede observar que el máximo principal está mucho

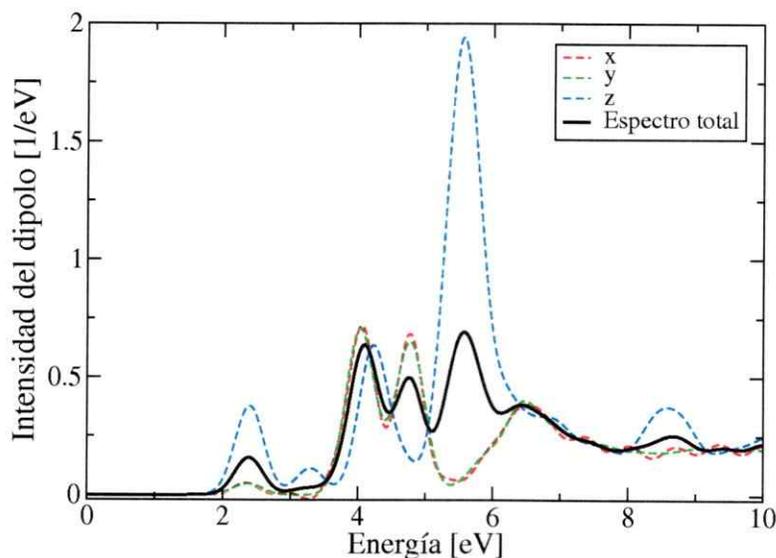


Figura 8.10: Intensidad en función de la energía para el dímero de paladio. Se observa la simetría implícita de la estructura, reflejada en la igualdad de los espectros en el eje x y en el eje y .

más definido que en el caso del dímero, por su forma y ubicación (Fig. 8.11). En esta figura se observa la variación en la intensidad del primer máximo, el cual se ubica aproximadamente en 2.8 eV. A diferencia del caso del dímero, el segundo máximo toma una forma más definida, y éste se ubica en aproximadamente 4.4 eV. Finalmente, el máximo principal está claramente definido, el cual se ubica aproximadamente en los 6.2 eV. Nuevamente, se puede observar la simetría implícita al momento de elegir la orientación del *cluster* en la caja de simulación, reflejado en la coincidencia de los espectros en el eje y y el eje z .

El espectro de Pd_4 se muestra en la Fig. 8.12. En éste, y a diferencia de los espectros anteriores, desaparece un máximo en la zona de bajas energías, dando paso a sólo dos máximos notables, uno ubicado en los 3.8 eV y el siguiente en los 6.1 eV aproximadamente. Además, se observa el aumento en la intensidad del máximo de mayor energía con respecto al caso anteriormente estudiado.

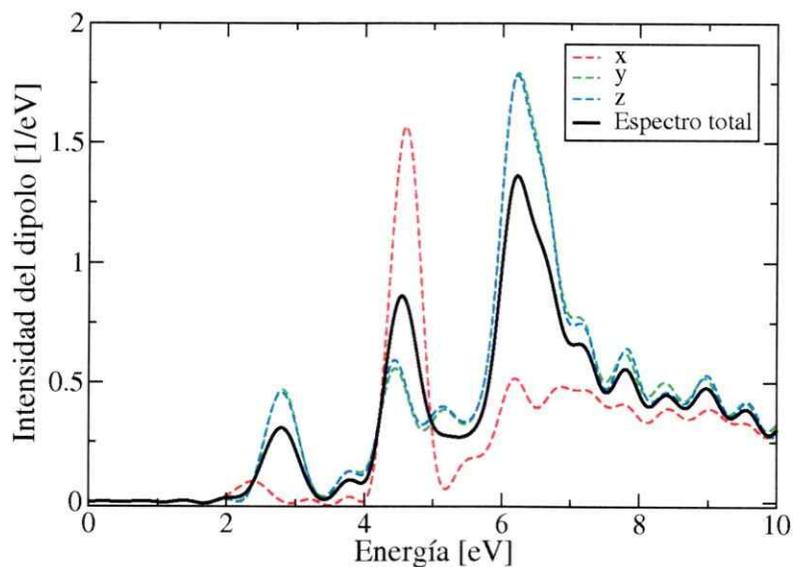


Figura 8.11: Intensidad en función de la energía para el trímero de paladio. A diferencia del espectro del dímero, se puede observar la diferenciación de los máximos en el rango de energías estudiadas.

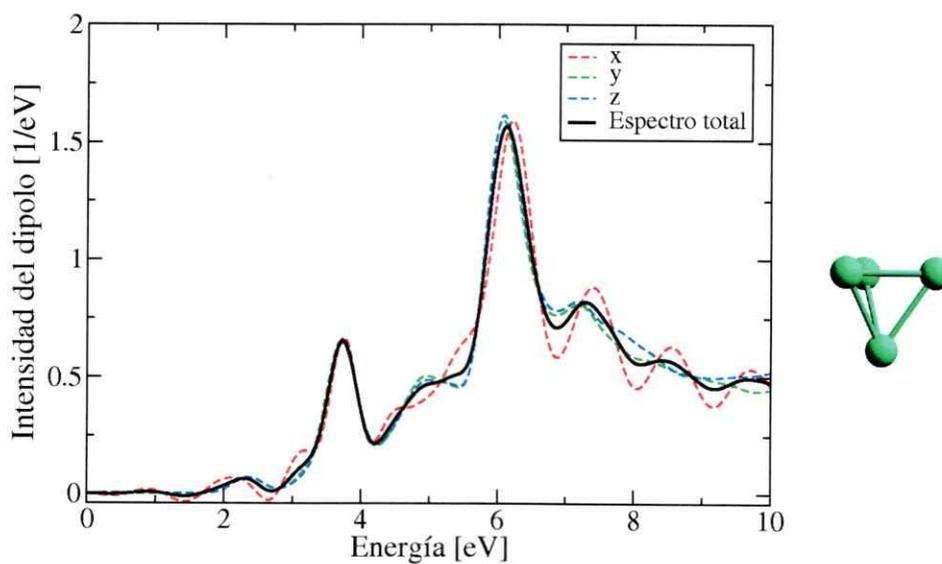


Figura 8.12: Intensidad en función de la energía para el *cluster* de Pd₄. Es importante notar la desaparición de un máximo de baja energía, y el aumento en intensidad del máximo de mayor energía.

El caso de Pd₅ fue distinto a todos los estudiados, ya que los autovalores obtenidos de la energía del sistema Kohn y Sham en el estado base no resultaron del todo satisfactorios, por lo que se decidió realizar el cálculo del estado base y tiempo dependiente con dos valores del ancho en la distribución de Fermi, 0.02 y 0.05. Los resultados de ambas simulaciones se muestran en la Fig. 8.13, de donde se observa que no existen mayores cambios cualitativos en los espectros totales variando estos parámetros. Con respecto a los máximos encontrados, se observa la atenuación del máximo de menor energía, el cual se ubica en los 3.5 eV aproximadamente, mientras que el máximo de mayor energía aumenta su intensidad, y se ubica en los 6 eV aproximadamente.

Para el espectro del Pd₆ se obtuvo el espectro que se muestra en la Fig. 8.14. En este *cluster* se obtiene un resultado cualitativamente distinto, ya que se perdió la forma del espectro que vimos hasta el Pd₅. Lo primero que se encuentra es que la contribución en cada eje es prácticamente idéntica, debido a la simetría del *cluster*. Segundo, se puede afirmar que, en la región previa al máximo principal existe un sólo máximo notable, el cual se encuentra en los 4.0 eV aproximadamente. El mayor cambio que se observa es el cambio en la forma del máximo principal, ya que al contrario de los casos anteriores, no se puede distinguir claramente un máximo intenso, sino que más bien contribuciones de distintas energías.

8.2.4. Conclusiones

En esta sección se ha calculado el espectro de absorción óptica para *clusters* de paladio, con tamaños que variaron desde 2 a 6 átomos constituyentes. De acuerdo con el estudio de la literatura, éste es el primer cálculo realizado de este tipo para el material seleccionado. Las diferencias entre los espectros obtenidos para los diferentes

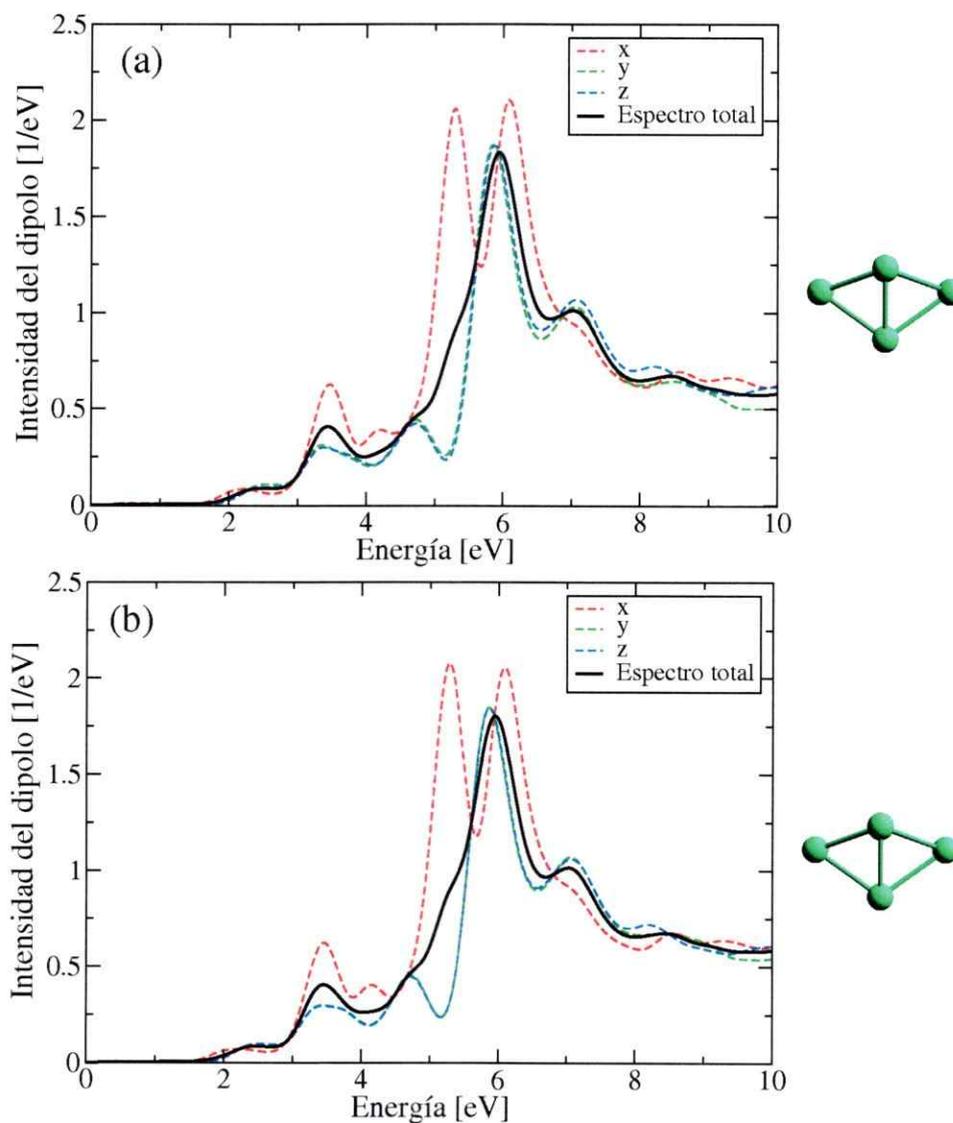


Figura 8.13: Intensidad en función de la energía para el *cluster* de Pd₅, con un *smearing* gaussiano de (a) 0.02 y (b) 0.05 respectivamente. No se observan mayores cambios cualitativos en el espectro total del *cluster*. Además, se presenta la baja en intensidad del máximo de menor energía, y el aumento en intensidad del máximo de mayor energía.

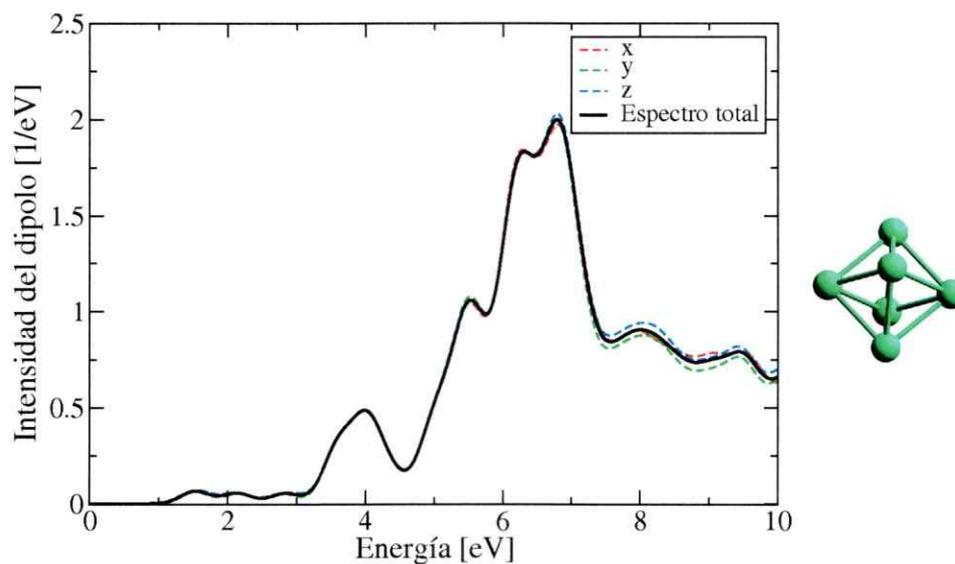


Figura 8.14: Intensidad en función de la energía para el *cluster* de Pd₆. Se observa la igualdad en las contribuciones para los distintos ejes, debido a la geometría del *cluster* utilizado. Además, se aprecian los cambios cualitativos en los máximos de baja energía y en el máximo principal.

clusters son notables, lo cual consolida la afirmación que la teoría del funcional tiempo dependiente puede determinar, de manera efectiva, las propiedades ópticas de *clusters* [153]. Entre los resultados obtenidos, se destaca el cambio en el espectro óptico al aumentar el número de átomos en el *cluster*, lo cual permitiría determinar el *cluster* disponible y su estructura en un experimento sólo midiendo el espectro óptico.

Capítulo 9

Clusters binarios

El estudio de las propiedades físicas y químicas de los *clusters* metálicos compuestos por dos elementos (o especies) es, en la actualidad, un importante campo de investigación en desarrollo [34, 154–157]. Además, este tipo de nanoestructuras constituyen una extensión natural del estudio de las propiedades de *clusters* puros que se presentaron en los capítulos anteriores. El interés por ellas está basado en el hecho que cuando se dopa un metal puro, el nuevo sistema exhibe, a menudo, propiedades distintas que los metales puros que los componen [158, 159]. Entre las diversas aplicaciones industriales que existen se pueden nombrar, como las más destacadas, el incremento de la actividad catalítica y la selectividad, la cual es adquirida mediante el uso de catalizadores bimetálicos [160]. Debido a sus propiedades catalíticas únicas, los *clusters* de metales de transición pequeños han sido estudiados en los últimos años. Más aún, los compuestos intermetálicos formados por metales de transición han sido un objeto importante de investigación por su amplio espectro de aplicaciones [161, 162]. Dentro de los metales de transición, los *clusters* compuestos por paladio llaman la atención, ya que son extremadamente sensibles en su actividad catalítica cuando se aumenta el número de átomos en el *cluster* [163].

Los *clusters* bimetálicos pequeños han sido estudiados en variados trabajos teóri-

cos y experimentales [129, 164–168]. Estos estudios han incluido reactividad química [169, 170], espectroscopia fotoelectrónica de iones negativos [171–174] y espectroscopia de absorción de *clusters* embebidos [175]. En particular, se ha mostrado que las nanopartículas bimetálicas de paladio y oro utilizadas como catalizadores exhiben buena estabilidad y excelente reactividad en variadas reacciones químicas, tales como hidrogenación aromática [176], oxidación de monóxido de carbono [177, 178], y síntesis de acetato de vinilo [179]. Más aún, ha sido mostrado experimentalmente que los patrones de ensamble, por ejemplo *clusters* de paladio en la superficie, juegan un rol fundamental en la reactividad catalítica de superficies bimetálicas [159, 177, 179]. Por tanto, un entendimiento detallado de las características de la estructura de los *clusters* de paladio y oro beneficiarían a las catálisis.

Como se ha establecido en los capítulos anteriores, el primer paso para determinar las propiedades de *clusters* puros y también de los binarios es la determinación precisa de la estructura geométrica que los átomos adoptan. Sin embargo, cuando se obtiene la geometría de un *cluster* binario mediante un algoritmo de búsqueda global, el problema es más complejo en comparación con el caso puro, ya que se suman la complejidad de la superficie de energía con la que se modela la interacción de los átomos y la existencia de dos tipos de átomos, lo cual lleva a la existencia de isómeros basados en la permutación de los átomos presentes en el *cluster*. Estos dos aspectos hacen de la optimización global de un *cluster* binario una tarea mucho más demandante que en el caso puro. Por tanto, antes de implementar una optimización global se debe aprender a manejar las dificultades adicionales que involucra el estudio de *clusters* binarios. Este es el objetivo principal de este capítulo: realizar una incursión inicial en el cálculo de geometrías de *clusters* binarios, de tal manera de conocer las dificultades más importantes involucradas en la búsqueda de la estructura de menor

energía y comenzar a proponer soluciones.

Desde un punto de vista teórico manejar los isómeros generados es un problema desafiante, ya que estos aumentan en función de los tipos de átomos presentes. Por ejemplo, para un *cluster* con geometría fija donde hay 7 átomos de un tipo y 6 de otro, hay 1716 isómeros posibles. En este ejemplo, realizar una refinación cuántica a cada isómero llevaría mucho tiempo, de aquí la importancia de filtrar los isómeros que son muy similares o están conectados mediante algún tipo de operación de simetría, tales como rotaciones o reflexiones. Con esta idea en mente, la estrategia utilizada consiste en desarrollar una técnica basada en agrupamiento jerárquico, la cual permite generar subconjuntos con los *clusters* que sean similares. De esta manera, se evita repetir cálculos de isómeros que están conectados mediante una rotación o reflexión, que es uno de los problemas al estudiar *clusters* binarios y el punto que queremos resolver. Cabe destacar que esta técnica sólo se utilizó en los casos “diluidos”, debido a que el caso general requiere desarrollar nuevas operaciones genéticas que intercambien el tipos de átomos, para luego realizar los cálculos, lo cual tiene asociado un tiempo computacional alto. En este capítulo, se entiende por diluido las situaciones donde exista sólo un átomo distinto en el *cluster*.

Por tanto, en este capítulo se estudian las propiedades estructurales y magnéticas de *clusters* binarios de Pd_xAu_y , con $x + y = 4, 13$ y para diferentes valores de x e y . Las estructuras binarias fueron obtenidas reemplazando algunos átomos en los *clusters* puros de paladio u oro. Las estructuras puras fueron obtenidas siguiendo el proceso detallado en el Cap. 7, el cual consistió en la utilización de la técnica de minimización global sobre dos potenciales fenomenológicos, más un algoritmo de reducción, y luego refinado con técnicas de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para elegir las estructuras binarias de interés en el caso diluido, se utilizó una técnica

de selección basada en un agrupamiento jerárquico. Estas estructuras fueron relajadas posteriormente con DFT, con el consiguiente ahorro de tiempo computacional. En primer lugar, se muestra esta técnica en tres casos sencillos: Pd_3Au , PdAu_3 y Pd_{12}Au icosaédrico, donde se observa que el agrupamiento jerárquico selecciona, de forma efectiva, los *clusters* que están conectados mediante una operación de simetría del mismo. Luego, se estudian las geometrías y el valor del momento magnético de los *clusters* binarios diluidos Pd_{12}Au y PdAu_{12} , donde se observa una variación del valor del momento magnético con respecto al caso puro. Finalmente, utilizando un reemplazo directo sobre todos los isómeros posibles, se analizó la evolución del momento magnético en la transición estructural del caso Pd_xAu_y , con $x + y = 4$.

Este capítulo está organizado como sigue: después de esta introducción se detallan los métodos utilizados en este capítulo, en la sección 9.1. Luego, en la sección 9.2, son presentadas las propiedades estructurales y magnéticas de los *clusters* de Pd_xAu_y , con $x + y = 4, 13$ y para distintos valores de x e y . Finalmente, en la sección 9.3 se cierra este capítulo con un análisis del método y una discusión de los resultados obtenidos.

9.1. Métodos y detalles computacionales

Como se vió en el Cap. 7, las estructuras puras de mínima energía fueron obtenidas mediante la aplicación de un algoritmo evolutivo sobre dos potenciales fenomenológicos. Las formas funcionales de los potenciales fueron dadas en el Cap. 3 y en el Cap. 7. Las semillas candidatas fueron posteriormente tratadas con un algoritmo de post procesamiento, para dejar sólo las configuraciones realmente diversas. Finalmente, se refinaron las estructuras obtenidas mediante códigos que implementan DFT. Las estructuras obtenidas después de este refinamiento se pueden observar en

la Fig. 9.1, y en la Tabla 9.1 se presenta el potencial con que fue generada la geometría, el valor de la energía de cohesión E_{coh} y del momento magnético μ de cada *cluster*.

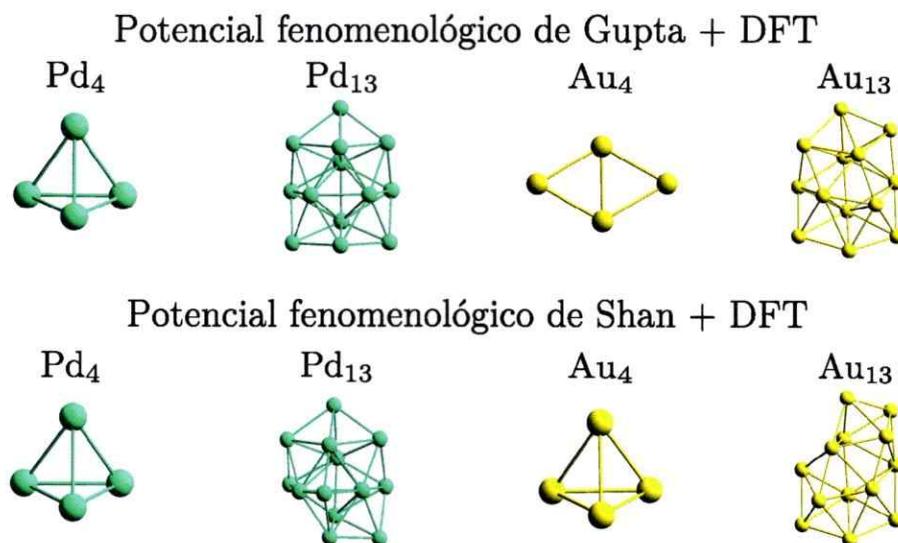


Figura 9.1: Estructuras puras de mínima energía para los potenciales fenomenológicos de Gupta [64,68] y Shan [117], después del refinamiento DFT.

<i>Cluster</i>	Potencial	E_{coh} [eV]	μ [μ_{B}]
Pd ₄	Gupta	1.67	2.0
Pd ₄	Shan	1.67	2.0
Pd ₁₃	Gupta	2.33	6.0
Pd ₁₃	Shan	2.33	8.0
Au ₄	Gupta	1.52	0.0
Au ₄	Shan	1.19	2.0
Au ₁₃	Gupta	2.06	1.0
Au ₁₃	Shan	2.05	1.0

Tabla 9.1: Algunas propiedades físicas de los *clusters* mostrados en la Fig. 9.1. En la tabla, E_{coh} es la energía de cohesión por átomo en eV, y μ es el momento magnético de cada *cluster*, en magnetones de Bohr.

Para construir los clusters binarios se siguió el procedimiento mostrado en la

Fig. 9.2. En primer lugar, se toma la estructura pura del elemento A con N átomos y se genera un conjunto de $P_{A,B}$ estructuras reemplazando N_B átomos en todas las posiciones posibles, dejando fija la geometría. En la Fig. 9.2 se puede ver la construcción del cluster binario Au_3Pd , donde se reemplazó un átomo de paladio en cada átomo de oro, obteniendo 4 configuraciones en total después del proceso de reemplazo. En general, si tenemos N_A átomos de la especie A , y N_B átomos de la especie B , el número de configuraciones $P_{A,B}$ resultantes después del proceso de reemplazo viene dado por:

$$P_{A,B} = \frac{N!}{N_A!N_B!} = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (9.1)$$

Luego de construir el conjunto de clusters binarios, se clasifican a partir de un agrupamiento jerárquico que detallamos a continuación. Éste método permite agrupar las configuraciones que posean similares características geométricas, ó que estén conectadas mediante una operación de simetría del *cluster*. En la Fig. 9.2 se observa este proceso en un caso sencillo, de donde se obtienen dos subgrupos y donde cada uno de los elementos constituyentes de los subgrupos están conectados mediante una operación de simetría, que en este caso particular son reflexiones sobre un plano. Finalmente, de cada subgrupo se elige un representante para la posterior refinación DFT, ya que los elementos de los subgrupos tendrán las mismas propiedades después del refinamiento.

A continuación, se explica el proceso de clasificación, el cual está basado en un agrupamiento jerárquico. En estadística, el agrupamiento jerárquico es un método de análisis que busca agrupar una colección de objetos en subconjuntos, de tal manera que aquellos objetos dentro de cada subgrupo se encuentren estrechamente relacionados entre sí, y sean sustancialmente distintos a los objetos asignados a otros subcon-

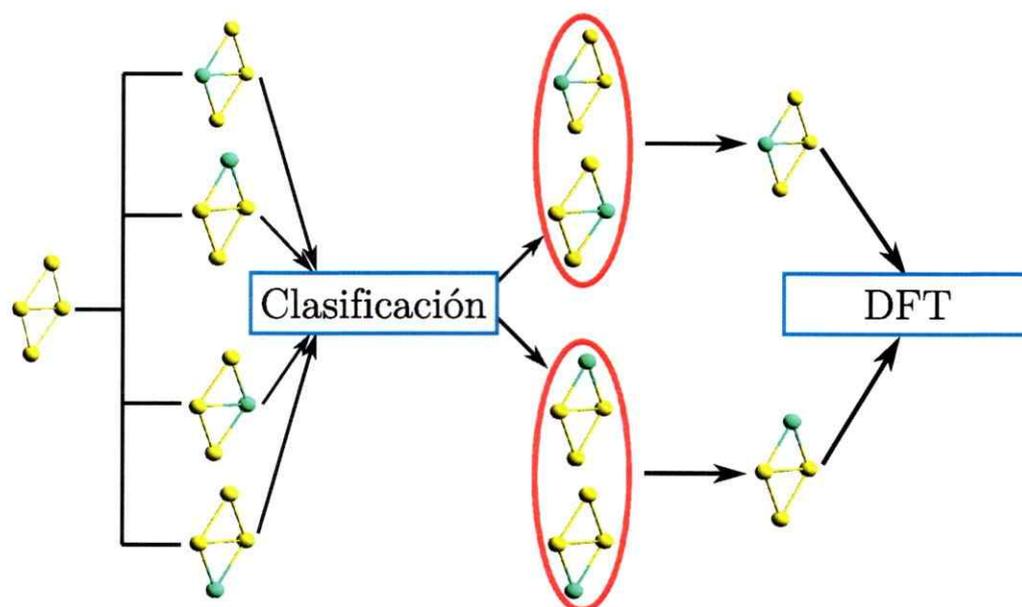


Figura 9.2: Principales pasos del procedimiento implementado: reemplazo, clasificación, agrupamiento, selección y posterior refinamiento cuántico. Este procedimiento se utilizará en todos los casos mostrados posteriormente.

juntos. El motor de todo este análisis es la noción de similaridad entre los objetos, en este caso los *clusters*. En la mayoría de los métodos del agrupamiento jerárquico, esto se logra mediante el uso de una métrica o distancia, determinando así la similitud de los objetos. En este capítulo se utiliza la distancia $d(\alpha, \beta)$ definida por Grigoryan *et al.* en la Ref. [109], que fue dada por la relación (5.9). Es importante destacar que esta distancia es invariante ante traslaciones y rotaciones del *cluster*, lo cual la hace eficiente al momento de discriminar las similitudes y diferencias entre dos *clusters*. Se utiliza este método para discriminar entre un conjunto de *clusters* binarios, cuáles son más similares y cuáles no, dejando sus geometrías fijas. Esto se logró de la siguiente manera: para cada *cluster* generado después del reemplazo se eliminó el átomo reemplazado, obteniendo un *cluster* puro de $N - 1$ partículas. Luego, se evaluó la distancia $d(\alpha, \beta)$, para luego agrupar las configuraciones que son

más cercanas, según la diferencia en el valor de la distancia entre ellas.

Para presentar de forma gráfica los resultados obtenidos del proceso de clasificación se utilizó un dendrograma, el cual es un diagrama tipo árbol comúnmente utilizado en los métodos de agrupamiento jerárquico. Éste agrupa en dos o más conjuntos los *clusters* que son similares según el criterio de distancia. En la Fig. 9.3 se muestra el dendrograma del conjunto de *clusters* de la Fig. 9.2. En cada dendrograma presentado se reportan las distancias entre cada elemento de los subgrupos que constituyen el dendrograma, y la distancia mínima entre los representantes de cada subconjunto, la cual da una idea de qué tan lejanos están los subgrupos entre sí. En este caso, se puede notar que los objetos constituyentes del grupo rojo y del grupo azul están muy cercanos en distancia entre sí, dado el valor obtenido. Además, el valor mínimo de la distancia entre los dos subgrupos es mayor que la distancia entre los representantes de los subconjuntos, por lo cual se eligió un representante de cada subgrupo para la posterior refinación cuántica. En todos los casos, se escogió el primer elemento de cada subgrupo, en este caso el primer *cluster* del grupo rojo y el primer *cluster* del grupo azul.

Para llevar a cabo la refinación cuántica se utilizó un código que implementa la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando en el programa VASP [80–82]. En los cálculos de este capítulo se ocupan las mismas especificaciones del Cap. 7, salvo por la diferencia que en este capítulo se utilizó un valor mayor de la energía de corte de las ondas planas, 330 eV. Este cambio fue realizado para simular correctamente el *cluster*, debido a la existencia de dos especies en el *cluster*, por lo que las energías de corte en las funciones de onda son insuficientes.

Como se dijo en el Cap. 4, una de las formas más comunes para estudiar la estabilidad de los *clusters* es calcular la energía de cohesión E_{coh} . La generalización

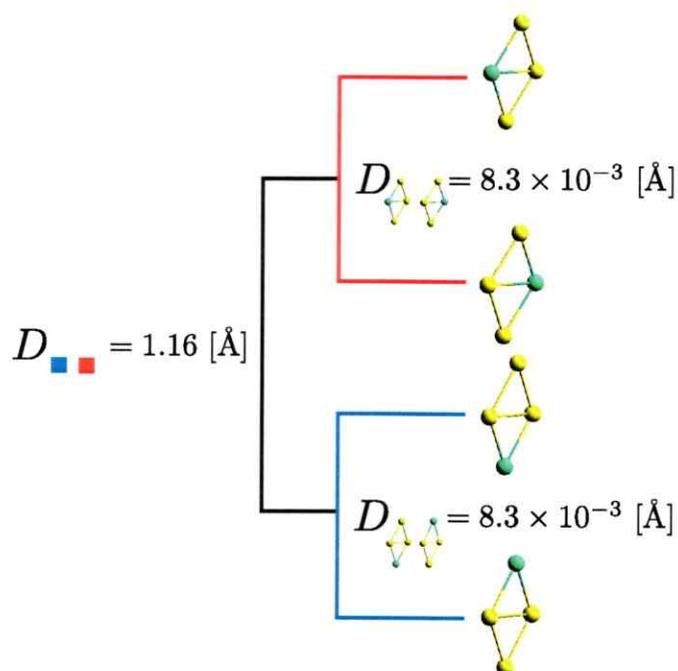


Figura 9.3: Representación de dendrograma para el caso del *cluster* binario Au₃Pd.

de la relación (4.1) para el caso binario es

$$E_{\text{coh}}(\text{Pd}_x\text{Au}_y) = \frac{E_{\text{Pd}_x\text{Au}_y} - (xE_{\text{Pd}} + yE_{\text{Au}})}{x + y}, \quad (9.2)$$

donde E_{Pd} y E_{Au} son las energías de los átomos de paladio y oro en el estado base, respectivamente.

9.2. Resultados

En esta sección se presentan las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas de *clusters* binarios de Pd_xAu_y, con $x + y = 4, 13$ y para distintos valores de x e y . Primero se analizan tres casos sencillos, en los cuales vemos las potencialidades del proceso de ordenamiento jerárquico. Luego, se estudian las propiedades de estructuras diluidas de *clusters* de 13 átomos, entendiendo por diluidas el *cluster* que posee

sólo un átomo de otra especie. Finalmente, se estudia la transición estructural, desde una estructura plana a una volumétrica y viceversa, agregando átomos de paladio a un *cluster* de oro.

En la Fig. 9.4 se muestran algunas de las propiedades del *cluster* puro de Pd₄ tetraédrico, en el cual se reemplaza un átomo de Pd por un átomo de oro. También se presenta el dendrograma asociado con el reemplazo en cada una de las posiciones posibles, y la estructura binaria que resultó ser de mínima energía después de la refinación cuántica para este caso. Este caso es interesante, ya que se aprecia que el agrupamiento jerárquico separa el conjunto total de *clusters* en dos subconjuntos, con una pequeña diferencia en distancias entre ellos, debido a que el tetraedro es levemente asimétrico, por lo que se puede concluir que el procedimiento es altamente sensible a las diferencias presentes en el conjunto o banco inicial, pero la distancia entre subconjuntos es pequeña, lo cual indica que los representantes de cada subconjunto son básicamente iguales. Después del refinamiento cuántico, se reafirma esta hipótesis, ya que observamos que el valor de la energía y el momento magnético de los dos *clusters* evaluados son $E_{\text{coh}} = 1.67$ [eV] y $\mu = 1.0$ [μ_B]. A la vez se observa que la energía de cohesión no varía debido al reemplazo de un átomo de paladio con un átomo de oro, pero su momento magnético varía considerablemente. El resultado de la estructura de mínima energía coincide con el obtenido en la Ref. [180].

En la Fig. 9.5 se muestran algunas de las propiedades del *cluster* puro de Au₄ plano, en el cual se reemplaza un átomo de oro por un átomo de paladio. Se muestra el dendrograma asociado con el reemplazo en cada una de las posiciones posibles, y la estructura binaria que resultó ser de mínima energía después de la refinación cuántica para este caso. En este caso se observa una gran diferencia geométrica entre los subconjuntos binarios, dada la geometría pura del *cluster*. Esto se puede notar

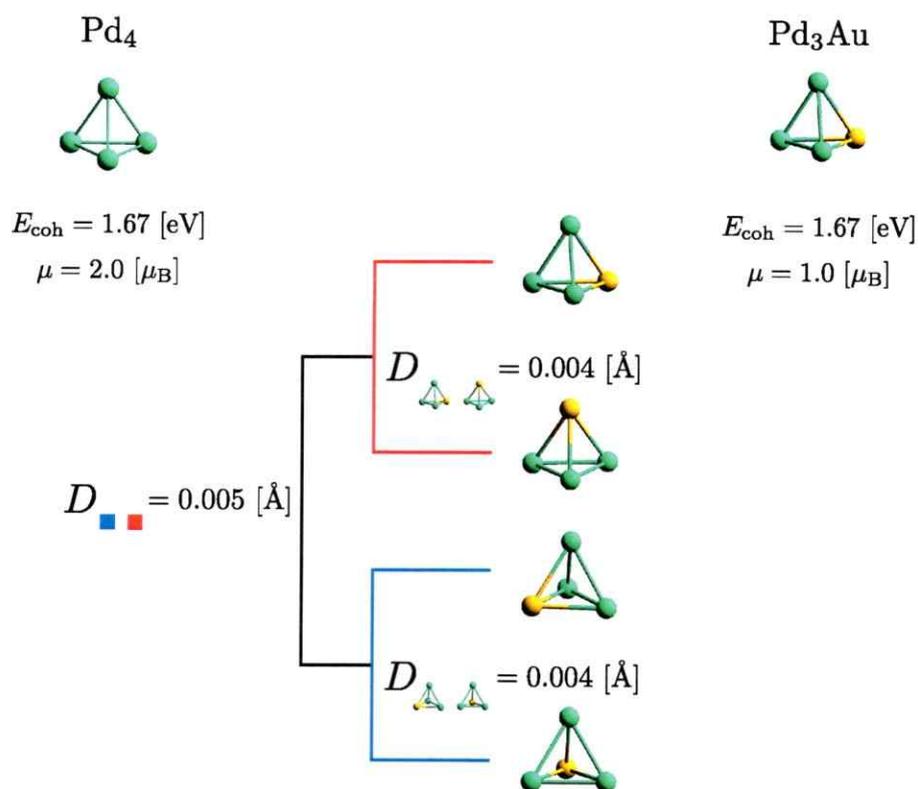


Figura 9.4: Dendrograma para el caso de Pd_3Au . Se observa que el agrupamiento jerárquico separa en dos subconjuntos a los *clusters*, esto debido a la leve asimetría presente en este caso. También se observa la disminución del momento magnético del *cluster* binario con respecto a su contra parte pura.

también en el valor de la distancia entre ellos, la cual podría indicar ahora que los dos *clusters* que serán refinados tendrán propiedades distintas. Después del refinamiento cuántico se obtuvo que la diferencia en energía entre los candidatos seleccionados es del orden de 0.1 eV. El valor de la energía de la configuración de menor energía en este caso es $E_{\text{coh}} = 1.56$ [eV] y el valor del momento magnético es $\mu = 1.0$ [μ_{B}]. También se observa la variación del momento magnético, que en este caso aumenta, al contrario del caso anterior. Este resultado de la estructura de mínima energía también concuerda con el mostrado en la Ref. [180].

En la Fig. 9.6 se presentan algunas de las propiedades del *cluster* puro de Pd₁₃ icosaédrico, en el cual se reemplaza un átomo de Pd por un átomo de Au. También se encuentra el dendrograma asociado con el reemplazo en cada una de las posiciones posibles, y la estructura binaria que resultó ser de mínima energía después de la refinación cuántica para este caso. Este último caso permite interpretar claramente el proceso de ordenamiento jerárquico como una manera de clasificar un conjunto de *clusters* en distintos subconjuntos, los cuales están conectados mediante una operación del grupo de simetría del *cluster*, pero sin considerar *a priori* el hecho que la geometría del *cluster* es altamente simétrica. Debido a la definición de distancia utilizada, este agrupamiento tiene otras posibilidades de uso, no solamente en el caso binario, sino que en cualquier caso donde se necesite agrupar un conjunto de *clusters* en subconjuntos cuyos elementos estén conectados mediante una operación de simetría. Después del refinamiento, la diferencia entre las configuraciones seleccionadas de cada subgrupo es de 0.06 eV. La energía de la configuración de mínima energía es $E_{\text{coh}} = 2.31$ [eV] y el momento magnético es $\mu = 7.0$ [μ_{B}]. Nuevamente se observa que el momento magnético al reemplazar un átomo de paladio por uno de oro disminuye. Con estos casos sencillos vemos que el proceso de ordenamiento

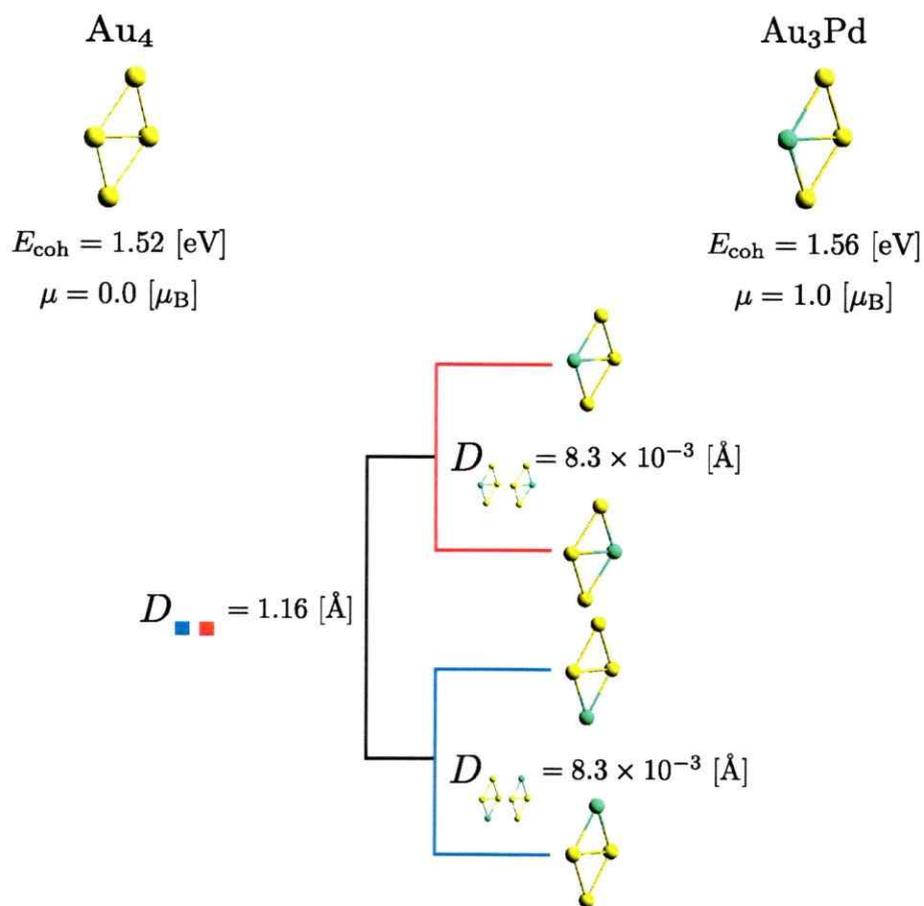


Figura 9.5: Dendrograma para el caso de Au₃Pd. Se observa que el agrupamiento jerárquico separa en dos subconjuntos a los *clusters* que en este caso son claramente distintos.

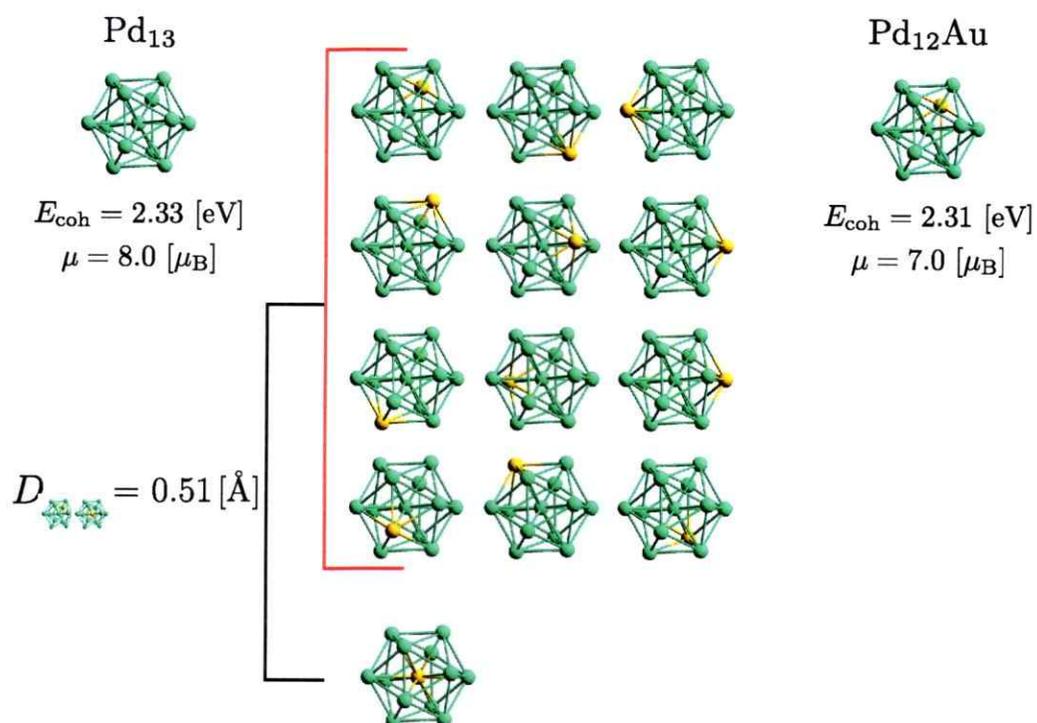


Figura 9.6: Dendrograma para el caso del *cluster* bimetalico Pd_{12}Au . Se observa que el agrupamiento jerárquico separa, de manera efectiva, el conjunto de *clusters* en dos subconjuntos, cuyos elementos están conectados mediante una operación del grupo de simetría del icosaedro.

jerárquico divide, de manera efectiva, el conjunto de *clusters* binarios en subconjuntos. Los elementos en cada subconjunto pueden estar conectados mediante una operación de simetría, pero esta información no es considerada *a priori* al momento de calcular las distancias entre *clusters*. Además, se puede ver que la definición de distancia utilizada es útil al momento de separar los grupos de *clusters* en subgrupos, dándonos una idea del resultado que se obtendrá después del refinamiento.

Ahora se presenta el estudio de las fases diluidas de los *clusters* de 13 átomos de Pd y Au, reemplazando un átomo en los *clusters* puros, aplicando un agrupamiento jerárquico entre el conjunto total para un posterior refinamiento cuántico. En la Fig. 9.7 se aprecian las estructuras que resultaron ser de mínima energía después del cálculo DFT de los candidatos respectivos. Desde la semilla de Pd₁₃ del potencial de Gupta se construyó la configuración diluida de Pd₁₂Au, la cual posee una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 2.33$ [eV] y un momento magnético de $\mu = 5.0$ [μ_{B}]. Al igual que en el caso de la Fig. 9.4, se observa que la energía de cohesión del *cluster* no sufre mayores modificaciones, al contrario del momento magnético. Este comportamiento se repite en la semilla de Pd₁₃ del potencial de Shan, cuya energía de cohesión es $E_{\text{coh}} = 2.33$ [eV] y su momento magnético es de $\mu = 7.0$ [μ_{B}]. Cabe mencionar que no se observan cambios cualitativos en las estructuras de ambos *clusters*. En cambio, en los *clusters* binarios de 12 átomos de oro y uno de paladio si se presentan cambios en las energías de cohesión de los *clusters*, de manera similar a lo visto en el caso de la Fig. 9.5. La semilla del potencial de Gupta tiene una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 2.14$ [eV] y un momento magnético es de $\mu = 0.0$ [μ_{B}], con una diferencia de energía con respecto al caso puro de ≈ 0.08 eV. Finalmente, el *cluster* binario proveniente del potencial de Shan posee una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 2.13$ [eV] y un momento magnético de $\mu = 0.0$ [μ_{B}], con una diferencia de energía con respecto

al caso puro de ≈ 0.08 eV.

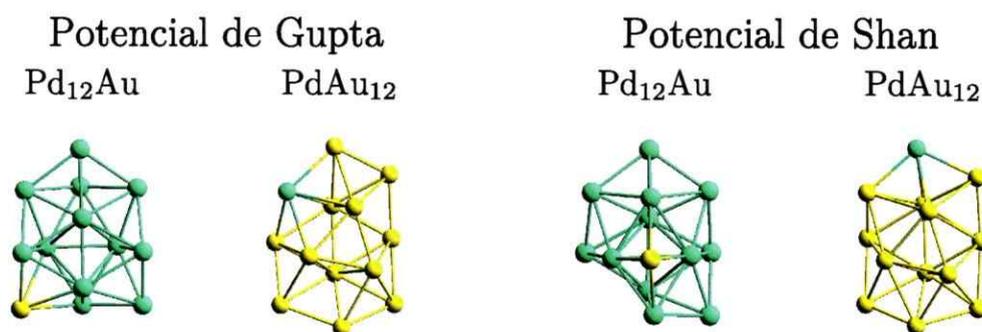


Figura 9.7: Estructuras diluidas de 13 átomos después del relajamiento cuántico.

Finalmente, se siguió la transición estructural desde una geometría plana (Au_4) a una volumétrica (Pd_4) y viceversa, reemplazando átomos de distinta especie a una geometría fija en todas las posiciones posibles y luego relajando cada paso con VASP. En la Fig. 9.8 se observa todo el proceso de transición estructural, con las geometrías obtenidas en cada paso y sus propiedades energéticas y magnéticas. En la figura se presenta la geometría en cada paso, la energía (línea roja) y el momento magnético (línea azul) para cada configuración. Se comenzó con la estructura de mínima energía para el *cluster* de Au_4 , la cual es plana y posee como principales características un valor de la energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 1.52$ [eV] y del momento magnético igual a $\mu = 0.0$ [μ_{B}]. En ella se reemplazó un átomo de oro por un átomo de paladio, obteniendo después del refinamiento cuántico una estructura plana con energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 1.56$ [eV] y momento magnético de $\mu = 1.0$ [μ_{B}]. Se observa que la energía de cohesión varía levemente, sin embargo existe una variación considerable del momento magnético, de 1 magneton de Bohr. En esta estructura se reemplazó nuevamente un átomo de oro por uno de paladio, obteniendo una estructura tridimensional tipo rombo en la combinación Au_2Pd_2 . Las características

principales de esta estructura son una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 1.56$ [eV] y momento magnético de $\mu = 2.0$ [μ_{B}]. Como se puede ver en la Fig. 9.8, existe un máximo del valor del momento magnético. Este resultado difiere del reportado en la literatura, donde se establece que la configuración de mínima energía para este caso es una configuración tetraédrica [162]. La transición estructural de una geometría plana a una volumétrica se produce en la combinación AuPd₃, la cual viene caracterizada por un aumento en la energía de cohesión, y una baja en el momento magnético. Los valores de la energía de cohesión para esta estructura son $E_{\text{coh}} = 1.67$ [eV] y del momento magnético $\mu = 1.0$ [μ_{B}]. Finalmente, se obtiene nuevamente la estructura tetraédrica que caracteriza al *cluster* de Pd₄, donde se observa un aumento en el valor del momento magnético del *cluster*. Los valores de la energía de cohesión obtenidas en este caso son $E_{\text{coh}} = 1.67$ [eV] y momento magnético $\mu = 2.0$ [μ_{B}].

Para un análisis más detallado de la transición estructural, también se realizó el proceso inverso. Es decir, a partir de la configuración volumétrica de mínima energía de Pd₄ se agregaron átomos de oro en él, para determinar dónde se realiza la transición estructural en este caso y también comparar las estructuras de mínima energía en cada paso. En la Fig. 9.9 se muestra todo el proceso de transición estructural en este caso, con las geometrías obtenidas en cada paso y sus propiedades energéticas y magnéticas. Al igual que en caso de la Fig. 9.8, se graficó nuevamente la geometría en cada paso, la energía (línea roja) y el momento magnético (línea azul) para cada configuración. En todos los casos se repiten las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas, salvo en el caso de Pd₂Au₂, donde la configuración tetraédrica posee una energía de cohesión de $E_{\text{coh}} = 1.60$ [eV], estableciendo una diferencia de ≈ 0.04 eV con la configuración anterior. Este resultado para la estructura de mínima energía está en concordancia con la Ref. [162]. A pesar de esta diferencia, se puede

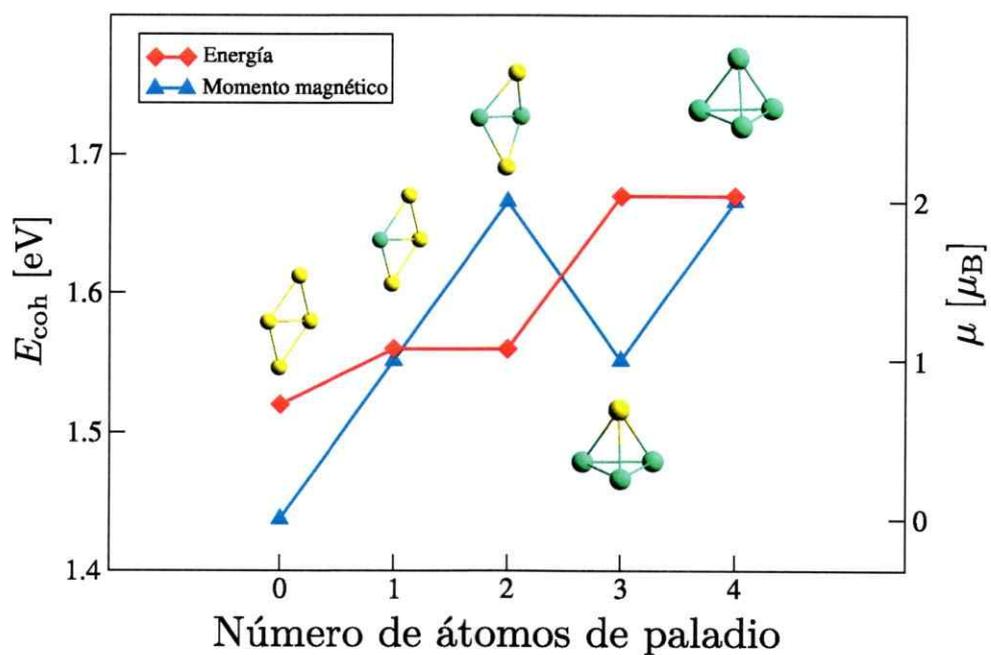


Figura 9.8: Momento magnético μ (izquierda) y energía de cohesión E_{coh} (derecha) en función del número de átomos de paladio presentes en el *cluster*, donde μ está medido en magnetones de Bohr μ_B y E_{coh} está medido en eV.

ver nuevamente que la característica plana se pierde en la misma combinación, y un comportamiento similar del valor del momento magnético, el cual posee un mínimo antes de la transición estructural.

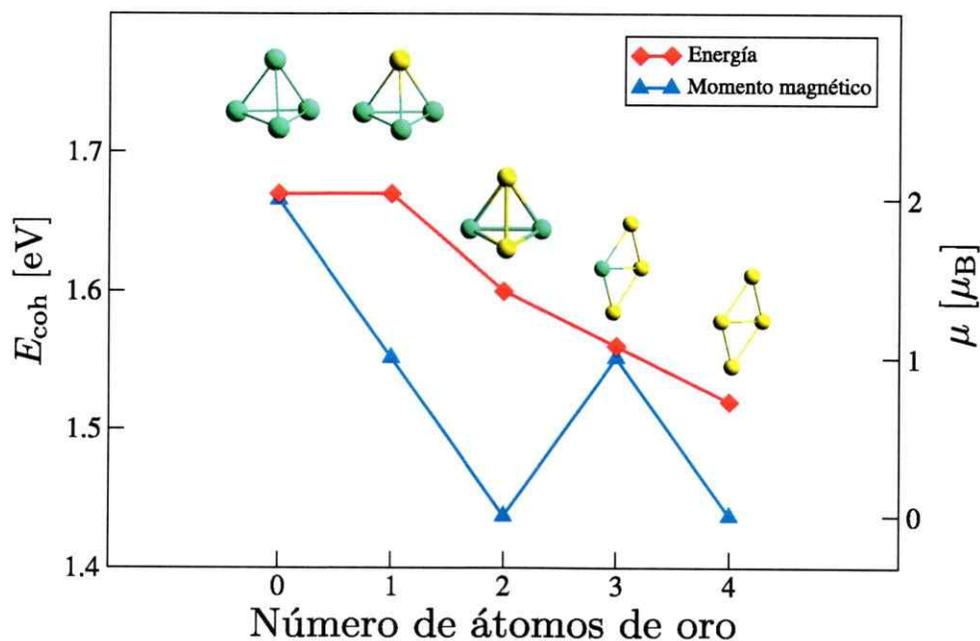


Figura 9.9: Momento magnético μ (izquierda) y energía de cohesión E_{coh} (derecha) en función del número de átomos de oro presentes en el *cluster*, donde μ está medido en magnetones de Bohr μ_B y E_{coh} está medido en eV.

9.3. Discusión

En este capítulo se han estudiado las propiedades de *clusters* pequeños binarios de Pd_xAu_y , con $x + y = 4, 13$ y para distintos valores de x e y . Para llevar a cabo este estudio se comenzó desde las estructuras puras, las cuales fueron obtenidas mediante la aplicación de una técnica de minimización global, conocida como búsqueda sin sesgos con diversidad controlada sobre dos potenciales fenomenológicos más un algoritmo de reducción. Las semillas obtenidas mediante este algoritmo fueron poste-

riormente refinadas cuánticamente mediante técnicas de la teoría del funcional de la densidad. Para construir los *clusters* binarios se reemplazaron átomos de la segunda especie en todas las posiciones posibles, obteniendo un conjunto de candidatos. Sin duda, la técnica presentada en este capítulo no es la mejor para atacar este tipo de problemas. Una de las técnicas adecuadas para atacar este tipo de problemas es implementar una búsqueda global, como las presentadas en los capítulos 2 y 5, con una operación que intercambie los átomos de distinta especie [59, 181], permitiéndonos manejar así los conjuntos de isómeros generados. Es por esta razón que en este capítulo sólo acotamos el problema a los casos altamente diluidos. Para ahorrar tiempo computacional y no evaluar dos veces la misma configuración, se utilizó una técnica de selección basada en agrupamiento jerárquico, la cual implicó desarrollar una distancia que reconociera si dos configuraciones binarias son similares o no, y desde aquí elegir los candidatos para la refinación cuántica. La distancia definida nos permite separar el conjunto de *clusters* en subgrupos, dando una idea del resultado que se obtendrá después del refinamiento. En primer lugar se estudiaron tres casos sencillos, para entender los resultados debidos a los agrupamientos jerárquicos. Después se ilustró el método calculando algunas de las propiedades de las estructuras diluidas Pd_{12}Au y PdAu_{12} . Finalmente, se analizó la evolución de la energía de cohesión y del momento magnético en la transición estructural desde una estructura plana a una volumétrica, y viceversa, en el caso de 4 átomos en el *cluster*.

Las principales conclusiones que se derivan después de desarrollar la definición de distancia para el caso binario e implementar el agrupamiento jerárquico, es que éste permite separar en forma automática un grupo de *clusters* en subconjuntos de geometrías equivalentes, siendo éste altamente sensible a las asimetrías presentes en las geometrías del conjunto analizado. Este procedimiento no sólo se puede utilizar

para un conjunto de configuraciones binarias, sino que para cualquier conjunto de *clusters* donde se necesite agrupar configuraciones y así evitar la evaluación de configuraciones similares. De hecho, es una opción alternativa al algoritmo de reducción presentado en el Cap. 7, donde se requiere limpiar bancos generados con el algoritmo de búsqueda sin sesgos con diversidad controlada.

Con respecto a las propiedades obtenidas de los *clusters* estudiados, se concluye que en los *clusters* binarios de 13 átomos diluidos, se observan dos comportamientos ligeramente opuestos. En el caso de los *clusters* de Pd₁₂Au se obtuvo que la energía de cohesión no varió notablemente, sin embargo el reemplazo de un átomo de Pd por uno de Au cambió notablemente el valor del momento magnético del *cluster*. En cambio, en los *clusters* binarios de PdAu₁₂ se observa un aumento en la energía de cohesión de 0.08 eV aproximadamente en ambos casos, y también una disminución del valor del momento magnético. Sin embargo, en ambos casos no se observa un cambio notable en las propiedades estructurales de los *clusters* estudiados, tal como se puede ver en la Fig. 9.7.

Además, se puede concluir que las transiciones estructurales en el caso Pd_xAu_y, con $x+y = 4$, están directamente relacionadas con la concentración atómica presente en el *cluster*, tal como se puede ver en la Fig. 9.8 y en la Fig. 9.9. En el caso particular de la transición estudiada, se observa que el carácter volumétrico aparece en el caso Pd₃Au para los dos casos estudiados. El caso de la transición de plano a volumétrico está caracterizado por una baja en el valor del momento magnético, y un aumento en la energía de cohesión. El caso contrario está caracterizado por una baja continua del valor del momento de cohesión y un aumento del momento magnético. El único punto de discordancia entre los dos estudios es la estructura de mínima energía del *cluster* Pd₂Au₂, en donde se obtuvo que la estructura de menor energía

entre una estructura abierta y un tetraedro es esta última, con una diferencia de 0.06 eV aproximadamente. En este último existe total concordancia con lo publicado en la literatura, donde ya se había reportado esta estructura como la de mínima energía [162].

Capítulo 10

Conclusiones

En esta tesis se han desarrollado métodos para encontrar y caracterizar las estructuras de mínima energía de *clusters* (cúmulos) puros compuestos por rodio, paladio, plata, platino y oro, y se han dado los primeros pasos para enfrentar el problema de *clusters* binarios. El número de átomos de los *clusters* estudiados variaron entre los 4 y 23 átomos. En el caso puro, las principales técnicas utilizadas fueron procedimientos de búsqueda global sin sesgos, en combinación con potenciales fenomenológicos de muchos cuerpos, seguido de una relajación en un esquema *ab initio* o de primeros principios, en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). En el caso binario fue necesario desarrollar una distancia e implementar una técnica para manejar los isómeros producidos por el mencionado reemplazo. Esta técnica se basa en un agrupamiento jerárquico.

En primer lugar se estudiaron la estructura geométrica, la energía total y la configuración magnética de *clusters* de paladio, de 14 a 21 átomos en el *cluster*. En esta sección fue usada una búsqueda global del tipo algoritmo genético en combinación con cinco potenciales fenomenológicos distintos y una posterior refinación en términos de DFT. En este trabajo los potenciales fenomenológicos utilizados mostraron ser una estrategia relativamente exitosa para encontrar las estructuras geométricas de

mínima energía para *clusters* de paladio con menos de 16 átomos. Además, se observa un acuerdo satisfactorio para las distancias interatómicas, las energías de cohesión, las primeras y segundas diferencias definidas en las ecuaciones (4.2) y (4.3). Además, se concluyó que la capacidad del llamado potencial de Gupta para generar semillas adecuadas para los *clusters* en el intervalo estudiado es bastante notable. Una conclusión importante que se extrajo de esta parte del trabajo es que la alta simetría no garantiza encontrar la estructura correcta cuando es usada como un criterio de inicio en la búsqueda del mínimo de la energía. Esto es relevante cuando se realizan búsquedas sesgadas, donde desde un comienzo se descartan las geometrías de baja simetría, permitiendo sólo la relajación de configuraciones de alta simetría. Por esta razón, se desarrolló una técnica que permitiera la obtención de un conjunto de mínimos, aumentando así las probabilidades de la obtención del mínimo de energía a partir de una semilla producida por un potencial fenomenológico.

Se desarrolló e implementó una búsqueda global sin sesgos, la cual llamamos búsqueda sin sesgos con diversidad controlada (DDUS). Esta búsqueda fue la que permitió encontrar el conjunto de mínimos buscados. Esta técnica fue aplicada para encontrar la estructura de mínima energía de *clusters* compuestos de rodio, paladio, plata, platino y oro de 5, 13 y 23 átomos. A la vez, se reobtuvo las configuraciones de mínima energía para Ag_5 , Pt_5 y Au_5 . Además, se pudo constatar el hecho que elecciones prejuiciadas de mínimos pueden conducir a errores. Un ejemplo claro de este punto es la estructura obtenida para el *cluster* de paladio de 13 átomos, donde la geometría encontrada es menor en energía que la anteriormente reportada. Otro resultado importante de esta tesis es que muchos de los potenciales fenomenológicos desarrollados en la literatura no son los más adecuados para describir a los *clusters*, como se pudo observar en la obtención incorrecta de la estructura de mínima energía

para el *cluster* de 13 átomos de rodio. Por esto, una conclusión pertinente es que es necesario utilizar un potencial fenomenológico que considere las características específicas de los *clusters*, ya que como se concluye en el Cap. 4, se necesitan alrededor de 20000 átomos para que el 90% de los átomos en un *cluster* tengan la misma coordinación del *bulk*, es decir, que un *cluster* se asemeje al *bulk*.

Así, se aplicó el esquema de DDUS para establecer las diferencias y similitudes entre los *clusters* encontrados con dos potenciales fenomenológicos: uno que fue desarrollado exclusivamente para reproducir las propiedades de los metales en el *bulk*, y otro que incluye información del material en el *bulk*, superficies y *clusters* a través de sus parámetros. Después de realizar un estudio comparativo, se puede concluir que la búsqueda sobre el nuevo potencial aporta nuevas estructuras distintas a las obtenidas anteriormente, las cuales después del refinamiento cuántico tienen energías muy similares a las aportadas desde el potencial ya establecido, con diferencias en energía menores a 0.01 eV. Este resultado indica la importancia de incluir información de *clusters* en los potenciales fenomenológicos, ya que al utilizar potenciales desarrollados exclusivamente para reproducir las propiedades del *bulk* existe la posibilidad de pasar por alto configuraciones muy similares, pero que pueden resultar ser de mínima energía.

Para lograr una mejor caracterización, se estudiaron también las propiedades ópticas para *clusters* pequeños. Las diferencias entre los espectros obtenidos para los diferentes *clusters* son notables. Entre los resultados obtenidos, destacaron el cambio en el espectro óptico al aumentar el número de átomos en el *cluster*, lo cual permitiría determinar el *cluster* presente y su estructura en un experimento, midiendo el espectro óptico.

Finalmente, al estudiar algunas propiedades de *clusters* pequeños binarios, se

desarrolló un procedimiento que permite clasificar automáticamente un conjunto de *clusters* en subconjuntos. Debido a la definición de distancia desarrollada, este agrupamiento tiene más posibilidades de uso, no solamente en el caso binario, sino que en cualquier caso donde se necesite agrupar un conjunto de *clusters* en subconjuntos cuyos elementos posean geometrías similares, evitando así la evaluación de configuraciones similares. Adicionalmente, del estudio de las propiedades, se puede concluir que las transiciones estructurales en *clusters* pequeños están directamente relacionadas con la concentración atómica presente en el *cluster*, tal como se observó en la transición desde una estructura plana a volumétrica y viceversa, para el caso de Pd_xAu_y , con $x + y = 4$.

Como se observó en el desarrollo de esta tesis, uno de los puntos fundamentales para obtención de la estructura de mínima energía es utilizar un potencial fenomenológico adecuado para los *clusters*. Una de las alternativas posibles es mejorar los parámetros del potencial presentado en la Ref. [117], haciendo notar el detalle de que la característica de mayor interés es que el potencial reproduzca lo más fehacientemente posible las características de los *clusters* pequeños. Esto permite la utilización de estructuras correctas al momento de realizar la búsqueda de parámetros. Otra alternativa es utilizar un algoritmo más completo de búsqueda al momento de obtener los parámetros, como –por ejemplo– un algoritmo genético. Además, el procedimiento DDUS fue utilizado en la Ref. [182] como punto inicial en una dinámica molecular, donde las interacciones entre los átomos son modeladas mediante DFT. En esta referencia se obtuvo la estructura de mínima energía para un *cluster* de 13 átomos de oro, realizando una colisión entre la estructura de mínima energía que arrojó nuestro procedimiento y un átomo de oro, lo cual hace de nuestro procedimiento un paso vital en acercamientos de este tipo.

Como conclusión final, se desarrolló e implementó de manera exitosa una búsqueda sin sesgos con diversidad controlada, la cual permitió encontrar un conjunto de estructuras de mínima energía semi-clásica, las cuales fueron refinadas con códigos DFT. Para el funcionamiento de este algoritmo es necesario definir una medida de similitud o diferencia entre *clusters*, la cual fue probada y mejorada reiteradamente, llegando a definiciones útiles tanto para el caso puro como para el caso binario. Además, se logró mantener y aumentar la diversidad en el banco, probando distintos métodos en la generación de las estructuras a minimizar, lo cual afecta en gran manera la búsqueda planteada.

Apéndice A

Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es un funcional que relaciona la distribución de la densidad electrónica con la energía del sistema. Esta teoría se ha convertido en la herramienta principal para el cálculo de la estructura electrónica en la física de la materia condensada, y ha ganado terreno para estudios cuantitativos de moléculas y otros sistemas finitos, como lo son los *clusters* que nos interesan. El éxito de esta teoría en conjunto con los funcionales desarrollados en los años posteriores, tales como la aproximación de la densidad local y la aproximación del gradiente generalizado han desarrollado un amplio interés en utilizarla como el acercamiento más prometedor en el cálculo de propiedades de materiales. Posteriormente, esta teoría fue extendida a lo que conocemos actualmente como la versión tiempo dependiente.

La formulación de la teoría del funcional de la densidad fue originada en un famoso artículo escrito por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 [183]. En este trabajo se muestra que se le puede asignar un rol especial a la densidad electrónica de las partículas en el estado base de un sistema cuántico de muchos cuerpos: la densidad puede ser considerada como una “variable básica”, es decir, todas las propiedades del

sistema pueden ser consideradas como funcionales únicos de la densidad del estado base. Poco después de eso, en 1965 Mermin extendió los argumentos de Hohenberg y Kohn a los ensambles canónico y gran canónico con temperaturas finitas [184]. Aunque la extensión de la temperatura finita no ha sido muy utilizada, ilustra tanto la generalidad de la teoría del funcional de la densidad como la dificultad de realizar una teoría del funcional de la densidad exacta. También en 1965 apareció el otro trabajo clásico en este campo, realizado por Walter Kohn y Lu Sham [152], cuya formulación de la teoría del funcional de la densidad se ha convertido en la base de los métodos actuales para tratar a los electrones en átomos, moléculas y en la materia condensada. Sin embargo, la formulación original no es aplicable en general a estados excitados o problemas que involucran campos externos dependientes del tiempo. Por lo que en el año 1984 Runge y Gross [185] probaron el símil del teorema de Hohenberg-Kohn pero en su versión tiempo dependiente, es decir, una evolución dada de la densidad puede ser generada por a lo más un potencial tiempo dependiente.

El objetivo de este capítulo es de presentar las ideas fundamentales, tanto en la teoría del funcional de la densidad, como en su versión tiempo dependiente, las cuales pasaremos a revisar a continuación. Hacemos notar que las unidades utilizadas en este apéndice son las unidades atómicas. En este sistema de unidades, la constante de Planck reducida \hbar , la carga del electrón e y la masa del electrón m_e son iguales a uno.

A.1. Formulación tiempo independiente¹

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría de la estructura del estado base electrónico, basada en términos de la distribución de la densidad electrónica

¹Esta sección está basada en la publicación [186].

$n(\vec{r})$. Desde su concepción, se ha vuelto cada vez más útil para la comprensión y el cálculo de la densidad del estado base $n(\vec{r})$ y la energía E de cualquier sistema que contenga electrones y núcleos, tales como moléculas, *clusters* y sólidos. Es un acercamiento alternativo y complementario a los métodos tradicionales, los cuales están basados en términos de la función de onda de muchos cuerpos $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, donde \vec{r}_i es el vector posición del electrón i . Entre sus antecesores podemos nombrar a los métodos de Thomas-Fermi y de Hartree-Fock-Slater, los cuales sentaron las ideas básicas del DFT moderno. Pero mientras que estas teorías son intrínsecamente aproximadas, el DFT es en principio exacto.

Para comenzar la descripción de este método, se compara DFT con la teoría de muchos cuerpos. Esta última es recomendada para sistemas que tienen entre 5 y 10 átomos, y cuando se necesita alta precisión en nuestros cálculos. Por otra parte, se utiliza DFT cuando el número de átomos es mayor. Apartando esta comparación, DFT y los métodos tradicionales son complementarios en lo que respecta a los conceptos detrás de ellos. La teoría de muchos cuerpos se basa en el conocimiento de los orbitales de un electrón ψ_j , construyendo desde éstos las funciones de onda de muchos electrones Ψ . En DFT los elementos básicos son las densidades electrónicas $n(\vec{r})$, la cual es construida a partir de orbitales ficticios de Kohn-Shan φ_j^{KS} . Una de las principales diferencias entre estos dos métodos es la precisión que se puede alcanzar. En los métodos tradicionales, en principio se puede obtener un nivel de precisión arbitrario para cualquier sistema, dependiendo de la capacidad computacional disponible. En cambio, DFT depende del conocimiento adecuado del funcional de intercambio y correlación $E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$, y aunque se sigue trabajando en formas más precisas, no hay una forma sistemática para alcanzar un nivel de precisión arbitrario. Sin embargo, la razón principal por la cual se elige DFT es por la diferencias

en tiempo computacional entre ambos métodos. Por ejemplo, para un sistema con N_{at} átomos sin simetrías, el tiempo en un programa computacional que implementa DFT crece como N_{at}^2 o N_{at}^3 . Estos tiempos son mucho menores que los utilizados por los métodos tradicionales, donde los tiempos computacionales crecen como $e^{N_{\text{at}}}$. Aún así, el límite superior en la actualidad no supera las $N_{\text{at}} \sim 100 - 200$ partículas, por lo que sistemas más interesantes como macromoléculas, soluciones y vidrios no se pueden tratar con esta teoría.

A continuación se bosqueja la teoría detrás de DFT². En este apéndice sólo se estudia el caso más sencillo: N electrones interactuantes y no relativistas. Además, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se trata a los núcleos como puntos fijos. Bajo estas aproximaciones, el Hamiltoniano del sistema es

$$\check{\mathcal{H}} \equiv \check{\mathcal{T}} + \check{\mathcal{V}} + \check{\mathcal{U}} \quad (\text{A.1})$$

donde, en unidades atómicas y en representación de coordenadas, la energía cinética de los electrones es

$$\check{\mathcal{T}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2, \quad (\text{A.2})$$

el segundo término corresponde a un campo externo arbitrario

$$\check{\mathcal{V}} \equiv \sum_j v(\vec{r}_j), \quad (\text{A.3})$$

y el tercero corresponde a la repulsión Coulombiana entre electrones

$$\check{\mathcal{U}} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{A.4})$$

Se destaca que el Hamiltoniano utilizado es completamente general, donde los electrones se mueven en un campo externo arbitrario, y no sólo un potencial Coulombiano.

²Para mayores detalles, ver las referencias [187, 188].

El punto de partida de DFT es un sencillo pero riguroso lema debido a Hohenberg y Kohn [183]: la especificación de la densidad de estado base $n(\vec{r})$ determina el potencial externo $v(\vec{r})$ de forma única:

$$n(\vec{r}) \rightarrow v(\vec{r}) . \quad (\text{A.5})$$

Como $n(\vec{r})$ también determina el número total de electrones en el sistema por integración, determina el Hamiltoniano completo \check{H} y por tanto, *todas* las propiedades determinadas por el Hamiltoniano. Ejemplos de éste último punto son la función de onda completa de N electrones en el estado base $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, la polarizabilidad eléctrica, la n -ésima energía de excitación, constantes de fuerza vibracional, entre otras.

Con la ayuda de este lema, se puede derivar un principio minimal para la energía como funcional de $n(\vec{r})$ [183]. Para un $v(\vec{r})$ dado se define el siguiente funcional de la energía con respecto a $n(\vec{r})$:

$$E_{v(\vec{r})}[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + F[n(\vec{r})] , \quad (\text{A.6})$$

donde

$$F[n(\vec{r})] = \langle \Psi[n(\vec{r})] | \check{T} + \check{U} | \Psi[n(\vec{r})] \rangle \quad (\text{A.7})$$

es un funcional universal de $n(\vec{r})$, dado que Ψ lo es³. El principio minimal es

$$E_{v(\vec{r})}[n(\vec{r})] \geq E_{v(\vec{r})}[n_0(\vec{r})] \equiv E , \quad (\text{A.8})$$

donde $n_0(\vec{r})$ y E son la densidad y la energía del estado base, respectivamente. La igualdad en (A.8) sólo se da si $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$.

³Una definición más amplia de $F[n(\vec{r})]$ es:

$$F[n(\vec{r})] = \min \langle \Psi_{n(\vec{r})} | \check{T} + \check{U} | \Psi_{n(\vec{r})} \rangle ,$$

donde el mínimo es entre todas las funciones de onda antisimétricas $\Psi_{n(\vec{r})}$ con densidad $n(\vec{r})$ [189].

Realizando aproximaciones simples a $F[n(\vec{r})]$ se puede reobtener la aproximación de Thomas-Fermi y sus refinamientos. Sin embargo, para la mayoría de los propósitos se ha mostrado que un acercamiento diferente es más útil [152]. Desde $F[n(\vec{r})]$ se extrae sus contribuciones más básicas, escribiendo

$$F[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] , \quad (\text{A.9})$$

donde $T_S[n(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema no interactuante con densidad $n(\vec{r})$, y el siguiente término es la expresión clásica para la energía de interacción. El término $E_{xc}[n(\vec{r})]$ es llamado energía de intercambio y correlación, la cual está definida por la ecuación (A.9)⁴.

Si la energía de intercambio y correlación es ignorada, el contenido físico de la teoría se convierte en el mismo que en la aproximación de Hartree. Luego, no es sorprendente que la ecuación de Euler-Lagrange asociada con $E_{v(\vec{r})}[n(\vec{r})]$ puede ser transformada en un conjunto de ecuaciones auto consistentes, llamadas las ecuaciones de Kohn-Sham (KS)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.10a})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.10b})$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{A.10c})$$

las cuales difieren de las ecuaciones de Hartree solo en la inclusión del potencial de intercambio y correlación $v_{xc}(\vec{r})$. Las ecuaciones locales (A.10) deben ser resueltas de forma auto consistente, como las ecuaciones de Hartree, calculando v_{xc} en cada ciclo desde la ecuación (A.10c), con una aproximación adecuada de $E_{xc}[n(\vec{r})]$. En

⁴A excepción del gas de electrones uniforme, este término no es igual a la energía de intercambio y correlación de los métodos tradicionales.

comparación con un cálculo de Hartree el trabajo computacional extra es menor. Sin embargo, las ecuaciones de Kohn-Sham son en principio exactas si la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\vec{r})]$ usada en (A.10c) es exacta. En otras palabras, el único error en la teoría es debido a las aproximaciones realizadas en el funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La energía del estado base viene dada por

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (\text{A.11})$$

donde ε_j y $n(\vec{r})$ son las cantidades auto consistentes.

Las autofunciones y las autoenergías individuales φ_j y ε_j de las ecuaciones de KS (A.10) no tienen significado físico estricto, salvo para una excepción: para sistemas aislados y con $v(\infty) = 0$ el autovalor más alto, ε_N controla el decaimiento asintótico de $|\varphi_N|^2$ y de la densidad física total $n(\vec{r})$. Por tanto, puede ser mostrado que ε_N es el valor negativo del potencial de ionización exacto de muchos cuerpos. Al mismo tiempo, todos los valores de ε_j y φ_j son de gran valor cualitativo, tal como las energías y funciones de onda de Hartree-Fock, ya que estas reflejan los efectos de correlación, y son consistentes con la densidad física exacta $n(\vec{r})$.

Para poder utilizar esta teoría se necesitan buenas aproximaciones para $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La primera aproximación fue realizada por Kohn y Sham, la cual se caracteriza por ser muy sencilla e impresionantemente útil. Ésta se llama la aproximación de la densidad local [152], LDA por sus siglas en inglés:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} \equiv \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.12})$$

donde $\varepsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones interactuante y uniforme de densidad electrónica n . Esta cantidad es conocida con una alta precisión ($\approx 0.1\%$). La aproximación LDA se vuelve exacta

cuando la escala de longitud ℓ en la cual $n(\vec{r})$ varía es grande, en el sentido

$$\ell \gg \sqrt{da_0}, \quad (\text{A.13})$$

donde d es el espacio promedio entre partículas ($\approx n^{-1/3}$) y a_0 es el radio de Bohr. Sin embargo, esta aproximación arroja resultados útiles para la mayoría de las aplicaciones en física y en química, en las cuales la relación (A.13) no es satisfecha.

El siguiente nivel de aproximaciones es la llamada aproximación del gradiente conjugado, GGA por sus siglas en inglés [90]:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (\text{A.14})$$

en la cual $f(n, |\nabla n|)$ es una función adecuada de estas dos variables.

Aunque en esta descripción hemos limitado los desarrollos a la clase más simple de sistemas electrónicos, DFT ha sido aplicado a una amplia gama de problemas, entre los cuales podemos nombrar: sistemas con espín polarizado, cálculo de susceptibilidades magnéticas y eléctricas, correcciones relativistas, ensambles con temperatura finita, superconductores, entre otros.

A.2. Formulación tiempo dependiente⁵

La formulación original de la teoría del DFT [152,183] no es aplicable en general a estados excitados ó a problemas que involucran a campos externos dependientes del tiempo. Esto impide estudiar muchas propiedades del material a estudiar, tales como propiedades ópticas, excitaciones electrónicas, cuasi partículas, fotoquímica, etc. Sin embargo, la teoría del funcional dependiente del tiempo fue desarrollada unos años después, extendiendo el campo de aplicación de la teoría DFT [185,191–193]. Las

⁵Esta sección esta basada en la publicación [190].

primeras aplicaciones de esta extensión a DFT, la cual es llamada TDDFT (por sus siglas en inglés) fueron hechas previas a su desarrollo formal, las cuales eran analogías con la teoría de Hartree-Fock tiempo dependiente [194–197]. En el campo de los *clusters*, los primeros cálculos con TDDFT pueden ser encontrados en los trabajos [198,199].

Las bases formales del TDDFT fueron formuladas por Runge y Gross [185]. Si se pudiese dar una síntesis de su trabajo, sería la siguiente: las bases de la teoría yacen en un teorema que establece la correspondencia uno a uno entre las densidades de un cuerpo tiempo dependientes con los potenciales de un cuerpo tiempo dependientes, para un estado inicial dado. Esto es una generalización del teorema de Hohenberg y Kohn [183]. Vale la pena formalizar esta afirmación: considerando un sistema con N electrones al cual aplicamos un potencial externo, el cual además es dependiente del tiempo. Si se usan unidades atómicas, y al igual que en el caso tiempo independiente se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano de dicho sistema será

$$\check{H}(t) = \check{T} + \check{V}_{ee} + \check{V}_{ext}(t) ,$$

donde el operador energía cinética es, en representación de coordenadas

$$\check{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 ,$$

la repulsión electrón electrón es

$$\check{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} ,$$

y el potencial externo dependiente del tiempo es

$$\check{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i, t) .$$

La densidad tiempo dependiente de un cuerpo, el objeto central de esta teoría, es definida de la función de onda de muchos cuerpos Ψ

$$n(\vec{r}, t) = N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int |\Psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N; t)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (\text{A.15})$$

donde \vec{r}_i y σ_i es el vector posición y la componente del espín del electrón i , respectivamente. El teorema establece que las densidades $n(\vec{r}, t)$ y $n(\vec{r}', t)$ que evolucionan desde un estado inicial en común bajo la influencia de dos potenciales v_{ext} y v'_{ext} sólo se diferenciarán si los dos potenciales difieren. Este hecho es equivalente a decir que existe una correspondencia uno a uno, como ya fue mencionado, o establecer que el potencial es un funcional de la densidad. Por tanto, las funciones de onda tiempo dependiente $\psi(t)$ también son un funcional de la densidad, pero que difieren de un factor de fase, lo cual implica que el valor esperado de cualquier operador cuántico \hat{Q} es un funcional único de la densidad tiempo dependiente, es decir $Q[n](t) = \langle \Psi[n](t) | \hat{Q} | \Psi[n](t) \rangle$. Es importante notar que no sólo depende de la densidad, sino que también hay una dependencia con respecto al estado inicial, el cual se establece en $t = t_0$. Este estado inicial $\Psi(t_0) = \Psi_0$ puede no ser un auto estado del potencial inicial, lo cual significa que el caso de un cambio repentino del potencial también está considerado dentro del formalismo.

Visto este teorema, se puede imaginar un sistema ficticio de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo dependiente del tiempo, el cual es llamado el potencial de Kohn y Sham $v_{\text{KS}}(\vec{r}, t)$, definido de tal manera que su densidad sea idéntica a la del sistema del "problema real". El estado que describe este sistema ficticio es un único determinante de Slater, cuyos orbitales satisfacen las ecuaciones de Kohn-Sham tiempo dependientes

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \check{H}_{\text{KS}} \psi_i(\vec{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}, t) \right] \psi_i(\vec{r}, t) \quad (i = 1, \dots, N). \quad (\text{A.16})$$

La densidad del sistema real puede ser obtenida calculando

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}, t)|^2, \quad (\text{A.17})$$

la cual permite, en principio, calcular cualquier observable. Este es el mayor resultado práctico de TDDFT. Estas ecuaciones tienen una estructura similar a las ecuaciones de Hartree tiempo dependiente, aunque estas incluyen todos los efectos de muchos cuerpos a través del potencial local de intercambio y correlación tiempo dependiente.

Ahora, el problema está en la existencia del potencial v_{KS} , y, si es el caso, en su construcción o aproximación. La primera pregunta es el problema de v -representabilidad de un sistema tiempo dependiente no interactuante a través de una densidad v -representable. Esta pregunta fue resuelta con resultados afirmativos en los trabajos [200, 201]. El potencial de KS existe, y es un funcional de la densidad n , y de los estados iniciales de los sistemas interactuantes y no interactuantes, Ψ_0 y Φ_0 , es decir $v_{\text{KS}}[n, \Psi_0, \Phi_0]$. Usualmente, estas últimas dos dependencias son ignoradas. La segunda pregunta es de carácter práctico: en analogía con DFT, se puede definir un potencial de intercambio y correlación que contiene todas las partes desconocidas de v_{KS}

$$v_{\text{KS}}[n](\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_{\text{Hartree}}[n](\vec{r}, t) + v_{\text{xc}}[n](\vec{r}, t). \quad (\text{A.18})$$

El potencial de Hartree v_{Hartree} , en cada punto del espacio tiempo (\vec{r}, t) es un funcional instantáneo de la densidad, es decir, sólo depende del valor del funcional en el tiempo t

$$v_{\text{Hartree}}[n](\vec{r}, t) = \int \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'. \quad (\text{A.19})$$

Sin embargo, el potencial de intercambio y correlación desconocido es un funcional de toda la densidad tiempo dependiente en todos los tiempos, es decir, este funcional

depende de la historia del sistema, ó que tiene memoria. Se puede decir que la memoria surge en TDDFT por la naturaleza reducida de la densidad como una variable básica. Si la función de onda del sistema fuese conocida, no habría dependencia de la memoria, ya que la función de onda en el tiempo t contiene toda la información sobre el sistema para todo tiempo, desde el cual podemos determinar cualquier observable.

El potencial v_{xc} es un funcional muy complejo, mucho más que en el caso del estado base. En este último caso, el funcional es la derivada funcional del funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$. En el caso tiempo dependiente, la definición de un funcional de intercambio y correlación fue problemático, sin embargo una solución válida fue hecha usando el formalismo de Keldysh [202].

Para poder tener un procedimiento útil, casi todas las aplicaciones de TDDFT utilizan la aproximación adiabática, la cual implica que la dependencia funcional de v_{xc} de la densidad para todo tiempo es ignorada, y sólo se mantiene su dependencia instantánea en la densidad en un tiempo dado, como en el caso del potencial v_{Hartree} . En esta forma, todos los potenciales desarrollados para el DFT pueden ser utilizados: por ejemplo, a la aproximación adiabática de LDA la llamaremos LDA-adiabática. Obviamente, una aproximación adiabática puede funcionar bien si el sistema varía lentamente, de tal manera que el sistema se evolucione lentamente desde el estado base, pero esto es muy difícil en el caso de la dinámica. Sin embargo, se han obtenido buenos resultados utilizando esta aproximación, de la misma forma que la teoría para el estado base ha sido exitosa utilizando la aproximación de LDA, el éxito de TDDFT con aproximaciones adiabáticas parece sobrepasar su rango "lógico" de aplicaciones. Un caso patológico es la respuesta óptica de sólidos, donde vemos una dependencia de la frecuencia con respecto al *kernel* utilizado, además su no localidad espacial parece jugar un rol importante. El campo de los *clusters*, siendo un puente entre la

física molecular y la Física del Estado Sólido, es un caso donde la no localidad de los funcionales deben ser manejadas con cuidado. Para utilizar el TDDFT en fenómenos tiempo dependientes con la misma confianza que utilizamos DFT para calcular el estado base, se necesita entender y desarrollar más los problemas relacionados con la memoria (ver discusión en [191]).

Referencias

- [1] A. Held, L. Kolb, M. Zuideveld, R. Thomann, S. Mecking, M. Schmid, R. Pietruschka, E. Lindner, M. Sunjuk y M. Khanfar, *Macromolecules* **35**, 3342 (2002).
- [2] Y. Kondo y K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [3] V. Spasov, Y. Shi y K. Ervin, *Chem. Phys.* **262**, 75 (2000).
- [4] H. Rafii-Tabar, *Phys. Report* **325**, 239 (2000).
- [5] M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett y U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2545 (2001).
- [6] W. H. Li, S. Y. Wu, C. C. Yang, S. K. Lai y K. C. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 135504 (2002).
- [7] Y. Oshima, H. Koizumi, K. Mouri, H. Hirayama, K. Takayanagi y Y. Kondo, *Phys. Rev. B* **65**, 121401 (2002).
- [8] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. González Calbet y M. Vallet, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- [9] T. Shinohara, T. Sato y T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).

- [10] G. E. Johnson, E. C. Tyo y A. W. Castleman, PNAS **105**, 18108 (2008).
- [11] D. Mulugeta, K. H. Kim, K. Watanabe, D. Menzel y H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. **101**, 146103 (2008).
- [12] S. Patel, C. Richards, J. Hsiang y R. Dickson, J. Am. Chem. Soc. **130**, 11602 (2008).
- [13] A. Gloskovskii, D. Valdaitsev, M. Cinchetti, S. Nepijko, J. Lange, M. Aeschlimann, M. Bauer, M. Klimenkov, L. Viduta, P. Tomchuk y G. Schönhense, Phys. Rev. B **77**, 195427 (2008).
- [14] J. H. Kim, J. H. Kim, K.-W. Kim, M. H. Kim y Y. S. Yu, Nanotechnology **20**, 505101 (2009).
- [15] C. Bartels, C. Hock, J. Huwer, R. Kuhnen, J. Schwobel y B. von Issendorff, Science **323**, 1323 (2009).
- [16] X. Lin, N. Nilius y H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. **102**, 206801 (2009).
- [17] S. Baker, M. Roy, S. Gurman y C. Binns, J. Phys: Cond. Matter **21**, 183002 (2009).
- [18] K. Koyasu, M. Niemiets, W. Westhauser y G. Gantefor, Eur. Phys. J. D **53**, 59 (2009).
- [19] M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka y T. Majima, J. Am. Chem. Soc. **131**, 6 (2009).
- [20] J. Soler, M. Beltrán, K. Michaelian, I. Garzón, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal y E. Artacho, Phys. Rev. B **61**, 5771 (2000).

- [21] N. Wilson y R. Johnston, *Eur. Phys. J. D* **12**, 161 (2000).
- [22] M. Karabacak, S. Özçelik y Z. Güvenç, *Surf. Sci.* **507**, 636 (2002).
- [23] J. Lombardi y B. Davis, *Chem. Rev.* **102**, 2431 (2002).
- [24] G. Bilalbegovi, *Vacuum* **71**, 165 (2003).
- [25] M. Karabacak, S. Özçelik y Z. Güvenç, *Surf. Sci.* **532**, 306 (2003).
- [26] J. Li, X. Li, H. Zhai y L. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).
- [27] C. Chang y M. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 133401 (2004).
- [28] A. Delin, E. Tosatti y R. Weht, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057201 (2004).
- [29] J. Rogan, R. Ramírez, A. Romero y M. Kiwi, *Eur. Phys. J. D* **28**, 219 (2004).
- [30] S. Sarkar, G. Matharoo y A. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 215503 (2004).
- [31] A. Sebetci y Z. Güvenç, *Eur. Phys. J. D* **30**, 71 (2004).
- [32] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto y R. Ferrado, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105503 (2004).
- [33] J. Rogan, G. García, C. Loyola, W. Orellana, R. Ramírez y M. Kiwi, *J. Chem. Phys.* **125**, 214708 (2006).
- [34] F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan, X. Andrade y G. García, *Phys. Rev. B* **74**, 224405 (2006).
- [35] J. Rogan, G. García, M. Ramírez, V. Muñoz, J. A. Valdivia, X. Andrade, R. Ramírez y M. Kiwi, *Nanotechnology* **19**, 205701 (2008).

- [36] F. Aguilera-Granja, J. Montejano-Carrizales, A. Vega, J. Ferrer, J. Rogan y G. García, *Rev. Mex. Fís.* **54**, 149 (2008).
- [37] J. Rogan, M. Ramírez, V. Muñoz, J. A. Valdivia, G. García, R. Ramírez y M. Kiwi, *J. Phys: Cond. Matter* **21**, 084209 (2009).
- [38] S. Goedecker, W. Hellmann y T. Lenosky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 055501 (2005).
- [39] J. Doye y D. Wales, *J. Phys. Chem. A.* **101**, 5111 (1997).
- [40] P. Juhás, D. M. Cherba, P. M. Duxbury, W. F. Punch y S. J. L. Billinge, *Nature* **440**, 655 (2006).
- [41] J.-O. Joswig y M. Springborg, *Phys. Rev. B* **68**, 085408 (2003).
- [42] V. G. Grigoryan y M. Springborg, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 219 (2003).
- [43] V. G. Grigoryan y M. Springborg, *Phys. Rev. B* **70**, 205415 (2004).
- [44] V. Grigoryan, D. Alamanova y M. Springborg, *Phys. Rev. B* **73**, 115415 (2006).
- [45] Y. Dong y M. Springborg, *Eur. Phys. J. D* **43**, 15 (2007).
- [46] D. Deaven y K. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- [47] D. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search* (Optimization and Machine Learning, Addison-Wesley, Reading, MA, 1989).
- [48] M. Mitchell, *An introduction to Genetic Algorithms* (MIT Press, 1998).
- [49] F. Baletto y R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [50] R. Ferrando, J. Jellinek y R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).

- [51] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems* (University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 1975).
- [52] Y. Zeiri, Phys. Rev. E **51**, 2769 (1995).
- [53] Y. Zeiri, Comp. Phys. Comm. pag. 28 (1997).
- [54] Y. Zeiri, J. Phys. Chem. A **102**, 2785 (1998).
- [55] J. A. Nelder y R. Mead, Computer Journal **7**, 308 (1965).
- [56] Z. Li y H. Scheraga, Proc. Natl. Acad. Sci. **84**, 6611 (1987).
- [57] J. Niesse y H. Mayne, J. Chem. Phys. **105**, 4700 (1996).
- [58] M. Iwamatsu, J. Chem. Phys. **112**, 10976 (2000).
- [59] R. Johnston, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **22**, 4193 (2003).
- [60] D. Deaven, N. Tit, J. Morris y K. Ho, Chem. Phys. Lett. **256**, 195 (1996).
- [61] J. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc. **43**, 461 (1931).
- [62] Y. Xiang, H. Jiang, W. Cai y X. Shao, J. Phys. Chem. A. **108**, 3586 (2004).
- [63] Disponible en <http://physchem.ox.ac.uk/~doye/jon/structures/LJ.html>.
- [64] F. Cleri y V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [65] M. Daw y M. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [66] S. Foiles, M. Baskes y M. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- [67] A. Voter y S. Chen, en *Characterization of Defects in Materials*, editado por R. Siegal, J. Weertman, y R. Sinclair, MRS Symposia (1987), vol. 82, pag. 175.

- [68] R. Gupta, Phys. Rev. B **23**, 6265 (1985).
- [69] J. Murrell y R. Mottram, Mol. Phys. **69**, 571 (1990).
- [70] H. Cox, R. L. Johnston y J. N. Murrell, J. Sol. State Chem. **145**, 517 (1999).
- [71] M. S. Daw, Phys. Rev. B **39**, 7441 (1989).
- [72] E. Clementi y C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [73] A. D. MacLean y R. S. MacLean, At. Data Nucl. Data Tables **26** (1981).
- [74] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984).
- [75] A. Sutton y J. Chen, Philos. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- [76] M. Finnis y J. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
- [77] J. C. Slater y G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [78] P. Ordejón, E. Artacho y J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996).
- [79] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y M. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [80] G. Kresse y J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [81] G. Kresse y J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
- [82] G. Kresse y J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [83] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, *An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, Rep. tec., Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

- [84] J. Rogan, G. García, J. A. Valdivia, W. Orellana, A. Romero, R. Ramírez y M. Kiwi, *Phys. Rev. B* **72**, 115421 (2005).
- [85] H. Rafii-Tabar y A. P. Sutton, *Phil. Mag. Lett.* **63**, 217 (1991).
- [86] S. S. Alexandre, M. Mattesini, J. M. Soler y F. Yndurain, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 079701 (2006).
- [87] S. S. Alexandre, E. Anglada, J. M. Soler y F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **74**, 054405 (2006).
- [88] P. Ordejón, E. Artacho y J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [89] J. M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [90] J. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [91] N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [92] Disponible en <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>.
- [93] S. G. Louie, S. Froyen y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [94] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal y E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [95] G. Kresse y J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [96] G. Kresse y D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [97] D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Kluwer Academic, 1994).

- [98] J. Ho, K. Ervin, M. Polak, M. Gilles y W. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **95**, 4845 (1991).
- [99] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, USA, 1986).
- [100] V. Kumar y Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **66**, 144413 (2002).
- [101] T. Futschek, M. Marsman y J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5927 (2005).
- [102] J. Lee, H. Scheraga y S. Rackovsky, *J. Comput. Chem.* **18**, 1222 (1997).
- [103] J. Lee, H. Scheraga y S. Rackovsky, *Biopolymers* **46**, 103 (1998).
- [104] J. Lee, H. Scheraga y S. Rackovsky, *Int. J. Quantum Chem* **75**, 255 (1999).
- [105] J. Lee, I.-H. Lee y J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 080201 (2003).
- [106] B. Hartke, *J. Comput. Chem.* **20**, 1752 (1999).
- [107] R. H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal y C. Zhu, *SIAM J. Sci. Comput.* **16**, 1190 (1995).
- [108] J. Cheng y R. Fournier, *Theor. Chem. Acc.* **112**, 7 (2004).
- [109] V. Grigoryan, D. Alamanova y M. Springborg, *Eur. Phys. J. D* **34**, 187 (2005).
- [110] L. L. Wang y D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **75**, 235405 (2007).
- [111] Y. Bae, H. Asani, V. Kumar y Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **70**, 195413 (2004).
- [112] Y. Sun, M. Zhang y R. Fournier, *Phys. Rev. B* **77**, 075435 (2008).

- [113] M. J. Piotrowski, P. Piquini y J. L. F. Da Silva, *Phys. Rev. B* **81**, 155446 (Apr 2010).
- [114] Y. Sun, R. Fournier y M. Zhang, *Phys. Rev. A* **79**, 043202 (2009).
- [115] A. W. Jasper, N. E. Schultz y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3915 (2005).
- [116] C.-H. Chien, E. Blaisten-Barojas y M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **112**, 2301 (1999).
- [117] B. Shan, L. Wang, S. Yang, J. Hyun, N. Kapur, Y. Zhao, J. B. Nicholas y K. Cho, *Phys. Rev. B* **80**, 035404 (2009).
- [118] T. T. Järvi, A. Kuronen, M. Hakala, K. Nordlund, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard y T. Jacob, *Eur. Phys. J. B* **66**, 75 (2008).
- [119] S. Olivier, R. Conte y A. Fortunelli, *Phys. Rev. B* **77**, 054104 (2008).
- [120] J. A. Keith, D. Fantauzzi, T. Jacob y A. C. T. van Duin, *Phys. Rev. B* **81**, 235404 (2010).
- [121] H. N. G. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson y M. Neurock, *Prog. Matt. Sci.* **46**, 329 (2001).
- [122] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [123] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [124] J. P. Chou, H. Y. T. Chen, C. R. Hsing, C. M. Chang, C. Cheng y C. M. Wei, *Phys. Rev. B* **80**, 165412 (2009).

- [125] F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan y G. García, *Nanotechnology* **18**, 365706 (2007).
- [126] F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan, W. Orellana y G. García, *Eur. Phys. J. D* **44**, 125 (2007).
- [127] F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizales, A. Vega, J. Ferrer, J. Rogan y G. García, *Rev. Mex. Fis.* **54**, 149 (2008).
- [128] L. Xiao, B. Tollberg, X. Hu y L. Wang, *J. Chem. Phys.* **124**, 114309 (2006).
- [129] H. Häkkinen y U. Landman, *Phys. Rev. B* **62**, R2287 (2000).
- [130] L. Xiao y L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 452 (2004).
- [131] H. Häkkinen, M. Moseler y U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033401 (2002).
- [132] F. Aguilera-Granja, L. C. Balbás y A. Vega, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13483 (2009).
- [133] Y.-C. Bae, V. Kumar, H. Osanai y Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **72**, 125427 (2005).
- [134] R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **115**, 2165 (2001).
- [135] C. H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat y P. Raybaud, *Phys. Rev. B* **79**, 195416 (2009).
- [136] L. Xiao y L. Wang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8605 (2004).
- [137] V. Kumar y Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **77**, 205418 (2008).
- [138] B. Assadollahzadeh y P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **131**, 064306 (2009).

- [139] S. Bulusu y X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **125**, 154303 (2006).
- [140] K. Yabana y G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).
- [141] M. E. Casida, *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 4 (Elsevier Science, Amsterdam, 1996).
- [142] M. Walter, H. Häkkinen, L. Lehtovaara, M. Puska, J. Enkovaara, C. Rostgaard y J. J. Mortensen, *J. Chem. Phys.* **128**, 244101 (2008).
- [143] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dulak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen y K. W. Jacobsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 253202 (2010).
- [144] Disponible en <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw>.
- [145] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [146] P. Blöchl, C. Först y J. Schimpl, *Bull. Mater. Sci.* **26**, 33 (2003).
- [147] R. Car y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [148] K. Yabana y G. Bertsch, *Phys. Rev. A* **60**, 3809 (1999).
- [149] K. Yabana y G. F. Bertsch, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 55 (1996).

- [150] M. E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [151] X. Qian, J. Li, X. Lin y S. Yip, *Phys. Rev. B* **73**, 035408 (2006).
- [152] W. Kohn y L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [153] L. Koponen, L. Tunturivuori, M. J. Puska y R. M. Nieminen, *J. Chem. Phys.* **126**, 214306 (2007).
- [154] T. G. Taylor, K. F. Willey, M. B. Bishop y M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **94**, 8016 (1990).
- [155] O. C. Thomas, W.-J. Zheng, T. P. Lippa, S.-J. Xu, S. A. Lyapustina y K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **114**, 9895 (2001).
- [156] U. Heiz, A. Vayloyan, E. Schumacher, C. Yerezian, M. Stener, P. Gisdakis y N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **105**, 5574 (1996).
- [157] G. M. Koretsky, K. P. Kerns, G. C. Nieman, M. B. Knickelbein y S. J. Riley, *J. Phys. Chem A* **103**, 1997 (1999).
- [158] D. M. Zehner y D. M. Goodman, *Physical and Chemical Properties of Thin Metal Overlayers and Alloy Surfaces*, vol. 83 (Material Research Society, Wiley, New York, 1987).
- [159] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* **24**, 223 (1996).
- [160] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysis: Discoveries Concepts and Applications* (Wiley, New York, 1983).

- [161] K. Koyasu, M. Mitsui, A. Nakajima y K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 224 (2002).
- [162] G. Jian-Jun, Y. Ji-Xian y D. Dong, *Physica B* **367**, 158 (2005).
- [163] D. W. Yuan, Y. Wang y Z. Zeng, *J. Chem. Phys.* **122**, 114310 (2005).
- [164] K. Balasubramanian y M. Z. Liao, *J. Chem. Phys.* **86**, 5587 (1987).
- [165] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff y H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **91**, 2412 (1989).
- [166] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Pittner y J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **100**, 490 (1994).
- [167] V. Kello y A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **103**, 2991 (1995).
- [168] R. Mitrić, M. Hartmann, B. Stanca, V. Bonačić-Koutecký y P. Fantucci, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8892 (2001).
- [169] T. H. Lee y K. M. Ervin, *J. Phys. Chem.* **98**, 10023 (1994).
- [170] L. Lian, S. A. Mitchell, P. A. Hackett y D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **104**, 5338 (1996).
- [171] J. Ho, K. M. Ervin y W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93**, 6987 (1990).
- [172] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky y R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- [173] H. Handschuh, G. Ganteför, P. S. Bechthold y W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **100**, 7093 (1994).

- [174] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux y P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **62**, 5179 (2000).
- [175] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett y U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).
- [176] B. Pawelec, A. M. Venezia, V. L. Parola, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin y J. L. G. Fierro, *Appl. Surf. Sci.* **242**, 380 (2005).
- [177] F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen y R. J. Behm, *Science* **293**, 1811 (2001).
- [178] L. Guzzi, A. Beck, A. Horváth, Z. Koppány, G. Stefler, K. Frey, I. Sajó, O. Geszti, D. Bazin y J. Lynche, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **204-205**, 545 (2003).
- [179] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi y D. W. Goodman, *Science* **310**, 291 (2005).
- [180] Z. J. Wu, S. H. Zhou, J. S. Shi y S. Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 153 (2003).
- [181] F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Motet, G. Barcaro y A. Fortunelli, *J. Phys. Chem. C* **113**, 9141 (2009).
- [182] F. Muñoz, J. Rogan, G. García, M. Ramírez, J. A. Valdivia, R. Ramírez y M. Kiwi, *Eur. Phys. J. D* **61**, 87 (2011).
- [183] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [184] N. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
- [185] E. Runge y E. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).

- [186] W. Kohn, A. Becke y R. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [187] R. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [188] R. Dreizler y E. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, 1990).
- [189] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [190] J. Alonso, A. Castro y A. Rubio, *Ab initio modelling of the excited state dynamics of clusters and nanostructures with time-dependent density-functional theory: linear and nonlinear regimes* (American Scientific Publishers, 2009).
- [191] M. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke y E. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer Verlag, Berlin, 2006).
- [192] G. Onida, L. Reinig y A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [193] *Density Functional Theory II* (Springer, Berlin, 1986).
- [194] T. Ando, *Z. Phys. B* **26**, 263 (1977).
- [195] V. Peuckert, *J. Phys. C* **11**, 4945 (1978).
- [196] M. Stott y E. Zaremba, *Phys. Rev. A* **21**, 12 (1980).
- [197] A. Zangwill y P. Zoven, *Phys. Rev. A* **21**, 1561 (1980).
- [198] D. Beck, *Sol. St. Commun.* **49**, 381 (1984).
- [199] W. Ekardt, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1925 (1984).
- [200] R. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3863 (1999).

[201] R. van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 1969 (2001).

[202] R. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1280 (1998).