

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ciencias

**Propiedades Vibracionales
de
Cúmulos Atómicos**



Tesis

Que para obtener el Titulo de:

FISICO

Sergio Carnalla Gastelum

Ensenada Baja California, Junio 1993

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES VIBRACIONALES DE CUMULOS
ATOMICOS

TESIS PROFESIONAL

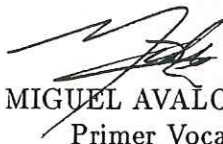
QUE PRESENTA:

SERGIO CARNALLA GASTELUM

APROBADO POR:



DR. MARIO FARIAS SANCHEZ
Presidente



DR. MIGUEL AVALÓS B.
Primer Vocal



DR. WANG SHU
Secretario

Dedicatoria:

A mis padres y hermanos por todo su apoyo.

Agradecimientos:

Al Dr. Ignacio Garzón por su apoyo y asesoría durante el desarrollo de esta tesis.
Siempre me permitió tener acceso a las máquinas.

Al Dr. Mario Farías, que nunca perdió la fe.

Al Dr. Miguel Avalos y al Dr. Shu Wang por sus valiosas observaciones, sugerencias
y el tiempo invertido en esta tesis.

A Eugenio y Citlali, por su amistad y su apoyo bibliográfico y de paquetería com-
putacional, sin los cuales nunca hubiera podido utilizar el LATEX.

A todo el personal del Instituto de Física, quienes de una manera u otra me apoyaron
para la realización de la tesis.

RESUMEN

Se llevó acabo el cálculo de los modos normales de cúmulos de Ni_n y Au_n para $n=12$, 13, 14, 19, 20, and 55, con el fin de obtener sus propiedades vibracionales a bajas temperaturas. Mediante métodos numéricos se diagonalizó la matriz dinámica para obtener las frecuencias normales y los eigenvectores correspondientes a los cúmulos en su estructura de mínima energía. La matriz dinámica se obtuvo utilizando un potencial de n-cuerpos tipo Gupta. Se encontraron diferentes patrones en la distribución de frecuencias en los cúmulos de Ni_n y Au_n de acuerdo con su tamaño y estructura. La frecuencia máxima de níquel es mayor que para oro, en todos los tamaños estudiados.

ABSTRACT

A normal mode analysis was done on Ni_n and Au_n $n=12, 13, 14, 19, 20$, and 55 clusters to obtain their vibrational properties at low temperatures. A numerical diagonalization of the dynamical matrix was used to obtain the normal frequencies and eigenvectors, corresponding to the cluster minimum energy structures. The dynamical matrix was constructed using a n -body Gupta-like potential. Different features were found in the frequency distribution of the Ni_n and Au_n clusters according to their size and structure. The maximum frequency in nickel is higher than in gold for all the sizes studied.

Indice

	Pag.
Introducción	1
Cap. I. Cúmulos	3
I.1 Historia de Cúmulos	5
I.2 Producción de Cúmulos	5
I.3 Futuro de Cúmulos Metálicos	6
Cap. II. Pequeñas Oscilaciones	7
II.1 Formulación	7
Cap. III. Desarrollo Experimental.....	14
III.1 Método	17
III.2 Resultados	17
III.3 Discusión	25
III.4 Conclusiones	27
Bibliografía	28
Apéndice	29

Introducción

Aunque los cúmulos atómicos se conocen y estudian desde hace tiempo, ha sido recientemente cuando se han hecho grandes avances en este campo. Estos sistemas físicos son agregados con un número finito de átomos. Los cúmulos atómicos son una forma muy especial de ver a la materia, ya que utilizando los mismos elementos de la tabla periódica, presentan propiedades muy diferentes. Experimentalmente se logra crecer cúmulos de diversos tamaños y sustancias, pudiéndose utilizar casi cualquier elemento de la tabla periódica, para éste propósito.

Todo esto ha creado una nueva rama de investigación en el campo de la ciencia de materiales, ya que los cúmulos no pueden ser considerados como material en "bulto", ni tampoco como moléculas.

Estudios teóricos y experimentales, indican que las propiedades de los cúmulos además de ser diferentes a las propiedades del material macroscópico, pueden ser alteradas drásticamente agregando otro átomo. Se ha encontrado que los cúmulos son más abundantes para cierto número de átomos, indicando mayor estabilidad, a estas cantidades se les ha llamado "números mágicos"[1].

Aún queda mucho que investigar sobre su naturaleza química y física. Actualmente se cree que tendrán aplicaciones en muchas industrias de nueva tecnología. La base para el éxito en estas aplicaciones es aumentar el conocimiento de su comportamiento físico.

En este trabajo se estudiarán las propiedades vibracionales de cúmulos de Níquel y Oro, de diferentes tamaños, específicamente para cúmulos de 12,13,14,19,20 y 55 átomos, aunque los métodos descritos pueden ser utilizados para agregados de n -átomos. Para ello se presentará un potencial de n -cuerpos que describe las inter-

acciones atómicas del cúmulo, del cual se obtendrán las ecuaciones de movimiento para cada componente del cúmulo, y la matriz dinámica, la cual mediante diversos métodos matemáticos, se diagonalizará para obtener los modos normales o frecuencias fundamentales de vibración del cúmulo.

A partir de estos resultados, mediante la mecánica estadística se pueden calcular otras propiedades que dependen de las vibraciones del cúmulo.

I. Cúmulos

Los cúmulos son agregados con un número finito de átomos, presentan propiedades químicas y físicas muy diferentes a las del bulto o un átomo aislado. Esto permite ver desde un nuevo punto de vista a la materia condensada y abre posibilidades para generar nuevos e interesantes materiales. Un sólido cristalino, tal como un pedazo de níquel, cobre, u oro, se puede ver como una serie de unidades fundamentales llamadas celdas unitarias. Estas se repiten una y otra vez en todo el volumen del cristal hasta finalmente llegar a la superficie. Dentro del material, un átomo se mantiene en su lugar mediante interacciones con los demás átomos de la celda unitaria y átomos de celdas unitarias vecinas. En la superficie del material, las fuerzas no son tan simétricas, dado que hacen falta los átomos vecinos de un lado. Es por esto que es muy común que en la superficie del material, haya una estructura muy diferente a la que se encuentra en el volumen, esto da origen a algo que se ha nombrado como “reconstrucción” de la superficie cristalina.

Ahora, si se divide el material en pedazos cada vez más pequeños, la proporción de átomos influenciados por la superficie aumenta, debido a la reconstrucción, hasta que “casi” todos ocupan posiciones superficiales. Tales pedazos de material consisten aproximadamente de 10000 o menos átomos y tienen propiedades muy diferentes a las del material macroscópico.

Recientemente se encontró la forma de preparar e investigar sistemáticamente cúmulos de metales y semiconductores y naturalmente se han formulado preguntas como:

1- Qué tamaño mínimo debe tener el cúmulo para empezar a presentar una estructura y propiedades similares a las del bulto?

- 2- Cómo se reacomodan los átomos del sólido cuando pasan a una estructura cumular y bajo que condiciones se rige este proceso?
- 3- Al ir creciendo el cúmulo, agregando átomos secuencialmente, cómo se convierte su estructura a una forma cristalina, será un cambio lento y suave, o rápido y abrupto?
- 4- Los cúmulos mas pequeños, tienen una estructura definida o están en un estado desordenado?
- 5- En caso de tener estructura definida, a qué temperatura se derrite y como se compara con la temperatura de fusion del sólido?
- 6- Qué aplicaciones tecnológicas pueden tener los cúmulos?

Este último punto es el que genera mayor interés y recursos en el estudio de cúmulos pequeños de metal y semiconductores. Es muy probable que puedan ser utilizados para preparar películas delgadas con propiedades, ópticas, electrónicas y magnéticas muy especiales.

I.1 Historia de Cúmulos

Cuando se empezaron a observar por primera vez los cúmulos no se sabía que eran y se confundían con otro material. Ejemplo de esto es probablemente la primera observación de cúmulos, hecha por William Huggins en 1881 en la emisión de luz violeta a una longitud de onda de $4050 \text{ \AA}$ de la estela de un cometa. Aunque Huggins dijo que la luz espectral indicaba la presencia de carbón en combinación posiblemente con hidrógeno, no fue sino hasta 1951 que fué identificada correctamente como la fluorescencia de cúmulos triatómicos de carbón.

Los cúmulos tampoco son algo que recientemente se hayan empezado a utilizar. En las emulsiones fotográficas, la especie catalíticamente activa, responsable de guardar la imagen latente se había pensado que era un cúmulo de plata. En 1987 Ludger Wöste depositó cúmulos no expuestos de AgBr (Bromuro de Plata) y determinó que el cúmulo más pequeño capaz de catalizar la reducción de AgBr a Ag es Ag_4 . Esta es la aplicación tecnológica más antigua y usada de cúmulos metálicos a pesar de no haberse conocido la intervención de ellos en el proceso.

I.2 Producción de Cúmulos

Existen diversos métodos para producir cúmulos, debido a las diferentes propiedades de cada material. El método más frecuentemente utilizado, con el mayor número de materiales, es el de haces moleculares [2].

Este método consiste en utilizar una cámara como reactor donde se inyecta helio, ó un gas inerte, que fluye sobre la superficie del material del cual deseamos obtener cúmulos. El material se calienta mediante pulsos de un laser hasta llegar a su temperatura de ebullición. El helio se lleva al material vaporizado de una sección de

alta presión a una de baja. En el camino de la sección de alta presión se empiezan a agrupar los átomos del material, dependiendo del tiempo que se mantengan en esta área será el tamaño del cúmulo. Después, al llegar a la interfase, donde existe un cambio brusco de presión, se enfrían condensándose rápidamente, quedando el cúmulo formado y estable.

I.3 Importancia de los Cúmulos Metálicos

Las metales utilizados en catalizadores, ya sea para el escape de automóviles, refinar petróleo o fabricar fertilizantes, generalmente implica el uso de platino, paladio, rodio y renio. Tales metales son caros y difíciles de encontrar. La posibilidad de utilizar cúmulos metálicos para crear nuevos catalizadores más económicos o entender los que están actualmente en uso, ha sido la principal fuerza de empuje en el estudio de cúmulos[2].

II Pequeñas Oscilaciones

En esta sección se revisará la teoría de pequeñas oscilaciones, necesaria para describir el comportamiento vibracional de los cúmulos.

Para ello primero se describirá el comportamiento de las oscilaciones de sistemas mecánicos alrededor del equilibrio estático[4], esto es, péndulos acoplados (Fig 1a) y las oscilaciones de sistemas de partículas acopladas con resortes (Fig 1 b).

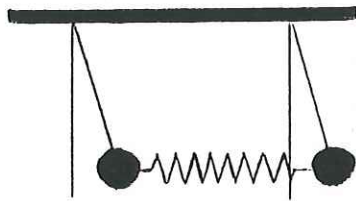


Fig.1a

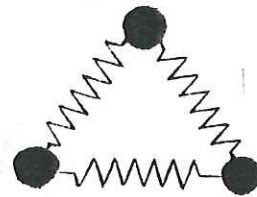


Fig.1b

II.1 Formulación

Considerese un sistema de n coordenadas generalizadas independientes q_σ para $\sigma=1,\dots,n$. Nuestra suposición fundamental es que el sistema es conservativo y está descrito por un potencial independiente del tiempo.

$$V = V(q_1, \dots, q_n) \quad (1)$$

en donde no hay restricciones que varían con el tiempo. Las coordenadas cartesianas se relacionan con las coordenadas generalizadas mediante:

$$x_i = x_i(q_1, \dots, q_n) \quad (2)$$

donde i corre sobre todos los grados de libertad originales del sistema.

La energía cinética es:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 \quad (3)$$

donde

$$\dot{x}_i = \sum_{\sigma} \frac{\partial x_i}{\partial q_{\sigma}} \dot{q}_{\sigma} + \frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_{\sigma} \frac{\partial x_i}{\partial q_{\sigma}} \dot{q}_{\sigma}$$

y

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = 0$$

por (2).

Ahora, se reescribe (3) como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \left(\sum_i m_i \frac{\partial x_i}{\partial q_{\sigma}} \frac{\partial x_i}{\partial q_{\lambda}} \right) \dot{q}_{\sigma} \dot{q}_{\lambda} \quad (4)$$

donde se define

$$\sum_i m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_{\sigma}} \frac{\partial x_i}{\partial q_{\lambda}} \right) \equiv m_{\sigma\lambda} \quad (5)$$

La ec. (5) define una matriz que es real y simétrica:

$$m_{\sigma\lambda} = m_{\lambda\sigma} = m_{\lambda\sigma}^* = m_{\sigma\lambda}^* \quad (6)$$

El Lagrangiano del sistema:

$$L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n) = T - V \quad (7)$$

se usará para encontrar las ecuaciones de movimiento

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_{\sigma}} - \frac{\partial T}{\partial q_{\sigma}} = Q_{\sigma} = - \frac{\partial V}{\partial q_{\sigma}} \quad (8)$$

donde el potencial V es el que determina las fuerzas generalizadas. El equilibrio estático ocurre cuando se llega a las siguientes condiciones:

$$\dot{q}_\sigma = 0, \quad \ddot{q}_\sigma = 0 \quad y \quad q_\sigma = q_\sigma^0 \quad para \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (9)$$

Sustituyendo (4) en (8) y evaluando en las condiciones de equilibrio (9) se puede ver que las fuerzas generalizadas se hacen cero:

$$Q_\sigma = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_\sigma}\right)_{q^0} = 0 \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (10)$$

Este resultado es obvio ya que en las condiciones de equilibrio no hay fuerza actuando sobre el sistema, y por consecuencia se quedara en equilibrio constante.

Hasta aquí se ha descrito el comportamiento del sistema en equilibrio. Ahora se verá que pasa cuando sometemos el sistema a un “pequeño desplazamiento”. Qué pasa si sacamos ligeramente al sistema de su estado de equilibrio? Dependiendo del potencial pueden ocurrir dos cosas. Si el potencial tiene un mínimo y el sistema se encuentra en él, el equilibrio será estable como en la Fig2a. Si el potencial tiene un máximo o punto de inflexión, el equilibrio será inestable ya que el sistema tiende a una configuración de menor energía y en estos dos últimos casos lo logra alejándose del punto de equilibrio (fig2 b,c).

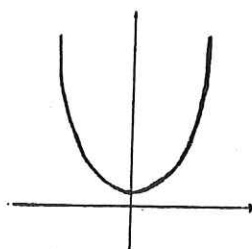


Fig.2a

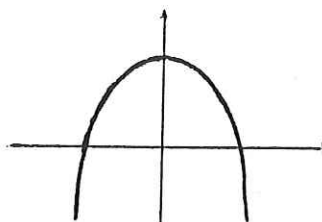


Fig.2b

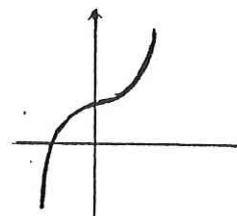


Fig.2c

Para describir estos “pequeños desplazamientos” con respecto a la posición de equilibrio q_σ^0 utilizamos la notación:

$$q_\sigma = q_\sigma^0 + \eta_\sigma \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (11)$$

donde η_σ es el “pequeño desplazamiento”. Diferenciando con respecto al tiempo obtenemos:

$$\dot{q}_\sigma = \dot{\eta}_\sigma \quad (12)$$

La energía cinética, eq (4), se construye ahora utilizando los $\dot{\eta}_\sigma$

$$T = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_\lambda m_{\sigma\lambda} \dot{\eta}_\sigma \dot{\eta}_\lambda \quad (13)$$

definiendo a

$$m_{\sigma\lambda} \equiv \sum_i m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_\sigma} \right)_{q^0} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_\lambda} \right)_{q^0} \quad (14)$$

La ecuación (14) es la matriz de masa evaluada en la configuración de equilibrio, tiene las mismas propiedades que (5) y además es constante.

Ahora se reescribe el potencial (1), para incluir los desplazamientos pequeños:

$$V(q_1, \dots, q_n) = V(q_1^0 + \eta_1, \dots, q_n^0 + \eta_n) \quad (15)$$

expandiendo en serie de Taylor hasta segundo orden:

$$V(q_1, \dots, q_n) = V(q_1^0, \dots, q_n^0) + \sum_\sigma \eta_\sigma \left(\frac{\partial V}{\partial q_\sigma} \right)_{q^0} + \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_\lambda \eta_\sigma \eta_\lambda \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_\sigma \partial q_\lambda} \right)_{q^0} \quad (16)$$

Debido a la condición expresada por la ec.(10) el término lineal desaparece, y el potencial se puede escribir como:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_\lambda v_{\sigma\lambda} \eta_\sigma \eta_\lambda \quad (17)$$

donde

$$v_{\sigma\lambda} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_\sigma \partial q_\lambda} \right)_{q^0} \quad (18)$$

con las propiedades

$$v_{\sigma\lambda} = v_{\lambda\sigma} = v_{\lambda\sigma}^* = v_{\sigma\lambda}^* \quad (19)$$

Esta matriz de segundas derivadas del potencial evaluado en la configuración de equilibrio es una matriz constante, real y simétrica. El Lagrangiano en el caso de pequeños desplazamientos tiene la estructura:

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \left(m_{\lambda\sigma} \dot{\eta}_\lambda \dot{\eta}_\sigma - v_{\lambda\sigma} \dot{\eta}_\lambda \dot{\eta}_\sigma \right) - V_0 \quad (20)$$

Ahora se toman los desplazamientos η_σ como las coordenadas generalizadas ya que estas son las que determinan la configuración. Las Ecuaciones de Lagrange ahora son:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_\sigma} - \frac{\partial L}{\partial \eta_\sigma} = 0 \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (21)$$

Diferenciado el Lagrangiano de la ec. (20) y utilizando la propiedad de simetría de $m_{\sigma\lambda}$ para $v_{\sigma\lambda}$, se pueden escribir las ecuaciones de movimiento para las i coordenadas como:

$$\sum_{\lambda=1}^n (m_{\sigma\lambda} \ddot{\eta}_\lambda + v_{\sigma\lambda} \dot{\eta}_\lambda) = 0 \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (22)$$

Si consideramos las cantidades complejas z_σ $\sigma = 1, \dots, n$ para las coordenadas generalizadas tal que las z_σ satisfagan:

$$\sum_{\lambda=1}^n (m_{\sigma\lambda} \ddot{z}_\lambda + v_{\sigma\lambda} \dot{z}_\lambda) = 0 \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (23)$$

dado que $m_{\sigma\lambda}$ y $v_{\sigma\lambda}$ son reales, es evidente que la solución para la ecuación (23) puede ser obtenida a partir de

$$\eta_\sigma = \text{Re}(z_\sigma) \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (24)$$

Estamos buscando los modos normales de vibración, o sea un movimiento vibracional en el cual, la frecuencia resultante es una suma de frecuencias "fundamentales", estas son las frecuencias características de cada uno de los osciladores que componen el sistema[5]. Buscamos soluciones del tipo :

$$z_\sigma = z_\sigma^0 e^{i\omega t} \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (25)$$

las frecuencias ω son independientes de σ . Substituyendo estas ecuaciones en la ecuacion (23) obtenemos:

$$\sum_{\lambda=1}^n (v_{\sigma\lambda} - \omega^2 m_{\sigma\lambda}) z_\lambda^0 = 0 \quad (26)$$

De esta forma nuestro problema de n ecuaciones diferenciales acopladas lineales homogéneas con coeficientes reales, se reduce a uno de n ecuaciones algebraicas lineales acopladas y homogéneas con amplitudes z_λ^0 . La solución se obtiene escribiendo la ecuación (26) en forma de un determinante, con solución no trivial unicamente si es igual a cero:

$$\det|v_{\sigma\lambda} - \omega^2 m_{\sigma\lambda}| = 0 \quad (27)$$

Todo esto se entiende mejor de la siguiente manera: Como $v_{\sigma\lambda}$ y $m_{\sigma\lambda}$ son constantes reales y determinadas, el unico grado de libertad es el de las frecuencias ω^2 . La evaluación del determinante produce un polinomio de grado n para ω^2 . Todo polinomio de n-ésimo grado, consecuentemente tiene n soluciones correspondientes a los n eigenvalores de (27):

$$\omega^2 = \omega_s^2 \quad s = 1, \dots, n \quad (28)$$

Si se escribe (26) como:

$$\sum_{\lambda=1}^n (v_{\sigma\lambda} - \omega^2 m_{\sigma\lambda}) z_\lambda^s = 0 \quad \sigma = 1, \dots, n \quad (29)$$

entonces:

$$w^2 = \frac{\sum_{\sigma} \sum_{\lambda} z_{\sigma}^{(s)*} v_{\sigma\lambda} z_{\lambda}^{(s)}}{\sum_{\sigma} \sum_{\lambda} z_{\sigma}^{(s)*} m_{\sigma\lambda} z_{\lambda}^{(s)}} \quad (30)$$

Como $v_{\sigma\lambda}^* = v_{\lambda\sigma}$ y $m_{\sigma\lambda}^* = m_{\lambda\sigma}$ el conjugado complejo de (30) se puede escribir intercambiando los índices σ y λ , o sea:

$$(\omega_s^2)^* = \omega_s^2 \quad s = 1, \dots, n \quad (31)$$

Un sistema estable requiere que $\omega^2 \geq 0$ para toda s , de lo contrario, las frecuencias imaginarias indican un sistema inestable.

III. Desarrollo Experimental

Para poder simular el comportamiento de un sistema, primero es necesario saber bajo qué leyes se rige. Para el caso de un agregado de n partículas, es necesario conocer el potencial mediante el cual se rigen sus interacciones.

Recientemente [6], se utilizó el potencial:

$$V = \frac{U}{2} \sum_{j=1}^n \left\{ A \sum_{i=1}^n e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} - \left[\sum_{i=1}^n e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (32)$$

para una simulación del cambio de fase en cúmulos de seis y siete átomos de metales de transición. Este potencial se deriva de la expresión de Gupta [7] para la energía cohesiva macroscópica, basándose en consideraciones de tipo amarre fuerte y ha sido utilizado para describir la relajación en la superficie de metales de transición. En (32) r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo átomo; U , A , r_0 , p y q son parámetros ajustables. Se puede determinar el valor de A , minimizando la energía cohesiva para una red con la estructura del material macroscópico. Ha sido sugerido por [8] que los valores apropiados para p y q en níquel y oro son: 9.0 y 3.0, 10.15 y 4.13, respectivamente.

Este potencial se ha utilizado haciendo los parámetros U y r_0 no únicamente dependientes del material, sino además, del tamaño, indicado mediante el subíndice n . La dependencia explícita en el tamaño se elimina reescribiendo el potencial en unidades reducidas $V^* = V/U_n$ y $r_{ij}^* = r_{ij}/r_0$:

$$V^* = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left(A \sum_{i=1}^n e^{-p(r_{ij}^*-1)} - \left[\sum_{i=1}^n e^{-2q(r_{ij}^*-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (33)$$

La obtención de las frecuencias ω de la ecuación (26), se basa en la diagonalización de la matriz de segundas derivadas del potencial dado en la ecuación (33).

El potencial debe ser derivado respecto a los cuatro parámetros que componen la segunda derivada $\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}}$: α, β, i, j , para la cual existen cuatro casos:

- 1)- $\alpha = \beta$ y $i = j$
- 2)- $\alpha = \beta$ y $i \neq j$
- 3)- $\alpha \neq \beta$ y $i = j$
- 4)- $\alpha \neq \beta$ y $i \neq j$

Estos cuatro casos se pueden reducir a dos expresiones: 1)-Para los casos 1 y 3:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \Big|_{i=j} = \frac{1}{2} U \sum_{j=1}^n \left[\Gamma' \frac{(u_{\alpha i} - u_{\alpha j})(u_{\beta i} - u_{\beta j})}{r_{ij}} + \delta_{\alpha\beta} \Gamma \right] \quad (34)$$

2)-Para los casos 2 y 4:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \Big|_{i \neq j} = -\frac{1}{2} U \left[\Gamma' \frac{(u_{\alpha i} - u_{\alpha j})(u_{\beta i} - u_{\beta j})}{r_{ij}} + \delta_{\alpha\beta} \Gamma \right] \quad (35)$$

donde:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{V'(r_{ij})}{r_{ij}} \\ &= \left(-A p e^{-p(r_{ij}^* - 1)} + q \left[\sum_{j=1}^n e^{-2q(r_{ij}^* - 1)} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-2q(r_{ij}^* - 1)} \right) \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
\Gamma' &= \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left(\frac{V'(r_{ij})}{r_{ij}} \right) \\
&= \left(p + \frac{1}{r_{ij}} \right) \frac{Ap}{r_{ij}} e^{-pr'_{ij}} \\
&\quad + q \left[qr_{ij}(\gamma^{-1} e^{-2qr'_{ij}} - 2) - 1 \right] \frac{\gamma^{-\frac{1}{2}} e^{-2qr'_{ij}}}{r_{ij}^2}
\end{aligned} \tag{37}$$

$$\gamma \equiv \left[\sum_{j=1}^n e^{-2q(r_{ij}^* - 1)} \right] \quad r'_{ij} \equiv r_{ij}^* - 1$$

Para tener un punto de comparación de nuestros resultados, se recurrió a la teoría de grupos para calcular las degeneraciones debidas a la simetría [9] de la configuración del cúmulo. Se estudiaron los casos para $n=12, 13, 14, 19, 20$ y 55 átomos [10]. Las degeneraciones calculadas por teoría de grupos para los respectivos cúmulos, son:

cúmulos de 12 átomos: 12 con doble degeneración y 6 con ninguna.

cúmulos de 13 átomos: 3 con quinta y triple degeneracion, 2 con
cuarta y uno con degeneracion sencilla.

cúmulos de 14 átomos: 12 con doble degeneración y 12 con ninguna.

cúmulos de 19 átomos: 20 con doble degeneración y 11 con ninguna.

cúmulos de 20 átomos: 18 con doble degeneración y 18 con ninguna.

cúmulos de 55 átomos: 13 con quinta degeneración, 10 con
cuarta, 17 con triple y 3 sin degeneración.

Esto es solo un indicador de la degeneración que se debería obtener para cada configuración, pero no aporta información sobre la magnitud de la frecuencia.

Mediante un cálculo de dinámica molecular, resolviendo las ecuaciones de movimiento mediante el algoritmo de Verlet y manteniendo la energía total constante, los cúmulos fueron repetidamente enfriados, haciendo la energía cinética igual a cero, hasta llegar a temperaturas de 10^{-6} K. De esta forma se obtiene la configuración del cúmulo de energía mínima. De lo contrario, el cúmulo posiblemente no sería estable bajo un análisis de pequeñas vibraciones. La simulación genera un archivo de $3N$ coordenadas, el cual se usa como dato de entrada para evaluar la matriz de segundas derivadas.

Estos datos son alimentados al programa "EVDEV" (apéndice 1) para evaluar la segunda derivada del potencial, generando la matriz dinámica, de $3N \times 3N$ valores. Al diagonalizar este arreglo, mediante un programa computacional, se obtienen los eigenvectores y los eigenvalores, estos últimos corresponden al cuadrado de las frecuencias de vibración buscadas.

Para diagonalizar la matriz dinámica, se utilizó un programa del libro "Numerical Recipes" [11], debido a la accesibilidad para obtener el programa fuente y su documentación, además de aumentar su portabilidad a diferentes sistemas. Se utilizó el método "Tridiagonal QL Implícito" (TQLI), que permite trabajar con magnitudes de eigenvalores muy variadas, además, los eigenvectores pueden ser obtenidos directamente.

III.2 RESULTADOS

A continuación se presentan los modos vibracionales representados en espectros de líneas. En el eje vertical se tiene la degeneración de las frecuencias vibracionales, la cual varía en números enteros. Las estructuras de los cúmulos se obtienen a partir

del archivo generado por el programa de dinámica molecular.

NIQUEL

Cúmulo de Ni12

El espectro vibracional de Ni12, tiene una degeneración máxima de dos, esto es, degeneración doble, que ocurre doce veces, además 6 modos sencillos. Los modos se encuentran distribuidos uniformemente. El cúmulo está compuesto de dos pentágonos opuestos con un átomo en el centro y otro en un extremo.

Cúmulo de Ni13

Este espectro tiene mucha degeneración. Tres líneas con degeneración cinco, dos con degeneración cuatro, tres con degeneración tres y una no degenerada. Este cúmulo tiene una figura similar al de Ni12, pero tiene el átomo simétrico en el otro extremo, exhibe una simetría icosaédral regular.

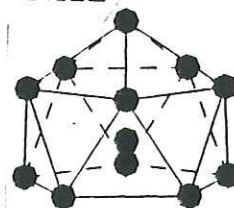
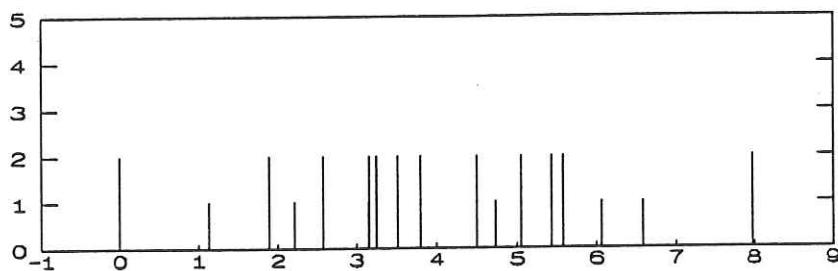
Cúmulo de Ni14

Su degeneración máxima es de dos y ocurre 12 veces, además tiene 12 líneas con degeneración uno. Se puede notar una formación de pares entre las líneas dobles y las sencillas. La figura de este cúmulo es básicamente igual al cúmulo de Ni13, pero tiene un átomo adicional, que rompe con la simetría del cúmulo anterior.

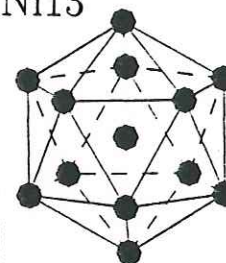
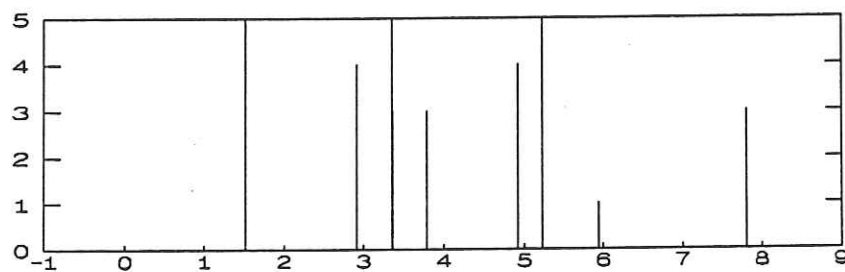
Cúmulo de Ni19

El espectro vibracional de este cúmulo tiene dieciocho líneas con degeneración dos, y once con degeneración uno. Se puede ver un agrupamiento entre pares de líneas

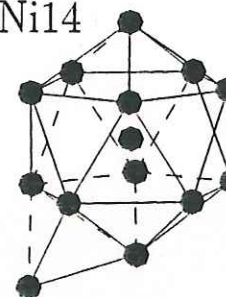
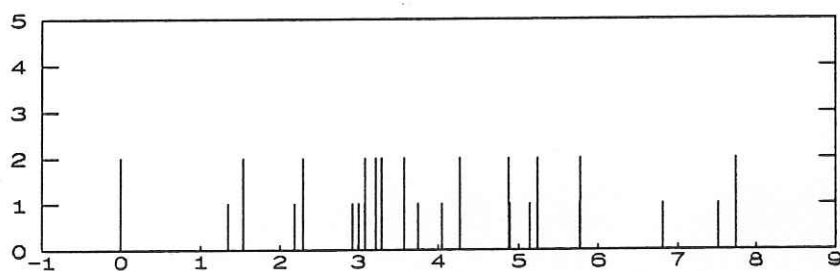
Ni12



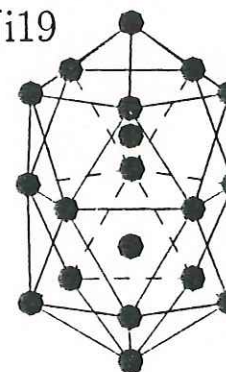
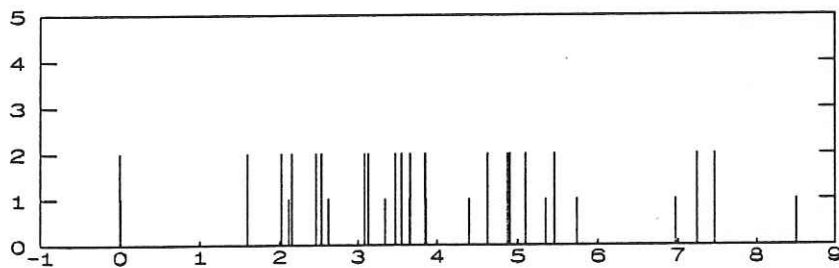
Ni13

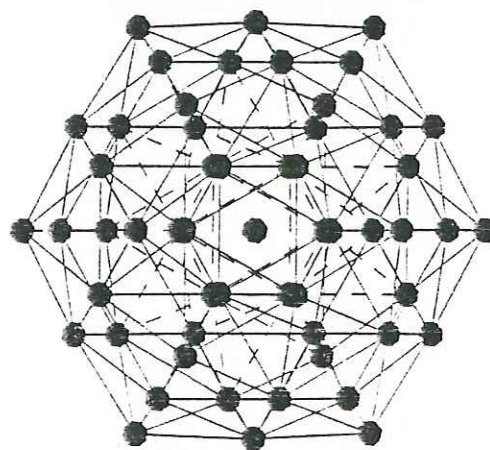
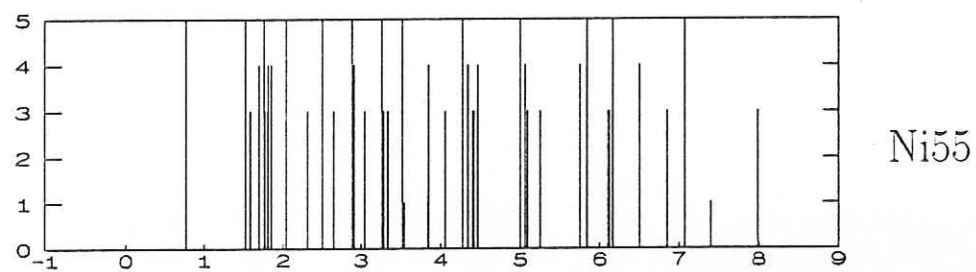
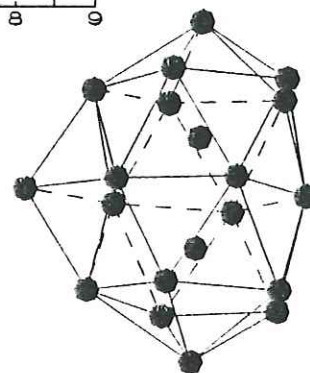
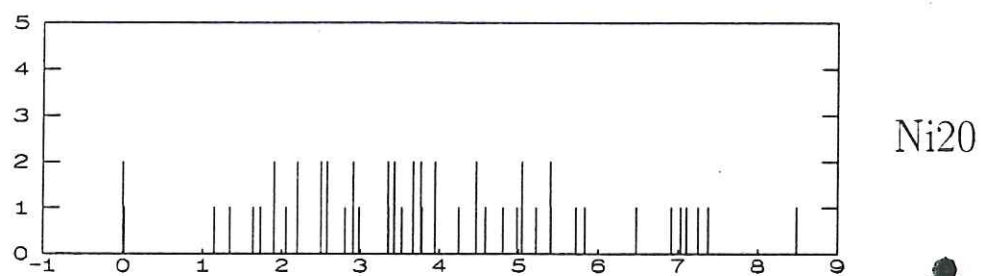


Ni14



Ni19





de degeneración uno y dos. Su gráfica presenta mucha simetría. Básicamente, está formado por pentágonos opuestos, con un átomo entre cada pentágono y otro en cada extremo del eje axial principal.

Cúmulo de Ni₂₀

Este cúmulo, por su gráfica se puede ver que no tiene mucha simetría. Está compuesto por un hexágono entre dos pentágonos, con cuatro átomos distribuidos a lo largo del centro. En su espectro se nota que no tiene degeneración mayor que dos.

Cúmulo de Ni₅₅

Este cúmulo tiene una gran degeneración. Contiene trece líneas con degeneración cinco, diez con degeneración cuatro, diecisiete con degeneración tres y tres líneas con degeneración uno. También, se pueden observar agrupamientos, pero entre modos de diversa degeneración. Su gráfica muestra la gran simetría de este sistema. Está compuesto por dos icosahedros regulares concéntricos.

ORO

Cúmulo de Au12

El espectro de este cúmulo únicamente contiene líneas con degeneración uno. Existen varios modos muy parecidos y en el espectro no se pueden apreciar. La gráfica, muestra una figura con muy poca simetría, formada por dos pentágonos, con dos átomos entre ellos.

Cúmulo de Au13

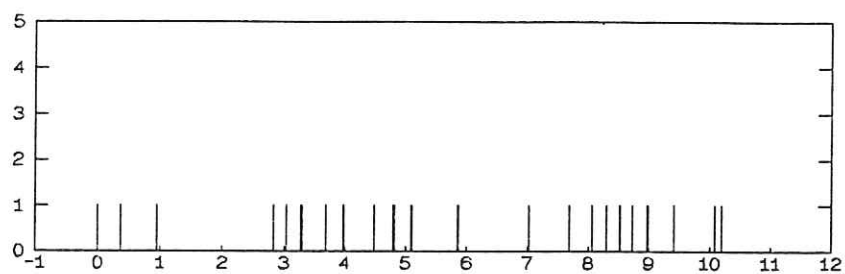
Aquí se tiene un espectro con degeneración muy bien definida. Contiene tres líneas con degeneración cinco, dos con degeneración cuatro, tres con degeneración tres y una línea con degeneración uno. La estructura es un icosaedro regular, similar al como el de Ni13.

Cúmulo de Au14

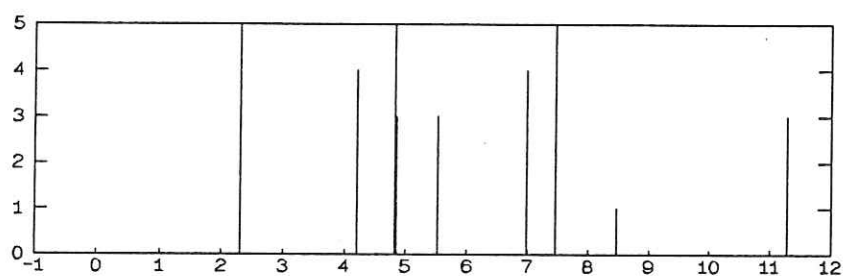
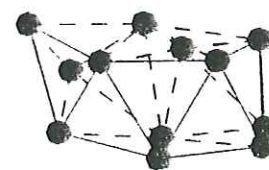
El espectro del cúmulo de Au14, tiene doce líneas con degeneración dos y doce con degeneración uno. Las líneas presentan un ligero agrupamiento. La estructura consiste de dos planos hexagonales decorados con un átomo.

Cúmulo de Au19

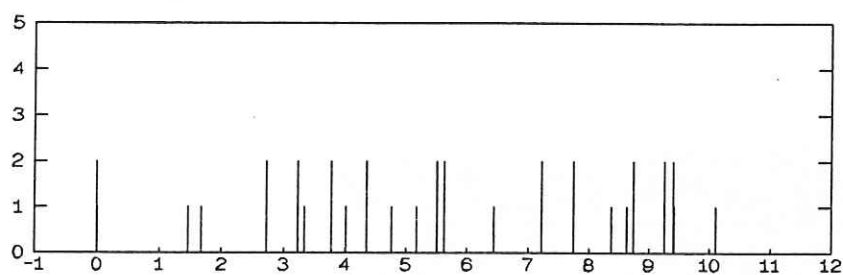
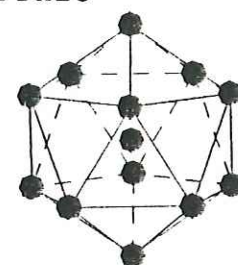
Al igual que el cúmulo de Au12, únicamente tiene líneas con degeneración uno. La figura ya empieza a presentar un cúmulo con distorsión, comparando con Ni19, que tiene una simetría reducida.



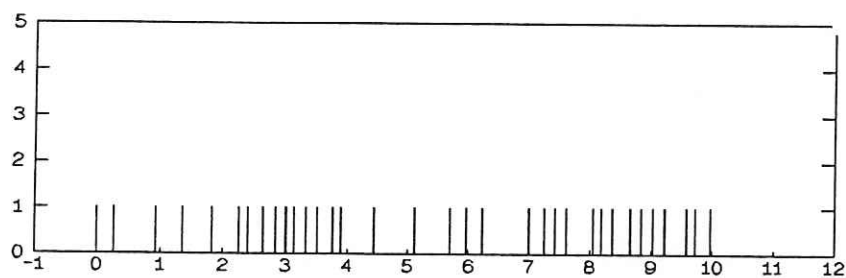
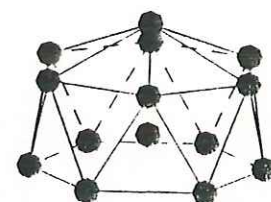
Au12



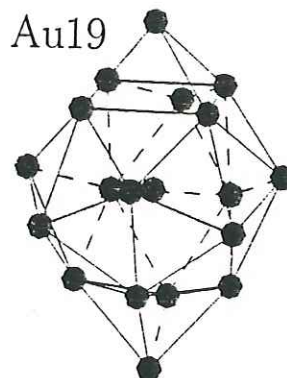
Au13

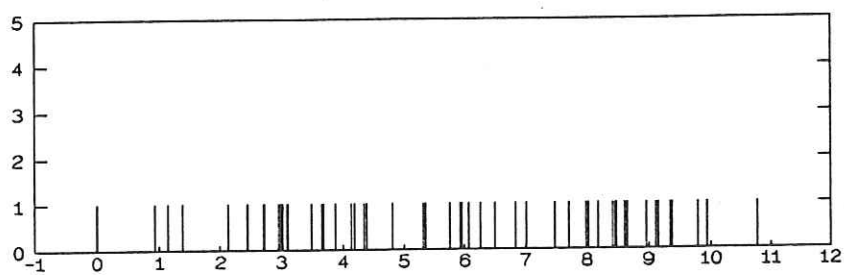


Au14

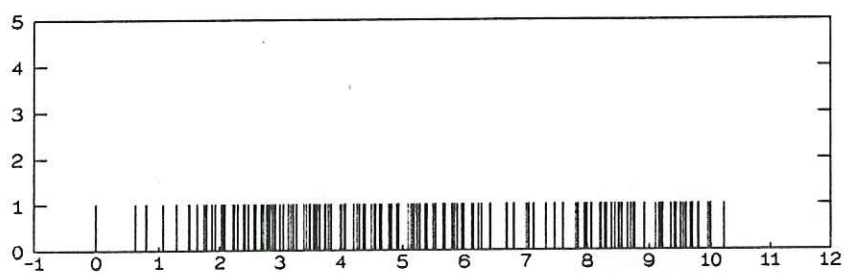
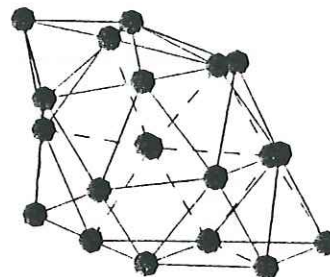


Au19

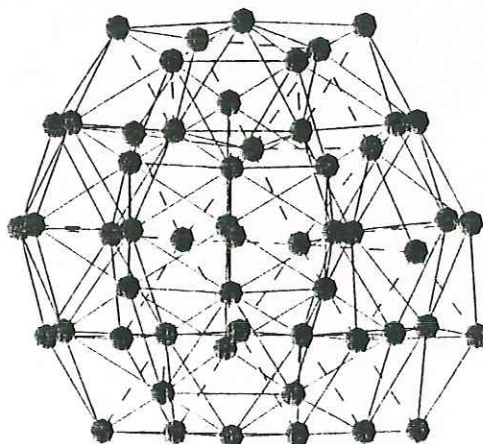




Au20



Au55



Cúmulo de Au₂₀

El espectro de este cúmulo también contiene únicamente líneas con degeneración uno. Es muy aparente la distorsión del sistema.

Cúmulo de Au₅₅

El espectro de este cúmulo tampoco contiene líneas con degeneración mayor que uno. La figura, aunque no tan distorsionada como las dos anteriores, ya no presenta simetría icosaédral regular. No se puede apreciar que esté formado por algún polígono regular.

III.3 Discusión

Los modos normales de vibración son una representación simple de las vibraciones de un sistema de N cuerpos. Los eigenvalores encontrados son los valores de las frecuencias de vibración al cuadrado. Cada uno de estos modos tiene una forma característica de vibrar, la cual se puede entender a partir de los eigenvectores que también se obtienen al diagonalizar la matriz dinámica. Esos eigenvectores ($3N$), uno para cada modo, indican la dirección de movimiento para cada átomo en la vibración correspondiente.

Se puede ver una gran diferencia entre la degeneración para los cúmulos de níquel y los de oro. Hay concordancia entre el resultado de la degeneración para níquel y los resultados de la teoría de grupos. La geometría de los cúmulos de níquel es muy simétrica, a diferencia de los de oro que casi no tienen simetría, con la excepción de Au₁₃ y Au₁₄ que presentan una geometría con simetría y espectros con degeneración. De esta forma se entiende que entre más simetría tenga la configuración, mayor será la degeneración de su espectro vibracional.

Los cúmulos de Ni₁₃ y Au₁₃ presentan figuras similares. Sin embargo, debido al potencial, sus espectros tienen frecuencias diferentes aunque la degeneración es la misma en ambos casos. Para los cúmulos de Ni₁₉ y Ni₂₀, la ligera discrepancia entre teoría de grupos y el método computacional, se debe al desplazamiento que sufrió el cúmulo al ser enfriado, respecto a su posición inicial.

El diferente comportamiento entre cúmulos de níquel y oro se explica por la diferencia en el potencial. En el caso del oro, los mínimos de la superficie de potencial son demasiado planos, de tal forma que la vibración se combina con una relajación del cúmulo hacia otros mínimos separados por barreras muy pequeñas, haciendo el análisis vibracional más complicado. La existencia de geometrías simétricas y por lo tanto de espectros vibracionales con degeneración para Au₁₃ y Au₁₄ y geometrías desordenadas con poca simetría y modos no degenerados para los demás cúmulos de oro son consecuencia de que el potencial depende del número de átomos n en el cúmulo. Las frecuencias máximas para los dos elementos, fueron casi las mismas para todos los cúmulos estudiados y congruentes con los valores de las frecuencias de corte para estos elementos en volumen.

Se espera que para el futuro cercano sea posible medir, con algún grado de precisión, los espectros vibracionales de cúmulos usando básicamente dos técnicas:

- 1) Dispersión por átomos de helio, la cual ya se usa para medir estados vibracionales (fonones) en superficies.
- 2) Espectroscopía infrarroja o Raman

Mediante estas técnicas se espera obtener información, que será utilizada para conocer las propiedades estructurales de cúmulos, que normalmente no se puede medir directamente.

III.4 CONCLUSIONES

Existe una fuerte relación entre la simetría de la estructura y la degeneración de los modos de vibración de los cúmulos atómicos estudiados. Entre mayor simetría se tiene en su estructura, más degenerado aparece el espectro.

El espectro de frecuencias de vibración nos da una idea de como es la superficie del potencial. Para el caso de Oro, la superficie tiene barreras muy pequeñas.

Para los cúmulos estudiados, las frecuencias máximas tienen una variación pequeña.

Las frecuencias de Ni son mayores a las de Au, siendo esto consistente con los resultados para el volumen.

Los cúmulos de níquel y oro estudiados, excepto aquellos con 13 y 14 átomos, presentan espectros diferentes, no sólo en la frecuencia, sino también en la degeneración.

Esta diferencia es también notable en su configuración geométrica. Esto es una indicación de que el potencial utilizado permitiría detectar la diferencia entre cúmulos metálicos de níquel y oro si los parámetros utilizados son adecuados para describir estos sistemas físicos.

Referencias

1. Jena, P., Khanna, S.N., Rao, B.K., (eds.), "Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals." Vol. 1-2. (1992) Kluwer, Dorderecht.
2. Scoles, G., : "The Chemical Physics of Atomic and molecular clusters: Varena on Lake Como, Villa Monastero", (Elsevier, Amsterdam, 1988) .
3. Gates, B. C., Guzzi, L., and Knozinger, H. "Metal Clusters in Catalysis." (Elsevier, Amsterdam, 1986).
4. Goldstein, H., "Classical Mechanics" (1980) Addison, Filipinas.
5. Fetter, A.L., Waleka, J.D., "Theoretical Mechanics of Particles and Continua" (McGraw, Neuva York, 1980)
6. Sawada, S., Sugano, S.: Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters 14, 247 (1989)
7. Jellinek, J., Garzón, I.L.: Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters 20, 239 (1991)
8. Carnalla, S., Posada. A., Garzón, I.L., Nanost.Mat. (1993) En prensa
9. Harris, D., "Symmetry and spectorscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy" (Oxford, Ontario, 1978)
10. Posada, A., I.L. Garzón, "Calculo de Modos Vibracionales en Isómeros de Cúmulos de Níquel" (Congreso de Sociedad Mexicana de Física, 1992)
11. Press, H.W., Flannery, P.B., Teukolsky, A.T., Vetterling, T.W., "Numerical Recepies: The Art of Scientific Computing" (1988) Cambridge Press, Nueva York.

Apéndice

```
PROGRAM EVDEV
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 r(59,59),sq(59),u(3,59),re(59,59),bt,MD(170,170)
c INTEGER ia,jb,ka,ko
COMMON re,sq,u,r
CHARACTER*12 FUENARCH,SALARCH
WRITE(*,*)'Nombre de archivo con coordenadas'
READ(*,*)FUENARCH
WRITE(*,*)'Nombre de archivo de salida'
READ(*,*)SALARCH
OPEN(8,FILE=SALARCH)
OPEN(9,FILE=FUENARCH)
OPEN(10,FILE='compmat')
READ(9,*)ka
c **** Valor de energia,A,p,q SEGUN EL COMPUESTO ****
c **Niquel**
U0=0.849805394D0
A=0.1010350D0
p=9.0D0
q=3.0D0
Ro=1.0D0
c **ORO**
c U0=1.0D0
c A=0.118438D0
c p=10.15D0
c q=4.13D0
c Ro=1.0D0
DO 11 i=1,ka
READ(9,*)u(1,i),u(2,i),u(3,i)
11 CONTINUE
WRITE(8,*)ka*3
c ***** formar vectores rij y *****
c ***** suma de exponenciales *****
B=0.0D0
sq=0.0D0
DO 15 j=1,ka
DO 16 i=1,ka
```

```

DO 17 ix=1,3
B=B+((u(ix,i)-u(ix,j))*(u(ix,i)-u(ix,j)))
17 CONTINUE
SB=DSQRT(B)
r(i,j)=SB
re(i,j)=SB-Ro
sqs=sqs+(1.0D0/DEXP(2.0D0*q*re(i,j)))
B=0.0D0
16 CONTINUE
sq(j)=sqs
sqs=0.0D0
15 CONTINUE
c ***** Calcular Potencial *****
WRITE(*,*)
POT=0.0D0
CALL POTENCIAL(ka,A,U0,p,q,POT)
WRITE(*,*)POT/ka
WRITE(9,*)POT/ka
CLOSE(9)
c ***** Calcular derivadas *****
c **** ****
c **** los indices ia,jb corren sobre ***
c **** sobre las coord x,y,z; i,j ****
c **** sobre las i-esima particula. ****
c ****
ix=0
FM4=0.0D0
VV=0.0D0
DO 60 j=1,ka
DO 61 jb=1,3
ix=ix+1
iy=0
DO 62 i=1,ka
DO 63 ia=1,3
iy=iy+1
IF(i.EQ.j) THEN
c ***** Cuando i = j *****
DO 59 ko=1,ka
IF(j.EQ.ko) THEN
VV=0.0D0

```

```

ELSE
CALL DERI1POT(ia,jb,ko,i,A,p,q,ix,iy,VV)
ENDIF
FM4=FM4+VV
59 CONTINUE
ELSE
VV=0.0D0
CALL DERI1POT(ia,jb,j,i,A,p,q,ix,iy,VV)
FM4=-VV
ENDIF
FM4=U0*FM4
MD(ix,iy)=FM4
WRITE(8,'(E24.18,3X,I3,1X,I3)')FM4,ix,iy
FM4=0.0d0
VV=0.0d0
63 CONTINUE
62 CONTINUE
61 CONTINUE
60 CONTINUE
CLOSE(8)
CLOSE(10)
STOP
END

```

```

c ***** Calculo de Potencial (POT) *****
SUBROUTINE POTENCIAL(n,A,U0,p,q,POT)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 r(59,59),sq(59),u(3,59),re(59,59)
INTEGER n
COMMON re,sq,u,r
b1=0.0D0
b2=0.0D0
b3=0.0D0
ap=0.0D0
bp=0.0D0
DO 10 i=1,n
DO 8 j=1,n
IF(i.EQ.j)THEN
ap=0.0D0

```

```

bp=0.0D0
ELSE
ap=DEXP(-p*re(i,j))
bp=DEXP(-2.0D0*q*re(i,j))
b1=b1+ap
b2=b2+bp
ENDIF
8 CONTINUE
b1=b1*A
b2=DSQRT(b2)
b3=b3+b1-b2
b1=0.0D0
b2=0.0D0
ap=0.0D0
bp=0.0D0
10 CONTINUE
c  **** .5 para eliminar simetria *****
POT=0.50D0*U0*b3
RETURN
END

c  **** Seg. Deriv. del Potencial *****
SUBROUTINE DERI1POT(ia,jb,ji,A,pd,qd,ix,iy,DRP)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 r(59,59),sq(59),u(3,59),re(59,59)
COMMON re,sq,u,r
uai=u(ia,i)-u(ia,j)
ubj=u(jb,i)-u(jb,j)
ppt=1.0D0/DEXP(pd*re(i,j))
pqt=1.0D0/DEXP(2.0D0*qd*re(i,j))
IF(i.LE.j)THEN
sjit=sq(j)
ELSE
sjit=sq(i)
ENDIF
sui=1.0D0/sjit
sqit=DSQRT(sjit)
srit=1.0D0/sqit
rij2=r(i,j)*r(i,j)

```



```

V1=(pd+(1.0D0/r(i,j)))*A*pd*ppt/r(i,j)
V2a=(qd*r(i,j)*(-2.0D0+(sui*pqt)))-1.0D0
V2=+qd*V2a*srit*pqt/rij2
V3=(-A*pd*ppt)+(qd*srit*pqt)/r(i,j)
CALL DELTA(ia,jb,dta)
DRP=((V1+V2)*uai*ubj/r(i,j))+(dta*V3)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DELTA(i,j,dlt)
REAL*8 dlt
INTEGER i,j
if(i.eq.j)then
dlt=1.0D0
else
dlt=0.0D0
endif
return
end

```