



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN CIENCIAS (FISICA)

EXAMEN DE GRADO
MAESTRIA EN CIENCIAS (FÍSICA)

TITULO: "Aplicación del EAM en el Análisis de la Estabilidad Estructural y de la Simetría de Algunos Cúmulos de Metales de Transición."

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: Fís. Leandro García González

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE	FIRMA
Dr. Juan Martin Montejano Carrizales (Asesor)	
Dr. J. Faustino Aguilera Granja	
Dr. Ricardo Alberto Cuirado López	
Dr. Gonzalo Hernández Jiménez	
Dr. Juvencio Robles (Examinador Externo) Universidad de Guanajuato	

P.A. Juan Faustino Aguilera Granja
Coordinador del Posgrado en Ciencias (Física)

FECHA: Diciembre 10, 1999.

Aplicación del EAM en el Análisis de la Estabilidad Estructural y de la Simetría de Algunos Cúmulos de Metales de Transición

Tesis que para obtener el grado de
Maestría en Ciencias (*Física*)

PRESENTA

Leandro García González
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, SLP

10 de Diciembre de 1999

A MIS PADRES

Agradecimientos

A mis Padres por apoyarme en todo momento y por la paciencia que me han tenido todo este tiempo que he permanecido fuera de casa.

Al Dr. Juan Martín Montejano Carrizales por haber aceptado dirigir este trabajo y por todo el apoyo brindado en la elaboración del mismo.

A mis compas por todos esos momentos que disfrutamos juntos, en particular esos duelazos de dominó que se efectuaron a “muerte” y en especial a mi Gordita por todo su amor y comprensión durante todo este tiempo.

Al CONACyT por la beca brindada durante los dos años de estudios de Maestría.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado a través de los proyectos Nos. 4920-E9406 y G25851-E.

Al Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí a través del convenio No. C99-FAI-11-8.65.

Resumen

En esta tesis se presenta un análisis de la evolución estructural y de la simetría de nanocúmulos para ciertos metales de transición, tales como níquel, cobre, paladio y plata, aplicando el versátil EAM en la versión de Foiles. Este modelo se aplica a cúmulos con diversas estructuras para diferentes tamaños con la finalidad de ver cual es el comportamiento de la energía de cohesión para cúmulos con el mismo número de átomos pero con diferente estructura y así se determina la estabilidad estructural y la simetría de ellos, estos resultados se comparan con resultados ya conocidos para el icosaedro y se determina si esta estructura sigue siendo la más estable para cúmulos pequeños. Los cúmulos se basan en poliedros como: tetraedro, hexaedro, prisma trigonal, antiprisma triangular, decaedro y dodecadeltaedro. La forma de obtener los poliedros con diferentes números de átomos es agregando átomos en sitios sobre las caras, las cuales pueden ser de forma triangular o cuadrada. Además se usan cúmulos que son parte de una estructura *fcc*, siendo estos los que más compiten con los resultados ya conocidos para la estructura icosaédrica. Los valores obtenidos para la energía de cohesión por átomo son comparados con cálculos efectuados con otros métodos tales como Tight-Binding (TB) y Molecular-Dynamics (MD) para cúmulos pequeños y se encuentra que la diferencia en energía es mínima, alrededor de 0.2 eV/átomo.

Índice General

1	INTRODUCCIÓN	3
2	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO	7
3	ESTRUCTURA DE LOS CÚMULOS	11
4	RESULTADOS	21
5	CONCLUSIONES	39
	BIBLIOGRAFÍA	41

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La investigación teórica en el campo de la Física del Estado Sólido y el de la Ciencia de Materiales, requiere un entendimiento detallado acerca del comportamiento de la energía y de la estructura de sistemas metálicos y aleaciones. La estructura es, probablemente, la propiedad más importante de un cúmulo y es fundamental para el entendimiento de todos los aspectos del comportamiento físico y químico. Los cúmulos se usaron en modelos para cálculos de propiedades electrónicas de superficies, sin embargo, en la última década ha habido un interés creciente en el estudio de las propiedades intrínsecas de los mismos debido a su importancia en ciencias básicas y aplicadas [1, 2]. La principal característica de un cúmulo es que presenta una dispersión muy alta debido a que en cúmulos pequeños, la mayor parte de los átomos se encuentran en su superficie implicando con esto una muy baja coordinación promedio. Cuando se consideran cúmulos con un número de átomos creciente, encontramos que algunos de éstos tienen un entorno local semejante al del sólido. Entonces un problema fundamental para el estudio de cúmulos es entender cómo varían las propiedades físicas cuando un electrón pasa a pertenecer a un grupo de átomos llegando así a un comportamiento que se asemeja al del estado sólido. Esto es importante en cúmulos metálicos, en los cuales ocurre una transición que va desde un estado localizado (como por ejemplo un átomo) a uno deslocalizado (como es el caso de un sólido) en función del tamaño.

En la estructura de los cúmulos existen ciertos factores que contribuyen al cálculo del mínimo de la energía total, siendo esta energía no solamente debida a los átomos localizados en los sitios con entorno semejante al de la red ideal, sino también en sitios de la superficie. Tales factores son el número de átomos, el número de coordinación, la longitud de enlace, el llenado de las bandas, el magnetismo y la simetría del cúmulo. Para un sistema que se crece sitio por sitio, no podemos asegurar que la simetría se conserve, ya que ésta depende en gran medida de la forma en como se vayan colocando los átomos en los sitios correspondientes. En el trabajo reportado en la Ref. 3, se hicieron cálculos acerca de la estabilidad estructural de cúmulos grandes de Ni, Cu, Pd y Ag, donde la simetría no se pierde, ya que se trabajó el icosaedro y el cuboctaedro de capas completas hasta cúmulos de tamaño del orden de 5000 átomos empleando sitios equivalentes. El estudio de estos problemas requiere técnicas que puedan manejar una gran variedad de configuraciones atómicas con un gran número de átomos. Por lo tanto, un procedimiento eficiente computacionalmente es requerido para calcular la energía.

Una aproximación simple y comunmente usada para la energía de un sólido, es un modelo de potenciales a pares [4, 5]. En algunas ocasiones, esta aproximación es muy provechosa. Sin embargo, se presentan varios problemas asociados con la aplicación del potencial a pares cuando el medio local es substancialmente diferente del volumen uniforme, esto es, cualquier ambigüedad acerca del volumen puede automáticamente invalidar los resultados de los cálculos del potencial a pares, debido a que las propiedades elásticas del sólido no son representadas exactamente. Tales ambigüedades surgen también en cálculos que involucran superficies. Reconstrucciones, relajaciones o defectos en la superficie, simplemente hacen que está ambigüedad sea mas pronunciada. Este modelo hace también muy inadecuadas las predicciones para la energía de formación de vacancias, en este caso el problema que se presenta es que, ignorando la relajación, la energía de formación de vacancias será igual a la energía de sublimación del metal. En los metales, la energía de formación de vacancias es del orden de una tercera parte de la energía de sublimación. En cálculos de fracturas, se presentan superficies internas debido al hueco de la misma fractura [6], de tal forma que uno no sabe si incluir el volumen de la grieta con el volumen del sólido. Finalmente, la interacción entre átomos depende de su medio y explícitamente, la interacción a pares ignora esto.

Algunos de estos problemas, pueden solucionarse, añadiendo un término en la expresión de la energía que sea dependiente de la densidad electrónica. Para ello, Daw y Baskes [7] propusieron una alternativa para la aproximación de potenciales a pares, basada en ideas de una funcional de la densidad, a la cual ellos llamaron Embedded-Atom Method (EAM). De manera semejante a los modelos con potenciales a pares, la energía de una disposición arbitraria de átomos puede ser calculada rápidamente, pero la ambigüedad en la dependencia inherente del volumen es evitada. Este método esta basado en las ideas de la teoría del medio efectivo [8] y en el modelo del quasi-átomo de Stott y Zaremba [9].

En esta tesis, se presenta un análisis de la evolución de la estabilidad estructural y de la simetría de nanocúmulos de ciertos metales de transición, tales como níquel, cobre, paladio y plata como función del tamaño del cúmulo. Los metales de transición tienen un fuerte caracter *d*, debido al llenado parcial de esta banda. Muchas propiedades físicas dependen casi exclusivamente de dicho llenado, como por ejemplo, la energía de cohesión, la cual varia entre 2 y 5 eV/átomo [3] en forma aproximadamente asintótica al valor del volumen. La regularidad de este comportamiento sugiere claramente que la energía de cohesión debe estar relacionada con el llenado de la banda *d*. Esta característica, se debe a que los orbitales *d* son más localizados y no se superponen muy fuertemente con los orbitales de otros átomos [10]. La densidad de estados de los metales de transición se caracteriza por tener una banda *d* angosta parcialmente llena, y sobreimpuesta una banda ancha *sp*. Gran parte de las propiedades de estos metales, se deben al llenado de la banda *d* y para muchos propósitos se puede despreciar la contribución de los electrones *sp* en una primera aproximación.

Además en esta tesis se investiga el comportamiento de la energía de cohesión por átomo para diferentes estructuras de los cúmulos y como función del tamaño de ellos, empleando el versátil Embedded-Atom Method en la versión de Foiles [11]. La meta final, es comparar

la energía de cohesión de cúmulos con el mismo número de átomos, pero con diferente estructura, para así poder determinar la estabilidad relativa y, a la vez, la simetría de dichos cúmulos. Se trabaja con 7 estructuras diferentes, 6 de ellas basadas en poliedros como el tetraedro, hexaedro, prisma trigonal, antiprisma triangular, decaedro y dodecadeltaedro; y el octaedro *fcc*, llamado así, porque es parte de una estructura *fcc*. Un análisis semejante al que haremos en este trabajo, fue realizado por Montejano *et al.* [3], en el cual se estudió el comportamiento de las dos estructuras compactas más comunes para cúmulos metálicos grandes de Ni, Cu, Pd y Ag, el Icosaedro y el Cuboctaedro de capas completas. Empleando el EAM se muestra que la estabilidad para la estructura del Icosaedro, predomina para cúmulos pequeños, transformándose en una estructura cubo-octaédrica para cúmulos de tamaño suficientemente grandes. Asimismo en la Ref. 12 se realizó un estudio del comportamiento del icosaedro para níquel al crecerlo desde 13 hasta 147 átomos empleando 2 tipos de crecimiento para la estructura icosaédrica. Uno es el icosaedro de multicapas de Mackay (MIC) y el otro fue debido a las estructuras policosaédricas compuestas de icosaedros interpenetrados (TIC). Por lo tanto para níquel se cuenta con valores para la energía de cohesión por átomo para cúmulos icosaédricos de hasta 147 átomos, que resultaron ser más estables que los cúmulos cubo-octaédricos y que se obtuvieron de cálculos con el EAM. En esta tesis se usan estos valores como referencia para comparar los resultados que aquí se obtuvieron para las diferentes estructuras. Para cobre, paladio y plata se cuenta sólo con los resultados de la Ref. 3 para 13, 55 y 147 átomos, por lo que para poder hacer la comparación, se procedió a hacer una interpolación lineal, entre 13 y 55 átomos y luego entre 55 y 147 átomos, haciendo la suposición de que su comportamiento sería algo similar al que se presentó con níquel.

Esta introducción pretende darle al lector a grandes rasgos, un amplio panorama acerca de lo que se pretende hacer en este trabajo. En el Capítulo 2 daremos una descripción del método que se utiliza para calcular la energía de las distintas estructuras que aquí se manejan. En el Capítulo 3 se describen las características geométricas más importantes de cada una de las estructuras de los cúmulos. Por otra parte, en el Capítulo 4 se muestran y discuten los resultados que se obtienen para cada uno de los 4 metales de transición considerados y por último se presentan las conclusiones.

Capítulo 2

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

En este capítulo se describe el método empleado para realizar los cálculos de la energía de cohesión. Este método, tal y como se mencionó en la introducción, es llamado Embedded-Atom Method (EAM), el cual está relacionado con la teoría del medio efectivo [8], dándonos a la vez una base firme y sólida para realizar cálculos a nivel atómico en sistemas metálicos. El punto de partida del EAM es la observación de que la densidad electrónica total en un metal es razonablemente aproximada por la superposición lineal de contribuciones de los átomos individuales. La densidad electrónica en la vecindad de cada uno de los átomos puede entonces ser expresada como una suma de la densidad con que contribuye el átomo en cuestión, más la densidad electrónica de todos los átomos que le rodean. Esta última contribución para la densidad electrónica es una función de la posición que varía lentamente. Haciendo la simplificación de que esta densidad electrónica de fondo es una constante, la energía de este átomo es la energía asociada con la densidad electrónica del átomo, más la constante de la densidad de fondo, dando lugar a la definición de *energía de embedding*. La idea fundamental del EAM es el concepto de la energía de embedding. De acuerdo a la teoría del medio efectivo, cada átomo se asume a un gas de electrones localmente uniforme [7], de tal manera que la energía de embedding representa la diferencia de energía entre un átomo localizado en el fondo de un gas de electrones y la energía de un átomo aislado junto con el gas de electrones. La suposición fundamental hecha en el EAM, es que esta energía solo depende de las propiedades químicas del átomo que es "embebido" y la densidad del gas de electrones. Esta energía de embedding, se complementa con una interacción a pares entre los átomos vecinos. De tal manera que la expresión para la energía de todo el sistema interactuante que resulta de este argumento, es el ansatz que Daw y Baskes [7] propusieron como

$$E = \sum_i \left[F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(R_{ij}) \right], \quad (2.1)$$

donde $F_i(\rho_i)$ es la energía requerida para "embeber" al átomo i dentro de la densidad electrónica de fondo, en el sitio i , y $\Phi_{ij}(R_{ij})$ es la interacción a pares núcleo a núcleo a primeros vecinos entre los átomos i y j , los cuales se encuentran separados por una distancia R_{ij} . La densidad electrónica de fondo para cada átomo es determinada por la aproximación de una

superposición lineal de todas las densidades individuales de cada uno de los átomos que se encuentran rodeando al átomo i . Esto puede entenderse como si cada átomo del sistema fuese "embebido" dentro de un gas de electrones creado por los otros átomos. Matemáticamente esto se puede expresar como sigue

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(R_{ij}), \quad (2.2)$$

donde $\rho_j(R_{ij})$ es la densidad electrónica del átomo j en la posición de los núcleos i . Si lográramos conocer las densidades atómicas $\rho(R)$ y las interacciones a pares $\Phi(R)$, entonces la energía de embedding podría definirse tan sólo haciendo que la energía total dada por la ecuación (2.1) coincida con la ecuación "universal" de estados, propuesta por Rose [13], que nos da la energía de cohesión de un metal como función de la constante de red. De esta manera, la función $F_i(\rho)$ se obtiene de forma numérica. La ecuación universal presenta una función universal que describe cualitativamente todos los cálculos de primeros principios de adhesión bimetalica, enlace molecular, cohesión y quimiadsorción de un gas de moléculas en metales.

La energía de cohesión total de un sistema de átomos interactuantes se expresa entonces como una suma sobre todos los átomos del sistema que contribuyen con sus respectivas energías y densidades atómicas. Para aplicar el EAM, la función de embedding, la repulsión a pares y las densidades atómicas deben de ser conocidas. Éstas últimas se construyen a partir de los cálculos de las funciones de onda de Hartree-Fock de Clementi y Roetti [14] y MacLean y MacLean [15] mediante la expresión

$$\rho(R) = n_s \rho_s(R) + (n - n_s) \rho_d(R), \quad (2.3)$$

donde n es el número total de electrones externos (s mas d), n_s es la medida del número de electrones s externos y ρ_s y ρ_d son las densidades parciales asociadas con las funciones de onda s y d respectivamente. Por lo tanto, vemos que la densidad atómica para cada metal es de este modo solamente una función del parámetro n_s . Así, el número total de electrones s y d , ($n_s + n_d$), se fija a un cierto valor dado, siendo 10 para níquel y paladio y 11 para cobre y plata. En los dos primeros renglones de la Tabla 2.1, se muestran los valores del parámetro n_s empleado en la densidad atómica y se especifica la configuración electrónica (CE) usada para calcular ρ_s y ρ_d .

TABLA 2.I. Parámetros utilizados para definir las densidades atómicas [Ec. (2.3)] y la carga efectiva para la interacción a pares [Ec. (2.4)]. La configuración electrónica es usada para calcular ρ_s y ρ_d .

Parámetros	Cobre	Plata	Níquel	Paladio
n_s	1.000	1.6760	1.5166	0.8478
CE	$3d^{10}4s^1$	$4d^95s^2$	$3d^84s^2$	$4d^95s^1$
Z_0	11.0	11.0	10.0	10.0
α	1.7227	2.1395	1.8633	1.2950
β	0.1609	1.3529	0.8957	0.0595
ν	2	2	1	1

La función que describe la interacción núcleo a núcleo, es un potencial cuyo término es puramente repulsivo y solo toma en cuenta las interacciones de muy corto alcance, la forma que presenta este potencial es la siguiente

$$\Phi(R) = \frac{Z_0^2}{R} (1 + \beta R^\nu)^2 \exp^{-2R\alpha}, \quad (2.4)$$

donde Z_0 es el número de electrones externos de los átomos y α , β y ν son parámetros ajustables. Foiles *et al.* [11] determinaron α , β , ν y n_s para los metales de transición Cu, Ni, Pd, y Ag, los cuales se muestran en la Tabla 2.I, optimizando el acuerdo entre los datos pronosticados con los experimentales para la constante elástica y la energía de formación de vacancias en metales puros y para el calor de solución de las aleaciones binarias asociadas. Por ejemplo, empíricamente encontraron que si $\nu = 1$, entonces este valor le daría una buena representación de la constante elástica para Ni, Pt y Pd; mientras que $\nu = 2$ lo es para Cu, Ag y Au. Los valores de α y β se determinan principalmente por el módulo de corte de los materiales puros y por la energía de formación de vacancias. Los valores relativos de n_s se determinan esencialmente por el calor de mezcla de las aleaciones.

La gran ventaja de esta ecuación, es que combina tanto la sencillez computacional para defectos y sistemas amorfos y a la vez evita las ambigüedades que se presentan en un esquema completo de potenciales a pares. El EAM es un método semiempírico, ya que tanto la función de embedding F_i como la repulsión a pares Φ_{ij} se obtienen empíricamente de las propiedades físicas del sólido tales como la constante de red, calor de sublimación, constantes elásticas, energía de formación de vacancias, etc. Aunque debemos estar concientes de que estas funciones pueden ser obtenidas a partir de primeros principios [16]. Por otra parte, la función de embedding $F_i(\rho_i)$ es universal debido a que no depende de cual sea el origen de la densidad electrónica de fondo, debido a esto, la misma función de embedding se usa

tanto para calcular la energía de un conjunto de átomos en una aleación como en un material puro. Ésta universalidad hace que el EAM sea particularmente atractivo para el estudio de aleaciones.

El EAM se ha aplicado a una gran variedad de problemas, que involucran tanto metales puros como impurezas en metales y aleaciones. La aplicación en metales puros incluye el estudio de propiedades en las imperfecciones de puntos [10, 17, 18], relajación en superficies [10, 19, 20] y reconstrucción de superficies [21, 22], así como transiciones orden-desorden [23], propiedades vibracionales, tanto en el volumen [24] como en la superficie [25, 26], y la estructura de metales líquidos (fundidos) [27]. Este método, también se puede emplear para estudiar las propiedades mecánicas para estudiar la movilidad de dislocación y fractura, como las que se han realizado con níquel [6], incluyendo los efectos tanto del hidrógeno como del helio en este tipo de procesos [28], así como el estudio de propiedades de hidrógeno en volúmenes de Ni y Pd (enlazamiento de hidrógeno a vacancias y superficies, expansión de redes en la fase híbrida y, sólo para paladio, la energía de migración). Para el caso de aleaciones, el EAM se emplea para estudiar la segregación de superficies en equilibrio, fronteras de grano [29, 30], dislocaciones [31], difusión de impurezas y aleaciones binarias [32].

Capítulo 3

ESTRUCTURA DE LOS CÚMULOS

Las características estructurales, físicas y químicas de materiales, dependen de su estado y grado de agregación, refiriéndonos con esto a su fase y tamaño. Los cúmulos, por ejemplo los agregados finitos de 10 a 1000 átomos, presentan tanto propiedades físicas y químicas. Así que un estudio sistemático en la dependencia y evolución de estas propiedades, nos permite poner en claro, la transición de un régimen molecular a un régimen de materia condensada [1, 33, 34]. Un resultado particularmente complejo e intrigante en las estructuras de cúmulos, es el conocimiento detallado de su estructura atómica y de su dependencia con el tamaño, dado que esta no puede inferirse del sólido correspondiente.

Para analizar el comportamiento de la energía de cohesión en función del tamaño de los cúmulos, necesitamos primero un estudio sistemático de las estructuras de los cúmulos, así como de su modificación en función del incremento en el número de átomos en el cúmulo, el cual daremos en detalle más adelante. Los cúmulos que empleamos en esta tesis, son poliedros cuyas caras pueden ser de forma triangular y cuadrada. En particular se trabajó con 6 diferentes tipos de poliedros: tetraedro, hexaedro, prisma trigonal, antiprisma triangular, decaedro y dodecaedro, ver Figura 3.1. Además se hizo uso de cúmulos que son parte de una estructura *fcc*, los cuales tienen como base un octaedro. El cálculo de la energía para tales estructuras se realizó a temperatura cero y además no se analizó relajación en los cúmulos.

La construcción de los cúmulos para diferentes tamaños se hace de la siguiente manera: primero se parte de un poliedro base, como por ejemplo, un tetraedro de 4 sitios de coordinación 3, y 4 caras triangulares; o un hexaedro de 5 sitios, 2 de coordinación 3 y 3 de coordinación 4, y 6 caras, este poliedro, se va creciendo poco a poco agregando átomos en cada uno de los sitios sobre todas las caras del poliedro base que se esté trabajando (estos sitios son equidistantes a los que forman las caras) hasta obtener una nueva estructura, cuando esto ocurre, decimos que hemos completado una nueva camada. En la Figura 3.2 se muestra la manera en como puede ser colocado un sitio en las diferentes caras de todas las estructuras empleadas. El tetraedro más un sitio coincide con la estructura hexaédrica (Figura 3.2a), es de notar que por ser las 4 caras iguales el sitio que se agrega puede colocarse sobre cualquiera de ellas. En el hexaedro se tienen 6 caras iguales y, al igual que en el tetraedro, el sitio que se agrega puede ser sobre cualquiera de las caras, (Figura 3.2b). El prisma trigonal presenta

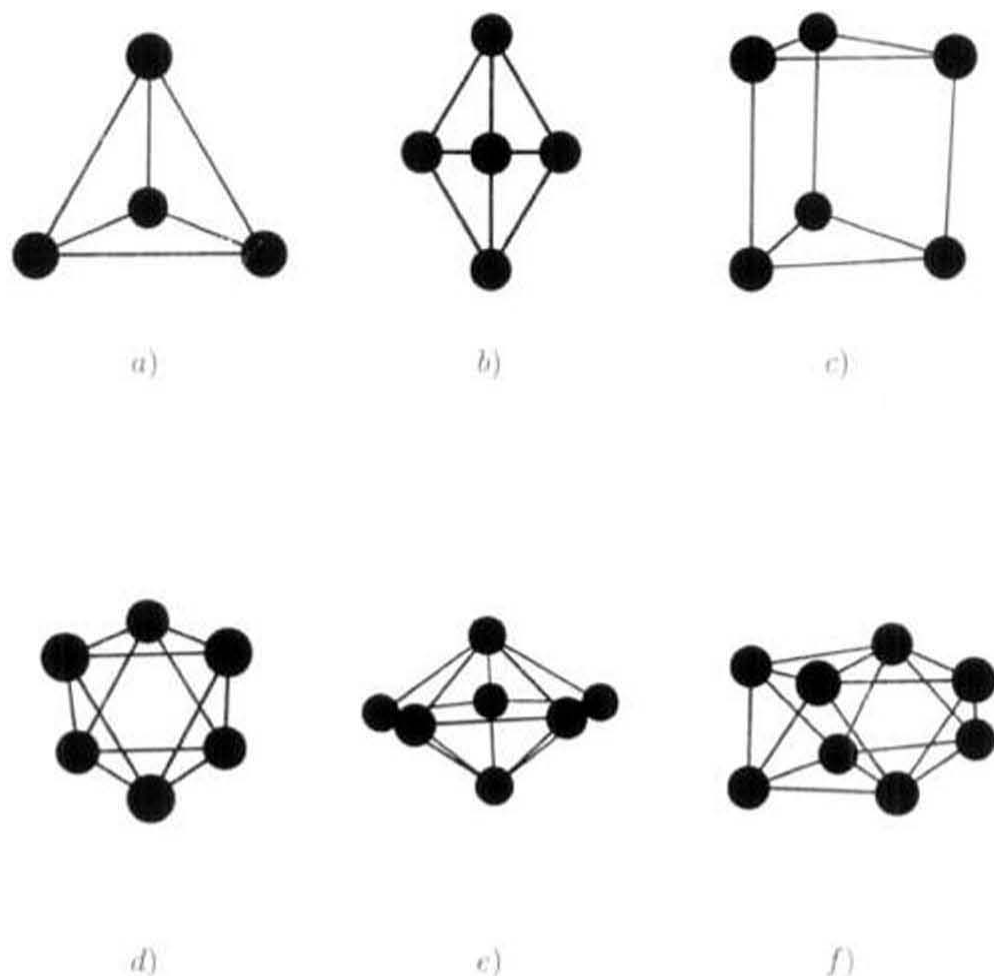


Figura 3.1 Representación de los poliedros empleados como base para las estructuras. a) tetraedro, b) hexaedro, c) prisma trigonal, d) antiprisma triangular, e) decaedro y f) dodecadeltaedro.

en su estructura base tanto caras triangulares como cuadradas, así es que si el sitio es colocado sobre una cara triangular presentará coordinación 3, Figura 3.2c), mientras que si se coloca en una cara cuadrada, su coordinación será 4, Figura. 3.2d). El antiprisma triangular y el octaedro *fcc* coinciden en la forma de su estructura hasta 14 sitios, debido a que, a partir de 15 sitios, la manera de colocar los átomos en las 2 estructuras es diferente, ya que para el octaedro *fcc*, los átomos se colocan sobre los sitios de la red, mientras que en el antiprisma triangular son forzados a ser colocados sobre las caras. En la Figura 3.2e) se muestra como se agrega un sitio sobre una cara de ellos, todas las caras son iguales. Para el decaedro de 7 sitios, 10 caras triangulares iguales, la forma en que se coloca un sitio sobre cualquiera de

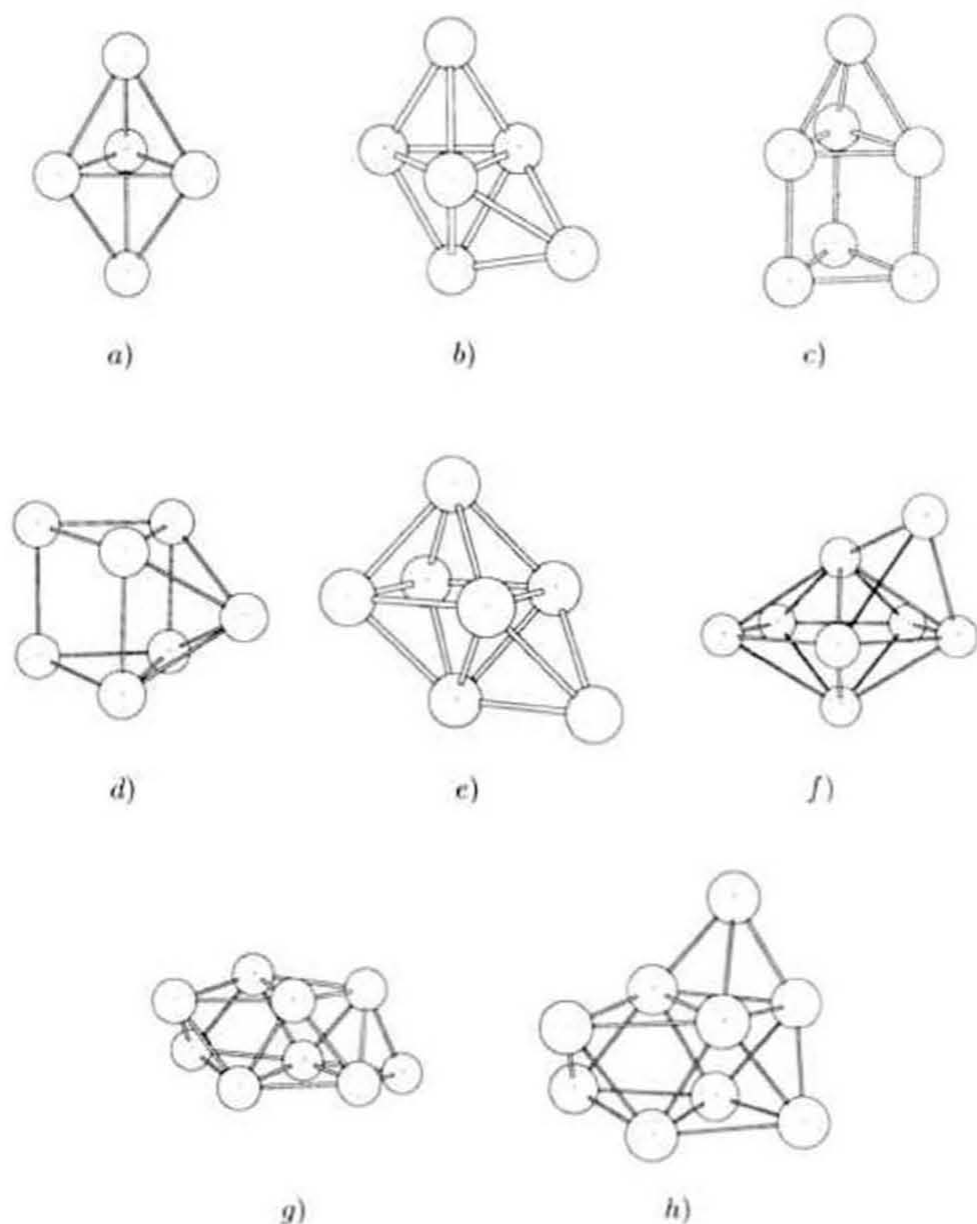


Figura 3.2 Maneras diferentes de colocar un sitio sobre las caras de las diferentes estructuras. *a)* tetraedro, *b)* hexaedro, *c)* y *d)* prisma triangular, *e)* octaedro *fcc* y antiprisma triangular, *f)* decaedro y *g)* y *h)* dodecadeltaedro.

ellas está ilustrado en la [Figura 3.2f)]. Para el dodecadeltaedro se tienen dos tipos de caras triangulares, una formada por 2 sitios de coordinación 4 y uno de coordinación 5, y la otra formada por 2 sitios de coordinación 5 y uno de coordinación 4. Por lo tanto se tienen dos formas de colocar un sitio que se agrega, [Figuras 3.2g) y 3.2h)].

En la Figura 3.3 se muestra la manera como pueden agregarse 2 sitios en las diferentes caras de cada una de las estructuras. El tetraedro más 2 sitios coincide con la estructura hexaédrica más un sitio, [Figura 3.2a)], donde el segundo sitio es colocado sobre cualquiera de las 3 caras que quedan libres. Para el hexaedro existen 3 formas diferentes de colocar los 2 sitios, tal y como se aprecia en las Figuras 3.3a), 3.3b) y 3.3c). Comparando los arreglos de cada figura se observa que en los dos primeros los sitios que se agregan no interactúan entre ellos, es decir, no quedan a distancia de primeros vecinos o distancia interatómica; en cambio en la Figura 3.3c) si quedan a distancia de primeros vecinos y además es equivalente al decaedro base. Por lo tanto se puede afirmar que cada átomo que se agrega a un arreglo generará al menos 3 enlaces. El prisma trigonal también presenta 3 maneras diferentes de colocar 2 sitios sobre las caras triangulares y cuadradas, Figuras 3.3d), 3.3e) y 3.3f). Es de notar que en el prisma trigonal los dos sitios no se ven a distancia interatómica en ninguno de los tres arreglos. Esto mismo resulta para los tres arreglos posibles al colocar 2 sitios sobre las caras del antiprisma triangular y del octaedro *fcc*, Figuras 3.3g), 3.3h) y 3.3i). El decaedro más dos sitios consta de 5 arreglos diferentes para colocar los 2 sitios sobre las 10 caras posibles que tiene esta estructura, esto se observa en las Figuras 3.3j)–3.3n), y sólo en el arreglo de la Figura 3.3j) se presentan los dos sitios a distancia de primeros vecinos. La última estructura considerada es el dodecaedro, estructura que presenta 6 arreglos para 10 átomos, estos arreglos se muestran en las Figuras 3.3o)–3.3t) y sólo en el último se observa interacción entre los dos átomos que se agregan.

De esta manera se van obteniendo los poliedros con diferentes números de átomos, los cuales empiezan a generar nuevos poliedros "base", o sea el poliedro original más todos los sitios sobre las caras, aquí los llamamos "poliedroc". Sobre las caras de cada poliedroc se agregan átomos y se repite el procedimiento anterior hasta tener un nuevo poliedro, el "poliedroc", y así sucesivamente, de tal forma que se empiezan a formar varias capas, las cuales dan la apariencia de ir formando una especie de cascara de cebolla.

Para el cálculo de la energía de un cúmulo, se necesita conocer las coordenadas de todos los sitios. Como los cúmulos se van creciendo sitio a sitio a partir del poliedro base, se necesitan las coordenadas de éste y las de los átomos que se van colocando en los sitios sobre las caras del poliedro base en cuestión. Una vez conocidas todas estas coordenadas se procede a realizar el cálculo de las distancias entre todos los sitios involucrados donde, prácticamente en todas las diferentes estructuras, se presentaron sitios prohibidos, entendiéndose por sitio prohibido aquel en el cual la distancia entre 2 átomos es menor que la distancia interatómica, lo que implica que estén muy juntos, esto se ilustra en las Figuras 3.4a) y 3.4b), donde la distancia (a la cual se encuentran separados los dos átomos es muy pequeña, alrededor de 0.15 (donde la unidad es el valor que tiene la separación entre primeros vecinos en el volumen). Para resolver este problema se procedió, en base a las coordenadas y a la distancia entre los sitios en conflicto, a juntar los 2 átomos en uno solo tal y como se muestra en la Figura 3.4c), al hacer ésto se obliga al nuevo sitio a estar a distancias diferentes a la de primeros vecinos con los cuatro sitios con los que ahora interactúan, las distancias interatómicas se conservaron en un rango de 0.866 y 1.189 veces la distancia interatómica (a primeros vecinos se usa la

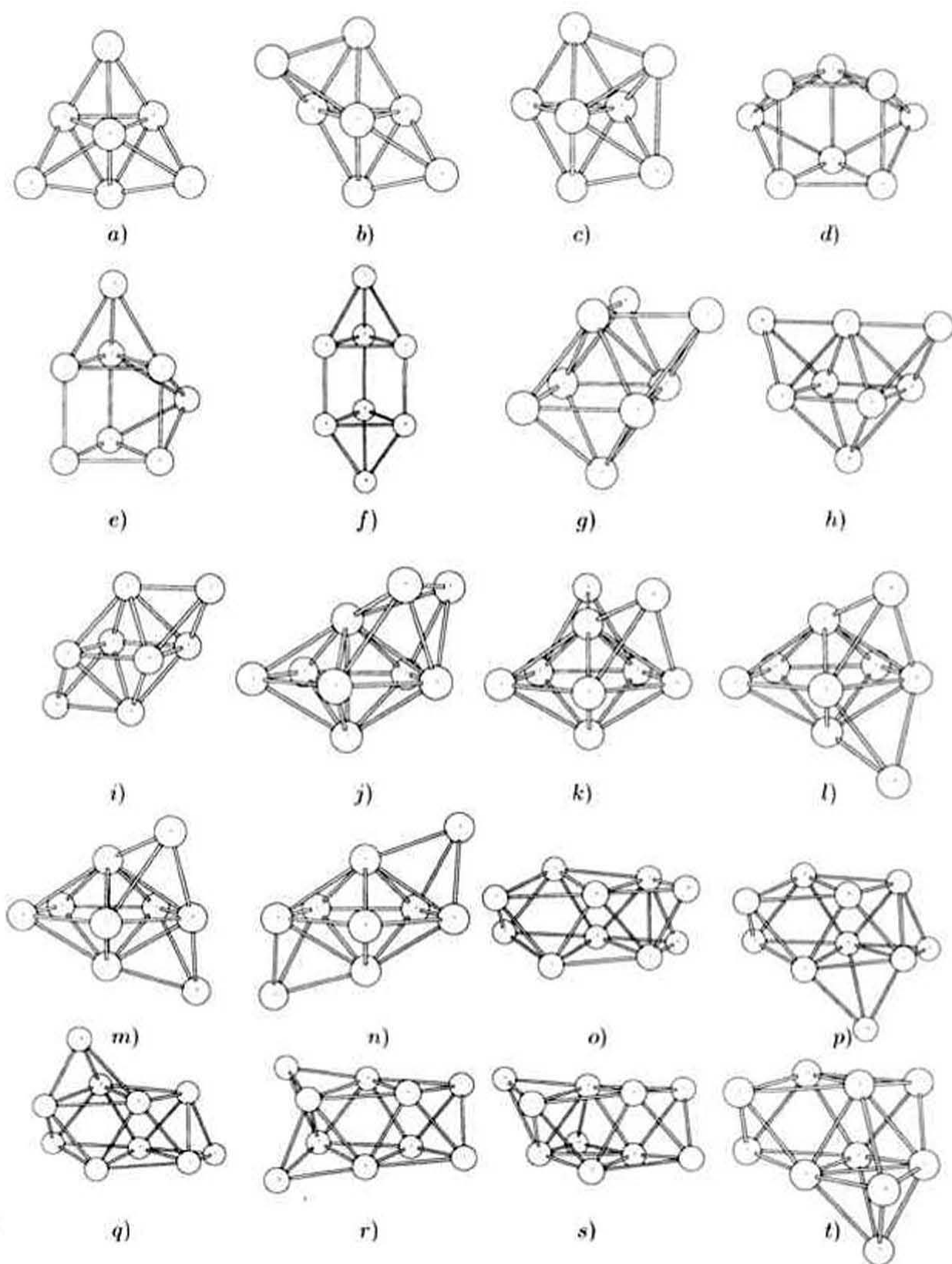


Figura 3.3 Arreglos diferentes de poliedro más dos sitios.

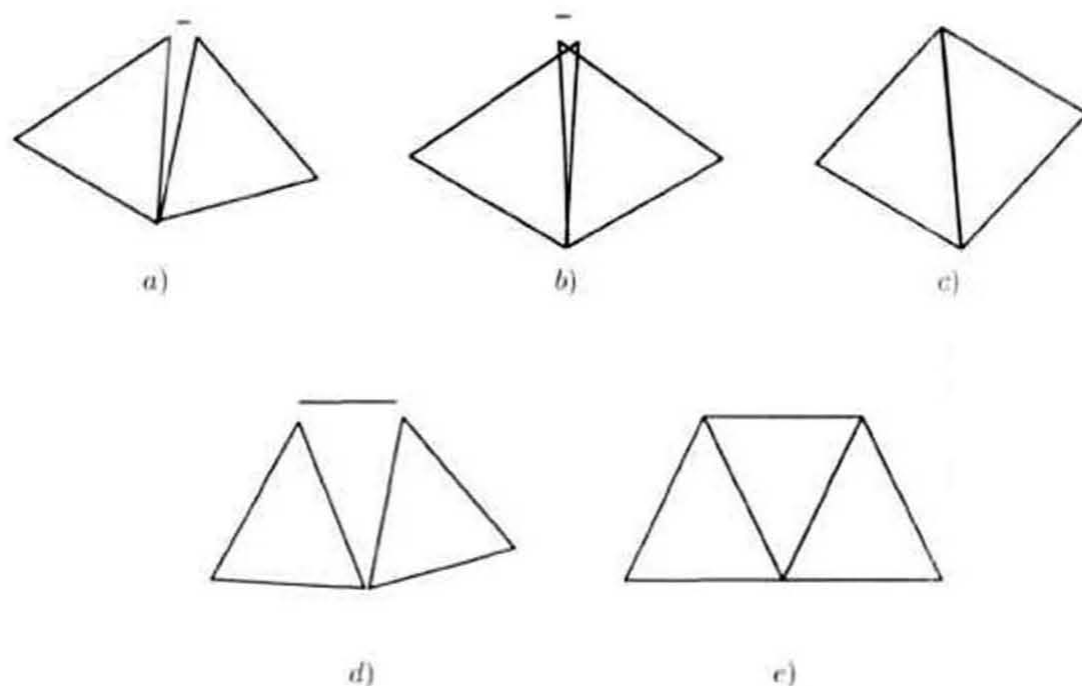


Figura 3.4 Esquema de los diferentes tipos de sitios prohibidos que se trataron en esta tesis y sus posibles soluciones. Los primeros 2 incisos son sitios prohibidos, ya que la distancia entre 2 átomos es menor que la distancia interatómica, en estos casos, lo que se hace es juntarlos en uno sólo [c]. El inciso d) es otro caso de sitio prohibido donde la distancia entre los 2 átomos es un poco mayor que en los 2 primeros incisos, sólo que aquí se puede hacer 2 cosas, una es juntarlos en uno solo o la otra es separarlos de tal forma que se formen 2 caras más, tal y como se muestra en el inciso e).

unidad), lo que da lugar a hablar de enlaces cortos y largos que afectan de cierta manera la estabilidad de un cúmulo, como se discutirá mas adelante. En la Figura 3.4d) se muestra otro caso de sitios prohibidos, en el cual la distancia entre los átomos es un poco mas grande, pero sigue siendo aún menor que la distancia interatómica. Para este caso, se tienen dos posibilidades, una es juntar los átomos en uno solo, tal y como se describió anteriormente, o la otra es separarlos de tal forma que se generen dos caras más, tal y como se muestra en la Figura 3.4e).

Toda vez que se tienen eliminados los sitios prohibidos, que se presentan al agregar sitios sobre las caras de un poliedro base para incrementar el tamaño del cúmulo, se tiene el "poliedro" (por ejemplo hexaedro) mencionado en el parrafo anterior.

En la Tabla 3.1 se resumen las características geométricas más importantes de todas las estructuras, tales como el número de sitios (N_s), el número de caras (N_c), la coordinación de los sitios y el total de enlaces de cada estructura base (N_e). La primera columna muestra las estructuras utilizadas en esta tesis, con las abreviaturas siguientes: Tetra es el tetraedro base, Tetrac es el tetraedro con todos los sitios sobre las caras completas, o sea, Tetra mas la primera camada. Tetrace es Tetrac mas otra camada (la segunda), y Tetracec es Tetrace

TABLA 3.I. Las principales características geométricas de todas las estructuras son mostradas aquí.

Estructura	Ns	Nc	COORDINACIONES										Ne	
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Tetra	4	4	4											6
Tetrac	8	6	4			4								18
Tetracc	14	12		6		4			4					42
Tetracc	26	27				12		6	4				4	102
Hexa	5	6	2	3										9
Hexac	11	12		6		2		3						30
Hexacc	23	27				12		6	2				3	87
Trigo	6	5	6											9
Trigoc(1)	11	9	2	3		6								27
Trigoc(2)	11	12	2	3		6								27
Antri	6	8		6										12
Antric	14	12	8					6						36
Octa	6	8		6										12
Octac	14	24	8					6						36
Deca	7	10		5		2								16
Decac	19	25				12		5					2	68
Dode	8	12		4	4									18
Dodec	20	22	4		8			4		4				62

mas otra camada (la tercera); Hexa es el hexaedro base, con Hexac es el Hexa y su primer camada y Hexacc es el Hexac y la segunda camada; Trigo es el prisma trigonal base, Trigoc(1) y Trigoc(2) son Trigo mas la primer camada construida de dos formas diferentes a partir del poliedro base, la diferencia entre Trigoc(1) y Trigoc(2) es que tres pares de sitios sobre caras vecinas aparecen a distancia menor que la interatómica, en el Trigoc(1) se unen en uno solo y en el Trigoc(2) se separan en dos; Antri es el antiprisma triangular base y Antric es Antri mas la primer camada; Octa es la estructura formada por los cúmulos *fcc* como base y Octac es Octa mas una primer camada; Deca es el decaedro base y Decac es el Deca mas su primera camada; Dode el dodecadeltaedro base y con Dodec el Dode mas la primer camada. Los cúmulos que son parte de una estructura *fcc* fueron crecidos de manera completa hasta 38 sitios, a este tamaño de cúmulo le corresponde un octaedro sin vértices y se le fueron agregando los vertices hasta 44 átomos. Para tamaños mayores solamente se tomaron cúmulos completamente esféricos que son parte de una estructura *fcc*, esto es, se trabajó con capas no con camadas. Para ilustrar cómo se usa esta Tabla se toma como ejemplo el Decaedro, al cual también se le conoce como bipiramide pentagonal; este es un poliedro formado por 7 sitios unidos de forma tal que se generan 10 caras triangulares, se tienen 5 sitios de coordinación 4 y 2 de coordinación 6, con lo cual se tienen 16 enlaces.

Una vez que ya se tiene conocimiento de las coordenadas de los poliedros base y de los poliedros resultantes de agregar sitios en todas las caras, se escoge un tamaño de cúmulo en particular; se checa cuantos sitios sobre caras deben considerarse sobre el poliedro o sobre alguno de los poliedros resultantes para lograr el tamaño deseado. Como ya se discutió anteriormente, se tiene que al agregar un sitio puede ser de 1 forma para el tetraedro, hexaedro, octaedro y decaedro; y de 2 formas para prisma trigonal y dodecaedro. Esto último es debido a que los números de coordinación son diferentes; Para el prisma trigonal (Figura 3.2c), se tiene 4 sitios de coordinación 3 y 3 de coordinación 4, mientras que el de la Figura 3.2d) tiene 2 de coordinación 3 y 5 de coordinación 4. De aquí decimos que se tienen dos arreglos no equivalentes. De la misma forma se aprecia que al agregar 2 sitios se genera un mayor número de arreglos no equivalentes. Por lo tanto, se realiza un cálculo computacional para generar todos los posibles arreglos de átomos sobre caras del poliedro que existen para un tamaño de cúmulo dado. De todos los arreglos posibles se escogen sólo aquellos que tengan número de coordinación diferentes, es decir, se considera que los que tengan número de coordinación iguales son equivalentes y se suponen como uno solo.

Uno puede calcular el número total de arreglos que existen para un cierto cúmulo, tomando N caras de M posibles de la siguiente manera:

$$\frac{M!}{(M-N)!N!} \quad (3.1)$$

de estos arreglos se eliminan los arreglos repetidos y así quedan únicamente los arreglos no equivalentes.

Como ejemplo, trataremos el caso particular de un hexaedro que presenta en su estructura base 5 sitios arreglados de tal forma que se generan 6 caras triangulares. Se supondrá que agregamos 3 átomos en sitios sobre las caras del poliedro, de tal forma que el número total de arreglos que existen puede calcularse utilizando la ecuación (3.1), el cual, para este caso es de 20, ya que

$$\frac{6!}{(6-3)!3!} = 20. \quad (3.2)$$

Una vez que se tienen todos los arreglos posibles, se procede a eliminar aquellos que presenten la misma coordinación, de tal forma que realizando esto, encontramos que solamente existen 3 arreglos con sitios no equivalentes, los cuales se pueden apreciar en la Figura 3.5. Esta última simplificación en el número de arreglos nos es de mucha ayuda, ya que nos elimina los arreglos equivalentes y claro está, esto nos facilita en gran medida los cálculos para conocer la energía del cúmulo.

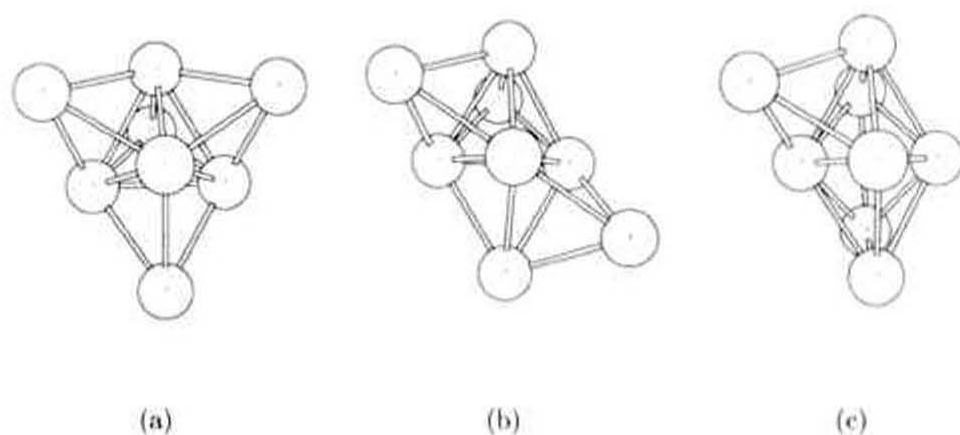


Figura 3.5 Arreglos totales que existen para el Hexaedro mas 3 sitios.

Cuando ya se han generado todos los posibles arreglos no equivalentes que hay para una de las 7 estructuras, se calcula la energía de cohesión de todos ellos y se grafican. Se repite el procedimiento para otro tamaño de cúmulo y así sucesivamente. Una vez que se ha completado el tamaño de cúmulo máximo para la estructura en cuestión, se escoge otra estructura y se procede de la misma forma. Finalmente se comparan las energías de todas las estructuras y se establece cual de ellas es la más estable.

Capítulo 4

RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados que se obtuvieron en el cálculo de la energía de cohesión por átomo como función del tamaño de cada uno de los poliedros empleados aquí: tetraedro, hexaedro, prisma trigonal, antiprisma triangular, decaedro y dodecadeltaedro, así como de la estructura *fcc* para cúmulos de Ni, Cu, Pd y Ag, donde Ni y Pd presentan propiedades magnéticas, pero estos efectos no fueron considerados para realizar estos cálculos. Primeramente hay que mencionar que, para tener una referencia para comparación de los resultados aquí obtenidos y disponiendo de los resultados reportados para cúmulos icosaédricos de níquel [3, 12], se realizó la comparación entre los resultados de la Ref. 12 y la recta que resulta de la interpolación lineal, de los datos para 13, 55 y 147 átomos de la Ref. 3, resultando el comportamiento que se presenta en la Figura 4.1 para cúmulos de 13 a 147 átomos. En ésta se aprecia que la interpolación lineal es una buena aproximación para saber el comportamiento de los cúmulos icosaédricos. En el caso de cobre, paladio y plata, se dispuso de los resultados para 13, 55 y 147 átomos de la Ref. 3 y se llevó a cabo una interpolación lineal. Esta última se tomó como referencia para comparación de los resultados para las diferentes estructuras usadas y los cúmulos icosaédricos.

Los datos reportados en las Refs. 3 y 11 son sólo para tamaños de cúmulos icosaédricos a partir de 13 átomos. La estructura tetraédrica empieza en 4 átomos, la hexaédrica en 5, el prisma trigonal, el antiprisma triangular y la *fcc* en 6, el decaedro en 7 y el dodecadeltaedro en 8, por lo que es necesario calcular los valores de la energía de cohesión por átomo para tamaños de 4 a 13 átomos a partir de tetraedros irregulares, todos ellos encontrados en un punto común y cada uno compartiendo 3 de sus 4 caras con los vecinos más próximos, siendo la cuarta cara, la superficie final del icosaedro. Se entiende por tetraedro irregular aquel en que una de sus caras tiene tres lados de longitud 1.05 (para todas las estructuras, la longitud empleada es la unidad), la que genera como superficie en el icosaedro y las otras tres tienen dos lados de longitud 1.0 y uno de 1.05, Figura 4.2a). Para el cálculo se partió de uno de estos tetraedros irregulares y se fueron agregando sitios del icosaedro, Figura 4.2b), uno a uno hasta 13 escogiendo arreglos que presentaran la mayor energía de cohesión por átomo y que el sitio agregado tuviera al menos 3 primeros vecinos, hasta completar el icosaedro de 13 átomos.

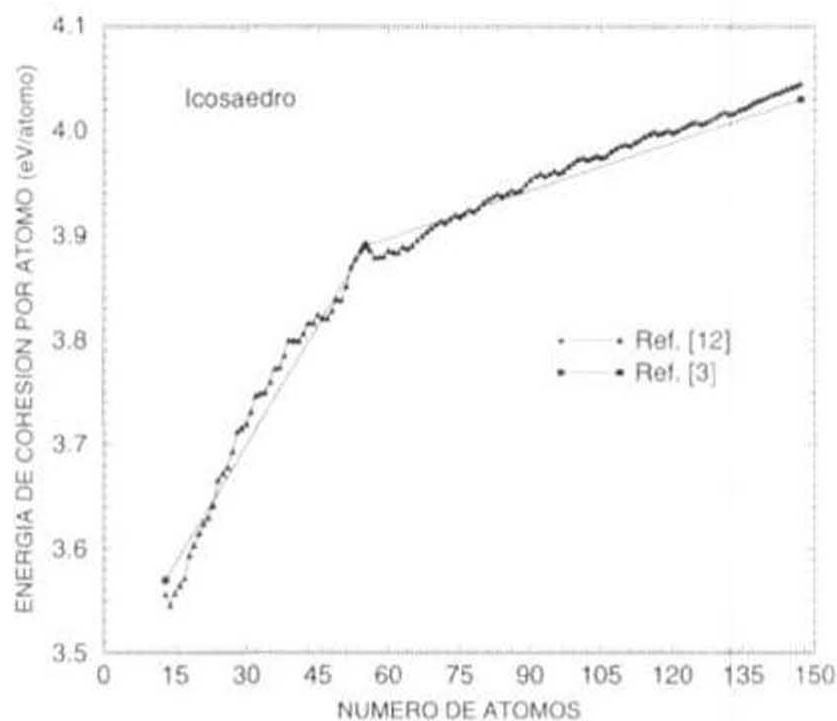


Figura 4.1 Comparación de la energía de cohesión por átomo para cúmulos icosaédricos de níquel como función del número de átomos. Los datos tomados de la Ref. 12 para cúmulos de 13 a 147 átomos se representan con \blacktriangle y con \blacksquare los datos tomados de la Ref. 3 para cúmulos de 13, 55 y 147 átomos los cuales se unea para tener una interpolación lineal.

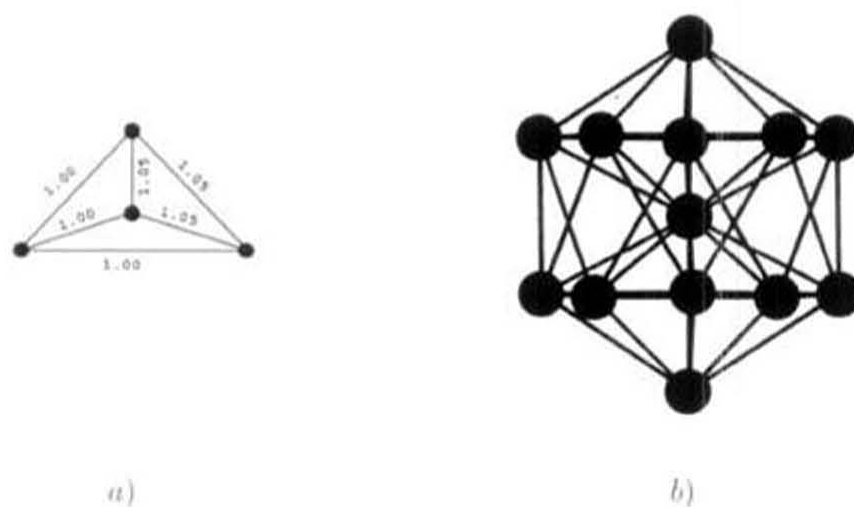


Figura 4.2 a) Tetraedro irregular, 1 cara triangular de 1.05 por lado y 3 caras triangulares de dos lados de 1.00 y uno de 1.05. b) Icosaedro formado por 20 tetraedros irregulares, cuya superficie se forma con caras triangulares de 1.05 por lado.

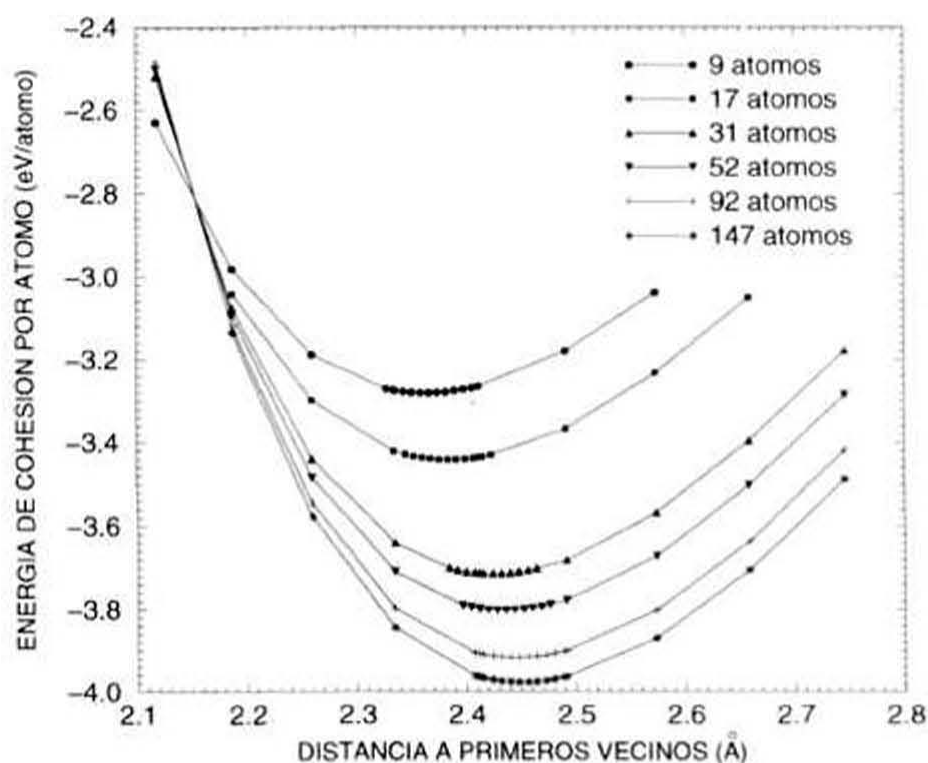


Figura 4.3 Energía de cohesión por átomo como función de la distancia a primeros vecinos calculada con el EAM en la estructura *fcc* para cúmulos de níquel de diferentes tamaños.

Los cálculos de la energía de cohesión por átomo como función del tamaño para los cúmulos de Ni, Cu, Pd y Ag, se llevaron a cabo usando los correspondientes valores de la función de embedding para cada metal y de los parámetros determinados por Foiles *et al.* [11], tales como Z_0 , α , β , n_s y ν , para cada uno de estos metales de transición. Estos cálculos se realizaron para los cúmulos de 4 a 13 átomos mencionados en el párrafo anterior y para cada uno de los arreglos con sitios no equivalentes obtenidos para cada una de las estructuras utilizadas en esta tesis.

Para el cálculo de la energía de cohesión por átomo se toma un tamaño determinado del cúmulo y se varía la distancia interatómica hasta obtener la mínima energía. Se lleva a cabo primero una evaluación ruda de la variación de la distancia interatómica y luego una variación fina, es decir, con una variación de la distancia interatómica más pequeña para obtener una definición del mínimo más precisa. En las Figuras 4.3 y 4.4 se presenta la energía por átomo como función de la distancia interatómica para las estructuras *fcc* y hexaédrica, respectivamente, para varios tamaños de cúmulos de níquel. Se observa que en ambos casos la energía mínima para cada tamaño decrece conforme el tamaño aumenta, y tiende al valor de la energía en el volumen, -4.44 eV/átomo. Además, estos mínimos se presentan para distancias interatómicas que aumentan con el tamaño del cúmulo y tienden a la distancia interatómica en el volumen, 2.49 Å para el níquel. Se observa también que para 9 átomos los mínimos en ambos casos coinciden, mientras que para 17 átomos es más estable la estructura hexaédrica. Para tamaños más grandes la *fcc* es más estable que la hexaédrica.

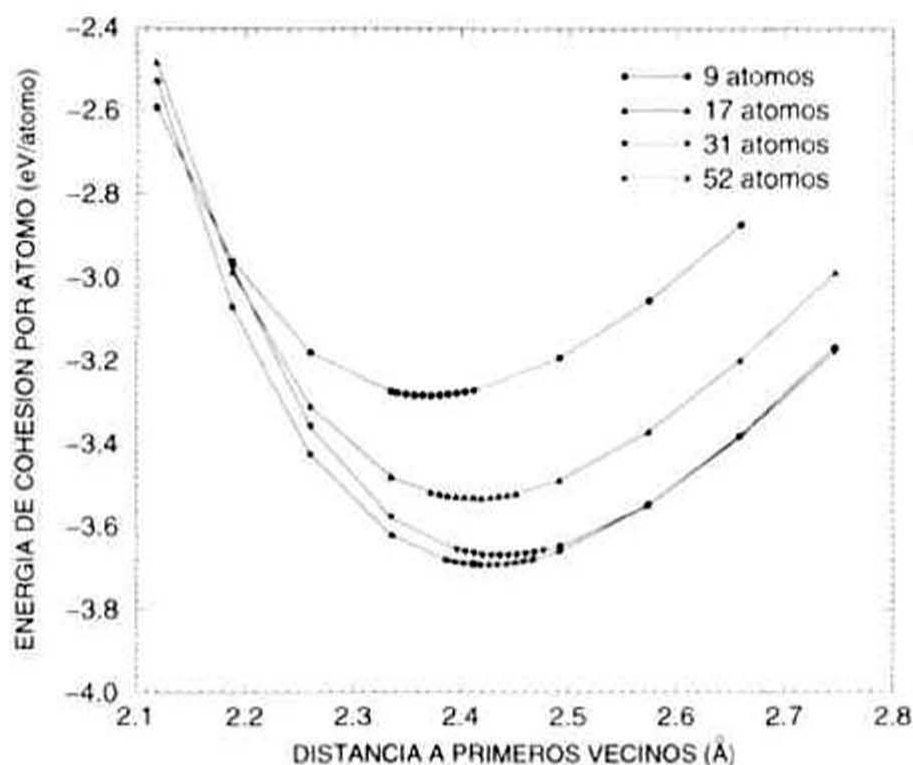


Figura 4.4 Energía de cohesión por átomo como función de la distancia a primeros vecinos en cúmulos hexaédricos calculada con el EAM para cúmulos de níquel de diferentes tamaños.

En la Figura 4.5 se gráfica la distancia interatómica como función del número de átomos en cúmulos de níquel para la estructura *fcc* y hexaédrica. Se observa que para la estructura *fcc* varía más suavemente con el número de átomos que la hexaédrica. Esto se debe a que en la estructura *fcc* la distancia entre átomos primeros vecinos es uniforme, es decir, los enlaces son todos iguales, mientras que en la hexaédrica los enlaces no son iguales, existen enlaces cortos y largos debido a que se obliga a los átomos a ocupar sitios sobre las caras de la estructura hexaédrica.

En la Figura 4.6 se presentan los resultados obtenidos para la energía de cohesión por átomo en función del tamaño del cúmulo, o número de átomos, de níquel para la estructura hexaédrica. Se grafican los valores de la energía para todos los posibles arreglos que existen para cada número de átomos; 1 arreglo para 5, 6, 10 y 11 átomos, y 3 para 7, 8 y 9 átomos. Cabe recordar que para 11 átomos se tiene el hexac base con todos los sitios sobre las caras ocupadas, por lo que sólo hay un arreglo, es decir, se completa una camada de átomos sobre el hexaedro base. Entre 12 y 23 átomos se completa la segunda camada sobre el hexaedro base y para cada tamaño de cúmulo se tienen varios arreglos, todos ellos se calcularon y se graficaron en la Figura 4.6. Se puede observar que se tiene un cúmulo más estable que los demás y del análisis del número de enlaces se encuentra que el que posee mayor número de ellos es el que posee mayor estabilidad. Para tamaños mayores a 23 átomos se consideran solo los arreglos con mayor y menor número de enlaces, se presentan también en la Figura 4.6.

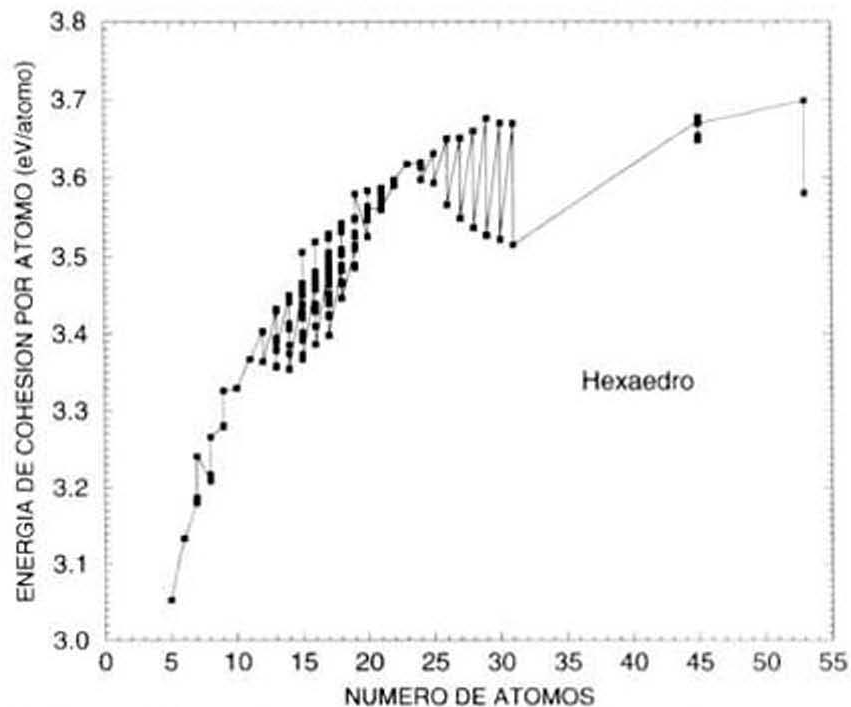


Figura 4.6 Energía de cohesión por átomo como función del número de átomos para cúmulos de níquel con estructura hexaédrica. Para cada tamaño el arreglo que presenta el mayor número de enlaces es el que posee la mayor energía de cohesión.

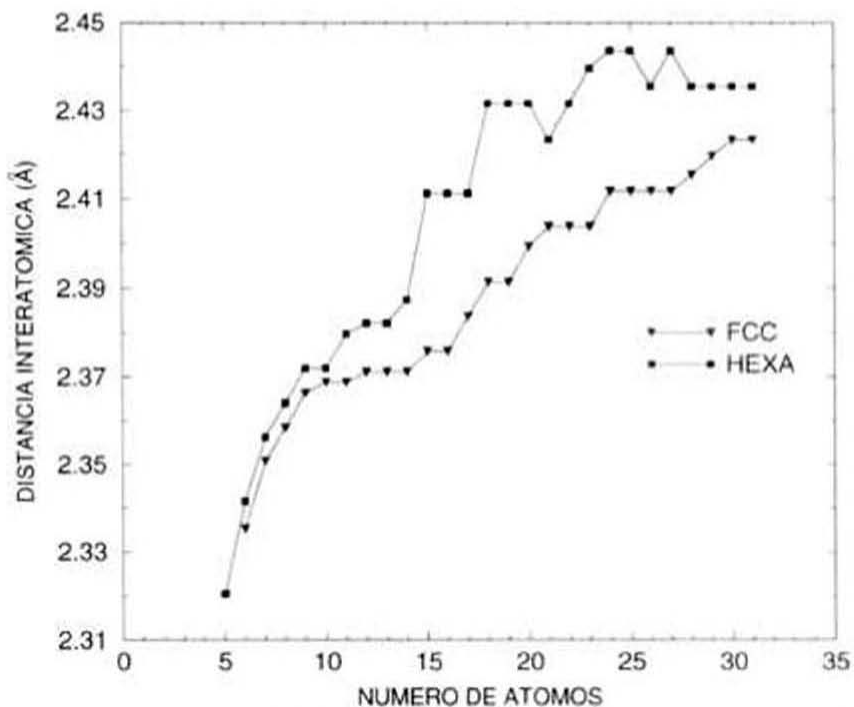


Figura 4.5 Distancia a primeros vecinos *versus* número de átomos para las estructuras *fcc* y hexaédrica empleando níquel.

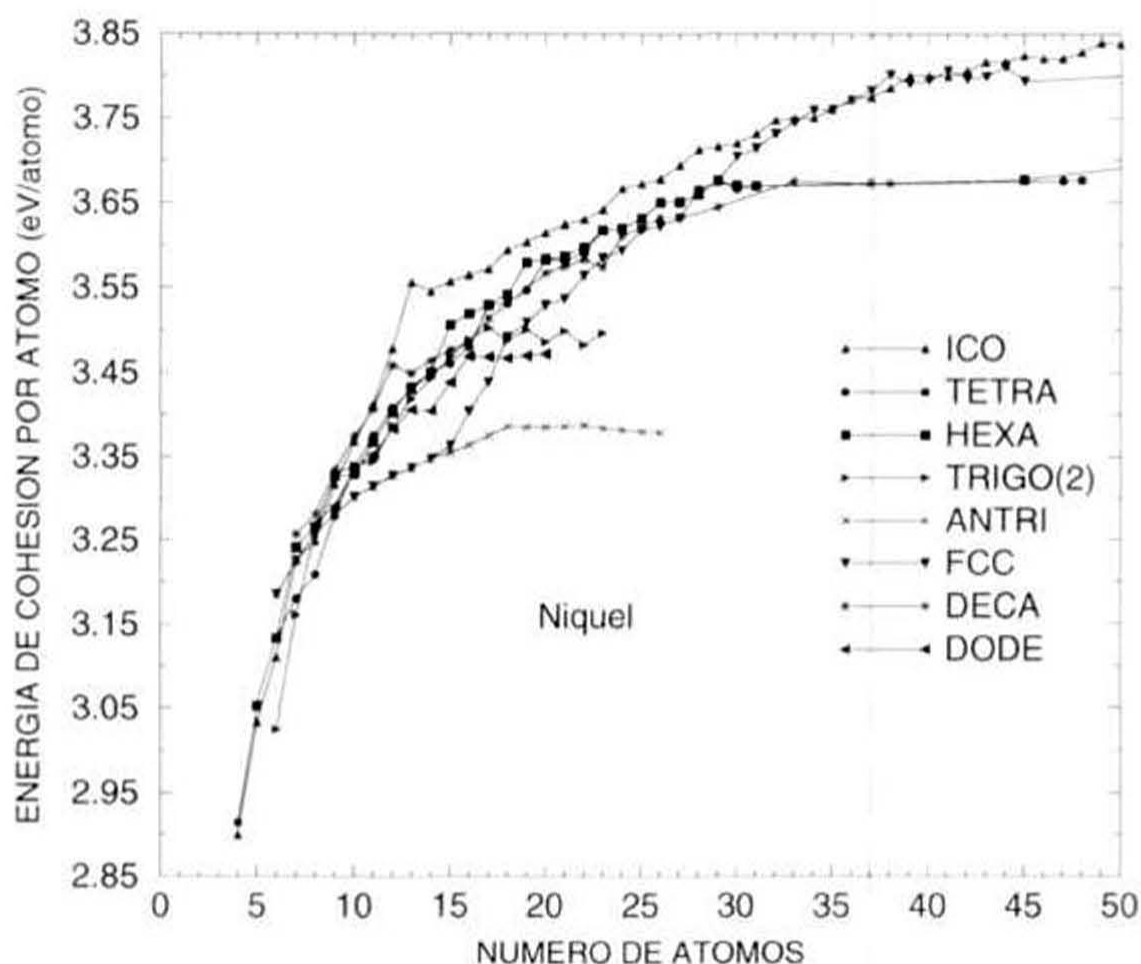


Figura 4.7 Energía de cohesión por átomo contra el número de átomos para el caso de níquel se grafica el intervalo $N = 4 - 50$, esto con la finalidad de poder apreciar la diferencia entre las curvas de las diferentes estructuras empleadas en el cálculo.

Debido a que para níquel se cuenta con mas datos para comparación, se presentan primero los resultados obtenidos para cúmulos de níquel. Para cobre, paladio y plata se presentarán después. En la Figura 4.7 se muestran los valores máximos para la energía de cohesión como función del tamaño del cúmulo de níquel, para las distintas estructuras empleadas en el cálculo. Las abreviaturas en la Figura 4.7 se refieren al poliedro base para cada estructura: tetraedro (TETRA), hexaedro (HEXA), prisma trigonal (TRIGO), antiprisma triangular (ANTRI), decaedro (DECA) y dodecadeltaedro (DODE). En esta figura se presentan también los resultados obtenidos para los cúmulos de 4 a 13 átomos a partir de tetraedros distorsionados y que tienden a formar el cúmulo icosaédrico de 13 átomos. Los valores para la estructura icosaédrica (ICO) son los que se reportan en la Ref. 12.

Al aumentar el número de átomos en los cúmulos se aprecia que los valores obtenidos para las diferentes estructuras, compiten bien con los valores para el icosaedro tomados de la Ref. 12. Pero a partir de ciertos tamaños los cúmulos para las diferentes estructuras tienden a quedar por debajo de ellos, a excepción de los cúmulos que son parte de una *fcc*, por ello se decidió cortar en diferentes tamaños cada una de las estructuras. Para el dodecadeltaedro en 20 átomos, en 23 para el prisma trigonal; 26 para el antiprisma triangular; 38 para el decaedro; 48 para el tetraedro, 56 para el hexaedro. Para tamaños pequeños ($N = 4-11$), el tetraedro es la estructura más estable, incluso se encuentra por arriba del icosaedro debido a que los tetraedros que son empleados para formar el icosaedro son distorsionados, esto es, están forzados en su estructura para poder ser unidos unos con otros, lo que provoca que se necesite mayor energía para mantenerlos unidos. El tetraedro deja de ser la más estable cuando aparecen los cúmulos que son parte de una *fcc* y éstos a su vez cuando el decaedro empieza a ser crecido. En el rango de 12 a 20 átomos, el icosaedro es la estructura más estable, ya que se encuentra por encima de todas las demás estructuras, siendo el hexaedro y el decaedro las estructuras que más se le aproximan. También puede apreciarse que el prisma trigonal, el antiprisma triangular y el dodecadeltaedro tienden ya a dejar de competir de tal forma que su energía ya no tenderá a aumentar. Hasta 14 átomos el antiprisma triangular y la estructura *fcc* llevan el mismo comportamiento en su energía de cohesión, pero de 15 átomos en adelante se observa que empieza a haber una gran diferencia en la energía, la causa de esta diferencia será detallada más adelante. Para el intervalo entre 21 y 30 átomos se puede apreciar claramente que el icosaedro sigue siendo el más estable, pero el tetraedro, hexaedro, decaedro y estructura *fcc* siguen compitiendo fuertemente con él. En el intervalo de 30 a 50, se aprecia que la estructura *fcc* compite significativamente con el icosaedro y las otras 3 estructuras prácticamente ya no compiten. Debido a que el comportamiento del icosaedro y de la *fcc* son muy similares, entonces se procedió a seguir creciendo el tamaño del cúmulo de la estructura *fcc* y el resultado de esto, se aprecia en la Figura 4.8, donde se aprecia que la estructura *fcc* es más estable que el icosaedro para 6, 38 y 116 átomos, pero en general el icosaedro sigue predominando sobre la *fcc*. No se descarta la posibilidad de que para tamaños mayores a los 160 átomos, la estructura *fcc* vuelva a ser más estable que el icosaedro.

Los modelos con los que comparamos nuestros resultados para $N = 4$ a 23 átomos son los siguientes. La aproximación del EAM, pero en la versión de Voter y Chen [35, 36], al cual denotaremos como EAM1. La diferencia entre esta versión y la de Foiles es que la interacción a pares tiene además una contribución atractiva (mientras que en la de Foiles es puramente repulsiva) y que las propiedades de la molécula diatómica fueron usadas de manera adecuada en la función de embedding y la interacción a pares. Para Voter y Chen la densidad electrónica es parametrizada como

$$\rho(R) = R^6 (\exp^{-\beta R} + 2^a \exp^{-2\beta R}) \quad (4.1)$$

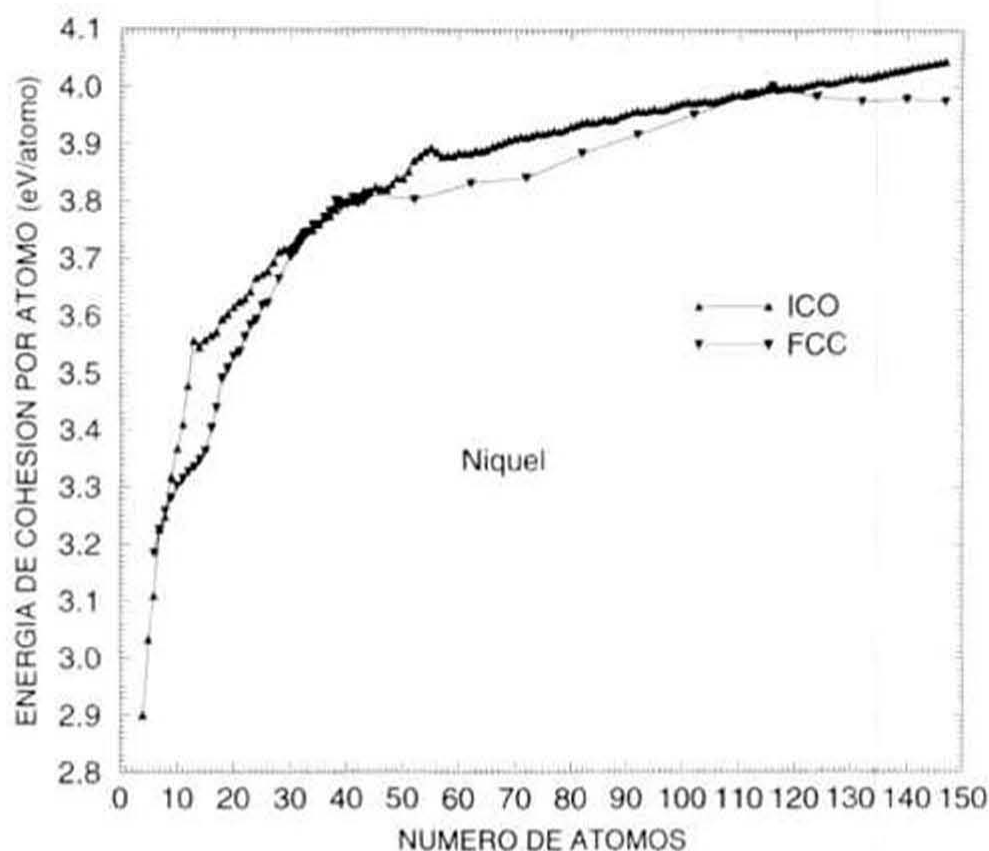


Figura 4.8 Energía de cohesión *versus* el número de átomos para analizar el comportamiento del icosaedro (ICO) contra la estructura *fcc* para tamaños de cúmulos grandes,

siendo β un parámetro ajustable y la interacción núcleo a núcleo es descrita por el potencial de Morse

$$\phi(R) = D_M [1 - \exp[-\alpha_M(R - R_M)]]^2 - D_M \quad (4.2)$$

donde D_M , α_M y R_M son la profundidad del potencial, la curvatura en el mínimo y la distancia a el mínimo, respectivamente. D_M , R_M , α_M , β y la distancia de corte R_{cut} , en la cual las funciones $\phi(R)$ y $\rho(R)$ y sus derivadas son forzadas a tender a cero suavemente, fueron determinadas por Voter y Chen minimizando la derivación de la raíz cuadrática media entre los valores experimentales y los calculados de la constante elástica y la energía de formación de vacancia y la longitud de enlace y la energía de enlace de la molécula diatómica.

Otro modelo para comparar es aquel en el que se emplea un potencial de N -cuerpos construido mediante la aproximación del segundo-momento por el método tight-binding (TBM) [37], siendo su expresión

$$E = \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} A \exp \left[-p \left(\frac{R_{ij}}{d} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{j(\neq i)} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{R_{ij}}{d} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.3)$$

donde d es la distancia a primeros vecinos en el volumen y A , p , q y ξ son parámetros ajustables. La parte repulsiva de este potencial es una interacción a pares de Born-Mayer y la parte atractiva es la aproximación del segundo momento de la densidad electrónica de estados. Hay dos maneras de optimizar los parámetros, una es a partir del radio de corte R_{cut} , el cual denotaremos por TBM1, y la otra forma de parametrizar está basada en la longitud de enlace y en la energía de enlace de la molécula diatómica, al cual denotaremos como TBM2.

El tercer modelo que usamos para comparar es el que utiliza la teoría del modelo corregido del medio-efectivo (CEM) de Stave and DePristo [38], el cual es un método experimental no muy confiable para cúmulos pequeños a causa de la absorción, la cual puede alterar la estructura del cúmulo.

Como última comparación emplearemos el potencial a pares de Lennard-Jones "LJ" para un sistema clásico de N -partículas [39]. El potencial en unidades reducidas es

$$\nu_{LJ}(r) = r^{-12} - 2r^{-6} \quad (4.4)$$

donde ν_{LJ} es el potencial en unidades de la profundidad del pozo, y r es la distancia entre partículas en unidades de la distancia a el mínimo del pozo. Entonces, en esta aproximación, el problema matemático es encontrar el mínimo absoluto de la energía potencial definido por

$$V_{LJ}(r^N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \nu_{LJ}(r)(|r_i - r_j|) \quad (4.5)$$

sujeto a la condición de que el cúmulo no rota ni se traslada, o más específicamente, que $r_{1x} = r_{1y} = r_{1z} = r_{2y} = r_{2z} = r_{3z} = 0$.

La comparación de nuestros resultados con los de los demás aquí mencionados se hizo en un rango de tamaño de $N=4$ a 23 átomos. En nuestros resultados no llevamos a cabo ninguna relajación de las estructuras, mientras que en las demás estructuras fueron relajadas empleando el método *steepest descent*, excepto en la aproximación de LJ, en la cual el método empleado para relajar es el llamado *continued partan*. Todos los modelos predicen que los cúmulos de N_i tienen estructuras basadas en el empaquetamiento icosaédrico, esto es, todos predicen que la estructura icosaédrica es la más favorable para cúmulos pequeños, además coinciden en que los valores máximos de la energía de cohesión se presentan para $N =$

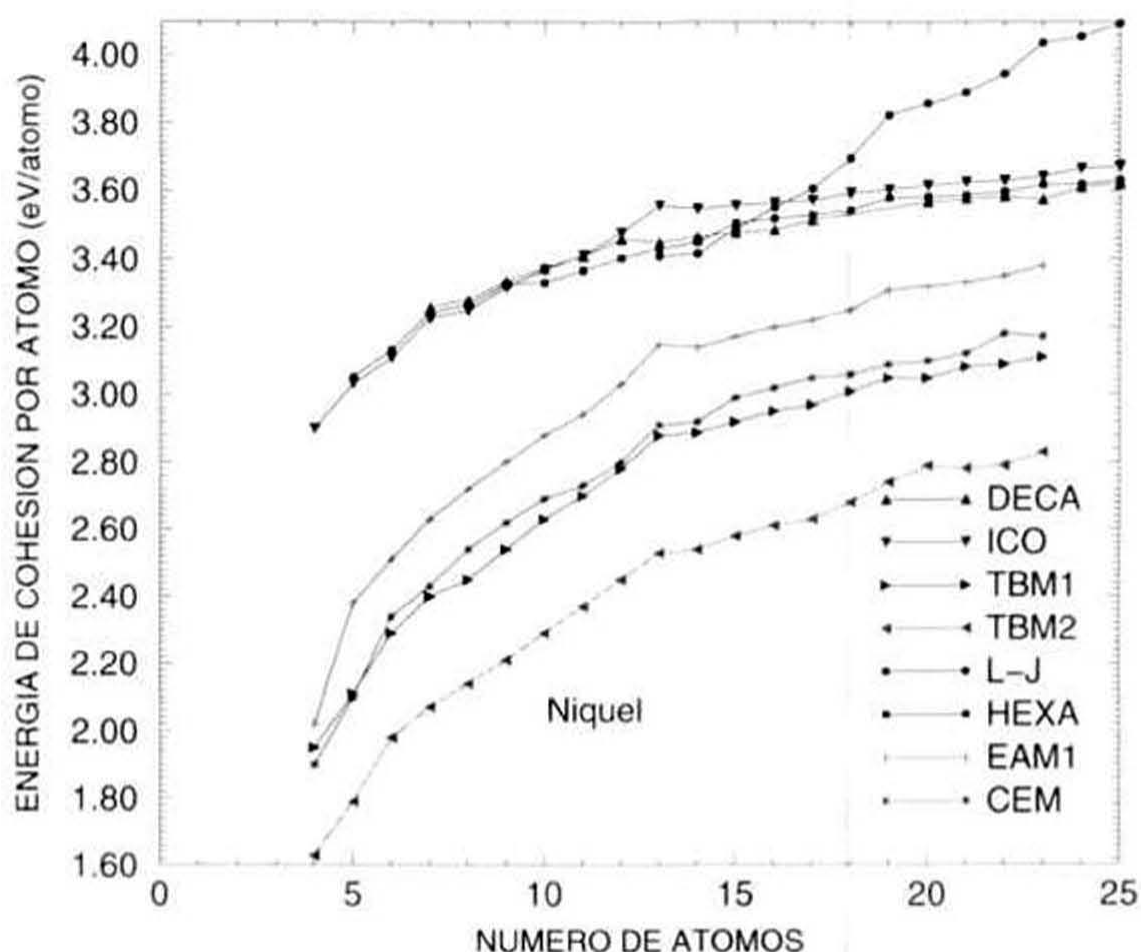


Figura 4.9 Comparación de la energía de cohesión por átomo en función del número de átomos para los diferentes métodos con los cuales se compararon nuestros resultados en el intervalo $N = 4 - 23$.

13 y 19 átomos, siendo las estructuras para estos tamaños la icosaédrica y la doble-icosaédrica, respectivamente. Las estructuras hexaédrica y decaédrica fueron añadidas en la Figura 4.9, ya que fueron las dos más estables de las 7 estructuras que propusimos para tamaños aún pequeños, ya que para cúmulos un poco más grandes, estas estructuras dejan de competir con el icosaedro y son remplazadas por el octaedro *fcc*, el cual es mucho más estable que ellos, por lo tanto para cúmulos de mayor tamaño con los otros métodos, no sabemos en realidad cual será su comportamiento con respecto a la energía de cohesión por átomo y como no contamos con datos experimentales para cúmulos de diferentes tamaños, entonces no podemos decir cual de todos los métodos es el más eficiente, pero al menos podemos decir que el EAM en la versión de Foiles es muy práctico y rápido en lo que a cálculos computacionales se refiere.

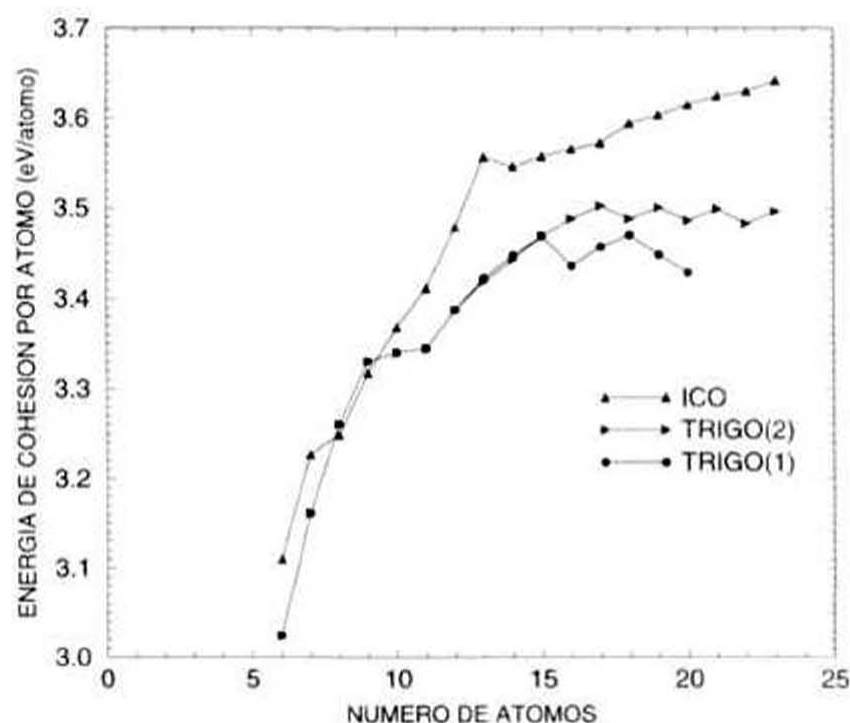


Figura 4.10 Energía de cohesión por átomo como función del número de átomos para el prisma trigonal y su comparación con los valores para el icosaedro. El TRIGO(2) resulta ser más estable que el TRIGO(1) debido a que el primero consta de más enlaces.

Después de comentar el comportamiento en general para las diferentes estructuras empleando níquel, daremos algunos detalles acerca de las estructuras en particular. El prisma trigonal (TRIGO), es un poliedro formado por 6 átomos en forma tal que generan 3 caras cuadradas y 2 triangulares, por lo tanto, el prisma trigonal mas una camada completa (TRIGOC) consistirá de 11 sitios y 18 caras. Al agregar los sitios sobre las caras del TRIGOC se encuentra que 6 pares de sitios coinciden, por lo tanto se reduce de 18 a 12; además 3 pares quedan a distancia menor que la de primeros vecinos. En este último caso, se decidió por a) unirlos en uno solo o b) separarlos en 2, lo que resulta en un trigoc(1) de 20 sitios y un trigoc(2) de 23 sitios. En la Figura 4.10 se muestran las dos estructuras, resultando que el trigonal con mayor número de átomos ($N = 23$) es más estable que el otro, pero menor que el icosaedro, razón por la cual se consideró ésta estructura en la Figura 4.7; sin embargo, ambos trigonales son más estables que el icosaedro para 8 y 9 átomos. En el prisma trigonal con 23 átomos se tiene un mayor número de enlaces y resulta ser la de mayor energía. Es de notar que la energía aumenta rápidamente al agregar sitios sobre el trigonal, ya que las primeras 3 son sobre las caras cuadradas, generando 4 enlaces cada uno. Después se colocan sobre las caras triangulares y generan sólo 3 enlaces, lo que se refleja en un menor incremento en la energía.

Como se mencionó al inicio del capítulo 3, el antiprisma triangular (ANTRI) y la estructura *fcc* tienen como base un octaedro y coinciden hasta 14 átomos en su estructura atómica. De 15 átomos en adelante empieza a haber diferencia en la energía, ver Figura 4.11, esto es debido a que en la ANTRI los sitios son obligados a ser colocados sobre las caras del cúmulo

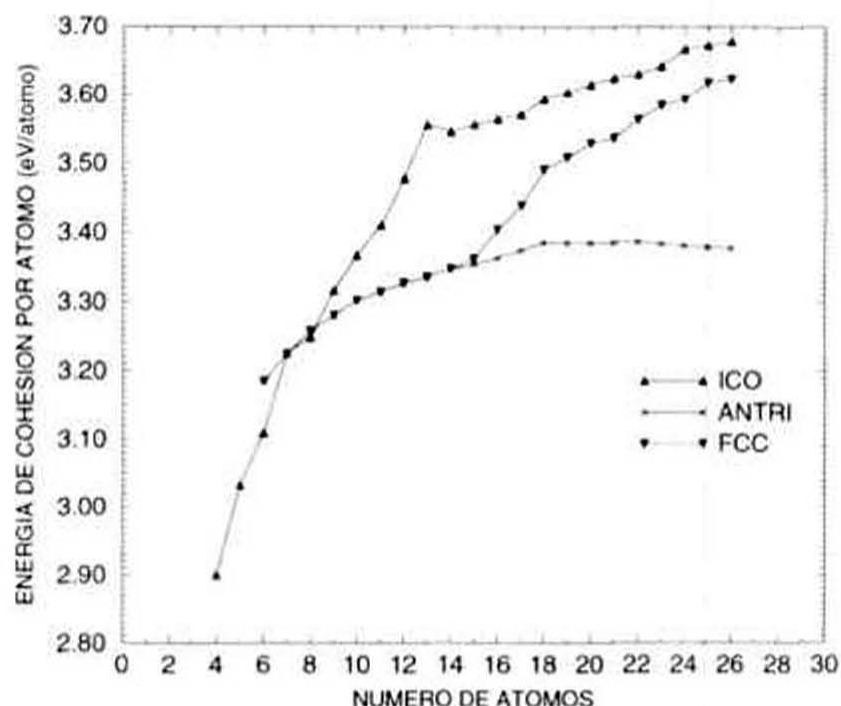


Figura 4.11 Energía de cohesión por átomo en función del número de átomos para el antiprisma triangular (ANTRI) y la estructura *fcc* comparados con los valores del icosaedro (ICO). El icosaedro resulta ser el más estable.

base, mientras que para la estructura *fcc*, estos sitios son los correspondientes a la red. Esto ocasiona que en la ANTRI se generen distancias entre átomos más cortas y más largas que la de primeros vecinos. También puede apreciarse que para el rango entre 6 y 8 átomos, ambas estructuras son más estables que el icosaedro, debido a que éste aún está en formación y por lo tanto presenta enlaces cortos y largos.

Al graficar la distancia a primeros vecinos y el número de enlaces en función del tamaño del cúmulo para las estructuras ANTRI y *fcc* se observa que aún y cuando se forman varios arreglos para ambas estructuras para cada tamaño de cúmulo, el número de enlaces es prácticamente el mismo para la *fcc*, ver Figura 4.12a), mientras que para la ANTRI se presentan varios números de enlaces para cada tamaño de cúmulo. Para la distancia a primeros vecinos como función del tamaño del cúmulo se observa que a partir de $N = 14$ la distancia en la ANTRI aumenta notablemente, ver Figura 4.12b), mientras que la *fcc* presenta un aumento gradual conforme aumenta el número de átomos. Este efecto debe ser reflejo de que se está forzando a algunos átomos a estar a distancias menor que la de primeros vecinos. Ésto se refleja también en la energía de cohesión por átomo como función del tamaño del cúmulo, en la Figura 4.11 se observa que para la ANTRI ya no aumenta mientras que para la *fcc* sigue aumentando e inclusive, supera a la del icosaedro.

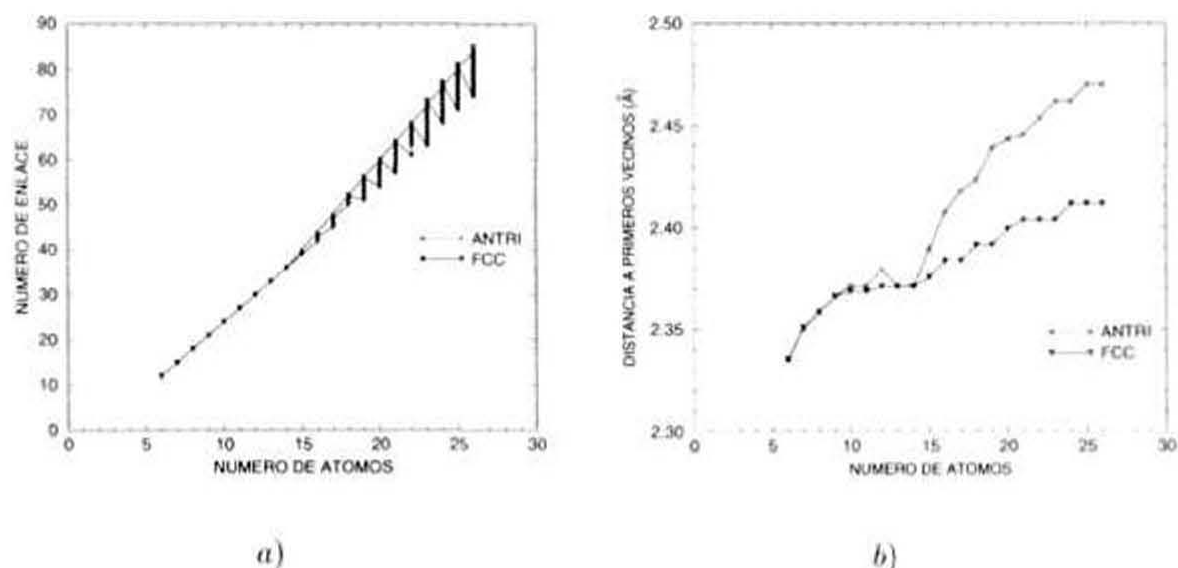


Figura 4.12 a) Número de enlaces y b) distancia a primeros vecinos como función del número de átomos para el antiprisma triangular y la estructura *fcc*.

La última estructura que detallaremos es el dodecadeltaedro, en el cual se formaron 2 estructuras diferentes, en ambas se tiene como base el dodecadeltaedro (DODE) de 8 sitios y 12 caras. En una de ellas [DODEC(1)] se obtuvieron las coordenadas de los 20 sitios del DODE y se llevaron a cabo los cálculos. Para la otra [DODEC(2)], se agregaron sitios sobre las caras del DODE de 20 sitios, esto ocasionó que algunas coordenadas del DODE se modificaran para poder tener los sitios que se agregaron y que las distancias entre átomos entraran en el rango de 0.866 a 1.189 veces la distancia interatómica. En la Figura 4.13 se compara la energía de cohesión por átomo de ambas estructuras con la del icosaedro (ICO), resultando que esta última es mucho más estable que las otras 2.

Para cobre, paladio y plata, se usó como referencia para comparación los valores reportados para cúmulos icosaédricos en la Ref. 3 para $N = 13, 55$ y 147 y se hizo una interpolación. Para valores menores de 13 se llevaron a cabo los cálculos similares a los mencionados para níquel. La energía de cohesión por átomo como función del número de átomos para cobre, paladio y plata presentan un comportamiento similar al del níquel, por lo que no se efectuará un análisis tan detallado como el realizado para níquel. En la Figura 4.14 se muestra la energía de cohesión por átomo como función del número de átomos en cúmulos de cobre para tamaños menores de 50 átomos y para todas las estructuras. En la Figura 4.15 se presenta la competencia entre las estructuras *fcc* e icosaédrica en el rango de 4 a 147 átomos de cobre. Se observa un comportamiento similar al que se presentó en el níquel, sólo que aquí se tienen rectas de 13 a 55 y de 55 a 147 para el icosaedro. En el rango de 28 a 44 átomos sobrepasa la estructura *fcc* a la icosaédrica y para 116 coinciden, sólo hay que recordar y tomar en cuenta que los valores para el icosaedro son tomados a partir de una interpolación lineal, por lo que no se tiene la seguridad de que en verdad estos valores sean más estables que los del icosaedro.

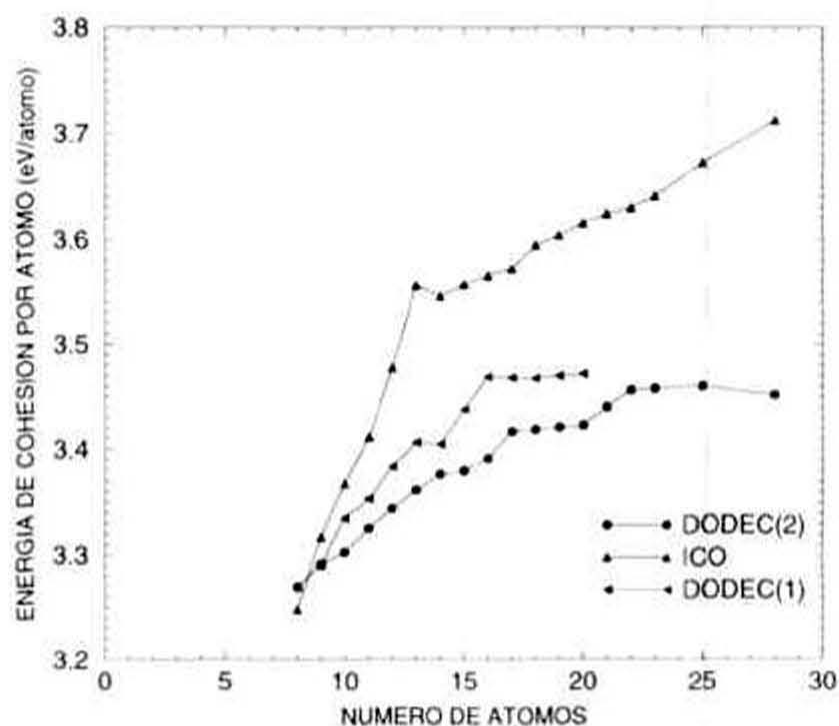


Figura 4.13 Comparación de la energía de cohesión por átomo de las 2 estructuras dodecaédricas con el icosaedro, donde se aprecia claramente que el icosaedro es el más estable de los 3.

El mismo tipo de gráfica se presenta en las Figuras 4.16 y 4.17 para paladio y 4.18 y 4.19 para plata. Para paladio, la estructura *fcc* sobrepasa a la icosaédrica en el rango de 28 a 46, mientras que para plata, el rango es 29 a 43. En las gráficas 4.16 y 4.18 la diferencia que se presenta con cobre y níquel es que para tamaños alrededor de 116 átomos, la estructura *fcc* sobrepasa a la icosaédrica, esto es, presentan un amplio rango, el cual está entre 105 y 122 átomos. Es de notar que Cu, Pd y Ag presentan un mismo comportamiento hasta 50 átomos y después para más de 100 átomos sólo paladio y plata presentan el mismo comportamiento.

Algunos de los modelos mencionados en la comparación de los cálculos de la energía de cohesión por átomo para níquel fueron empleados también en paladio y plata, mientras que para cobre no se encontró ningún cálculo con el cual se pudieran comparar nuestros resultados. En lo que respecta a nuestros cálculos con paladio, aparte de la estructura icosaédrica, se agregaron la decaédrica y la hexaédrica, los cuales son muy similares a los del TBM1 y los resultados de ambos métodos son muy superiores a los del CEM, ver Figura 4.20. Estos modelos reproducen el mismo empaquetamiento icosaédrico encontrado para cúmulos de níquel y los mismos máximos para la energía en 13 y 19 átomos, mientras que para plata, sólo se cuenta con los cálculos del TBM1 y su comportamiento es muy similar al descrito en paladio, ver Figura 4.21.

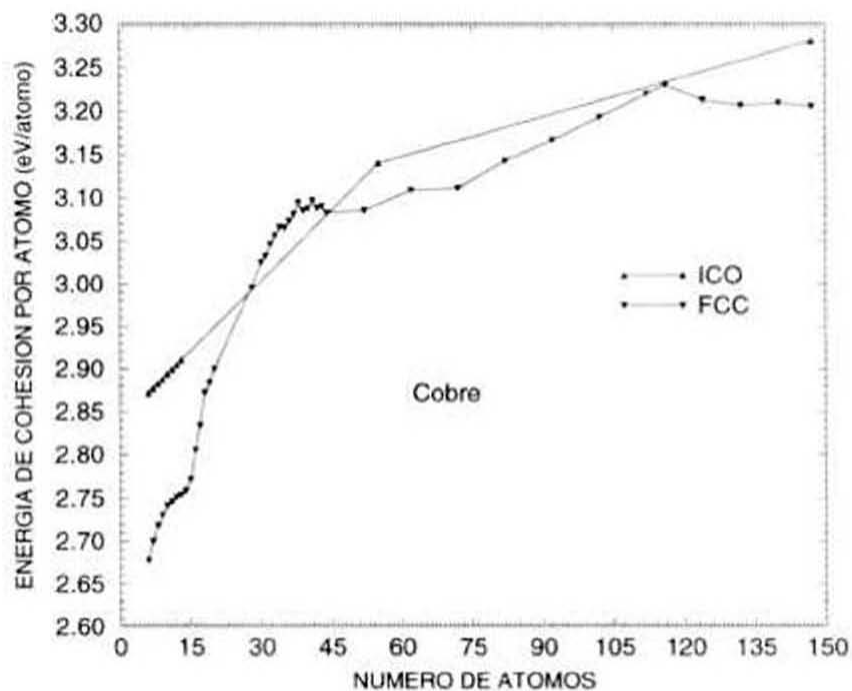


Figura 4.15 Energía de cohesión *versus* el número de átomos para apreciar el comportamiento del icosaedro con la estructura *fcc* para tamaños de cúmulos grandes de cobre.

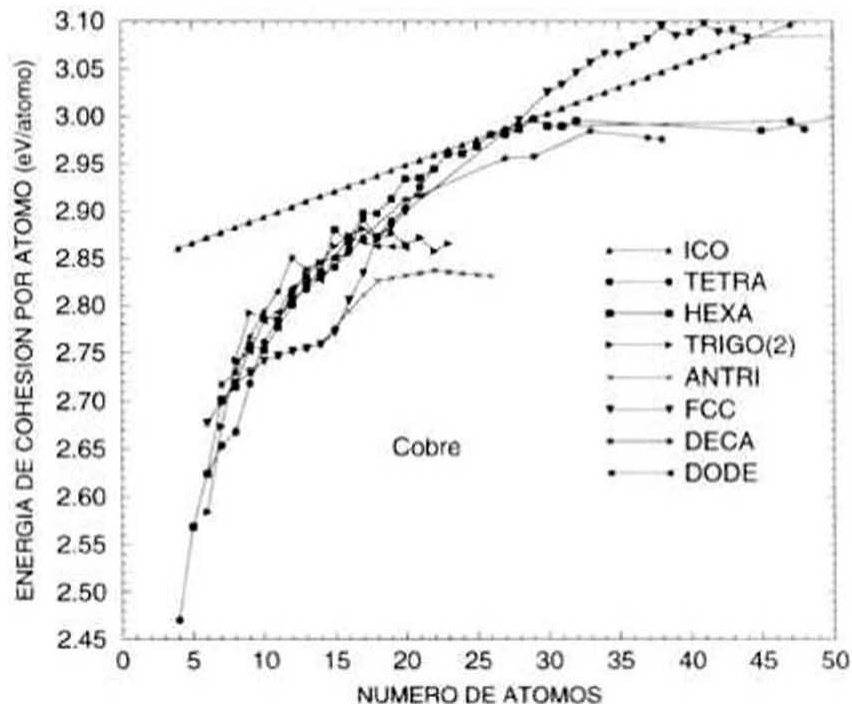


Figura 4.14 Energía de cohesión por átomo *versus* el número de átomos para el caso de cobre graficado en el intervalo $N = 4-50$, realizado de esta manera para apreciar mejor la diferencia entre todas las estructuras utilizadas en esta tesis.

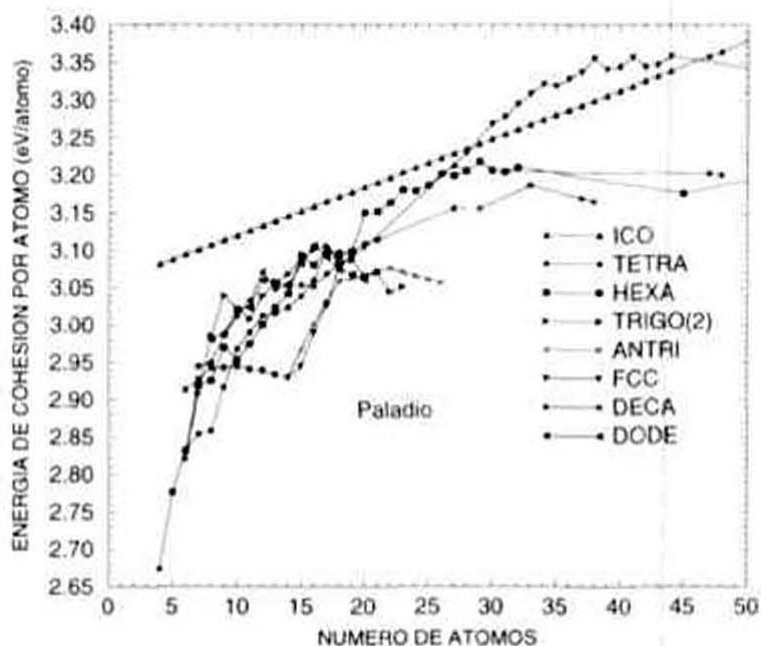


Figura 4.16 Energía de cohesión por átomo *versus* el número de átomos para el caso de paladio en el intervalo $N = 4-50$, esto con la finalidad de apreciar mejor la diferencia entre las estructuras empleadas.

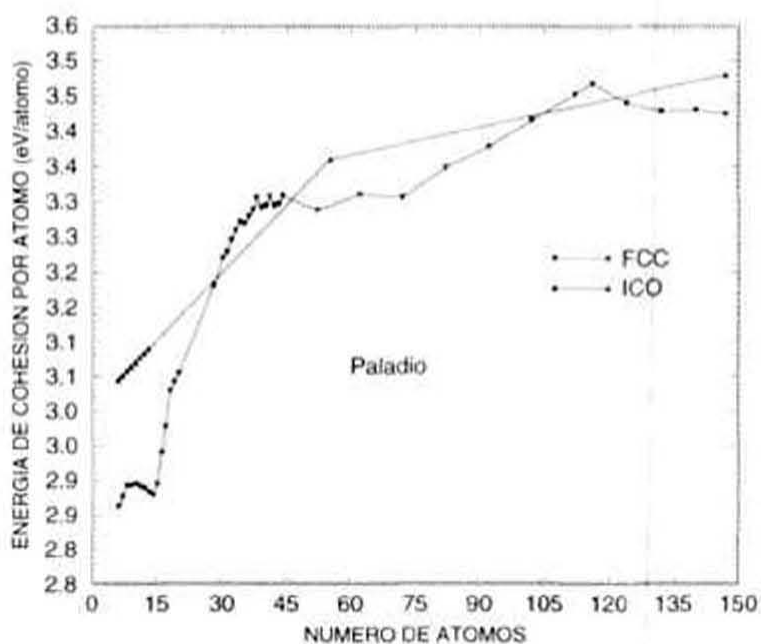


Figura 4.17 Energía de cohesión *versus* el número de átomos donde se puede apreciar el comportamiento del icosaedro con la estructura *fcc* para tamaños de cúmulos grandes de paladio.

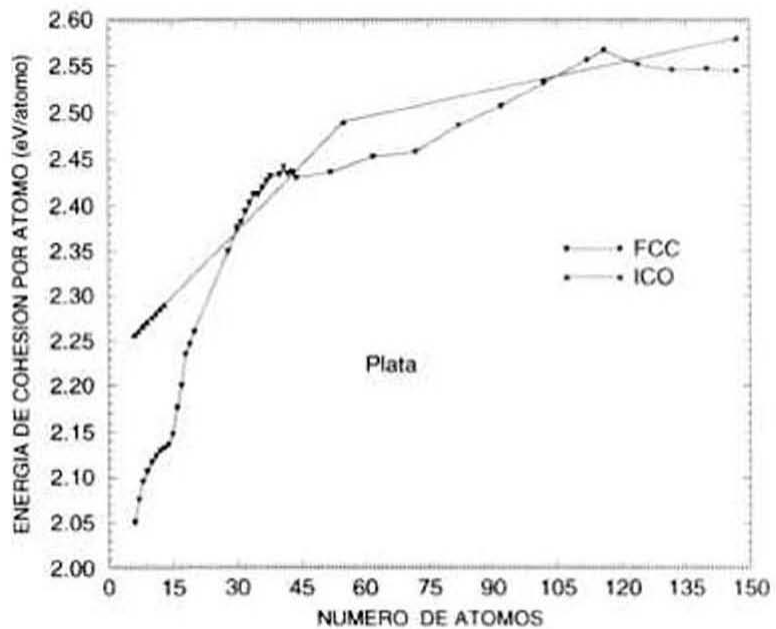


Figura 4.19 Energía de cohesión *versus* el número de átomos donde se aprecia el comportamiento del icosaedro contra la estructura *fcc* para tamaños de cúmulos grandes de plata.

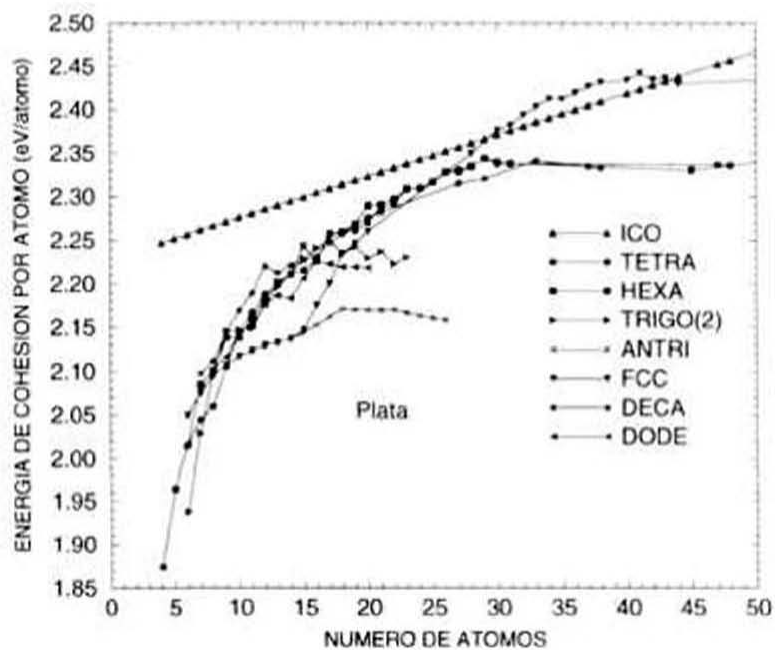


Figura 4.18 Energía de cohesión por átomo *versus* el número de átomos en el intervalo $N = 4-50$ donde se pueden apreciar todas las estructuras empleadas con plata.

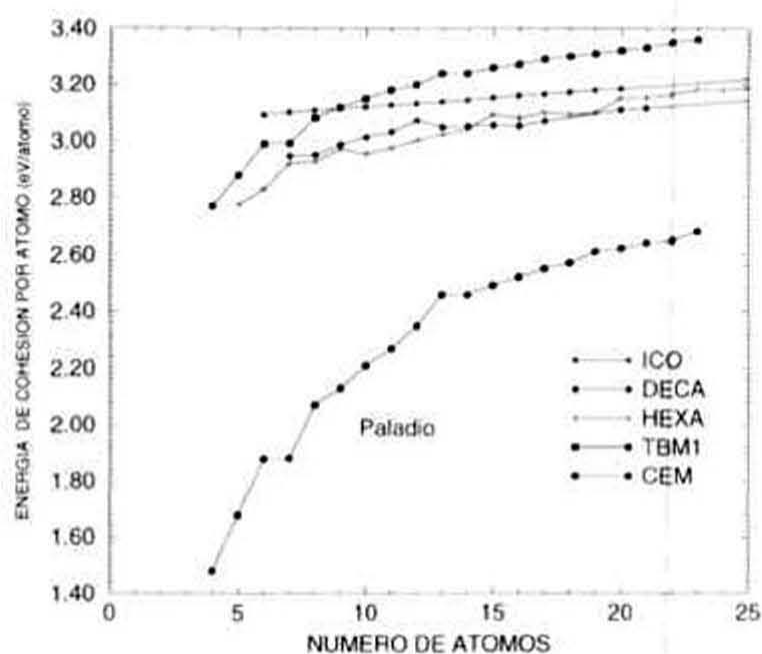


Figura 4.20 Comparación de la energía de cohesión por átomo *versus* el número de átomos para todos los modelos en el intervalo $N = 4-23$ empleando paladio.

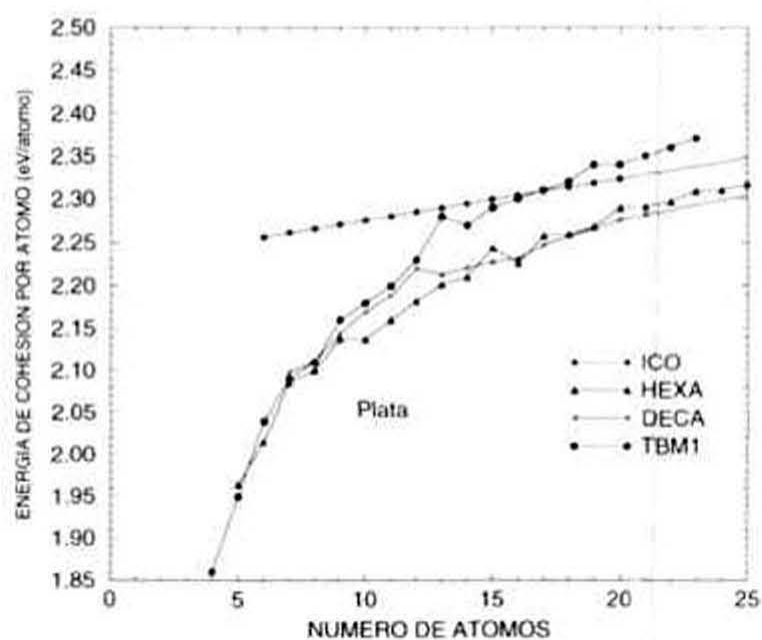


Figura 4.21 Comparación de la energía de cohesión por átomo *versus* el número de átomos para todos los modelos en el intervalo $N = 4-23$ empleando plata.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- (a) El comportamiento de la energía de cohesión por átomo como función del tamaño del cúmulo para níquel, cobre, paladio y plata es muy similar, dentro del rango propio de cada uno de ellos.
- (b) Hasta 15 átomos se tiene una competencia entre las estructuras formadas en el tetraedro, hexaedro, prisma trigonal, decaedro y dodecadeltaedro, con los datos para el icosaedro de la Ref. 12, por lo que para esos tamaños se podría considerar cualquiera de estas estructuras para la forma del cúmulo a tratar.
- (c) El antiprisma triangular compete bien hasta $N = 11$, después se aleja del comportamiento para el icosaedro. Esto mismo sucede para el prisma trigonal y el dodecadeltaedro a partir de 15 átomos.
- (d) Entre $N = 15$ y 29 átomos se puede considerar que los cúmulos pueden ser de forma tetraédrica, hexaédrica, decaédrica o icosaédrica.
- (e) Para tamaños mayores a $N = 30$ solo compiten la estructura *fcc* (esférica) y la icosaédrica, siendo más estable la *fcc* para valores alrededor de 38 y 116 átomos.

Se obtiene que las estructuras propuestas dejan de competir con el icosaedro y la *fcc* a partir de que en ellas se empiezan a forzar a los átomos a ocupar lugares en el cúmulo de forma tal que se empieza a tener distancias interatómicas diferentes de 1.00. Se consideró un intervalo entre 0.866 y 1.189 veces la distancia interatómica como distancia a primeros vecinos, pero en el cálculo de la energía de cohesión por átomo se refleja este acortamiento y/o alargamiento, ocasionando que se obtengan valores muy por debajo de los que se tienen para el icosaedro. Cabe aclarar que las distancias en el icosaedro son 1.00 y 1.05, mientras que en la *fcc* son siempre 1.0. Esto sugiere que conviene pensar en un proceso de relajamiento de los cúmulos para permitir que los átomos en un cúmulo se reacomoden en beneficio de la estabilidad del mismo, tratando de conservar la simetría de la estructura a que pertenecen.

Bibliografía

- [1] *Physics and chemistry of small clusters*, edited by P. Jena, B. K. Rao, and S. N. Khanna (Plenum, New York, 1987).
- [2] *Small Particles and Inorganic Clusters*, edited by C. Chapon, M. F. Gillet, and C. R. Henry, *Z. Phys. D* **12** (1989).
- [3] J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iníguez, and A. Alonso, *J. Clustrers Sci.* **5**, 287 (1994).
- [4] R. A. Johnson and W. D. Wilson, *Interatomic Potentials and simulation of lattice defects*, edited by P. C. Gehlen, J. R. Beeler, and R. I. Jaffee (Plenum, New York, 1971).
- [5] M. I. Baskes and C. F. Melius, *Phys. Rev. B* **20**, 3197 (1979).
- [6] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [7] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett* **50**, 1285 (1983).
- [8] J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* **26**, 2875 (1982).
- [9] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980).
- [10] A. J. Guevara, tesis de doctorado, *Universidad de Buenos Aires*, Buenos Aires (1998).
- [11] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7893 (1986).
- [12] J.M. Montejano-Carrizales, M. P. Iníguez, J. A. Alonso, and M. J. Lopez, *Phys. Rev. B* **54**, 5961 (1996).
- [13] J. H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1985).
- [14] E. Clementi and Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [15] A. D. McLean and R. S. McLean, *At. Data Nucl. Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [16] M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **39**, 7441 (1989).
- [17] J. M. Harder and D. J. Bacon, *Philos. Mag.* **A54**, 651 (1986).
- [18] G. J. Ackland and R. Thetford, *Philos. Mag.* **A56**, 15 (1987).

- [19] S. P. Chen, A. F. Voter, and D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1308 (1986).
- [20] J. D. Kress and A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **88**, 2596 (1988); J. D. Kress, M. S. Stave and A. E. DePristo, *J. Phys. Chem.* **93**, 1556 (1989); T. J. Raeker and A. E. DePristo, *Phys. Rev. B* **39**, 9967 (1989).
- [21] F. Ercolessi, E. Tosatti, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 719 (1986).
- [22] B. W. Dodson, *Phys. Rev. B* **35**, 880 (1987).
- [23] M. S. Daw and S. M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2756 (1987).
- [24] M. S. Daw and R. E. Hamrick, *Solid State Commun.* **56**, 1085 (1985).
- [25] J. S. Nelson, E. C. Sowa, and M. S. Daw, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1977 (1988).
- [26] L. Ningsheng, X. Wenlan, and S. C. Shen, *Solid State Commun.* **67**, 837 (1988).
- [27] S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 3409 (1985).
- [28] M. S. Daw, M. I. Baskes, C. L. Bisson, and W. G. Wolfer, *Modeling Environmental Effects on Crack Growth Processes*, edited by R. H. Jones and W. W. Gerberich, (Metallurgical Society of AIME, New York, 1986).
- [29] S. M. Foiles, in *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, edited by N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu, and O. Izumi (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987).
- [30] S. M. Foiles, *Phys. Rev. B*, in press; A. Seki, D. Seidman, N. Hwang, and S. M. Foiles, in preparation.
- [31] S. M. Foiles, in *Computer-Based Microscopic Description of the Structure and Properties of Materials*, edited by J. Broughton, W. W. Krakow, and S. T. Pantelides, (Materials Research Society, Pittsburgh, 1986).
- [32] J. B. Adams, S. M. Foiles and W. G. Wolfer, *J. Mater. Res.* **4**, 102 (1989).
- [33] *Elemental and Molecular Clusters*, edited by G. Benedek and M. Pacchioni (Springer, Berlin, 1988).
- [34] *Atomic and Molecular Clusters*, edited by E. R. Bernstein (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [35] C. Rey, L. J. Gallego, J. García-Rodeja, J. A. Alonso and M. P. Iñiguez, *Phys. Rev. B* **48**, 8253 (1993).
- [36] A. F. Voter and S. P. Chen, *Characterization of defects in materials*, edited by R. W. Siegal, J. R. Weertman, and R. Sinclair, *MRS Symposia Proceedings* **82**, 175 (1987).
- [37] F. Ducastelle, *J. Phys. (Paris)* **31**, 1055 (1970).
- [38] M. S. Stave and A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **97**, 3386 (1992).
- [39] J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **87**, 6166 (1987).