



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ENERGÍAS RENOVABLES.**

TESIS

**“COHESIÓN Y MORFOLOGÍA DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO.”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN MATERIALES Y
SISTEMAS ENERGÉTICOS
RENOVABLES**

PRESENTA

KEILA BERENICE ESCOBAR GÓMEZ

DIRECTOR

DR. JUAN ANDRÉS REYES NAVA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

Febrero 2017



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

SECRETARÍA ACADÉMICA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



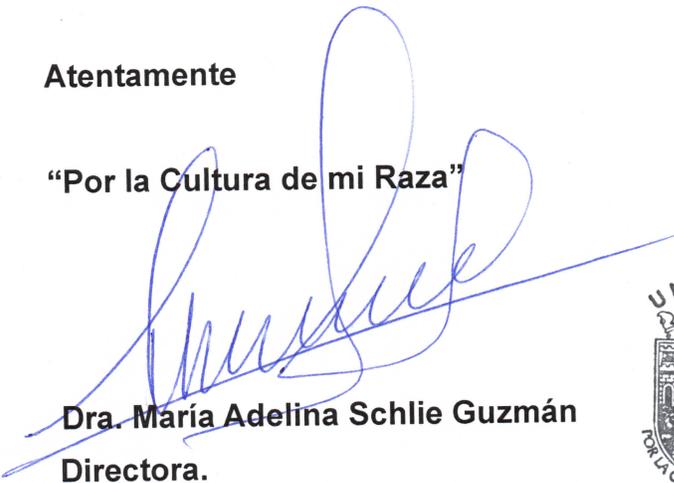
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
22 de febrero de 2017
Oficio No. DIP-139/17

C. Keila Berenice Escobar Gómez
Candidata al Grado de Maestra en
Materiales y Sistemas Energéticos Renovables
P r e s e n t e.

En virtud de que se me ha hecho llegar por escrito la opinión favorable de la Comisión Revisora que analizó su trabajo terminal denominado **“Cohesión y morfología de nanopartículas de oro”** y que dicho trabajo cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo le **autoriza la impresión** del documento mencionado, para la defensa oral del mismo, en el examen que usted sustentará para obtener el Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables. Se le pide observar las características normativas que debe tener el documento impreso y entregar en esta Dirección un tanto empastado del mismo.

Atentamente

“Por la Cultura de mi Raza”


Dra. María Adelina Schlie Guzmán
Directora.



DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN
Y POSGRADO

C.c.p. Expediente

Libramiento Norte Poniente 1150 C.P. 29039
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. México
Tel: 01 (961) 61 70440 ext. 4360

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables por permitirme realizar el proyecto de Maestría en esta institución, facilitándome la infraestructura como es la supercomputadora (Tzolkin), así como los apoyos brindados para asistir a los congresos a exponer el proyecto de maestría. Al doctor Juan Andrés Reyes Nava, por su paciencia y disposición de enseñarme todo lo relacionado con las nanopartículas. Es usted un ejemplo a seguir como persona e investigador. A todos los investigadores del CIDTER (muchos de ellos fueron mis maestros), por las correcciones y por las críticas constructivas que recibí.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte financiero que me proporcionó durante estos dos años, para culminar el proyecto de la maestría. Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Chiapas (COCYTECH), por brindarme el apoyo económico para la escritura de esta Tesis, gracias por apreciar el trabajo realizado en el CIDTER.

En el ámbito personal como fiel creyente de Dios, le agradezco a él por estar conmigo cada día de mi vida y en cada proyecto que he emprendido. A mis padres gracias por su apoyo, entusiasmo y dedicación hacia mi vida, los amo. También no menos importante a mis hermanos, Jonatan (Tu siempre apoyándome en todo lo que he necesitado), Abraham (El gemelo que me ayuda a resolver dudas matemáticas y físicas). Roberto gracias por la comprensión y la disposición de estar siempre ahí para mí. Jovanni mi amigo que cuando comencé en el mundo de la programación se dedicó a ayudarme a entender los códigos, gracias.

Y a todas las personas que han contribuido directamente e indirectamente a realizar este sueño llamado maestría, gracias infinitas.

Resumen

Los experimentos evidencian que las partículas de oro tienen la propiedad de acentuar su cohesión en tres morfologías: decaédricas, icosaédricas y cubo-octaédrica. Sin embargo este hecho no está entendido. La presente investigación tiene el propósito de identificar el origen físico de esta propiedad singular. Para alcanzar este propósito se postuló la hipótesis de trabajo: “La dependencia de la cohesión de una partícula respecto a sus morfologías está determinada por las cohesiones y por las coordinaciones de todos los átomos que la constituyen”. Esta hipótesis se evaluó en dos partículas cuyas estructuras han sido determinadas mediante experimentos muy controlados: Au_{309} y Au_{923} . Su evaluación se implementó completamente con elementos teóricos. Para cada tamaño de partícula se preparó un colectivo de 10 partículas idénticas. Las morfologías de cada tamaño se determinaron templando el colectivo de partículas desde un estado de alta energía de su fase líquida. Para cada partícula, en todas sus morfologías, se determinaron las cohesiones y las coordinaciones de cada uno de sus átomos. Los resultados del templado teórico reproducen las morfologías determinadas por los experimentos. Además, los resultados evidencian que la cohesión de un átomo con el resto del cúmulo depende en esencia de su coordinación. Se concluye que esta dependencia junto con la distribución de átomos respecto de sus coordinaciones determina la dependencia de la cohesión de una partícula respecto de su morfología. Todos los procesos físicos se implementaron mediante dinámica molecular a energía constante en cada etapa de enfriamiento. La interacción atómica se describió con el Modelo del Átomo Embebido. Esta investigación teórica fue realizada por medio de un programa de Dinámica Molecular que se codificó en el lenguaje de CUDA C para GPU’S. Una herramienta relativamente nueva que se usa para investigación teórica.

Índice general

1. El problema	1
1.1. Planteamiento del Problema.	1
1.2. Hipótesis	1
1.3. Objetivos	2
1.4. Justificación	2
2. Antecedentes	7
2.1. Introducción	7
2.2. Estudios experimentales	9
2.2.1. Transiciones estructurales en nanopartículas de oro obtenidas por templado	9
2.2.2. Estudio experimental de las estructuras de un con- junto de clústeres	13
2.2.3. Dependencia de la estructura más estable respecto al tamaño del clúster	17
2.3. Estudios teóricos en clústeres de oro	18

2.3.1.	Estabilidad de los clústeres de oro	18
2.3.2.	Fusión de clústeres de oro	22
2.4.	Resumen	23
3.	Fundamentos	25
3.1.	Introducción	25
3.2.	Termodinámica de nanopartículas	26
3.2.1.	Definición de clúster, ensamble y nanopartícula	26
3.2.2.	Equilibrio termodinámico	28
3.2.3.	Ensamble canónico y microcanónico	28
3.2.4.	Templado de nanopartículas	30
3.2.5.	Ensamble de cúmulos a baja temperatura	30
3.2.6.	Ley de Dulong y Petite	31
3.3.	Física estadística	32
3.3.1.	Hipótesis ergódica	33
3.3.2.	Principio de iguales probabilidades a priori	33
3.4.	Dinámica molecular	34
3.4.1.	Algoritmo de Verlet	34
3.4.2.	Potencial de interacción del átomo embebido	36

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	V
4. Metodología	41
4.1. Introducción	41
4.2. Programa para el cálculo de fuerzas	42
4.3. Obtención de estructuras más cohesivas	44
4.4. Determinación de propiedades termodinámicas	46
4.5. Cohesión y coordinación	48
4.6. Resumen	49
5. Resultados	51
5.1. Introducción	51
5.2. Expresión de la fuerza	52
5.3. Configuraciones mas estables del Au	53
5.4. Propiedades termodinámicas	57
5.5. Análisis de cohesión y coordinación	61
5.6. Resumen	69
6. Conclusiones	73
A. Programación para GPU's en Cuda C	77
A.1. Computación paralela	77
A.2. Un modelo de programación escalable	78

A.3. Kernel	79
A.4. Jerarquía de hilos	80
A.5. Jerarquía de memoria	82
A.6. Unidad de Procesamiento Gráfico	84
A.7. Ejemplo de programación en Cuda C	85
B. Código de Fuerzas	89
B.1. Expresión de la fuerza	89
B.2. Construcción del código de fuerzas	92
B.3. Código fuente	96
C. Implementación de Dinámica Molecular	107
D. Participación en congresos	111

Índice de tablas

5.1. Clasificación de cúmulos Au_{309}	56
5.2. Clasificación de cúmulos Au_{923}	56

Índice de figuras

2.1. Paisaje de energía.	8
2.2. HREM imágenes de nanopartículas de oro. a) ih (icosaédro) y b) partículas dh (decaédro faceta bipiramidal pentagonal). c) dh (decaédro) partículas formadas por templado a 1273 K. d) Partícula cristalina simple formada por procesos fusión enfriamiento [1].	10
2.3. Poblaciones de diferentes morfologías de nanopartículas como una función del tamaño [1].	11
2.4. Resultados estadísticos de las transiciones estructurales obtenidas para 79 clústeres de Au 923. Mostrando las poblaciones estructurales inicialmente y después de la irradiación del haz electrón [2].	14
2.5. Configuraciones y poblaciones de Au 923 [11].	16
2.6. Difracción de rayos x en polvo.	17
2.7. Dependencia de la energía potencial E_p con la temperatura absoluta T durante la fusión de oro en términos del ensamble NVT (N=135) con un incremento de temperatura a 400 K [13].	20

2.8.	Dependencia de la energía potencial E_p con la temperatura absoluta T durante la fusión de oro en términos del ensamble NVT ($N=135$) [13].	21
3.1.	clúster.	27
3.2.	Ensamble de cúmulos.	27
3.3.	Preparación de un ensamble de cúmulos a un determinado tamaño y a una determinada temperatura.	28
3.4.	Distribución de energía para un clúster libre por espectro de masas mediante la fotofragmentación [3].	29
3.5.	Esquema representativo de los dos términos de la Ecu. 3.5. a) Se muestra el proceso de embebido, al incrustar un átomo en una nube electrónica, creada por los átomos circundantes. b) Energía de interacción de corrección entre un par de átomos.	37
3.6.	Constantes utilizadas para el potencial EAM en cada metal [4].	39
4.1.	Representación de los pozos de potencial.	45
5.1.	Poblaciones de morfologías para Au_{309}	55
5.2.	Morfologías obtenidas por templado, para 309 y 923 átomos.	57
5.3.	Estimaciones de las propiedades termodinámicas de Au_{309} átomos. Etapa de exploración.	58
5.4.	Estimaciones de las propiedades termodinámicas de los cúmulos dh, ico y fcc.	59
5.5.	Estimaciones de las propiedades termodinámicas de Au_{923}	60

5.6. Distribución de pares respecto de sus distancias en cúmulos ico, dh y fcc de 309 y 923 átomos.	62
5.7. Distribuciones de átomos igualmente coordinados respecto a su cohesión. a) fcc Au ₃₀₉ , b)dh Au ₃₀₉ , c) ico Au ₃₀₉ , d)fcc Au ₉₂₃ , e)dh Au ₉₂₃ , f) ico Au ₉₂₃	63
5.8. Histograma de coordinaciones para cada morfología.	66
5.9. Dependencia de la cohesión promedio de átomos igualmente coordinados respecto de su coordinación.	67
5.10. Representación de los promedios de cohesión respecto a la coordinación de los átomos para Au ₃₀₉ y Au ₉₂₃	68
5.11. Representación de los promedios de cohesión respecto a la coordinación de los átomos para Au ₃₀₉ y Na ₃₀₉ [5].	69
A.1. Escalabilidad en cuda.	79
A.2. Ejemplo de un llamado a kernel.	80
A.3. Ejemplo de llamado a Kernel con bloques de dos dimensiones.	81
A.4. Ejemplo de llamado a kernel identificando cada hilo en una malla.	81
A.5. Jerarquía de elementos de procesamiento CUDA.	82
A.6. Jerarquía de espacios de memoria CUDA.	83
A.7. Gráfica comparativa de operaciones de punto flotante por segundo en CPU y GPU. A un lado, una tarjeta gráfica NVIDIA Kepler K20.	85
A.8. Flujo de procesamiento de CUDA.	86

B.1. Cúmulo cualquiera.	90
B.2. Algoritmo para el cálculo de las densidades electrónicas en cada bloque.	94
B.3. Algoritmo para el cálculo de la fuerza sobre el átomo i en cada bloque.	95
B.4. Algoritmo general para el cálculo de las fuerzas.	105
C.1. Jerarquía de los instantes de la evolución.	109

Capítulo 1

El problema

1.1. Planteamiento del Problema.

Las nanopartículas de oro tienen la propiedad de acentuar su cohesión en varias estructuras de equilibrio mecánico¹ decaédrica, icosaédrica y cúbica. Esta propiedad revelada por experimentos calorimétricos y por observaciones realizadas por microscopía electrónica, no está entendida. La investigación propuesta contribuirá a la identificación y descripción del origen de esta característica.

1.2. Hipótesis

La hipótesis de este trabajo se enuncia como la siguientes proposiciones:

- *P: “La energía con que está cohesionado cada átomo al cúmulo está determinada fundamentalmente por la coordinación² de éste.”*

$$E_{coh} \approx E_{coh}(N_{coord})$$

¹Se refiere a que si se deja libre de fuerzas externas a una partícula que posea una morfología con máxima cohesión total del cúmulo, este no cambiará a lo largo del tiempo.

²Número de átomos vecinos que rodean al átomo en cuestión.

- *Q: “Los átomos de baja coordinación de una partícula de oro están fuertemente cohesionados.”*

1.3. Objetivos

General: Analizar la cohesión de las partículas de oro.

Específicos:

- Explicar el polimorfismo de los cúmulos de oro.
- Construir un programa para GPU que calcule las fuerzas ejercidas sobre los átomos de una partícula metálica libre.

1.4. Justificación

Las partículas de oro tienen diversas propiedades con cada tipo de morfología. Estas propiedades se utilizan para diversas aplicaciones, por lo tanto es necesario conocer la estabilidad de estas partículas para definir las propiedades que presentan y así estas sean de utilidad a cada tipo de aplicación.

Las nano-partículas metálicas contenidas en cualquier dispositivo se encuentran en contacto térmico con el sustrato que las sostiene. La interacción térmica permanente con el sustrato obliga a cada partícula a pasar de una configuración de equilibrio mecánico a otra. Puesto que la acción catalítica de una partícula está determinada por su estructura, resulta que la interacción térmica entre las partículas y el sustrato determina la eficiencia del sistema catalítico. Así, el conocimiento de las posibles estructuras de equilibrio mecánico de las partículas y sus poblaciones resulta de gran utilidad para el diseño de cualquier dispositivo catalítico. El estudio de nano partículas contenidos en 10 a miles de átomos

es de interés considerable para posibles aplicaciones como catalizadores, componentes eléctricos y nano dispositivos ópticos [6].

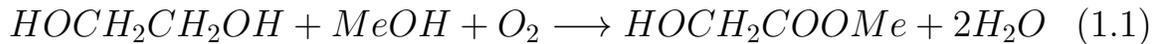
Los catalizadores son ampliamente utilizados en la fabricación a gran escala de productos químicos y en la producción de productos químicos finos y productos farmacéuticos. El procesamiento de combustible es un buen ejemplo: la gasolina que usamos en nuestros coches requiere de al menos diez catalizadores diferentes durante su transformación de petróleo crudo. Las tecnologías ambientales también dependen en gran medida de los catalizadores, el ejemplo más conocido es el catalizador en el escape de cada coche. Se estima que más del 20 % del producto nacional bruto (PNB) de los países industriales, se basa en una u otra forma de catálisis. En 1987 Haruta *et al* demostraron que partículas nanométricas de oro (<5nm) pueden ser muy efectivos como catalizadores. Una de las reacciones en el que el oro es altamente catalítico es en la oxidación de CO en tamaños menores de 5nm [7].

Además de que se ha encontrado en investigaciones el uso de catalizadores de oro para eliminar el CO para respiradores, y está en marcha otras aplicaciones de control de contaminación. El oro como catalizador ha recibido mucha atención para su uso en la oxidación de CO preferencialmente en los sistemas de hidrógeno (PROX), y su aplicación práctica en el suministro de hidrógeno de purificación en una membrana de electrolito de polímero (PEM) y pilas de combustible [8].

Una interesante propiedad de catalizadores de nanopartículas de oro es que pueden catalizar varias reacciones, incluso por debajo de la temperatura ambiente. Esto podría ser un ahorro de energía en muchos procesos catalíticos, y proporciona una interesante analogía para la catálisis enzimática, que también puede tener lugar a temperatura ambiente [7]. Otras aplicaciones que puede tener las nanopartículas de oro incluye también el monitoreo biomédico de los componentes en los fluidos corporales, en tintas decorativas, cosméticos y lubricantes.

Durante los 1980s Hutchings demostró que oro en carbón es el catalizador de elección para la hidroclicación de etino. Estos importantes avances siguieron trabajos anteriores de Bond *et al*. que habían demostrado que el oro boehmita es selectivo para la hidrogenación de alquino en presencia

del alqueno, y destacó la inesperada actividad del catalizador de oro en óxido para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados. En algunos procesos químicos como el ácido glucónico que es un importante aditivo de alimentos y bebidas, así como sus usos de agente de limpieza, se utiliza nano partículas catalíticas de oro en aluminio. La producción de glicolato de metilo desde el glicolato de etileno y metanol usando oro como catalizador:



El cual es usado como un solvente para el proceso de manufacturar semiconductores, con un bloque de construcción para los cosméticos y como limpiador para las calderas y los metales [8].

Otra aplicación de nanopartículas de oro en óxido se puede usar como catalizador para producir hidrógeno a partir de CO y vapor. Como se expresa en la reacción:



También las aplicaciones de nano clústeres de oro varían de dispositivos de bio-electrónica, a la construcción de bloques para la creación de nuevos materiales nano-ensamblados, que se utilizarán para la construcción de una nueva generación de dispositivos tales como circuitos nano organometálicos, sensores nano, nano agentes catalíticos, nano máquinas electrónicas (NEMS), etc. [9].

En aplicaciones para la medicina, el oro es capaz de destruir las células cancerosas. Estas partículas son capaces de adherirse a las células de cáncer debido a una sobre capa molecular compatible biológicamente. Con la ayuda de láser es posible calentar las partículas tanto que las células cancerosas adjuntos mueren [10].

De las ventajas potenciales que los catalizadores de oro ofrecen en comparación con otros catalizadores de metales preciosos en un menor costo y

una mayor estabilidad de los precios, el oro es sustancialmente más barato (sobre una base de peso por peso) y considerablemente más abundante que el platino [8].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Introducción

En este capítulo se dará a conocer el estado del arte de esta investigación, exponiendo los diversos estudios tanto experimentales como de simulación y/o teóricos que conllevan al análisis de las estructuras que presenta el oro.

El oro en tamaños nanométricos presenta estructuras bien definidas las cuales fueron encontradas a través de estudios experimentales y teóricos. Una forma básica para encontrar las estructuras más estables que presenta el oro a cierta temperatura es utilizando el método de templado, el cual somete a las partículas a temperaturas altas y posteriormente las enfría hasta alcanzar la morfología más cohesiva.

Otra manera de inducir las transiciones estructurales en el clúster de oro se da por la irradiación de un haz de electrones. Por medio de la microscopía electrónica de transmisión de barrido con aberración corregida, se pueden observar las poblaciones de clústeres que se presenten mayormente. Se ha podido controlar la formación de ciertas estructuras mediante la variación de los parámetros en las condiciones de formación de la fase gaseosa de oro para la generación de cierto tamaño seleccionado de partículas.

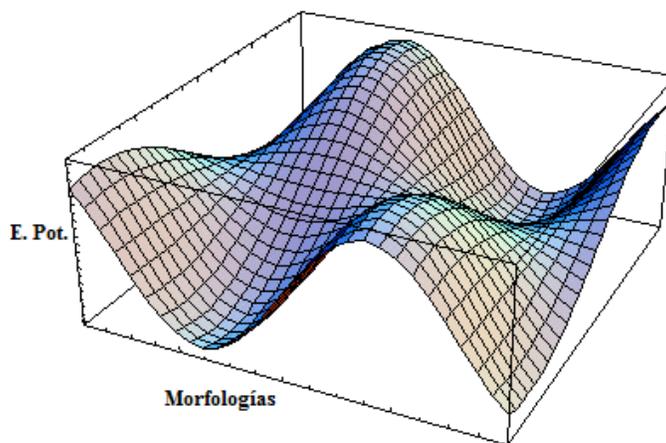


Figura 2.1: Paisaje de energía.

En cuanto a la forma en la que evolucionan los clústeres de oro hasta llegar a su forma estructural más estable, los estudios realizados por medio del modelo atomístico de energías y estructuras, acoplado con el análisis de difracción de rayos x a polvo, en tamaños separados de nanocristales de oro en el rango de tamaño de 1- 2 nm, muestra la formación preferencial de una secuencia estable de tres tamaños de clústeres, todos con una morfología truncado decaédrico.

Las transiciones estructurales por medio de técnicas como la de templado, radiación de un haz de electrones, etc. se dan variando las energías cohesivas totales del cúmulo. En la Fig. 2.1 se esquematiza un paisaje de energía, en donde cada pozo tiene asociado una morfología y la cima de este relieve se interpreta como las barreras de energía potencial. Lo que se pretende es que un sistema de cúmulos puedan superar todas las barreras de energía para evitar quedar atrapado en un pozo de potencial y así llegar a encontrar la energías con máxima energía cohesiva total.

Las simulaciones realizadas en clústeres de oro, se ha fundamentado en la Dinámica Molecular con diversos potenciales, entre los que se encuentran

el método del átomo embebido.

2.2. Estudios experimentales

2.2.1. Transiciones estructurales en nanopartículas de oro obtenidas por templado

Una investigación muy importante sobre las transiciones estructurales de las nanopartículas de oro es la realizada por Kenji Koga, *et al.* en la cual, analizaron las estructuras que se obtienen a diferentes tamaños y temperaturas utilizando el templado térmico.

El análisis realizado en este experimento en función de las transiciones estructurales de las nanopartículas dependientes de tamaño y temperatura de oro revelaron una estadística de morfologías obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución, para miles de partículas templadas en un baño térmico de helio [1].

El método experimental fue aplicado a tamaños de nanopartículas de 3-18 nm, las cuales fueron producidas por enfriamiento, teniendo al oro en forma de vapor transportado por un flujo de helio purificado constante a través de un tubo de cuarzo en un horno para recocido. Las condiciones experimentales fueron de 2.2 kPa de presión de helio, con un tiempo de 1.3 s, en la zona de templado. Después de pasar la zona de templado se garantizó que las partículas alcanzaran el equilibrio termodinámico a la temperatura de la pared del horno. Cada partícula experimentó un número grande de colisiones en 1.3 s con el helio para alcanzar el equilibrio.

Las nanopartículas de oro se templaron a 1173, 1223, 1273 K o 1373 K (punto de fusión mayor 1337 K), y después se enfriaron a temperatura ambiente. Estas fueron depositadas sobre una película de carbón amorfo. Las observaciones morfológicas se realizaron utilizando un microscopio electrónico JEOL JEM-2010 con una resolución punto a punto de 0.194

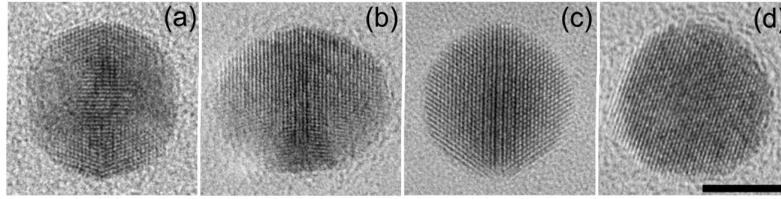


Figura 2.2: HREM imágenes de nanopartículas de oro. a) ih (icosaédro) y b) partículas dh (decaédro faceta bipiramidal pentagonal). c) dh (decaédro) partículas formadas por templado a 1273 K. d) Partícula cristalina simple formada por procesos fusión enfriamiento [1].

nm.

Bajo las presentes condiciones para la generación de partículas, la mayor morfología que se presentó sin templado fue icosaédrica y una de las menores decaédrica en la faceta bipiramidal pentagonal. Las micrografías (High-Resolution Electron Microscopic, HREM por sus siglas en inglés) de icosaédricas y decaédricas son mostradas en la Fig. 2.2(a) y (b) respectivamente. Los resultados que se obtuvieron en las poblaciones fueron los siguientes [1]:

- En las poblaciones de morfologías obtenidas por las condiciones de crecimiento anteriores, se obtuvieron morfologías icosaédricas (metaestables) en todo el rango de tamaños, como se ve en la Fig. 2.3(a).
- Las poblaciones después de templado a 1173 K (3-6 nm) de partículas son mostradas en la Fig. 2.3(b). La población de dh (decaédricas) incrementaron drásticamente en la región de tamaño pequeño 3-6 nm y las ih (icosaédricas) decrecieron en contraste. Esto indica que las partículas icosaédricas ganaron suficiente energía térmica para superar la barrera de potencial en la estructura decaédrica.
- Las poblaciones después del templado a 1223 K Fig. 2.3(c) obtuvieron transformaciones estructurales de partículas ih a dh, esto fue observado en partículas por arriba de 7.5 nm. En el intervalo de tamaños más pequeños que 5nm, sin embargo, se observó la coexistencia de icosaédricas y decaédricas, Aunque la transición completa

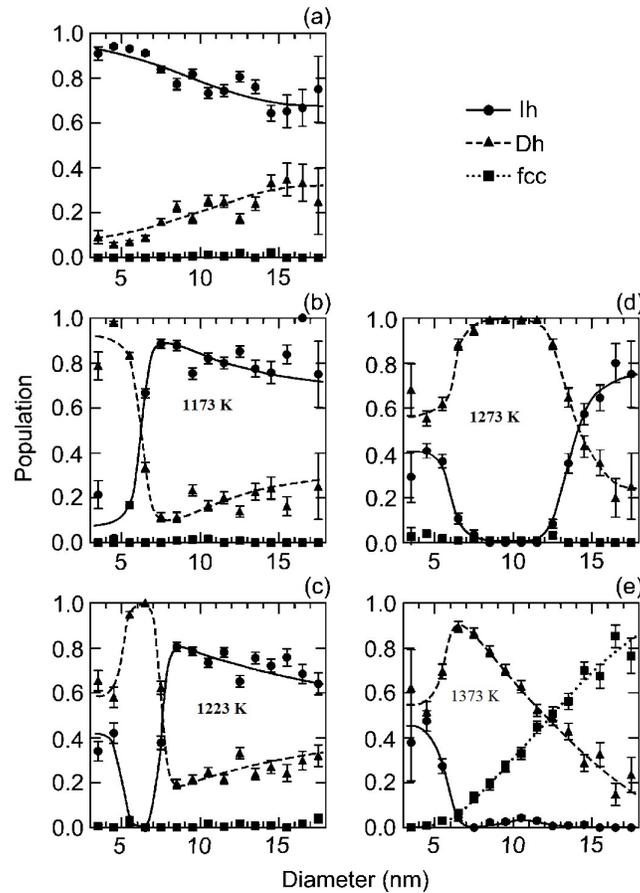


Figura 2.3: Poblaciones de diferentes morfologías de nanopartículas como una función del tamaño [1].

en dh se produjo a una temperatura inferior. Esto concluye que las partículas menores de 5 nm se fundieron durante el templado a 1223 K.

- En las poblaciones después templado a 1273 K Fig. 2.3(d) fueron observadas las transiciones icosaédricas a decaédricas en partículas por arriba de 14nm, mientras que las partículas más pequeñas que 6nm resultaron una mezcla de icosaédricas y decaédricas.
- En las poblaciones después del templado a 1373 K Fig. 2.3(e) se produjo una gran cantidad de partículas de fcc; la población fcc se aumentó gradualmente desde 6 hasta 18 nm, mientras que la población decaédrico disminuyó.

Por lo tanto se confirmó que la transición de icosaédricas a decaédricas ocurrieron sobre un amplio intervalo de tamaños, entre 3 a 14 nm, (por ejemplo 500 a 50000 átomos). Así los experimentos sistemáticos para examinar los efectos de templado en las morfologías de nanopartículas de oro revelaron la transición estructural dependiente del tamaño y temperatura que está fuertemente gobernado por barreras de energías libres entre los diferentes tipos estructurales [1].

Por otro lado las partículas metaestables icosaédricas se formaron en un proceso de crecimiento sin equilibrio sometido a transformación sólido – sólido en la morfología decaédrica durante el templado sólo debajo de los puntos de fusión. Los resultados indican que un templado térmico es muy valioso para el control morfológico de nanopartículas de oro con el objetivo de cuantificar la dependencia estructural examinada de varias propiedades físicas y químicas tal como la actividad catalítica. Y como último punto es necesario resaltar que se necesita que todos los clústeres lleguen a su punto de fusión para que cada ensamble de clústeres pueda visitar todos sus microestados y así explorar todos sus tipos de morfologías [1].

2.2.2. Estudio experimental de las estructuras de un conjunto de clústeres

Las estructuras atómicas de equilibrio de las nanopartículas son críticas para entender la relación entre sus estructuras y funcionalidad. Se puede obtener una población estable de isómero estructural¹ de clústeres soportados de oro de un arreglo inicial metaestable vía el método de irradiación de haz electrón. Los clústeres de tamaño seleccionado de Au 923 ± 23 vía microscopía electrónica de transmisión de barrido con aberración corregida muestran que virtualmente todos los clústeres icosaédricos sufren transformaciones estructurales a decaédricos (principalmente) o isómeros fcc, mientras los clústeres decaédricos y fcc generalmente retienen sus estructuras atómicas después de la irradiación de electrón en cada clúster individualmente [2].

El estudio experimental se realizó sobre la estructura atómica de un ensemble estadístico de (79) clústeres de oro, cada uno contenido 923 ± 23 átomos (923 es un número mágico para los icosaedros, ino-decaédros y cubos octaedro) como una función del tiempo de irradiación.

Los resultados obtenidos por este método mostraron que la estructura icosaédrica no es estable, porque 41 de 42 clústeres icosaédricos se convirtieron en decaédrica (29 de 41) o cúbica centrada en las caras fcc (12 de 41) durante la irradiación del haz de electrón. Y sólo un icosaédrico no se sometió a una transformación estructural después de 400 s de irradiación de un haz. Pero en contraste, los decaédricos y clústeres fcc aparecen mucho más estables. Como lo indica la Fig. 2.4, solo 1 de 19 clústeres fcc se convirtieron a decaédricas, y cada uno de los 18 decaédricos retuvieron su estructura durante 400 s de irradiación del haz [2].

¹Se llaman isómeros a moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero distinta estructura.

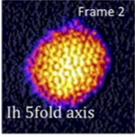
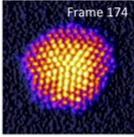
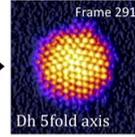
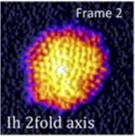
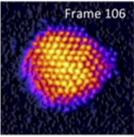
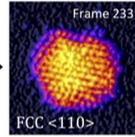
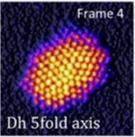
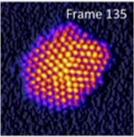
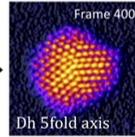
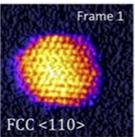
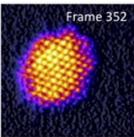
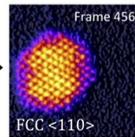
Initial state	After irradiation	Examples			
Ih: 42	Dh: 29 FCC: 12 Ih: 1	Ih->Dh			
		Ih->FCC			
Dh: 18	Dh: 18	Dh unchanged			
FCC: 19	FCC: 18 Dh: 1	FCC unchanged			

Figura 2.4: Resultados estadísticos de las transiciones estructurales obtenidas para 79 clústeres de Au 923. Mostrando las poblaciones estructurales inicialmente y después de la irradiación del haz electrón [2].

En contraste con los clústeres oro de tamaños seleccionados (Au_{6000} , $\sim 5.8\text{nm}$ en diámetro) sometidos a las mismas condiciones experimentales de los clústeres Au_{923} , interesantemente, se encontró que todos los clústeres Au_{6000} retuvieron su estructura icosaédrico sin convertirse a decaédricos o isómeros fcc (face centered cubic, por sus siglas en inglés). Y para los estudios en pequeños clústeres de oro, tal como Au_{20} y la monocapa protegida Au_{38} exhibió fluctuaciones estructurales continuas, sometidas al haz de irradiación y por lo tanto evidenció que las transformaciones estructurales inducidos por un haz son una función del tamaño del clúster, por lo cual los clústeres más pequeños son menos estables. Los análisis estadísticos muestran que los clústeres decaédricos y fcc parecen mucho más estables que los icosaédricos [2].

Además se ha desarrollado la habilidad de controlar la estructura atómica de nano clústeres variando sistemáticamente los parámetros de for-

mación de la fase gaseosa durante la generación del tamaño seleccionado Au_{923} . Desde la microscopía electrónica de transmisión de barrido (High-Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM por sus siglas en inglés), con aberración corregida, se ha sido capaz de identificar las proporciones de icosaédrico, decaédrico e isómeros (fcc) dentro de un conjunto de poblaciones correspondientes a un conjunto específico a la condición de formación. Se ha demostrado que, para la afinación de condiciones de formación, se puede eliminar completamente todos los nano clústeres icosaédricos las cuales son comúnmente encontrados debajo de otras condiciones. En el futuro, estas aproximaciones pueden conducir a la preparación de arreglos o ensambles de nano clústeres que contienen un dominante o sólo isómeros, así se permite la investigación de las propiedades de nano clústeres (o nanopartículas) como una función de ambos tamaño y configuración atómica [11].

Los experimentos han determinado que las propiedades catalíticas de las nanopartículas son fuertemente dependientes en tamaño, estructura, y composición, por esta razón el modelado de morfologías de nanopartículas (o nano clústeres) han ganado suficiente atención en años recientes, especialmente para oro. Para cada tamaño específico, los nano clústeres pueden exhibir un intervalo de configuraciones atómicas como Au_{20} , Au_{55} , Au_{309} Y Au_{923} .

Como resultado de la variación de los parámetros de formación de clúster en fase gaseosa, se ha demostrado que la proporción de nano clústeres icosaédricos en la población varía monótonamente como una función del poder de magnetron² y la condensación larga sobre el parámetro espacial (longitud de condensación, 250 mm; flujo de gas Ar, 200 sccm; flujo de gas He, 180 sccm; presión, 0.43 mbar; deposición de energía, 1500 eV).

En la Fig. 2.5(a)-(c) se muestra los modelos estructurales de alta simetría en isómeros para Au_{923} . La Fig. 2.5(d)-(g) presenta imágenes HAADF-STEM de nano clústeres Au_{923} característico de los isómeros icosaédricos y decaédricos, ambos de los cuales exhiben 5 ejes de simetría y también el isómero cúbico centrado en las caras. En (h) se muestra una gráfica de las relativas abundancias de isómeros observados con una población

²Es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética en forma de microondas.

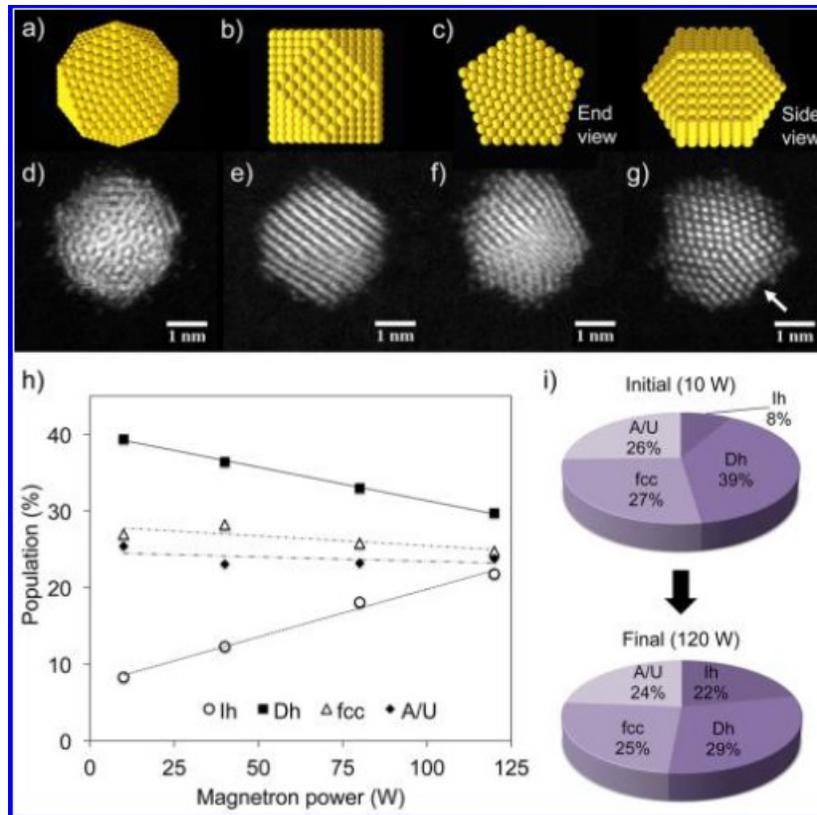


Figura 2.5: Configuraciones y poblaciones de Au₉₂₃ [11].

dada como una función del poder magnetron sobre el intervalo de 10-120 W. Y en (i) las composiciones de las poblaciones inicial y final sobre todo el parámetro de espacio [11].

El isómero decaédrico Au₉₂₃ se encontró como el más abundante. Debajo de los 100 átomos el isómero icosaédrico es más estable que el decaédrico o cuboctaédrico, a grandes tamaños por arriba de 1000 átomos, el icosaédrico está mayormente favorecido. La transición estructural icosaédrico a decaédrico fue la transformación más frecuente para nano clústeres de Au₉₂₃ observados en la microscopía electrónica. Probablemente el isómero decaédrico representa un equilibrio estructural a este tamaño. Las imágenes HAADF-STEM combinados con simulaciones de imágenes a multiescala fueron usados para identificar las proporciones estadísticas de isómeros en poblaciones de nano clústeres Au₉₂₃ [11].

2.2.3. Dependencia de la estructura más estable respecto al tamaño del clúster

El estudio del modelo atomístico de energías y estructuras, acoplado con el análisis de difracción de rayos x a polvo Fig. 2.6 de tamaños separados de nanocristales de oro pasivos en el intervalo de tamaño 1- 2 nm, muestra la formación preferencial de una secuencia estable de tres tamaños de clústeres, todos con una forma truncada decaédrica.

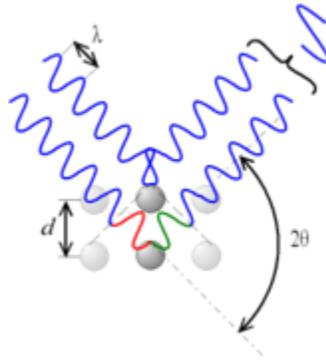


Figura 2.6: Difracción de rayos x en polvo.

En esta forma de análisis experimental se demuestra que la evolución de tamaños estructurales en oro puede ser descrito como una secuencia de transiciones [12]:

- I. Desde estructuras específicas “moleculares” al intervalo de tamaño extremadamente pequeño, con diámetros de clústeres equivalentes $d_{eq} \leq 1$ nm (< 40 átomos), a
- II. Estructuras decaédricas ordenadas “nanocristalográficas” a grandes tamaños, y culminamos con tamaños con $d_{eq} > 2$ nm (~ 250 átomos), en
- III. Los cristales pequeños de estructura de red del material (fcc) con facetas de morfologías específicas.

Estos estudios se realizaron analizando las energías atomísticas y estructuras de clústeres Au_N ($50 \leq N \leq 5000$) que dieron lugar a la identificación

de las secuencias en los tamaños de clústeres óptimos energéticamente. El intervalo de tamaño de interés en este experimento, fue en la secuencia de clústeres de más baja energía que fue hecho para Au₇₅, Au₁₀₁ y Au₁₄₆, los cuales todos permanecieron en la faceta decaédrica. Se concluyó que para el oro en el intervalo de tamaño de $1 \text{ nm} \leq d_{eq} \leq 2 \text{ nm}$ está fijado por la formación de una secuencia discreta primordialmente de tres tamaños de clústeres que corresponden a las más estables en ese intervalo, todos permanecieron en formas truncadas decaédricas (Marks) con las particulares truncaciones [12].

2.3. Estudios teóricos en clústeres de oro

2.3.1. Estabilidad de los clústeres de oro

Muchas de las propiedades únicas de las nanopartículas metálicas son determinadas no sólo por sus tamaños finitos sino también por su forma, definido por la orientación cristalográfica de la superficie de facetas. Estas superficies pueden diferir en número de formas, incluyendo densidades de superficies de átomos, estructura electrónica, enlaces, reactividades químicas y propiedades termodinámicas. En el caso del oro, se sabe que la temperatura de fusión de las nanopartículas son fuertemente dependientes sobre el tamaño del cristal y que la forma puede alterarse considerablemente durante el templado. La mayoría de estudios previos computacionales (y teóricas) en estructuras de oro en tamaños $>3\text{nm}$ se han centrado en partículas icosaédricas y decaédricas, ya que estas morfologías encontradas son las que presentan más baja energía para pequeños clústeres ($<3 \text{ nm}$). En el caso de los clústeres icosaédricos, tales estudios han indicado que como el tamaño del clúster incrementa, la estabilidad de las estructuras icosaédricas disminuye significativamente, debido a la energía fuertemente acumulada. En el caso de partículas decaédricas, estudios computacionales han mostrado que los nanoclústeres de oro en el intervalo 1-2 nm tienen más probabilidades de formar tres tamaños de clúster discretos perteneciente a la faceta truncado decaédrico Marks (con truncados particulares), que otra forma [6].

Siguiendo con el examen del equilibrio nanomorfológico, se ha usado el modelo termodinámico a multiescala basado en la energía libre de Gibbs de nanopartículas como una función del tamaño y de la forma, para determinar la mínima energía morfológica de nanopartículas de oro fcc. Para investigar el efecto de la temperatura en las formas de nanopartículas de oro en el intervalo de 4-12 nm. Se sabe que la temperatura de fusión de nanopartículas de oro depende fuertemente del tamaño, con el punto de fusión de nanopartículas ~ 2.5 nm siendo tanto como $\sim 40\%$ más bajo que del oro macroscópico. Los resultados mostraron que entre las formas consideradas geoméricamente “ideal”, el octaedro es por mucho el más favorable energéticamente, de acuerdo con observaciones experimentales. Además, fue encontrado que una morfología octaédrica y una cúbica truncada son esperadas para ser más bajas en energía que un cubo octaedro [6].

La evolución de estas morfologías específicas a nanoescala, es debido a la necesidad de las pequeñas partículas en minimizar el esfuerzo superficial total y la relación total de superficie a volumen como también la energía superficial total. Este tipo de temperatura-transición de forma inducida puede considerarse para la observación de la morfología cuboctaédrica frecuentemente observada en nanopartículas grandes de oro y proporciona un paso preliminar antes a transición a una forma icosaédrica en pequeñas nanopartículas de oro antes de la transición de fusión [6].

Los estudios llevados a cabo usando la microscopía electrónica de alta resolución han mostrado claramente que, en la región de la transición desde el sólido al estado líquido, las estructuras de clústeres varían entre icosaédrico, decaédrico, cúbico y otras estructuras más complejas. Se ha llevado a cabo el estudio del factor de temperatura en la estabilidad del cristal modificado en pequeños nano clústeres de oro, ya que los límites exactos de su estabilidad actualmente permanecen sin definir [6].

Una simulación hecha con dinámica molecular desarrollado por R. Meyer. Las fuerzas que actúan entre los átomos fueron calculados empleando un potencial modificado de unión apretada (Tight-Binding, Second Moment Approximation TB-SMA, por sus siglas en inglés) con un radio de corte fijo correspondiente a la quinta coordinación de la capa. La simulación de estructuras de clústeres formadas por templado de nanopartículas de

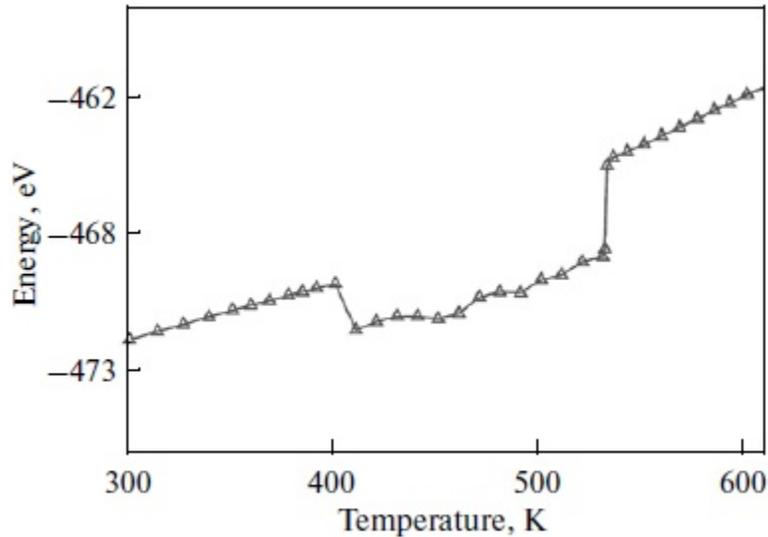


Figura 2.7: Dependencia de la energía potencial E_p con la temperatura absoluta T durante la fusión de oro en términos del ensamble NVT ($N=135$) con un incremento de temperatura a 400 K [13].

oro a diferentes tamaños se enfriaron hasta una fase cristalina. El potencial que se seleccionó demostró un buen acercamiento con los resultados experimentales [13].

El calentamiento de clúster fue realizado en términos de un ensamble canónico usando un termostato Nosé. En la simulación del ensamble canónico, para el que el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T permanece constante (ensamble NVT) y el momento total del sistema p es igual a cero, el sistema fue metido dentro a un depósito caliente para introducirlo a una fuerza al azar que simula las colisiones con partículas virtuales [13].

En la Fig. 2.7 se muestra una curva típica de calentamiento para uno de los clústeres, respecto a la dependencia de su energía potencial con la temperatura. En un incremento de temperatura cercano a 400 K, con una transición estructural desde la fase inicial fcc, que está acompañada por un cambio de forma y energía potencial [13]. Se consideró clústeres de energía que caen bruscamente, con fuertes fluctuaciones; la competencia entre las formas decaédricas e icosaédricas que fueron observadas

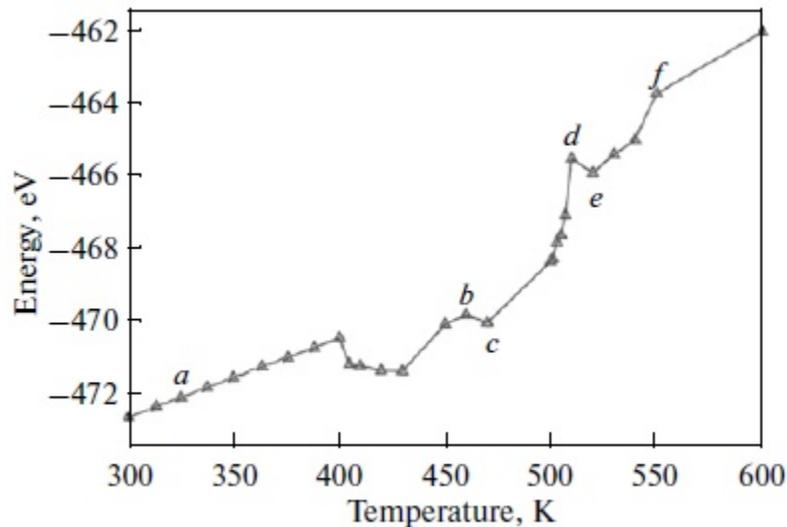


Figura 2.8: Dependencia de la energía potencial E_p con la temperatura absoluta T durante la fusión de oro en términos del ensamble NVT ($N=135$) [13].

en $\sim 33\%$ de los casos, la temperatura depende de la energía potencial después de pasar a través del punto de la transición estructural desde el fcc en la estructura icosaédrica con una típica inflexión más bien lineal Fig. 2.8 [13].

Se determinó que con un decremento en el diámetro del clúster, la relación de la superficie del clúster a ese volumen se incrementa fuertemente, lo cual fue responsable de la mayor contribución de la componente superficial a la energía total. Resultó que los clústeres tienden a adquirir una forma esférica; para nanopartículas de metales fcc, tienden a una apariencia cubo octaédrico. En pequeños clústeres de metales, tal como Au, Ag, Cu, Ni, entre otros, con tamaños por debajo del tamaño crítico, la apariencia de otras modificaciones de cristales tiende a la simetría icosaédrica o decaédrica. Para el oro, especialmente a pequeños tamaños de partículas, incluso los más pequeños defectos pueden jugar un rol muy importante en la formación de una estructura de partícula en equilibrio. En clústeres de oro, el pequeño intervalo de interacción atómica entre las superficie de átomos produce una formación descoordinada de regiones desordenadas que son responsables de la aparición de una diversidad de tipos estructurales [13].

2.3.2. Fusión de clústeres de oro

En investigaciones de evolución térmica de estructuras y propiedades dinámicas de clústeres nanocristalinos de oro en tamaños variables (Au_{75} , Au_{146} , Au_{459}) usando simulaciones de dinámica molecular basadas en interacciones del átomo embebido, revelaron que las evoluciones térmicas de estos clústeres están definidos por la no difusión de transformaciones estructurales sólido-sólido desde la baja temperatura óptima estructural (truncada decaédrica para Au_{75} y Au_{146} , y una estructura cúbica centrada en las caras con una morfología truncada octaédrico para Au_{459}) a estructuras icosaédricas [14].

El escenario de fusión revelado por las simulaciones de estos clústeres de oro, se distingue por el engrosamiento de una capa superficial casi líquida húmeda y además no involucra a cualquier etapa de la coexistencia del proceso térmico dinámico donde el clúster fluctúa entre el ser totalmente sólido o líquido. Para el clúster más grande, Au_{459} una coexistencia de estado termodinámico (icosaédrica) sólido- líquido se encontró en la proximidad de la transición de fusión. El principal hallazgo de este estudio perteneciente a la evolución térmica de estos cúmulos de oro es la aparición de transformaciones estructurales sólido a sólido desde la baja temperatura por encima de las facetas estructurales óptimas a estructuras icosaédricas, como precursores de fusión, con su eventual fusión por debajo de la temperatura de fusión mayor de oro [14].

En otras investigaciones de la fusión de clústeres nanocristalinos de oro, usando simulaciones de dinámica molecular, revela que a elevadas temperaturas del proceso de fusión está fijado por transformaciones estructurales sólido a sólido a estructuras icosaédricas óptimas a bajas temperaturas (un octaedro truncado para Au_{459} , y un decaédro truncado para Au_{146}). La evolución térmica y el escenario de fusión que se encontró para el clúster más pequeño Au_{146} también envuelven una transformación estructural desde una estructura de equilibrio a baja temperatura (truncado - decaédrico) a un icosaédrico a ~ 500 K, con una fusión eventual ocurriendo a ~ 650 K [15].

La transformación estructural precursora (icosaédrica) durante la fusión de clústeres de oro que se encontró en ese estudio para clústeres aislados

neutrales, son estados intrínsecamente termodinámicos, más que de un resultado de excitaciones electrónicas y otros efectos extrínsecos, esto proporciona ideas dentro de la naturaleza de transformaciones de fase en partículas de metal de dimensiones reducidas [15].

2.4. Resumen

En las investigaciones realizadas por Kenji Koga, Tamio Ikeshoji, et al., se analizaron las estructuras por medio del templado, se concluyó que las configuraciones estructurales están determinadas por el tamaño de las partículas y también por la temperatura a la que son templadas, además de que en tamaños pequeños (3 – 14 nm) el ensamble de las partículas presenta mayores poblaciones de estructuras decaédricas. Además de que es necesario de que todos los tamaños de clústeres sean llevados a su temperatura de fusión para que puedan visitar todos los microestados que contengan.

En los experimentos por medio de la irradiación de un haz de electrón se determinó que a ciertos tamaños (en intervalo de los 1000 átomos) la estructura icosaédrica es menos estable y que las estructuras tienden a ser decaédricas, pero cuando se tiene tamaños por arriba de los 6000 átomos, los clústeres permanecen en la estructura icosaédrica. Y a menor tamaño (en el intervalo de los 100 átomos) los clústeres son muy inestables.

También se ha visto que las configuraciones estructurales se pueden controlar variando los parámetros de formación en la fase gaseosa del clúster. Se observó que la transición estructural icosaédrico a decaédrico fue la transformación más frecuente para nano clústeres de Au₉₂₃ observados en la microscopía electrónica. Lo cual probablemente el isómero decaédrico representa un equilibrio estructural a este tamaño.

En cuanto a la dependencia de la estructura más estable en función del tamaño del clúster se concluyó que para el oro en el intervalo de tamaño de $1 \text{ nm} \leq d_{eq} \leq 2 \text{ nm}$ la secuencia discreta que presenta primordialmente es de tres tamaños de clústeres que corresponden a las más estables en ese intervalo, los cuales todos permanecieron en facetas truncados decaédrico

(Marks) con las particulares truncaciones.

En estudios teóricos de oro en pequeños tamaños de partículas se encontró que incluso con defectos muy pequeños, tienen un impacto muy importante en la formación de la estructura en equilibrio de la partícula. La interacción atómica entre las superficies de los átomos produce una formación descoordinada de regiones desordenadas que son responsables por la apariencia de una diversidad de tipos estructurales.

En la simulación de clústeres, se ha utilizado para este fin la dinámica molecular con diversos potenciales de interacción, mostrando los mismos resultados que los estudios experimentales, la formación de estructuras decaédricas en intervalo de miles de átomos. Entre los potenciales utilizados está el potencial modificado de unión apretada (TM-SMA), el método del átomo incrustado, entre otros. Se ha determinado que con un decremento en el diámetro del clúster, la relación de la superficie del clúster respecto al volumen se incrementa fuertemente, lo cual es responsable de la mayor contribución de la componente superficial a la energía total.

Resumiendo lo anterior se sabe que los clústeres de oro tienen 3 configuraciones estructurales muy representativas en tanto su transición, como en su forma estable final que son: las decaédricas, icosaédricas y las cúbicas centradas en las caras.

Capítulo 3

Fundamentos

3.1. Introducción

En este capítulo se expondrán los elementos fundamentales para la realización del proyecto. Para encontrar las propiedades termodinámicas de la nanopartículas de oro, se requerirá saber la definición de lo que es un clúster y ensamble de clústeres, además de describir un ensamble en equilibrio termodinámico. Las propiedades del ensamble microcanónico se calcularán de las muestras de los microestados de varios de sus estados termodinámicos.

Como parte de los conocimientos para la realización del proceso que conlleva a encontrar las estructuras más estables, necesitaremos conocer las técnicas de templado de nanopartículas, así como comprender de manera general como funciona la Dinámica molecular, la cual tiene como función, determinar de manera numérica la evolución dinámica de los cúmulos.

Otro aspecto importante a considerar, que va de la mano con Dinámica Molecular, es el potencial empleado para determinar las fuerzas sobre cada átomo. Se utilizará el modelo de Átomo embebido (Embeded Atom Model, EAM por sus siglas en inglés), este modelo describe la interacción que hay entre los átomos, teniendo en cuenta la energía que se requiere para embeber o incrustar un átomo en la nube electrónica que producen

los demás átomos en la posición del átomo en análisis más una corrección de energía de interacción que existe entre los átomos.

Estos cúmulos serán obtenidos mediante un muestreo de microestados correspondientes a una energía mayor que la fusión. Para esto se necesitará fundamentarse en la Física Estadística junto con la hipótesis ergódica y principio de iguales probabilidades a priori.

Y por último, aunque en este capítulo no se incluya como fundamentos teóricos conocer el lenguaje de programación que usaremos para realizar estos cálculos llamado CUDA C, este se presentará en el Apéndice A. Es importante conocer este lenguaje, dado que parte del proyecto tiene como objetivo codificar en un programa para GPU para el cálculo de la evolución dinámica de un cúmulo metálico libre.

3.2. Termodinámica de nanopartículas

3.2.1. Definición de clúster, ensamble y nanopartícula

Los clústeres son agregados desde unos 5 átomos hasta millones de átomos o moléculas. Ellos pueden contener átomos idénticos o moléculas, de dos o más diferentes especies. Los clústeres son formados por la mayor parte de elementos de la tabla periódica y pueden ser estudiados por varios métodos. El interés en el estudio de los clústeres, en parte, es porque ellos constituyen un nuevo tipo de material que puede tener propiedades que son distintas de las moléculas discretas o de la materia en bulto, ya que también sus propiedades varían a menudo significativamente en función a su tamaño [16].

Para el estudio de las propiedades termodinámicas de una nanopartícula, se requiere analizar un ensamble. Un ensamble está formado por un conjunto de clústeres los cuales ninguno por si solo se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, por lo que necesita un baño térmico para

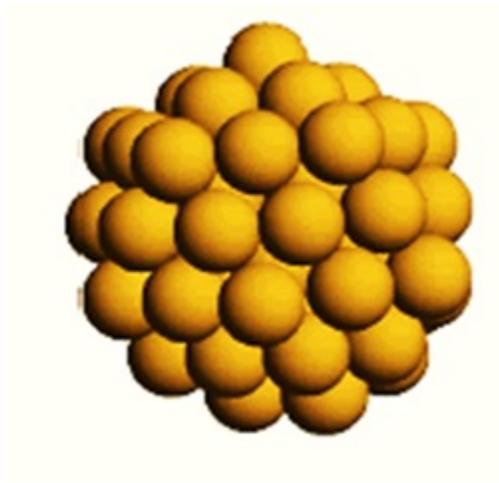


Figura 3.1: clúster.

equilibrarse.

Así pues las propiedades termodinámicas de una nanopartícula se obtiene por medio de la física estadística, lo cual determina el comportamiento que poseen los clústeres en el ensamble, lo que conlleva a encontrar las propiedades que presenta el ensamble, no solo termodinámicas si no también estructurales.

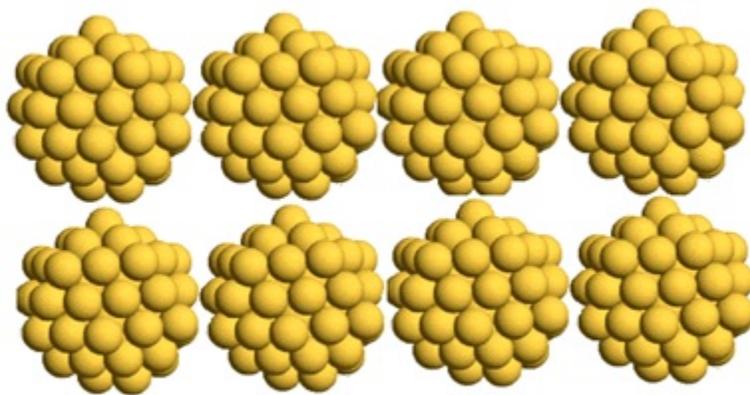


Figura 3.2: Ensamble de cúmulos.

3.2.2. Equilibrio termodinámico

Un ensamble de cúmulos puede experimentalmente llegar al equilibrio termodinámico, por medio de un baño térmico controlado. Un experimento representativo de este hecho es el realizado a un ensamble de cúmulos de 139 átomos de sodio en equilibrio termodinámico a temperaturas previamente seleccionadas. Los cúmulos de Sodio fueron sintetizados, evaporando y cargando sodio desde un contenedor-cátodo. Así, los cúmulos crecen preferentemente alrededor de las partículas cargadas. Específicamente, tras sintetizarse los cúmulos se pasan a una cámara de termalización a través del primer diafragma (D1), como se observa en la Fig. 3.3. En ésta, el baño térmico (gas He), se ajusta a una temperatura deseada. De acuerdo al primer postulado de la termodinámica el ensamble alcanzará el equilibrio termodinámico después de cierto tiempo [17].

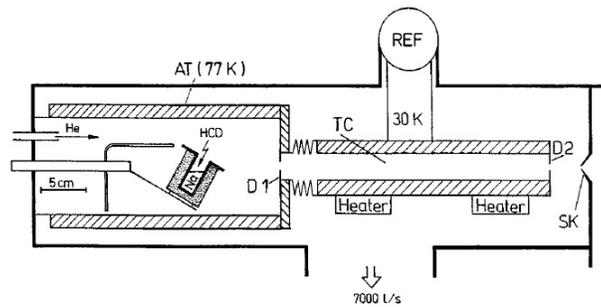


Figura 3.3: Preparación de un ensamble de cúmulos a un determinado tamaño y a una determinada temperatura.

3.2.3. Ensamble canónico y microcanónico

Para el análisis de las propiedades termodinámicas, se requiere especificar en qué tipo de ensamble se trabajará. Existen varios tipos de ensambles, entre ellos el ensamble canónico y el microcanónico. El ensamble canónico representa un sistema con un número fijo de partículas N y volumen V constante (u otros parámetros específicos de cada sistema) el cual está abierto a intercambio de calor con un baño térmico a temperatura

prefijada T . El ensamble microcanónico es un sistema asilado en el que el volumen V u otros parámetros del sistema están especificados y su número de partículas N está prefijado.

Experimentalmente la obtención de este tipo de ensamble canónico se puede observar en ensambles preparados para sodio. El experimento se divide en dos partes: (1) Los iones de clústeres son producidos en una fuente de agregación de gas y termalizado en gas de helio a temperatura controlada, que representa un baño térmico ideal. Un espectrómetro de masa se utiliza para seleccionar un solo tamaño de clúster. Esto prepara clústeres de tamaño conocido y temperatura conocida. (2) Estos clústeres son irradiados por un rayo láser. Ellos absorben fotones de energía bien definida, lo que conduce a un aumento gradual de la energía interna del clúster y finalmente a la evaporación de varios átomos. Un segundo espectrómetro de masas mide la distribución de los fragmentos producidos, lo cual tiene una característica de forma como la mostrada en la Fig. 3.4. Diferentes números de fotones absorbidos conducen a grupos de fragmentos separados claramente en la distribución de la masa. El número de átomos evaporados depende de la energía interna total del cúmulo, que es la suma de la energía térmica original más la energía de los fotones absorbidos. Si la temperatura del baño térmico se modifica, la energía interna de los clústeres seleccionados cambia [3]. A medida

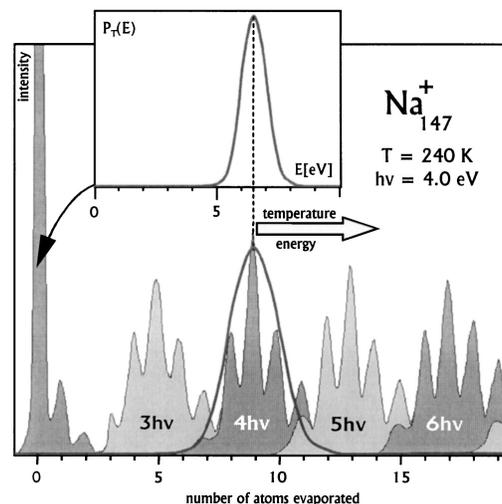


Figura 3.4: Distribución de energía para un clúster libre por espectro de masas mediante la fotofragmentación [3].

que los clústeres han sido termalizados en un baño térmico, tienen una

distribución canónica de energías internas $P_T(E)$ que es proporcional al número de estados accesibles $\Omega(E)$ por el factor de Boltzman.

3.2.4. Templado de nanopartículas

Para el templado de nanopartículas, la forma experimental en cómo se realiza este proceso esta descrito en el subtema 1.2.1 llamado “Transiciones estructurales en nanopartículas de oro obtenidas por templado”.

En estudios teóricos para ensambles de cúmulos, el proceso de templado se realiza de la misma manera, lo cual consiste en calentar todos los clústeres hasta llegar a una temperatura mayor que la fusión (cuando estos se encuentran en una fase líquida), lo que es necesario dado a que a esta temperatura se han superado todas las barreras de energía y los clústeres pueden pasar por todos los microestados disponibles, posteriormente se procede a enfriar lentamente todos estos cúmulos hasta llegar a una máxima cohesión o cuando sus oscilaciones son casi despreciables, en este punto todos los cúmulos se encuentran en fase sólida. Posteriormente se pueden analizar las estructuras con máxima cohesión que presenta cada cúmulo del ensamble.

Este proceso se realiza utilizando una muestra de microestados que se encuentran a una misma energía, y posteriormente esta muestra se somete a enfriamiento, con lo cual nos dará estadísticamente las estructuras que son más comunes en el ensamble.

3.2.5. Ensamble de cúmulos a baja temperatura

La tercera ley de la termodinámica establece que “En el límite del cero absoluto de la temperatura ($T \rightarrow 0$), la entropía tiende a cero ($S \rightarrow 0$)”. Dado que la entropía y el número de microestados (Ω) están relacionados mediante la ecuación fundamental de Boltzmann $S = K_b \ln \Omega$, entonces $S \rightarrow 0$ implica $\Omega \rightarrow 1$. Por lo tanto, a muy bajas temperaturas los miembros del ensamble tienden a adoptar su estructura más cohesiva [18].

3.2.6. Ley de Dulong y Petite

Esta ley es básica para nuestro estudio. Permite estimar la energía a la cual los cúmulos se funden. De acuerdo a ella el calor específico de los sólidos (igual que el de los gases y líquidos) es función creciente de la temperatura, tendiendo a cero cuando ésta se aproxima a los 0 K. El crecimiento de este calor a partir de 0 K es inicialmente muy rápido, haciéndose después más lento hasta que se alcanza una temperatura que puede corresponder a la de fusión, a la de descomposición o a un cambio de estructura.

La ley se enuncia como: El calor específico atómico de todos los elementos en estado sólido (con pocas excepciones) presenta valores próximos a 25 J/(mol·K) (ó sea, 6 cal/(mol·K), cuando aumenta considerablemente su temperatura.

Entendemos por calor atómico el calor intercambiado por un átomo-gramo de sustancia cuando su temperatura varía 1 K y es igual al producto de la masa atómica del elemento por su calor específico. Como el número de átomos contenido en un átomo-gramo de sustancia es el mismo (número de Avogadro) para todos los elementos, se infiere que se requiere aproximadamente la misma cantidad de calor por átomo para producir el mismo aumento de temperatura en todos los sólidos. En otras palabras, el calor necesario para elevar la temperatura de una cierta masa de sólido depende solamente del número de átomos contenidos en ella, siendo independiente de la masa de cada uno de ellos.

El resultado es extremadamente simple; sin importar el tipo de sólido cristalino, el calor específico (medido en J/K*kg) es $3R/M$, donde R es la constante universal de los gases ideales (medida en J/K*mol) y M es la masa molar (kg*mol). Lo que es equivalente a decir que la capacidad calorífica adimensional es igual a 3.

La ley de Dulong y Petit se cumple tanto mejor cuanto más elevada es la temperatura, acentuándose la discrepancia con los resultados experimentales a medida que disminuye la temperatura; Estas discrepancias sólo pueden explicarse en el marco de la Física Cuántica. Así pues, la ley de Dulong y Petit constituye realmente una ley límite, en el sentido de que

el valor de $25 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ es el valor a que tienden los calores atómicos de los sólidos a medida que aumenta la temperatura; No obstante, a la temperatura ordinaria ya se alcanza un valor próximo a las $6 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ para la mayoría de los elementos. Por el contrario, hay elementos (ejemplo el carbono) que requieren temperaturas muy altas para acercarse a ese valor (para el carbono, el calor atómico vale $5.3 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ a la temperatura de 1170°C).

3.3. Física estadística

La física estadística o termodinámica estadística, es una rama de la física en la que se aplica la teoría de probabilidades, que contiene matemática con herramientas para hacer frente al estudio del comportamiento termodinámico de sistemas compuestos por un gran número de partículas.

La física estadística proporciona un marco para relacionar las propiedades microscópicas de los átomos y moléculas individuales a las propiedades macroscópicas de materiales en bulto que se pueden observar en la vida cotidiana, y por lo tanto explicar la termodinámica como resultado de la mecánica en el nivel microscópico.

La mecánica estadística proporciona un nivel de interpretación molecular de las cantidades termodinámicas macroscópicas tales como trabajo, calor, energía libre y entropía. Permite a las propiedades termodinámicas de los materiales en bulto estar relacionadas con los datos espectroscópicos de las moléculas individuales. Esta capacidad de hacer predicciones basadas en las propiedades macroscópicas-microscópicas, es la principal ventaja de la mecánica estadística sobre la termodinámica clásica. Ambas teorías se rigen por la segunda ley de la termodinámica a través de la entropía. Sin embargo, la entropía de la termodinámica sólo puede ser conocida empíricamente, mientras que en la mecánica estadística, es una función de la distribución del sistema en su micro-estados.

3.3.1. Hipótesis ergódica

Sobre un período prolongado de tiempo, el tiempo de permanencia en una región dada del espacio de fase de microestados con la misma energía es proporcional al volumen de la región, o sea todos los microestados accesibles son igualmente probables a lo largo de un período prolongado. Los sistemas físico cuyo flujo físico es demostrablemente ergódico satisfacen la hipótesis de ergodicidad por el teorema de Birkhoff (1936). Frecuentemente en mecánica estadística se asume la hipótesis de ergodicidad. Es decir, que el sistema evoluciona ergódicamente y por tanto el promedio de una magnitud en el tiempo y el promedio del colectivo estadístico usado coinciden.

$$\langle X \rangle^{Ensamble} = \int X(\vec{R}^N, \vec{P}^N) P(\vec{R}^N, \vec{P}^N) d^{3N} R d^{3N} P \quad (3.1)$$

$$\langle X \rangle_t = 1/t \int_0^t X(t) dt \quad (3.2)$$

3.3.2. Principio de iguales probabilidades a priori

Para un sistema aislado con energía (E), volumen (V) y número de partículas (N_1, N_2, \dots) fijos, todos los estados microscópicos son igualmente probables en equilibrio termodinámico. Este postulado describe que cada uno de los elementos del conjunto total de microestados, correspondientes a una energía, es representado en igual número de repeticiones sobre el ensamble.

Consideremos un conjunto de microestados de un ensamble microcanónico, asociados a una determinada energía. Donde cada uno de los elementos del ensamble se encontrará en un determinado microestado. Por lo tanto, los microestados correspondientes al ensamble obedecen al Principio de Iguales Probabilidades A priori, “Cada uno de los microestados correspondientes a una energía serán representados en igual número de repeticiones sobre el ensamble” [18].

3.4. Dinámica molecular

El método de la Dinámica Molecular permite conocer en detalle aspectos fundamentales de sistemas cristalinos, como deformaciones, tensiones, temperaturas, velocidades, etc., a partir de un modelo microscópico. En esencia, este método consiste en resolver las ecuaciones clásicas de movimiento de los constituyentes de un sistema a lo largo de un cierto intervalo de tiempo. A partir de estos valores atomísticos se extrae información macroscópica mediante promedios estadísticos. El procedimiento para desarrollar una simulación por Dinámica Molecular de un sistema en equilibrio para determinar las N trayectorias de un cúmulo libre sobre una partición de energías es el siguiente:

1. Se proporciona un estado dinámico inicial en el que se tiene una posición inicial cercana al equilibrio termodinámico y velocidades de 0, asignándole cierta energía inicial.
2. Posteriormente se deja evolucionar este cúmulo en dos etapas, la primera etapa deja evolucionar el cúmulo hasta que alcanza el equilibrio térmico, y la otra etapa evoluciona con un patrón dinámico. La evolución de este cúmulo se realiza en un entorno aislado.
3. En la segunda etapa llamada también “energización” se extrae la muestra de microestados característicos de un estado termodinámico.
4. Es aquí cuando se termina de realizar la primera trayectoria.
5. Para la realización de la segunda trayectoria en adelante, se utiliza el último estado dinámico anterior, eligiéndose como configuración la misma del estado anterior y las velocidades se escalan en el factor requerido para que la energía del cúmulo sea incrementada un ΔE .

3.4.1. Algoritmo de Verlet

El principio general de los algoritmos de Verlet consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de cada una de las partículas que incluyen las

interacciones, en principio, con todas las demás. La suma de todas las interacciones de todas las partículas, junto con los campos exteriores, sobre una partícula elegida resultará en la fuerza neta que actúa, por un instante (dado que todas las partículas se encuentran en movimiento continuo), sobre ésta. Esta técnica es aplicada principalmente en la simulación de sistemas de muchas partículas en los que se asume, o se propone, el tipo de interacción que interviene entre cada par de partículas [19].

La evolución temporal de un sistema correspondiente a las condiciones iniciales elegidas, se determina resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton mediante el algoritmo de Velocidad- Verlet, basado en la aproximación de movimiento uniformemente acelerado.

Cuando el movimiento involucra fuerzas, se requiere conocer simultáneamente las dos cantidades que definen el estado de movimiento de las partículas (su posición y velocidad). Es decir, si conocemos las posiciones $\vec{r}_i(t_0)$ y velocidades $\vec{v}_i(t_0)$ con $i=1,2,3, \dots$ de las partículas involucradas en el sistema en el tiempo, entonces deberíamos poder conocer los valores de las posiciones y velocidades después de un intervalo dt de tiempo: $\vec{r}_i(t_0 + dt)$ y $\vec{v}_i(t_0 + dt)$ Las ecuaciones del algoritmo de velocidades de Verlet son [19]:

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)dt + \vec{a}(t)dt^2/2 \quad (3.3)$$

$$\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + dt)]dt/2 \quad (3.4)$$

Dada una partición del tiempo $t_k = k \Delta t$ donde $(k = -1, 0, 1, \dots, k_{max})$, el algoritmo Velocidad-Verlet es utilizado para calcular la posición de cualquier partícula i en el instante siguiente $t_{(k+1)}$, a partir de su posición, y velocidad en el tiempo actual t_k . La aceleración en el tiempo actual t_k , se obtiene de forma inmediata de la segunda ley de Newton. Para calcular la velocidad en el instante siguiente $t_{(k+1)}$ se hace a partir de la aceleración y velocidad en el tiempo actual t_k , y la aceleración en el instante siguiente $t_{(k+1)}$, que se obtiene del potencial interatómico utilizando la posición en el instante siguiente $t_{(k+1)}$. Para inicializar el algoritmo se requiere de las posiciones y velocidades al tiempo $t_{(-1)}$, y

evaluando a segundo orden Δt se encuentran las posiciones en t_0 . La aceleración en $t_{(-1)}$ se obtiene de la expresión de la segunda ley de Newton. En seguida, utilizando las posiciones al tiempo t_0 , encuentro la aceleración al tiempo t_0 . Posteriormente aplicando recursivamente el algoritmo de Velocidad-Verlet, se generan para cada átomo las posiciones y velocidades $t_0, \dots, t_{k_{max}-1}$ [18].

3.4.2. Potencial de interacción del átomo embebido

En el marco de la teoría EAM, la energía total interna del sistema de N átomos es descrita como la energía requerida para embeber esos N átomos dentro de un gas de electrón homogéneo causado por átomos circundantes más una corrección de energía de interacciones de dos cuerpos.

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}) \quad (3.5)$$

Donde E_{tot} es la energía total interna, $F_i(\rho_i)$ es la energía de embebido requerido para que un átomo i tome lugar en la densidad de electrón ρ_i , $\varphi(r_{ij})$ es la energía potencial entre dos átomos i y j , r_{ij} es la distancia de separación relativa al par especificado de átomos i, j , ρ_i denota la densidad del electrón al átomo i debido a la contribución de las nubes electrónicas superpuestas de todos los otros átomos. Acorde a la aproximación lineal esta densidad electrónica puede ser escrita como la suma de la densidad electrónica $f(r_{ji})$ del átomo individual j ,

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ji}) \quad (3.6)$$

Banerjea y Smith han mostrado que una función exponencial simple puede usarse para representar bastante bien la densidad del host electrón del material, vacancias cercanas, superficies libres y diatómicos. Así para el nivel de aproximación, se puede asumir que la densidad electrónica del átomo también sigue esta forma exponencial y se obtiene [20]:

$$f(r) = f_e \exp[-\chi(r - r_e)] \quad (3.7)$$

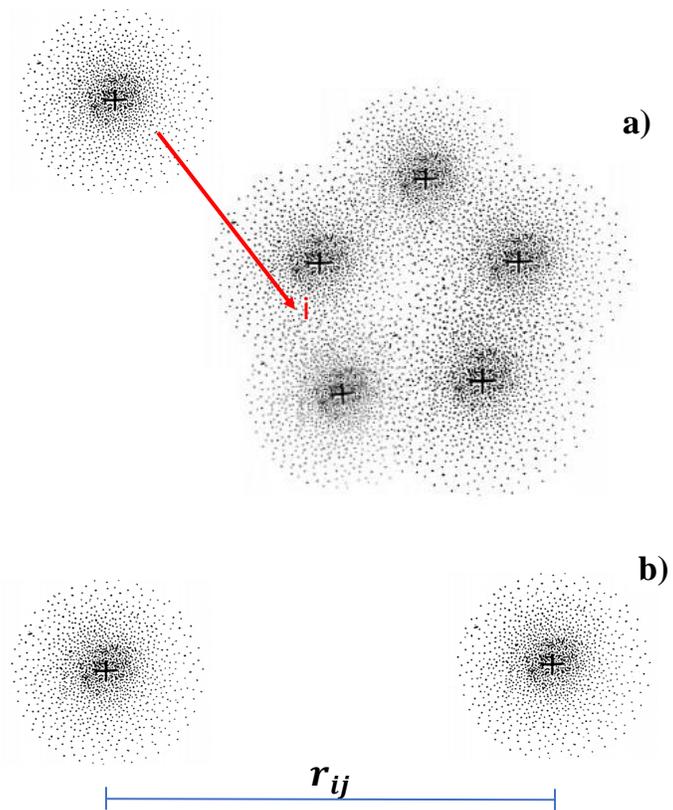


Figura 3.5: Esquema representativo de los dos términos de la Ecu. 3.5. a) Se muestra el proceso de embebido, al incrustar un átomo en una nube electrónica, creada por los átomos circundantes. b) Energía de interacción de corrección entre un par de átomos.

Donde f_e es un constante escalada, r_e es la distancia más cercana de equilibrio y χ es un parámetro ajustable. En la función de embebido se debe obtener una curva positiva. Esto asegura que la energía de los enlaces decrementa con el incremento de la coordinación. En este modelo se toma la función de incrustación universal de la forma sugerida por Barnejea y Smith:

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \quad (3.8)$$

En el modelo EAM se define el potencial de dos cuerpos con una forma analítica, así como la función del modelo de Rose et al. [21].

$$\varphi(r) = -\alpha[1 + \beta(r/r_a - 1)]\exp[-\beta(r/r_a - 1)] \quad (3.9)$$

Con estas funciones del EAM se pueden describir bien las propiedades fuera del equilibrio. La (Ecu. 3.8) y (Ecu. 3.9), ρ_e representa a la densidad electrónica a equilibrio, F_0 y n son dos constantes. Se toma $F_0 = E_c - E_v^f$, $n = 0,5$, donde E_c y E_v^f son la energía cohesiva y la energía de formación de vacancias respectivamente. Los parámetros χ , α , β , r_a , y F_1 están determinados por la derivación de la raíz cuadrada (X_{rmx}) entre cálculos y datos termodinámicos [4].

	Al	Ag	Au	Cu	Ni	Pd	Pt
a_0 (Å)	4.05	4.09	4.08	3.615	3.52	3.89	3.92
	4.05 ^a	4.09 ^a	4.08 ^a	3.615 ^a	3.52 ^a	3.89 ^a	3.92
E_c (eV)	3.32	2.83	3.90	3.52	4.45	3.88	5.72
	3.36 ^b	2.85 ^c	3.93 ^c	3.54 ^c	4.45 ^c	3.91 ^b	5.77 ^c
C_{11} (erg/cm ³)	0.90	1.21	1.77	1.68	2.38	2.24	3.09
	1.14 ^d	1.24 ^d	1.86 ^d	1.70 ^d	2.465 ^d	2.341 ^c	3.47 ^d
C_{12} (erg/cm ³)	0.702	0.938	1.50	1.263	1.78	1.79	2.59
	0.619 ^d	0.934 ^d	1.57 ^d	1.225 ^d	1.473 ^d	1.76 ^c	2.51 ^d
C_{44} (erg/cm ³)	0.330	0.467	0.43	0.752	1.08	0.726	0.793
	0.316 ^d	0.461 ^d	0.42 ^d	0.758 ^d	1.247 ^d	0.712 ^c	0.765 ^d
E_v^f (eV)	0.73	1.10	0.90	1.31	1.63	1.40	1.49
	0.75 ^e	1.10 ^f	0.90 ^f	1.30 ^f	1.60 ^g	1.40 ^g	1.50 ^f
X_{rms} (%)	6.65	0.02	0.57	0.13	6.54	0.27	1.44
	Potential parameters						
χ (Å ⁻¹)	2.50	3.50	4.00	3.00	3.10	4.30	4.30
α (eV)	0.0834	0.4420	0.2774	0.3902	0.3768	0.3610	0.4033
β	7.5995	4.9312	5.7177	6.0641	6.5840	5.3770	5.6379
F_1 (eV)	-0.1392	0.7684	0.4728	1.0241	0.8784	0.6185	0.6815
r_a (Å)	3.0169	2.2689	2.4336	2.3051	2.3600	2.3661	2.3839

^aReference 35.^bReference 33.^cReference 36.^dReference 37.^eReference 34.^fReference 38.^gReference 39.^hReference 40.

Figura 3.6: Constantes utilizadas para el potencial EAM en cada metal [4].

Capítulo 4

Metodología

4.1. Introducción

Mediante el análisis de investigaciones teóricas realizadas que se centran en la búsqueda de los candidatos más cohesionados de cúmulos de algunos elementos, se revisaron las metodologías empleadas, y en base a estas se construyó la metodología que se usó para encontrar las estructuras más estables de oro 309 y 923 átomos.

En la presente sección, se explicará la metodología que se siguió para encontrar las estructuras en los que el oro acentúa su cohesión. Primeramente era necesario construir el código de Dinámica Molecular, que fue la herramienta necesaria para la realización de esta investigación, ya que mediante esta técnica, se encontró las diversas morfologías y las propiedades termodinámicas del ensamble de clusteres.

Para determinar la evolución de un cúmulo, la Dinámica Molecular necesita para su funcionamiento el cálculo de la fuerzas sobre cada átomo de la partícula, para esto, se requirió construir mediante el potencial del Átomo Embebido las expresiones analíticas para la determinación de las fuerzas.

Teniendo las expresiones de fuerza, se construyó el algoritmo para la co-

dificación de esta subrutina en el lenguaje de CUDA C, y para finalizar el código, se inserto este subprograma en un código de Dinámica Molecular previamente construido.

Para la determinación de las estructuras más estables se necesitó realizar primeramente el calentamiento hasta la fase líquida de un cúmulo y posteriormente se hicieron enfriamientos de cúmulos desde esa fase, hasta llegar a la fase sólida. Este proceso se realizó en Dinámica Molecular, ya que fue el encargado de realizar la dinámica de evolución de los cúmulos.

Encontradas las estructuras mas estables, se analizó la cohesión¹ de cada átomo, además del análisis de la coordinación de cada uno de ellos, ya que estas propiedades se relacionan con la obtención de diversas morfologías en las partículas de oro.

Con estos diversos cúmulos en fase sólida, se realizó un calentamiento de ellos hasta la fase líquida, y después de este proceso se obtuvo las propiedades termodinámicas reales del ensamble de clusteres.

4.2. Programa para el cálculo de fuerzas

La construcción del código para la determinación de fuerzas en cada átomo se realizó con la finalidad de unirlo con un programa de dinámica molecular. El orden en que se llevó la construcción del programa fue el siguiente:

1. **Estudio del potencial y su significado físico.** Se realizó un estudio detallado del potencial de interacción, con la finalidad de conocer la descripción física de las interacciones entre átomos y el cálculo de la energía de cohesión en el cúmulo.
2. **Identificación de las partes independientes del cálculo de las fuerzas.** Posteriormente se realizó la determinación de la expresión analítica de la fuerzas. En este caso aparte de la obtención

¹Energía que mantiene unidos a los átomos entre si.

de la expresión de fuerzas, se analizó la naturaleza de estas, observando las partes que se pueden calcular de manera separada y que no dependen de otro cálculo para su realización. Sin embargo en la expresión de la fuerza encontramos que para realizar los cálculos de las fuerzas de cada átomo del cúmulo, requerimos dividir en dos grandes bloques este cálculo, primero se tiene que determinar las energías de embebido $F(\rho)$ y posteriormente el cálculo de las fuerzas.

Es necesario realizar en serie estos cálculos porque dependen mutuamente uno de otro, ya que la expresión de fuerzas depende de las energías de embebido de todos los átomos. En cada uno de estos dos grandes bloques de cálculos, los subcálculos se realizan de manera independiente.

3. **Construcción del algoritmo.** Procedemos a elaborar el algoritmo para el cálculo de fuerzas, es indispensable tener claro los procesos que se realizarán de manera serial y paralela.
4. **Análisis del programa semilla interactua.cu.** Este programa contiene el formato para la realización de un programa de interacción para GPU'S, en base a éste y a la forma de calcular las interacción, se estudió la forma de programación en el lenguaje CUDA C.
5. **Identificación de los elementos de CUDA C para realizar los subcálculos.** Los cálculos en paralelo los realizan los kernels, que están constituidos en bloques (realizan los cálculos de manera paralela) y a su vez los bloques están constituidos de hilos (un conjunto de hilos que también realizan cálculos de manera paralela en cada bloque, aunque por cada uno de estos hilos, los cálculos que les corresponden los realizan de manera serial).
6. **Codificación del algoritmo.** Teniendo todos los elementos indispensables para la codificación, se procedió a la construcción del código para el cálculo de las fuerzas. (Será explicado mas a detalle en el apéndice B).

Posteriormente se ensambló el código de fuerzas con el de Dinámica Molecular, para calcular la evolución de un cúmulo en un tiempo determi-

nado. La implementación de Dinámica Molecular se encuentra descrito en el Apéndice C.

4.3. Obtención de estructuras más cohesivas

Para encontrar las configuraciones más estables de las partículas de oro, se realizó un enfriamiento de un conjunto de cúmulos obtenidos de un ensamble en equilibrio termodinámico, desde una temperatura alta, hasta la fase sólida. El muestreo de los microestados se obtiene de la evolución de un solo cúmulo. Esta forma de muestrear a los microestados tiene la peculiaridad, de que si la muestra comienza a enfriarse desde temperaturas bajas con respecto al punto de fusión en el estado líquido, presentan “atrapamiento” o “estancamientos” en ciertas morfologías, dado a que en el estado inicial del muestreo no se logró superar las barreras de energía que evitarían que ocurriera este fenómeno. Por lo mismo se debe de escoger la muestra de microestados desde la temperatura mas alta de la fase líquida sin llegar a la evaporación, para asegurarnos de que se hayan pasado todas las barreras de potencial y entonces se puedan visitar todos los microestados disponibles. La Fig. 4.1 representa las barreras de potencial en el que cada mínimo tiene una estructura con máxima cohesión.

La descripción detallada del procedimiento es el siguiente:

- Calentamiento a un cúmulo de átomos de oro: Se requiere calentar un cúmulo, con la finalidad de realizar una exploración. En este proceso se dejó evolucionar el cúmulo por cada etapa de calentamiento un total de 6ns. El calentamiento se realizo en 40 etapas con un aumento de energía entre cada etapa de 0.010 meV/Atomo. Se observó la curva calórica, las distancias interatómicas y las temperaturas por las cuales el cúmulo evolucionó hasta llegar a la temperatura más alta del estado líquido. Es de vital importancia el análisis de esta exploración, ya que con base a estos datos se puede escoger el estado de energía óptimo para la realización de los en-

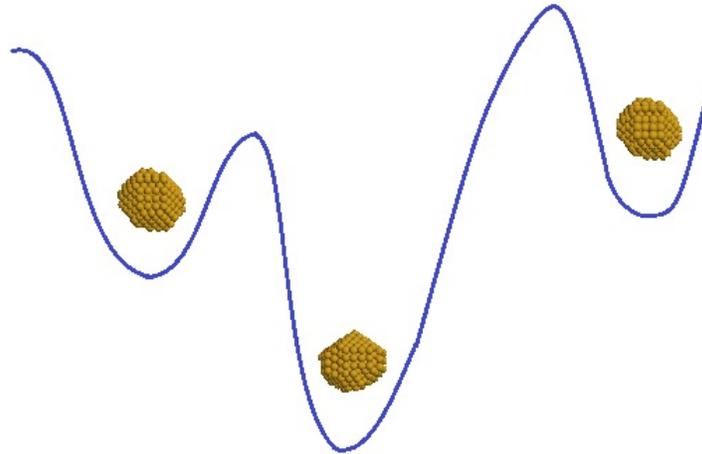


Figura 4.1: Representación de los pozos de potencial.

friamientos lentos de los cúmulos. La selección se hará utilizando los siguientes criterios:

- El estado debe estar muy por arriba del punto de fusión: Ya que así nos aseguraremos de que en ese estado las barreras de potencial han sido superada, por lo que se encuentra en estado líquido, además de que el cúmulo puede visitar todos los microestados disponibles sin quedarse “atrapado” en alguna configuración.
- Las distancias interatómicas correspondientes al estado escogido no deben sobrepasar el 37% ya que por debajo de este porcentaje se encontraría el cúmulo en fase sólido-líquido, y por arriba el cúmulo se podría evaporar. El criterio de Lindemann también puede servir como referencia para saber cuando comienza la fusión en una partícula. Este criterio explica el mecanismo de fusión en el volumen, quien utilizó la vibración de los átomos en el cristal para explicar la transición de fusión. La amplitud media de las vibraciones térmicas aumenta cuando aumenta la temperatura del sólido. En algún momento la amplitud de la vibración se hace tan grande que los átomos empiezan a invadir el espacio de sus vecinos más cercanos y los perturban y el proceso de fusión se inicia. Los cálculos cuantitativos basados en el modelo no son fáciles, por lo que Lindemann ofreció un criterio simple: la fusión podría espe-

rarse cuando la amplitud de la vibración media raíz supere un 10 % determinado valor umbral (es decir, cuando la amplitud alcanza a menos de la distancia más cercana del vecino).

- Selección de la muestra de microestados. Se requiere realizar una evolución libre del cúmulo al estado escogido, utilizando una extensión de un microsegundo para que el cúmulo visite todos los microestados disponibles a esa energía. Con esta evolución se construyó el ensamble de clusteres a esa energía. Es posible utilizar esta metodología ya que su fundamento teórico se encuentra en la teoría de la ergodicidad (explicado anteriormente en el capítulo de Fundamentos básicos). De esta evolución entonces se extrajo una muestra de microestados representativos, en nuestro caso se utilizaron 10 microestados, los cuales serán equivalentes a la muestra de cúmulos del ensamble.
- Enfriamiento de clústeres. Posteriormente se hicieron enfriamientos lentos a los clústeres de oro escogidos previamente, hasta alcanzar el estado de cohesión máxima, para cada uno de ellos, en este caso se utilizaron 40 etapas de enfriamiento, a un intervalo de energía de -0.01 meV/átomo entre cada etapa, con una extensión de la partición de 6 ns [22].

4.4. Determinación de propiedades termodinámicas

La determinación de las propiedades termodinámicas del ensamble se realizaron después de haber obtenido las estructuras cohesionadas en el estado sólido, a una temperatura fraccionaria de 1 Kelvin. Tomando estas estructuras se calentaron hasta sobrepasar el punto de fusión y de aquí se adquirieron las propiedades termodinámicas reales y representativas del ensamble.

La curva calórica expresa la relación funcional entre la energía cinética promedio por partícula E_{kin} y el promedio total de energía por partícula E_{tot} (o entre E_{tot} y el baño térmico T). El grado de movilidad de los áto-

4.4. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS 47

mos que es un índice bastante directo sobre la rigidez del clúster, puede ser caracterizado por cantidades como la media cuadrática (rms) de la longitud de fluctuación de enlace δ , el desplazamiento medio cuadrático, y la función de auto correlación de velocidad. Donde δ es:

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i>j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle_t} \quad (4.1)$$

y $\langle \rangle_t$, es el promedio temporal calculado a largo de la totalidad de la trayectoria, $r_{ij} = |r_i - r_j|$; N es el número de átomos en el clúster. La media de la fluctuación δ se gráfica como una función de la media de energía cinética por partícula expresado en términos de la “temperatura interna” T_i definido como:

$$T_i = \frac{2N}{6} \frac{E_{kin}}{k}, \quad (4.2)$$

Donde E_{kin} es el promedio de la energía cinética a lo largo de toda la trayectoria, k es la constante de Boltzmann, y el factor 6 resulta de la conservación del momento total lineal y angular en la simulación de Dinámica Molecular [23]. Termodinámicamente, la capacidad calorífica a volumen constante C_v esta definida como:

$$\frac{1}{C_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_v \quad (4.3)$$

Usando para $T=T_\omega$ y $T=T_\Omega$ la Ecu. 4.3 conduce a la correspondiente capacidad calorífica (vibracional) $(C_v)_\omega$ y $(C_v)_\Omega$, ω corresponde a un ensamble microcanónico y Ω canónico [24].

$$\frac{(C_v)_\omega}{Nk} = \left(\frac{3N-6}{2} - 1 \right) \left[N \left(\frac{3N-6}{2} - 1 \right) - N \left(\frac{3N-6}{2} - 2 \right) \frac{\langle E_{kin}^{-2} \rangle_\mu}{\langle E_{kin}^{-1} \rangle_\mu^2} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

$$\frac{(C_v)_\Omega}{Nk} = \left[N - N \left(1 - \frac{2}{3N-6} \right) \langle E_{kin} \rangle_\mu \langle E_{kin}^{-1} \rangle_\mu \right]^{-1} \quad (4.5)$$

Las Ecu. 4.4 y Ecu. 4.5 definidos, respectivamente, el calor específico

$(C_v)\omega$ y $(C_v)_\Omega$ por átomo y expresado en k. Usando la simulación dinámica de conservación de energía, esos calores específicos son [24]:

$$(c_v)_\Omega = \left(\frac{3N-6}{2} - 1 \right) \left[N \left(\frac{3N-6}{2} - 1 \right) - N \left(\frac{3N-6}{2} - 2 \right) \frac{W}{Z^2} \right]^{-1} \quad (4.6)$$

$$\frac{(C_v)_\Omega}{Nk} = \left[N - N \left(1 - \frac{2}{3N-6} \right) Z \right]^{-1} \quad (4.7)$$

Donde Z y W se definen como sigue:

$$Z = \langle E_{kin} \rangle_t \langle E_{kin}^{-1} \rangle_t \quad (4.8)$$

$$W = \langle E_{kin} \rangle_t^2 \langle E_{kin}^{-2} \rangle_t$$

4.5. Cohesión y coordinación

Después del enfriamiento de la muestra de cúmulos del ensamble, se clasificaron las estructuras que se obtuvieron según su morfología. A cada conjunto de clusteres de una misma morfología, se selecciono el clúster que presento una máxima cohesión .

La determinación del número de coordinación de cada átomo fue realizada de la siguiente manera:

- Se escogió un radio inicial de corte R_c que determinaría el tamaño de la esfera que se colocaría alrededor de un átomo que se encuentra en el volumen del clúster, de tal manera que está esfera involucre a los 12 átomos que rodean al átomo de análisis, que vendría a ser el número de coordinación de cualquier átomo del condensado macroscópico en una red metálica fcc.
- Se determinó las distancias interatómicas entre los diversos átomos.
- Se observó mediante un histograma de distancias interatómicas, las distancias de los “primeros vecinos”. Es decir, las distancias de los átomos mas cercanos a cada átomo. El primer pico representa

a los primeros vecinos, el segundo pico son los segundos vecinos, etc. entre cada pico existe una brecha en el que no se encuentra ninguna distancia de pares entre átomos, esta brecha representa los límites entre pico y pico. Por lo que se puede ver claramente las distancias de primeros vecinos y segundos vecinos. (En el apartado de resultados se encuentran estos histogramas).

- Selección de la distancia interatómica que involucra a primeros vecinos.

Posteriormente se agrupó a los átomos que obtuvieron el mismo número de coordinación. A cada grupo de átomos igualmente coordinados, la distribución construida fue hecha respecto a sus energías cohesivas.

Para la observación de las energías de enlace que poseen los átomos de una estructura de manera general, se realizó esta distribución para cada conjunto de átomos de la misma coordinación, y se plasmó todas estas distribuciones en un solo histograma que representa las coordinaciones y las energías cohesivas que poseen.

Finalmente se determinó el promedio de energía de cohesión de cada número de coordinación para cada tipo de morfología. Se analizaron los resultados obtenidos para la solución del objetivo planteado en esta investigación.

4.6. Resumen

Con la programación lista para aplicarse, se decidió probarlo en un sistema aislado, el cual se dejó evolucionar en un periodo de tiempo para revisar a detalle las evoluciones de los clústeres, se observó que se realizarán de manera correcta, mediante las fluctuaciones de la energía, de tal forma que está se conservará.

Al implementar la metodología se hicieron diversos ajustes en el paso de integración, intervalo de energía para el enfriamiento y calentamiento de los clústeres, número de instantes, etc.

Esta metodología representó de manera precisa lo obtenido en el experimento, logrando encontrar las 3 estructuras en los que el oro suele tener mayor cohesión a bajas temperaturas. Lo cual aunque esta metodología es de carácter numérico, puede dar una buena aproximación de lo que sucede en la realidad en un ensamble de cúmulos que se encuentren en equilibrio termodinámico.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Introducción

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos de está investigación. Como primer punto se codificó una subrutina en CUDA C paralelizada para GPU's, con el fin de ensamblarlo en un programa de Dinámica Molecular. Con este programa simulamos el templado de clusteres de oro. Se obtuvo la expresión de la fuerza por medio de un potencial de interacción (EAM) y se realizaron los algoritmos necesarios para la codificación del programa.

Con el programa listo para utilizarse, se empezó el templado de las nanopartículas de Au_{309} y Au_{923} , obteniendo las morfologías con máxima cohesión. Las clasificamos según su morfología y escogimos las que presentaban mayor cohesión de cada configuración. En las nanopartículas de oro, se obtuvo para cada tamaño morfologías fcc, ico y dh. Siendo que en ambos tamaños los cúmulos de fcc tuvieron energías cohesivas totales negativas más bajas que las otras dos configuraciones. Esto se da ya que la distribución de átomos tienden a obtener mayores coordinaciones y por ende mayor energía de cohesión. De está manera comprobamos que el potencial EAM es una buena aproximación para encontrar las morfologías que se obtienen en los experimentos.

Se estimaron las propiedades termodinámicas, durante el calentamiento de exploración de los clústeres de Au₃₀₉ y Au₉₂₃, para determinar el estado energético después de la fusión, del cual se tomarían las muestras para el enfriamiento de cúmulos.

Por último se analizaron los átomos de cada cúmulo seleccionado según su coordinación y cohesión. En este análisis encontramos que las diversas coordinaciones en todos los cúmulos muestran los mismos intervalos de energías pertenecientes a cada coordinación, además de que las energías desde las mas bajas coordinaciones hasta las mas altas tienden a ser elevadas respecto a otros metales como el sodio que veremos mas adelante. Esta peculiaridad juega un rol muy importante para el entendimiento del porque el oro puede acentuar su cohesión total del cúmulo ¹ en diversas morfologías.

5.2. Expresión de la fuerza

Para determinar la fuerza sobre cada átomo del cúmulo se utilizo la ecuación

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U(r_i - r_N) \quad (5.1)$$

Donde la energía potencial esta en función de las posiciones en las que se encuentra cada átomo, la ecuación entonces queda como:

$$F_i = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} U, \frac{\partial}{\partial y_i} U, \frac{\partial}{\partial z_i} U\right) \quad (5.2)$$

No es posible obtener las derivadas parciales del potencial directamente, por lo que se aplica la regla de la cadena a esta expresión. La fuerza en cada átomo es:

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \right\} \frac{1}{r_{ij}} \vec{r}_{ij} \quad (5.3)$$

¹Se refiere a la energía mas negativa.

Asi las expresiones individuales derivadas del potencial del átomo embebido referidas a las Ecu. 3.6 - 3.9 son:

$$\phi'(r_{ij}) = \frac{\alpha\beta}{r_a^2}(r_{ij} - r_a)e^{\left(\beta - \frac{\beta r_{ij}}{r_a}\right)} \quad (5.4)$$

$$F'(\rho) = \frac{1}{\rho} \left[F_0 n \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] + \frac{F_1}{\rho_e} \quad (5.5)$$

$$f'(r_{ij}) = -\chi f_e e^{[-\chi(r_{ij}-r_e)]} \quad (5.6)$$

las constantes de esta expresión se encuentran en el capítulo de fundamentos teóricos en la Tabla 3.6. Las que no se encuentran en esta tabla son:

- $r_e = 2,88(\text{\AA})$
- $\rho_e = 5,8999(\text{\AA}^{-3})$

Obtenidas del libro Introduction to Solid State Physics [25].

El desarrollo completo de este cálculo analítico se encuentra en el Apéndice B. Código de Fuerzas. Además de que en este mismo apéndice está descrito con detalle el algoritmo utilizado para codificación de este programa, junto con el código construido para Dinámica Molecular.

5.3. Configuraciones mas estables del Au

Para la obtención de las configuraciones más estables del oro, se realizó un templado de nanopartículas descrito con anterioridad en el apartado "Obtención de estructuras más cohesivas" (Sección 4.3). Se hizo un calentamiento previo a las nanopartículas y posteriormente un enfriamiento lento hasta temperaturas por debajo de 1 K. Sin embargo en cuanto se solidifica la nanopartícula (durante el proceso de enfriamiento) esta tiende a adquirir la morfología a la cual tendrá su máxima cohesión. Entre más se enfrié el cúmulo, la morfología obtenida se ira acentuando.

La muestra fue obtenida de un ensamble microcanónico a una misma energía de -3.4044 eV/átomo en Au_{309} . Se enfriaron 10 cúmulos, estos fueron suficientes para que se obtuvieran las tres diversas morfologías.

Después del enfriamiento lento de cúmulos de 309 átomos, obtuvimos estructuras decaédricas, fcc e icosaédricas. Procedimos a clasificar las estructuras con su morfología correspondiente, analizado los planos y las formas que presentan, los decaédricos tienen planos característicos (100) en los lados y 10 caras (111), los icosaédricos poseen planos (111) que son 20 caras y los fcc planos (111), (100). Además nos ayudamos del artículo de F. Balleto, para confirmar las estructuras que obtuvimos, ya que en ese artículo se describe de manera gráfica y por medio de planos la característica que posee cada una de estas morfologías [26].

Las temperaturas más bajas alcanzadas para el icosaédro fue de 0.0059 K, decaédro 0.0054 K y fcc 0.0072 K. La velocidad de enfriamiento promedio fue de aproximadamente 2.8919 K/ns. Comenzado el enfriamiento a una temperatura de 723 K.

En la siguiente Fig. 5.1 se puede observar las poblaciones que obtuvimos de estos enfriamientos. Y en la Tabla 5.1 se muestran las energías cohesivas de los cúmulos y su clasificación. Los cúmulos resaltados son los que presentaron máxima energía cohesiva total de cada morfología.

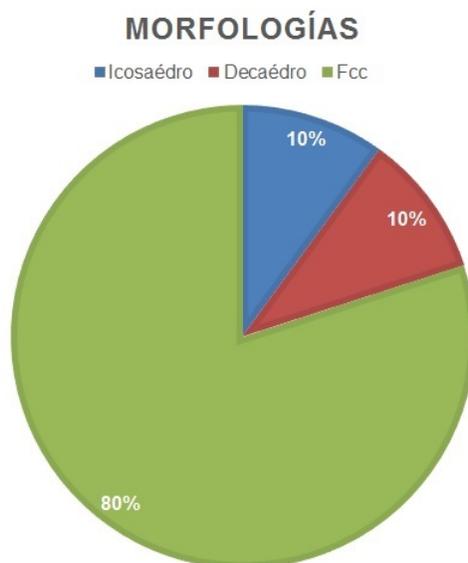


Figura 5.1: Poblaciones de morfologías para Au_{309} .

Los cúmulos de cada morfología obtenida se presentan en la Fig. 5.2 la obtención de estas tres morfologías nos muestra que el potencial utilizado (EAM), es una buena aproximación para encontrar a las morfologías con máxima cohesión que se obtienen en los experimentos.

Después de que se comprobó que a través del modelo EAM en Dinámica Molecular se obtuvieron para Au_{309} las 3 diferentes morfologías, se decidió que para 923 átomos, las morfologías serían colocadas en cada estructura, y se realizarían enfriamientos rápidos para estabilizarlos. Esto se hizo a raíz de que ambos tamaños de cúmulos se encuentran en el régimen nanométrico muy cercano a 3 nm. Por lo que el potencial EAM si reproduce bien los experimentos a estos tamaños. En el caso del fcc se obtuvo mediante un enfriamiento lento desde la fase líquida hasta la sólida en 40 etapas de enfriamientos, alcanzando temperaturas de 0.0246 K. Con enfriamientos rápidos el decaédro alcanzó una temperatura de 0.0339 K y el icosaédro 0.0331 K. Se realizó de esta manera ya que el tamaño también influye para la obtención de microestados, entre más grande sea el cúmulo de átomos, con menor frecuencia aparecen las otras estructuras (ico y dh) ya que tiende a parecerse a un sólido cristalino.

Morfologías	Energías cohesivas
ICOSAÉDRO	
Cúmulo 1	-3.6647 eV/átomo
FCC	
Cúmulo 2	-3.6657 eV/átomo
Cúmulo 3	-3.6650 eV/átomo
Cúmulo 4	-3.6644 eV/átomo
Cúmulo 6	-3.6652 eV/átomo
Cúmulo 7	-3.667049 eV/átomo
Cúmulo 8	-3.6661 eV/átomo
Cúmulo 9	-3.6637 eV/átomo
Cúmulo 10	-3.6658 eV/átomo
DECAÉDRO	
Cúmulo 5	-3.6649 eV/átomo

Tabla 5.1: Clasificación de cúmulos Au₃₀₉.

Morfologías	Energías cohesivas
ICOSAÉDRO	
Cúmulo	-3.7257 eV/átomo
FCC	
Cúmulo	-3.7288 eV/átomo
DECAÉDRO	
Cúmulo	-3.7287 eV/átomo

Tabla 5.2: Clasificación de cúmulos Au₉₂₃.

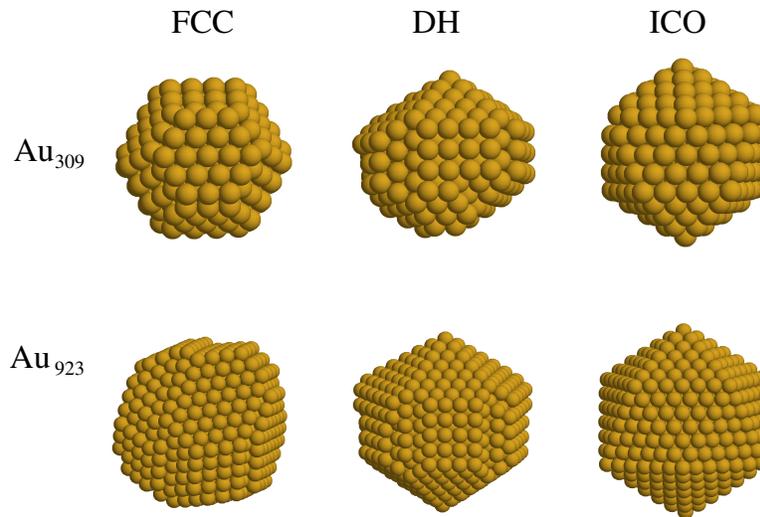


Figura 5.2: Morfologías obtenidas por templado, para 309 y 923 átomos.

5.4. Propiedades termodinámicas

Las estimaciones de las propiedades termodinámicas de cada uno de los tamaños de oro, por medio de Dinámica Molecular. Estas estimaciones fueron encontradas en función de las , Ecs. 4.2 y 4.7 que son temperatura interna y capacidad calorífica respectivamente. En la Fig. 5.3 se muestran las curvas de estas estimaciones para 309 átomos, durante el enfriamiento. Estas curvas son las que se usaron como exploración para poder encontrar la energía óptima a la fusión para extraer la muestra de microestados.

El punto de fusión encontrado fue de 571.696051 K con una capacidad calorífica de 370.8485 Cap/N*k_B y un promedio de distancia interatómica de 35.061 %. La energía total en la que se encontró el punto de fusión esta a -3.4644 eV/átomo. En este caso, se comenzó el enfriamiento desde 885.0630 K hasta llegar a una temperatura de 0.1661 K.

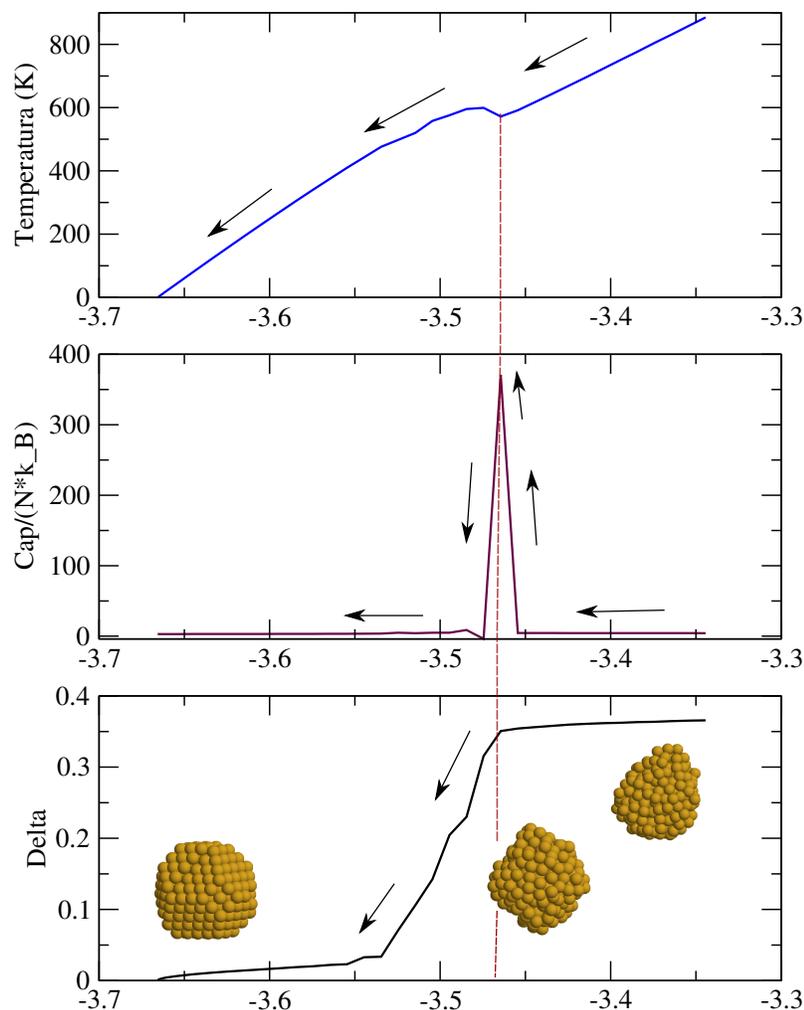


Figura 5.3: Estimaciones de las propiedades termodinámicas de Au_{309} átomos. Etapa de exploración.

En la Fig. 5.4 se presentan las curvas de los cúmulos de máxima cohesión de Au_{309} , teniendo como temperatura de fusión 613 K, $33.1005 \text{ cap}/(N \cdot k_B)$ para el dh (las otras dos estructuras presentaron asíntotas) y una distancia interatómica promedio de 35% a una energía de aproximadamente 3.4744 eV/átomo.

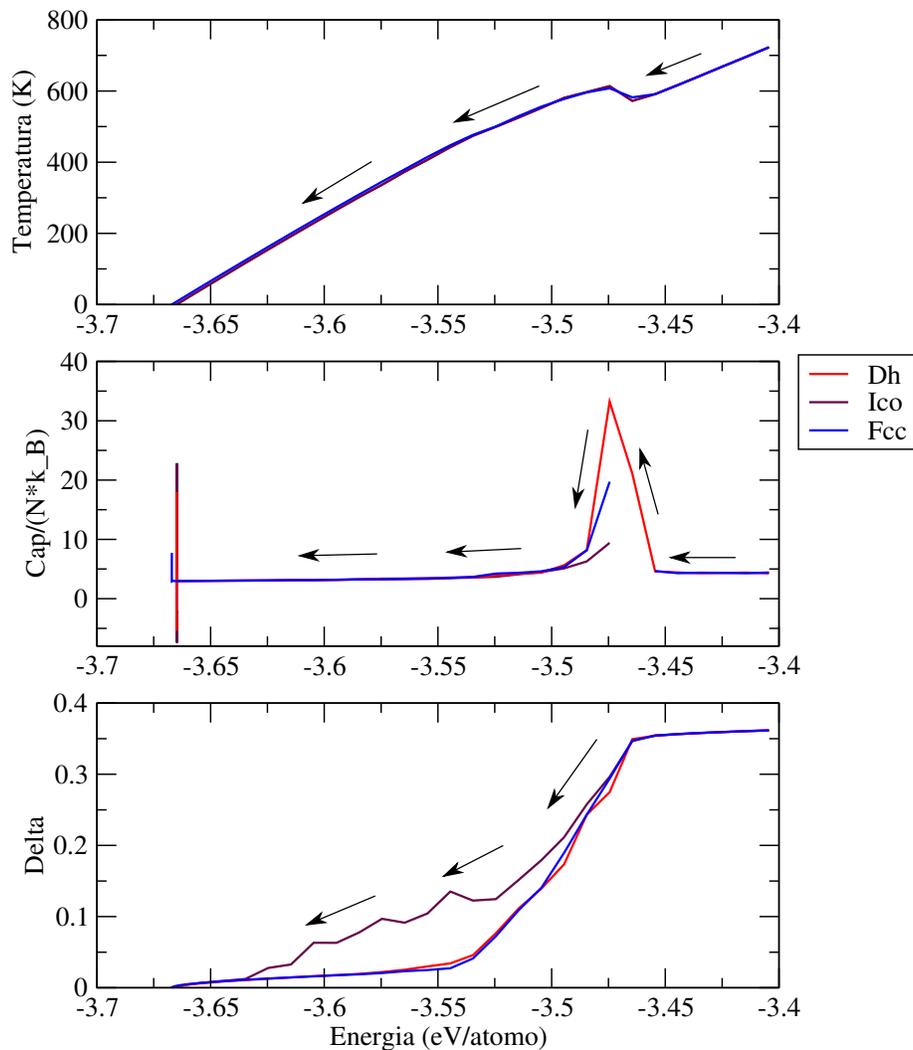


Figura 5.4: Estimaciones de las propiedades termodinámicas de los cúmulos dh, ico y fcc.

En el enfriamiento de un cúmulo de 923 átomos las estimaciones de las propiedades termodinámicas que se tuvieron fue: Temperatura de fusión 721 K, capacidad calorífica 10.5663 $\text{Cap}/(N \cdot k_B)$, promedio de distancias interatómicas del 35% a una energía total de -3.4462 eV/átomo. El enfriamiento comenzó a una temperatura de 918.1966 K y finalizó a 0.6326 K con una energía total de -3.7271 eV/átomo.

Las estimaciones de las propiedades termodinámicas de los cúmulos más cohesionados de 923 átomos no se obtuvieron ya que, colocamos a las estructuras en fase sólida, y por lo tanto no se tiene una curva calórica

desde la fusión.

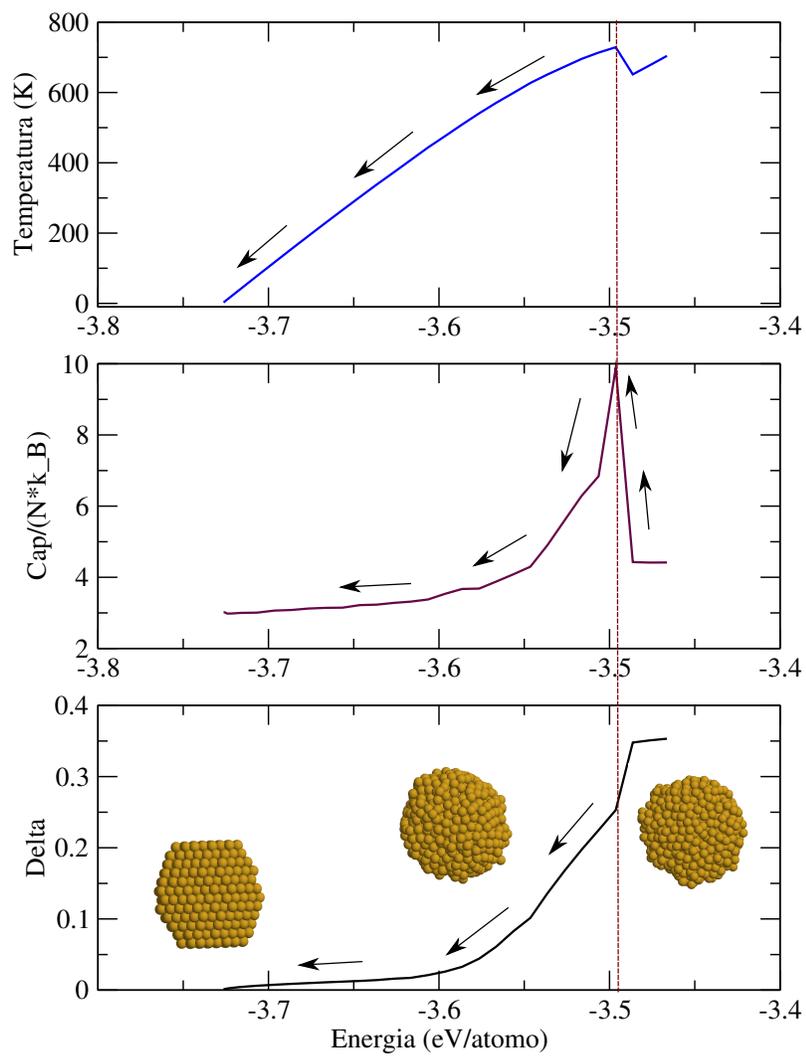


Figura 5.5: Estimaciones de las propiedades termodinámicas de Au₉₂₃.

5.5. Análisis de cohesión y coordinación

Al tener clasificadas las estructuras con máxima cohesión de cada morfología (como está resaltado en color celeste en la Tabla 5.1), se prosiguió a determinar como es que los átomos se distribuyen en los diferentes niveles de cohesión y coordinación en ambos tamaños (309 y 923 átomos).

Se inició con la determinación de la distancia de primeros vecinos en el cúmulo, para encontrar las coordinaciones que poseían los átomos de cada estructura. Se determinó la distribución de pares de átomos respecto de sus distancias.

En la Fig. 5.6 se puede notar en cada histograma, que el primer pico de pares atómicos está bien definida, esto se interpreta como la distancia de primeros vecinos. Esta clase se encuentra entre 2 y 3 Å, y para segundos vecinos comienza alrededor de 4 Å. Por lo tanto se tomo como 3.4 Å, como la distancia de primeros vecinos para el cálculo de la coordinación en ambos tamaños, ya que en todas las morfologías a esta distancia se presenta una brecha entre un pico y otro.

También se determinó la energía de cohesión que poseía cada átomo y su clasificación por la coordinación, estos se agruparon en clases. En la Fig. 5.7 se muestran los histogramas según su cohesión en categorías de 10 meV (en el eje de las ordenadas) y coordinación para cada una de las estructuras.

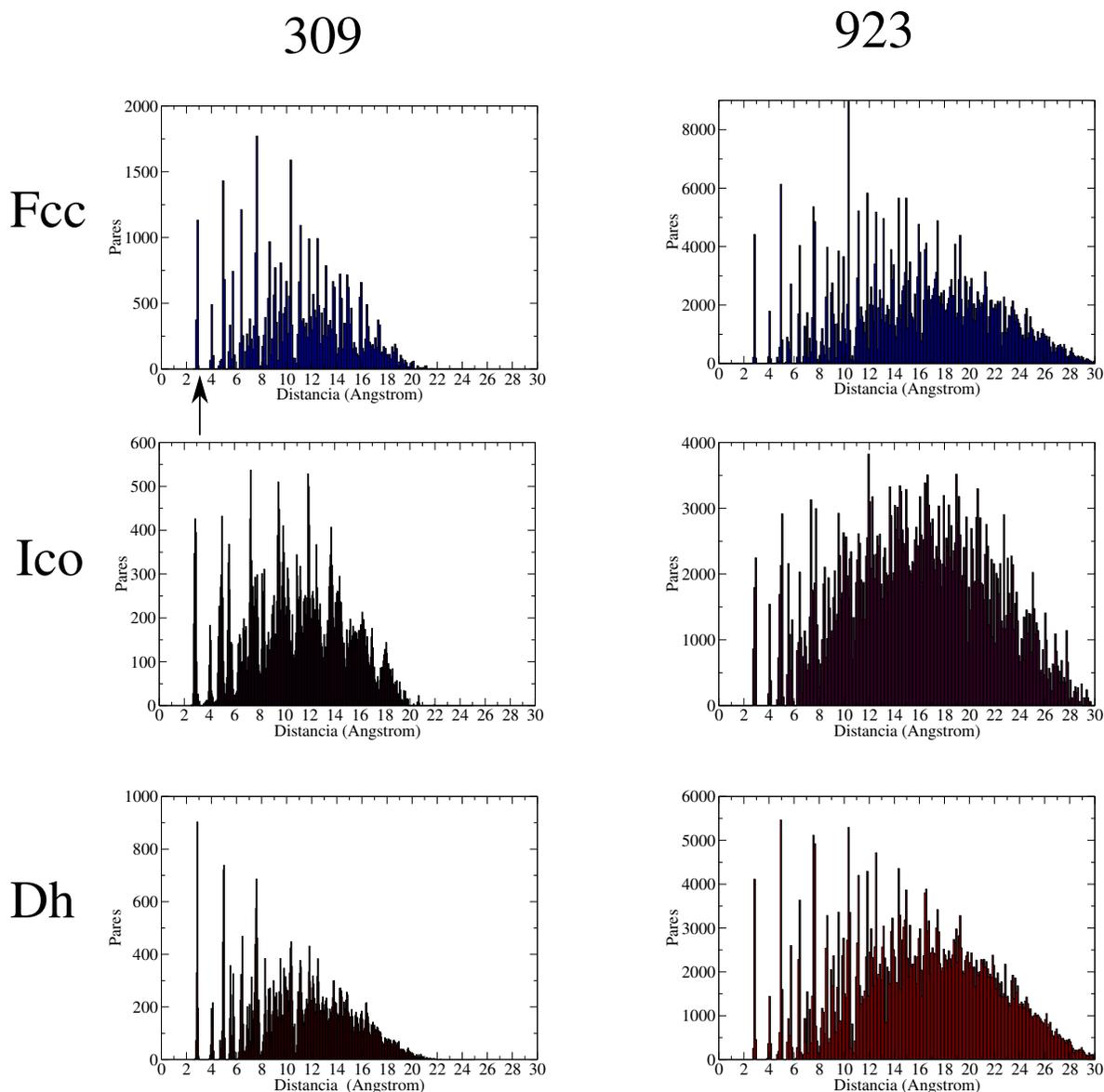


Figura 5.6: Distribución de pares respecto de sus distancias en cúmulos ico, dh y fcc de 309 y 923 átomos.

Como podemos observar en las distribuciones energéticas de átomos igualmente coordinados, ver Fig. 5.7 de las distintas morfologías, las coordinaciones en ambos tamaños tienden a tener el mismo intervalo de energía cohesiva. La coordinación 12 se encuentra en un intervalo de energía entre -3.8 y -3.9 eV/átomo, la coordinación 9 esta a una energía de cohesión cercano a -3.6 eV/átomo, la 8 entre -3.48 y -3.6 eV/átomo, la 7 entre -3.4 y -3.5 eV/átomo, la 6 entre -3.3 y -3.4 eV/átomo. Lo único que varía entre cada coordinación es la distribución de átomos para cada

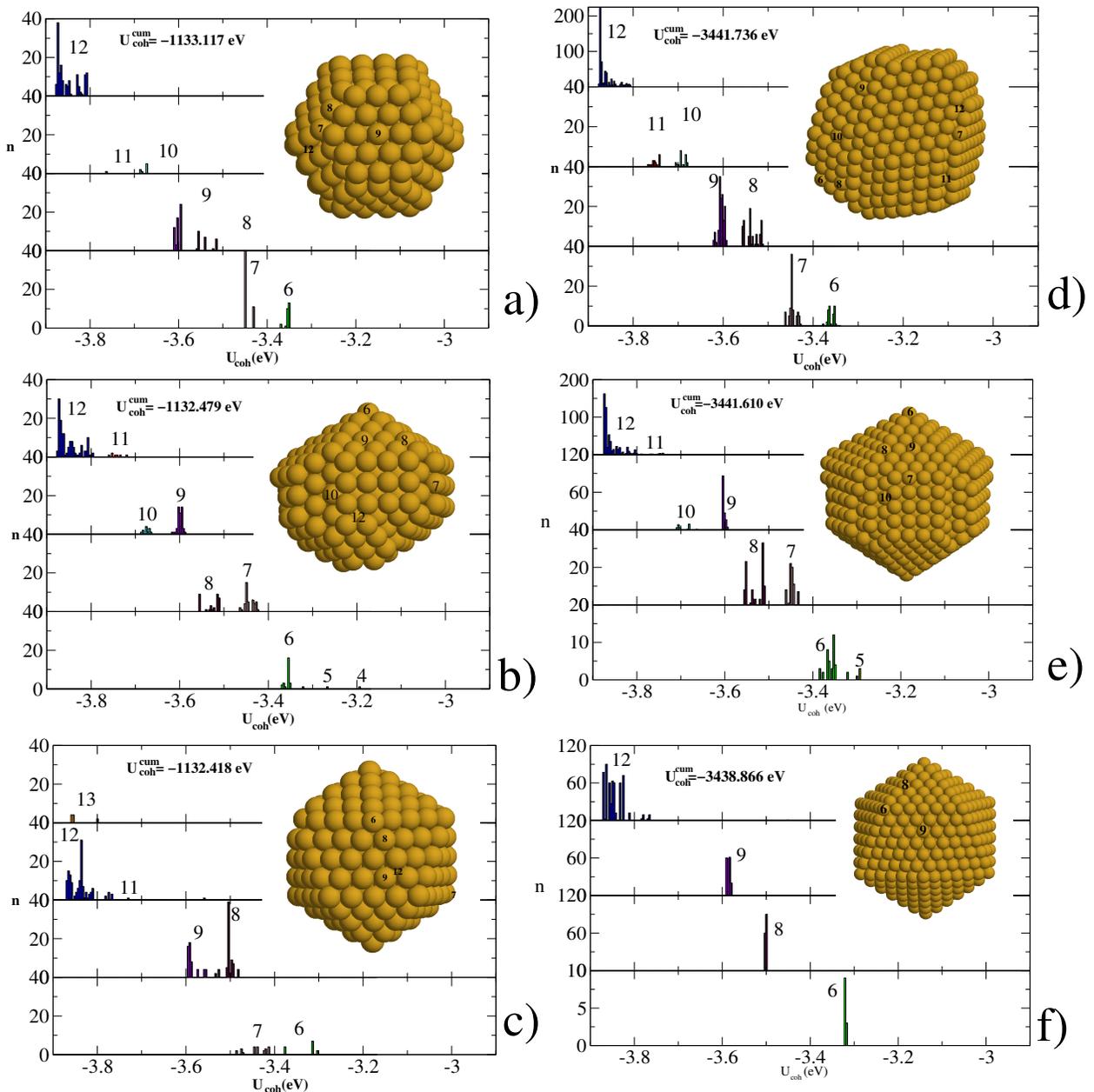


Figura 5.7: Distribuciones de átomos igualmente coordinados respecto a su cohesión. a) fcc Au_{309} , b) dh Au_{309} , c) ico Au_{309} , d) fcc Au_{923} , e) dh Au_{923} , f) ico Au_{923} .

estructura.

Las coordinaciones en cada histograma se distribuyen de manera ascendente, es decir, que entre mas grande sea el número de coordinación, la energía de cohesión asociada a está, es mayor. Esto se ve de manera gráfica en los histogramas y en la descripción anterior.

Las morfologías que presentaron mayor cohesión en Au_{309} y Au_{923} fueron las fcc, esto se debe a que la distribución de átomos de estos clústeres tienden acumularse en coordinaciones grandes, como 12, y se posicionan menos en coordinaciones pequeñas, por lo tanto los átomos poseen altas energías de cohesión. El caso contrario ocurre con las ico, aunque la diferencia de energía total entre estas dos estructuras es de apenas 0.7 eV/átomo para 309 átomos y 2.87 eV/átomo para 923 átomos.

Si se tuvieran estructuras perfectas en fcc, dh e ico, las coordinaciones estarían bien definidas para cada una de estas, ya que dependiendo de las coordinaciones presentadas se tiene cada morfología. Las morfologías obtenidas en esta investigación son imperfectas ya que se encontraron por medio de un enfriamiento lento, por esa razón se tienen coordinaciones con muy pocos átomos, los cuales no estarían presentes si las morfologías no presentaran imperfecciones. Las coordinaciones que definen al ico son 6,9,8 y 12, al dh 6,7,8,9,10,11,12 y al fcc 6,7,8,9,10,12. Estas coordinaciones a nivel general aplican a los dos tamaños de oro estudiados. En la Fig. 5.8 se observan estas coordinaciones para cada morfología.

Una descripción detallada acerca de las coordinaciones para Au_{309} es: En el caso del fcc este posee 207 átomos distribuidos en las coordinaciones 9,10,11 y 12, más de la mitad de átomos tienen energías entre el intervalo de -3.5 y -3.9 eV/átomo, 26 átomos se encuentran en energías -3.3 y -3.4 eV/átomo correspondientes a la coordinación 6. Para dh 205 átomos están en las coordinaciones 9,10,11 y 12, mientras que 28 átomos están en coordinaciones 4,5 y 6 en intervalo de energías de -3.15 a 3.4 eV/átomos. Estas coordinaciones menores producen una reducción de energía cohesiva total del cúmulo. Y por último en ico 201 átomos se encuentran en las coordinaciones del 9 al 13, 13 átomos presentan coordinación 6 en un intervalo de -3.3 a -3.4 eV/átomo. En esta morfología existe una peculiaridad, en la coordinación 12, existe 1 átomo con una energía fuera del intervalo de donde generalmente se encuentran los átomos que poseen esta coordinación, con una energía de -3.5575 eV/átomo. Aún no se tiene claro la razón del porque este átomo tiene esa energía. Se cree que como es un átomo que se encuentra en el interior del cúmulo tenga sobre el mas efectos de repulsión que de atracción. El ico tiene menos energía de cohesión dado a que 85 átomos se distribuyeron en coordinaciones 7 y 8 que tienen un intervalo de energía de 3.4 a 3.55 eV/átomo.

Para Au_{923} se tiene: En fcc 720 átomos están distribuidos en coordinaciones 9,10,11 y 12 en energías -3.5 y -3.9 eV/átomo, 164 átomos en coordinaciones 7 y 8 con energías -3.4 y -3.6 eV/átomo, 39 átomos en coordinación 6 entre -3.3 y -3.4 eV/átomo. En el caso del dh tiene 719 átomos en coordinaciones 9,10,11 y 12 pero 43 átomos en coordinaciones 5 y 6 con un intervalo de energía entre -3.2 y -3.4 eV/átomo, dando así una disminución de la cohesión total del cúmulo. Y en el ico 761 átomos están en coordinaciones 9 y 12, 150 en la coordinación 8, y 12 átomos en 6. Aparentemente pareciera que este cúmulo debería tener mayor cohesión total por la forma de la distribución de átomos, sin embargo se observa que este cúmulo tiene gran parte de sus átomos en coordinaciones 9 y 8 que poseen energías intermedias a los extremos bajos y altos del intervalo en donde se presentan todas las coordinaciones, lo que produce que la cohesión sea menor que los anteriores.

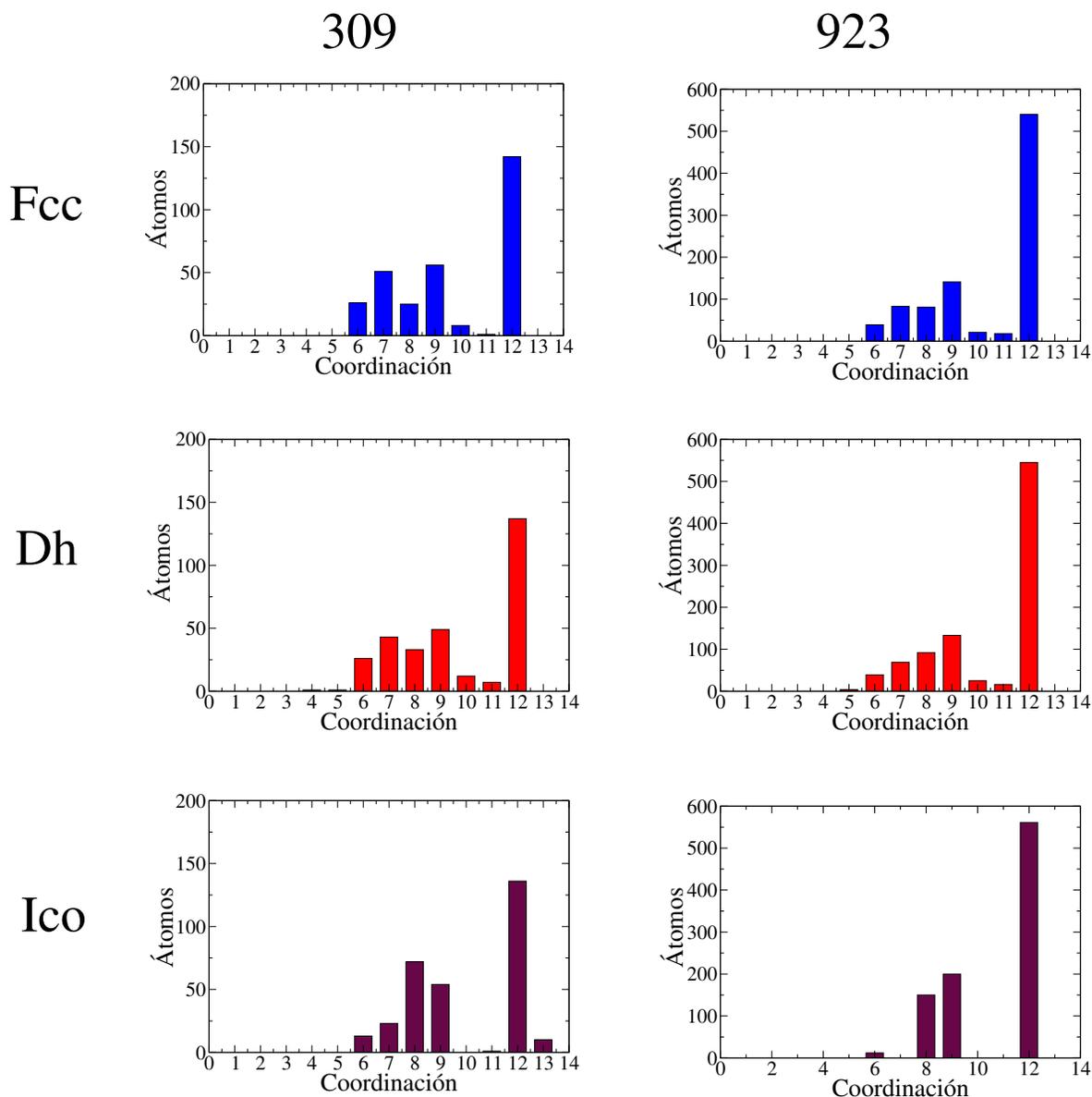


Figura 5.8: Histograma de coordinaciones para cada morfología.

En la Fig. 5.9 se muestra la cohesión promedio de los átomos igualmente coordinados en función de su coordinación. Para obtener estas graficas se procedió a sumar todas las energías de los átomos que presentaban igual coordinación y se dividió entre el número de átomos. Las coordinaciones presentan energías cohesivas bastante altas de hasta -3.85 eV/átomo para coordinación 12 y -3.2 eV/átomo para coordinación 4 en el caso de Au_{309} . Para Au_{923} -3.85 eV/átomo coordinación 12 y -3.29 eV/átomo coordinación 5. Incluso los átomos de baja coordinación están cohesionados con

hasta el 83 % de la máxima cohesión. En cúmulos de Sodio, en contraste, átomos con coordinación incluso mayor (6) están amarrados apenas con el 70 % de la máxima cohesión (1.1 eV/átomo) Fig. 5.11 [5]. La pendiente que se observa es decreciente con una propensión a una línea recta. Esta característica que tiene el oro da como consecuencia que tenga la capacidad de acentuar su cohesión en varias morfologías, ya que únicamente variando la cantidad de átomos en cualquier tipo de coordinación el cúmulo será altamente cohesivo. Es posible describir esta propiedad del Oro en el caso extremo en el que cada uno de sus átomos está cohesionado al cúmulo exactamente con la misma energía. Es decir, en el caso en que la función cohesión atómica promedio descrita por la Fig. 5.9 es una línea recta. En este caso, la suma de las cohesiones de todos los átomos del cúmulo sería la misma en cualquier estructura de equilibrio mecánico. Es decir, el cúmulo tendría la misma cohesión en todas sus morfologías.

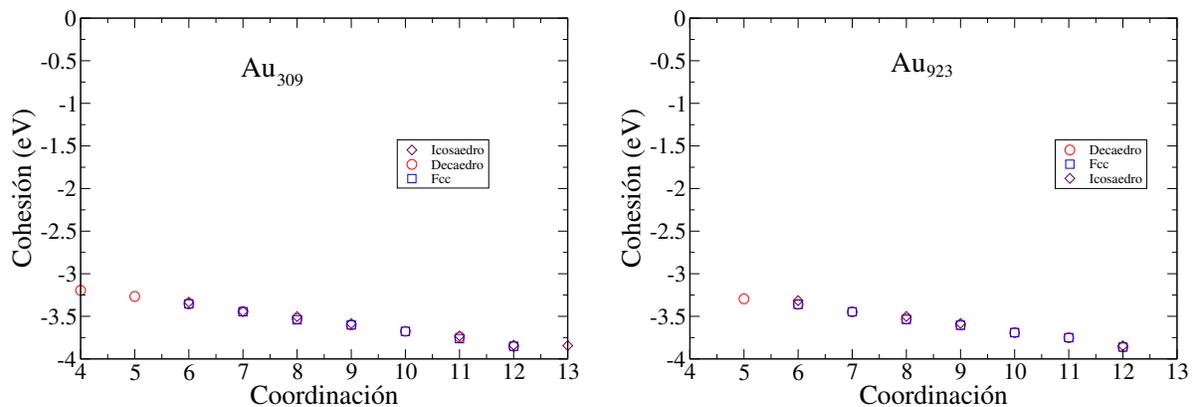


Figura 5.9: Dependencia de la cohesión promedio de átomos igualmente coordinados respecto de su coordinación.

En la Fig. 5.10 están sobrepuestas estas dos gráficas que se encuentran en la Fig. 5.9 de los dos tamaños Au_{309} y Au_{923} . Se observa que la cohesión promedio que se asocia a cada átomo según su coordinación, es prácticamente la misma en ambos tamaños.

Y por último en la siguiente Fig. 5.11 se puede observar una comparación entre el Na_{309} y el Au_{309} respecto a los promedios de energía de cohesión de átomos igualmente coordinados respecto de su coordinación para estos dos metales. En esta imagen se ve claramente que los átomos de oro tienen mayor energía de amarre al cúmulo que los de sodio. La coordinación 13 del sodio posee una energía de 1.07 eV/átomo mientras que en oro a esta

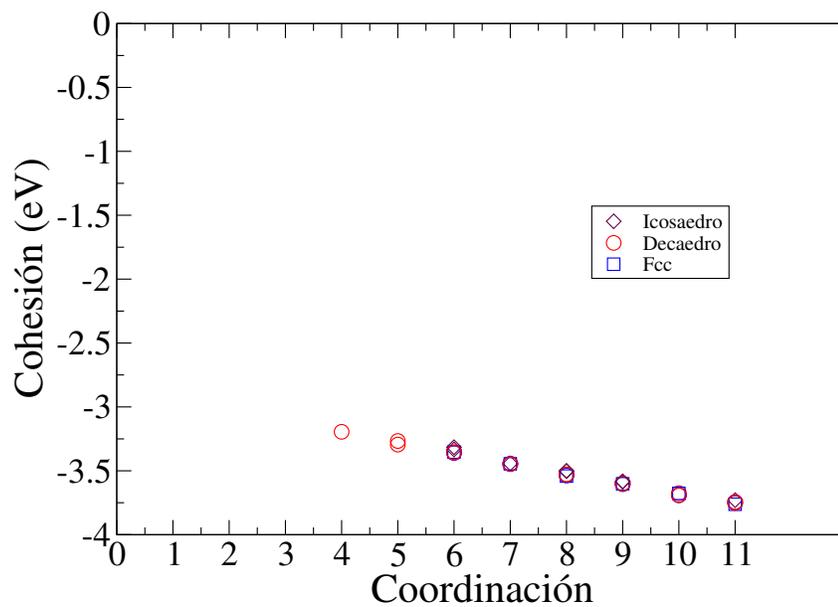


Figura 5.10: Representación de los promedios de cohesión respecto a la coordinación de los átomos para Au_{309} y Au_{923} .

misma coordinación tiene una energía de -3.84 eV/átomo. Superando así la energía de oro 3.5 veces en relación al de sodio.

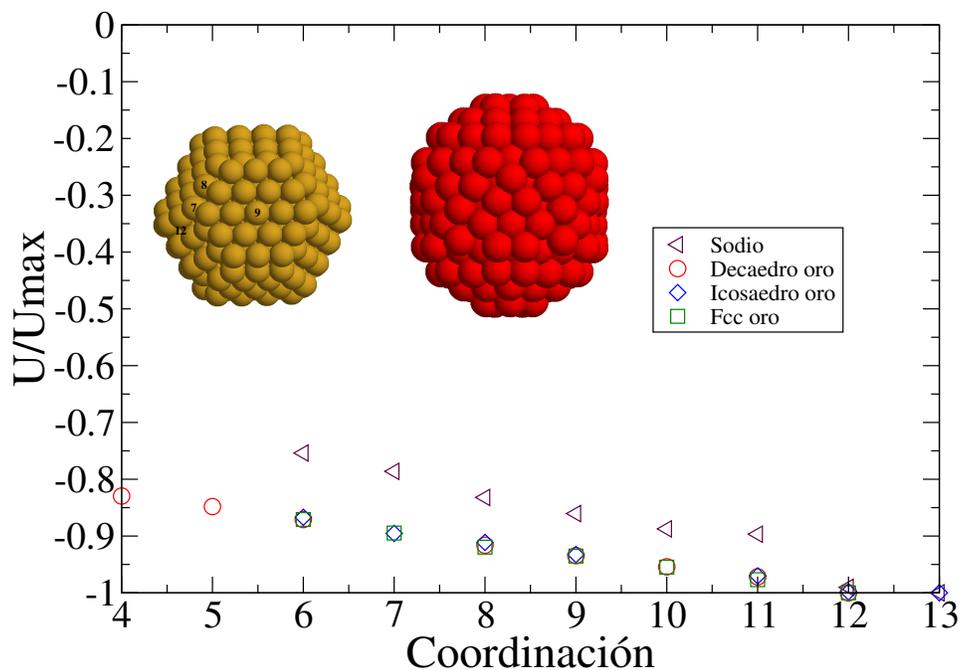


Figura 5.11: Representación de los promedios de cohesión respecto a la coordinación de los átomos para Au_{309} y Na_{309} [5].

5.6. Resumen

Recopilando toda la información anteriormente descrita encontramos que el oro obtiene su máxima cohesión en 3 diferentes morfologías que son decaédricas, icosaédricas y cúbicas centradas en las caras. El enfriamiento se realizó para Au_{309} . Las cohesiones seleccionadas de cada morfología fueron: fcc -3.667049 eV/átomo, dh -3.664983 eV/átomo e ico -3.664785 eV/átomo. Y para Au_{923} las cohesiones máximas fueron: fcc -3.72575 eV/átomo, dh -3.72872 eV/átomo e ico -3.72575 eV/átomo. En los clusters de 923 átomos solo se realizó un enfriamiento lento para fcc y los demás clústeres fueron colocados en cada morfología y estabilizados por un enfriamiento rápido. Se realizó de esta manera dado a que con Au_{309} el potencial mostró que tiene una muy Buena aproximación para determinar las morfologías más estables que se obtienen en el experimento. Además de que para tamaños con un gran número de átomos, tienden a parecerse a un sólido cristalino y tendría como consecuencia la baja probabilidad de acentuarse en las otras configuraciones. Para obtener estas configuraciones por medio de enfriamientos habría que hacer un mues-

treo de cientos de cúmulos, y esto se encuentra fuera del tiempo de esta maestría. Los tamaños de átomos utilizados, fueron elegidos de acuerdo a los tamaños que se han sintetizado en los experimentos.

En la determinación de las estimaciones de las propiedades termodinámicas por medio de Dinámica Molecular, las estructuras con máxima cohesión de Au_{309} tuvieron una temperatura de fusión de aproximadamente 613 K. En fcc e ico se presentaron asíntotas, sin embargo el dh tuvo un punto máximo de $33.1005 \text{ cap}/(N \cdot k_B)$ con promedios de distancias interatómicas del 35 % a una energía total de $-3.4744 \text{ eV}/\text{átomo}$. Para Au_{923} la temperatura de Fusión que presentó el cluster fcc fue de 721 K con capacidad calorífica de $10.5663 \text{ cap}/(N \cdot k_B)$ y un promedio de distancia interatómica del 35 % a una energía total de $-3.72719 \text{ eV}/\text{átomo}$. Se destaca que se sacaron las aproximaciones de las propiedades termodinámicas para obtener un estimado de a que temperatura se encuentra la fusión. Aunque para realizar un estudio con mas detalle y que este más cerca de la realidad, se utiliza el método del multihistograma. Pero para los fines de esta tesis con estos valores podemos tener referencia de las propiedades termodinámicas que presentaría el oro.

Siguiendo con la determinación de las distribuciones de átomos respecto a la cohesión y coordinación, analizamos las diferentes configuraciones de los dos tamaños Au_{309} y Au_{923} . Descubrimos que las energías de cohesión que presenta cada coordinación son características de oro, ya que en los dos tamaños cada coordinación poseía el mismo intervalo de energía. Como la coordinación 12 se encontraba en ambos tamaños en un intervalo de -3.8 y $-3.9 \text{ eV}/\text{átomo}$. Por lo tanto la cohesión de cada átomo esta determinada por su coordinación.

También se observó que a mayor número de coordinación, mayor es la energía con que está cohesionado cada átomo al cúmulo. Las configuraciones que fueron más cohesivas son las fcc, ya que la distribución de átomos tiende a sobrecargarse hacia las mas altas coordinaciones y por ende la energía de amarre es mayor que las otras dos configuraciones.

Cada morfología presenta coordinaciones características que son: ico 6, 9, 8, 12, dh 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y fcc 6, 7, 8, 9, 10, 12. Estas coordinaciones son las que obtuvimos a nivel general en ambos tamaños. En

el análisis de las estructuras obtenidas por templado encontramos otras coordinaciones, esto se debe a que estas morfologías no son perfectas.

Y por último obtuvimos los promedios de las cohesiones atómicas de Au_{309} y Au_{923} en cada morfología. La cohesión atómica varía entre -3 y -4 eV/átomo. Esto quiere decir que incluso las bajas coordinaciones están a una alta energía, por lo que, aunque un cúmulo posea bajas coordinaciones, este presentará una máxima cohesión. Esta peculiaridad le permite al oro poder acentuar su cohesión en diversas morfologías, ya que lo que necesita es variar la distribución de átomos en cada coordinación y/o planos para obtener las diversas morfologías.

Capítulo 6

Conclusiones

Esta tesis propone una explicación para una propiedad de los cúmulos de Oro observada por microscopía electrónica. Específicamente, desarrolla dos contribuciones al conocimiento de cúmulos metálicos:

- 1) Una explicación al carácter polimórfico de las nanopartículas de Oro.
- 2) Un programa de cómputo para GPU que calcula el movimiento de los átomos en una nanopartícula monometálica.

La primera contribución posee un carácter científico puesto que proporciona una explicación a un fenómeno intrigante. Además, es útil en las aplicaciones tecnológicas debido a que revela una propiedad crítica para el control de la estructura de las partículas y de sus propiedades electrónicas. Específicamente, puede emplearse para identificar los metales cuyas partículas, aparte del Oro, son polimórficas. Lo cual es de gran utilidad para los estudios práctico-experimentales. Ésta consiste en sí en la formulación y en la confirmación de la Hipótesis, secciones 1.2 y 5.5 respectivamente. Su proposición *P*: “*La energía con que está cohesionado cada átomo al cúmulo está determinada fundamentalmente por la coordinación de éste*” se confirmó por cálculo directo de las cohesiones atómicas en partículas de distintos tamaños y morfologías (sección 5.5). La *Q*: “*Los átomos de baja coordinación de una partícula de Oro están fuertemente*

cohesionados” se demostró evidenciando su veracidad en el caso extremo de que todos los átomos estuviesen cohesionados con la misma energía. 67

Específicamente, se encontró que los los átomos con mayor coordinación están mas fuertemente amarrados al cúmulo. Por tanto la tendencia de las energías que presentan los átomos a mas grande coordinación es creciente. Entonces concluimos que los átomos que poseen la cohesión máxima son los mismos que tienen coordinación máxima. Si tomamos en cuenta que la coordinación 4 es la menor coordinación que presentaron los átomos, representa el 78 % de la cohesión máxima. Por lo tanto el cúmulo presenta una energía de cohesión total máxima en las diferentes morfologías ya que los átomos tienden a tener energías altas en todas las coordinaciones 67. Se observó que cada una de estas morfologías está definida por coordinaciones específicas inherentes a cada morfología. La distribución de los átomos respecto a cada coordinación da como resultado la morfología que se tendrá.

Cabe destacar que la diferencia de las energías totales entre el cúmulo de Au_{923} que presenta menor energía y el mas cohesionado es de 3.1 meV/átomo. Para los cúmulos de Au_{309} presenta una diferencia de - 2.25 meV/átomo . La variación de la distribución de átomos en cada coordinación que se observan en cada morfología es apenas de unos 1 a 20 átomos. Por lo que obtenemos energías cohesivas totales bastante cercanas entre si.

Estas generalidades se aplican a nivel general a excepción del Au_{309} ico que presenta un átomo con una energía distinta en coordinación 12. Esta peculiaridad aún no se tiene comprendida. Pudiendo ser consecuencia de los efectos cuánticos que no se consideraron en el potencial de interacción como interferencias de las nubes electrónicas y/o las imperfecciones que presenta el cúmulo, dado a que se obtuvieron de un enfriamiento, por lo cual no llegan a tener una morfología perfecta.

La segunda contribución es en sí un instrumento de investigación muy útil. Permite complementar los experimentos y la práctica sobre nanopartículas metálicas con la investigación teórica. Es un programa de cómputo en paralelo que permite determinar el movimiento atómico en

nanopartículas sintetizadas en los laboratorios (con diámetros de varios nanómetros), durante periodos cercanos (microsegundos) a la duración característica de las mediciones experimentales calorimétricas (milisegundos). Está diseñado para ejecutarse en una GPU. Se basa en el cálculo en paralelo de las fuerzas atómicas. El algoritmo desarrollado para dicho cálculo es el núcleo de esta contribución (Apéndice B). Éste consiste en calcular las fuerzas en dos etapas de paralelización. En la primera etapa se calcula la densidad electrónica en la posición de cada átomo y en la segunda etapa, obtenida la densidad electrónica, se calculan las fuerzas sobre cada átomo. Se realiza de esta manera ya que sin la densidad electrónica no se puede calcular las fuerzas. La paralelización en ambas etapas se realiza con la creación de bloques según el número de átomos que se tienen en el clúster, y la vez el cálculo de cada bloque esta dividido en subcálculos llamados hilos, los cuales realizan estas operaciones de forma paralelizada también. Cada hilo realiza un número de operaciones de manera serial. Al finalizar cada hilo sus operaciones, se procede a sumar todas estas respuestas parciales, para obtener el resultado final en cada bloque.

Esta investigación puede ser continuada desde varios problemas circunscritos por ella. Uno de ellos se origina en el hecho de que la interacción atómica fue descrita mediante un nivel de teoría bajo. Por lo tanto, un problema por abordar es el de confirmar la hipótesis al nivel más alto de Teoría, es decir con Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Otro problema por abordar es la identificación de otras propiedades que determinan la cohesión de un átomo cualquiera, así como la cuantificación de su efecto (adicionales a la coordinación del átomo).

Apéndice A

Programación para GPU's en Cuda C

A.1. Computación paralela

La computación en paralelo se centra en dividir un proceso en subprocesos independientes que son posteriormente solucionados simultáneamente. Existen 2 tipos generales:

Paralelismo de datos. Consiste en subdividir el conjunto de datos de entrada de un problema, de manera que a cada procesador le corresponda un subconjunto de esos datos. Cada procesador efectuará la misma secuencia de operaciones que los otros procesadores sobre su subconjunto de datos asignado. En resumen: se distribuyen los datos y se replican las tareas.

Paralelismo de tareas. Consiste en asignar distintas tareas a cada uno de los procesadores de un sistema de cómputo. En consecuencia, cada procesador efectuará su propia secuencia de operaciones.

Resolver los subproblemas independientes en paralelo genera la impresión de obtener mayor rapidez respecto a resolver todo el problema secuencialmente; sin embargo es necesario considerar algunos aspectos para poder

validar dicha aseveración: La naturaleza del problema, la relación entre los datos, la posibilidad de dividir los datos o el problema y la independencia de los resultados. Este método de resolución se utiliza principalmente para evitar el problema del cuello de botella en la ejecución de instrucciones, que son muy recurrentes en simulaciones de modelos moleculares, climáticos o económicos, es decir, los que tienen una amplia componente paralela.

A.2. Un modelo de programación escalable

CUDA está estructurado con base en 3 elementos fundamentales: Una jerarquía de grupos de hilos, memoria compartida y barreras de sincronización. Los cuales son expuestos al programador como un conjunto mínimo de extensiones de los lenguajes de programación estándar. Estos elementos proveen un paralelismo de grano fino de datos e hilos, anidado dentro de un paralelismo de grano grueso de datos y tareas. Así mismo, sirven de guía al programador para 1) dividir el problema en subproblemas gruesos que pueden ser resueltos simultáneamente en bloques de hilos y 2) dividir cada subproblema en partes más finas que pueden ser resueltas de manera cooperativa y simultánea por todos los hilos del mismo bloque. Esta descomposición permite tanto la incorporación automática de la escalabilidad, como la preservación de la expresividad del lenguaje.

Efectivamente, cada bloque de hilos puede ser programado en cualquiera de los multiprocesadores disponibles dentro de una GPU, en cualquier orden (concurrente o secuencialmente). Así, un programa compilado en CUDA puede ejecutarse en cualquier número de multiprocesadores, siempre que el entorno de ejecución conozca la cantidad disponible de estos. Fig. A.1. Este modelo de programación escalable permite a la arquitectura de la GPU abarcar un amplio intervalo de mercado simplemente escalando el número de multiprocesadores y particiones de memoria: desde las GPUs Tesla para investigaciones científicas y tecnológicas hasta una variedad de GPUs GeForce de bajo costo [27].

Una GPU está constituida en torno a un arreglo de Streaming Multiprocessors (SMs). Un programa multihilos es particionado en bloques de



Figura A.1: Escalabilidad en cuda.

hilos que se ejecutan de manera independiente, de este modo, una GPU con más multiprocesadores va **automáticamente** a ejecutar el programa en menos tiempo que una GPU con menos multiprocesadores [28].

A.3. Kernel

CUDA C permite que el programador defina funciones en C, llamadas kernels, que son ejecutadas N veces simultáneamente por N diferentes hilos CUDA. Un kernel es definido utilizando la declaración `__global__` y debe especificarse la cantidad de hilos CUDA que ejecutarán el kernel. La sintaxis para invocar el kernel es la siguiente.

$$Mikernel \lll N_{bloques}, N_{hilos} \ggg$$

La siguiente Fig. A.2 muestra la utilización de un kernel:

```

//kernel definition
__global__ void VecAdd(float* A, float* B, float* C)
{
    int i = threadIdx.x;
    C[i] = A[i] + B[i];
}

int main()
{
    ...
    //Kernel invocation with N threads
    VecAdd <<<1, N >>>(A, B, C);
    ...
}

```

Figura A.2: Ejemplo de un llamado a kernel.

A.4. Jerarquía de hilos

Por conveniencia, *threadIdxes* un vector de 3 componentes, tal que los hilos pueden ser identificados usando una, dos o tres dimensiones *threadindex*, formando bloques de una, dos o tres dimensiones. Esto proporciona una paridad natural entre los elementos de procesamiento y los elementos de cálculo como vectores, matrices o volúmenes. La cantidad de hilos por bloque que es posible crear es limitada debido a que todos los hilos de un bloque residen en un mismo procesador y deben compartir la memoria de ese procesador. En las GPUs actuales la cantidad máxima de hilos por bloque es de 1024 hilos. Sin embargo, un kernel puede ejecutarse en varios bloques con la misma cantidad de hilos, así, el número de hilos creados es igual a la cantidad de hilos por bloques multiplicado por el número de bloques. En la figura 2.8 se muestra la declaración e invocación de un kernel con bloques de 2 dimensiones.

Los bloques de hilos están organizados en mallas de una, dos o tres dimensiones. El número de bloques en una malla es definido por la información a procesar o por el número de procesadores en el sistema. Cada bloque

```

//Declaración del kernel

__global__ void SumaMatrices(float A[N][N], float B[N][N], float C[N][N])
{
    int i = threadIdx.x;
    int j = threadIdx.y;
    C[i] = A[i][j] + B[i][j];
}
int main()
{
    ...
    //Invocación del kernel con un bloque de N*N*1 hilos
    int numBlocks = 1;
    dim3 threadsPerBlock (N, N);
    SumaMatrices <<<numBlocks, threadsPerBlocks>>>(A, B, C);
    ...
}

```

Figura A.3: Ejemplo de llamado a Kernel con bloques de dos dimensiones.

dentro de una malla, puede ser identificado mediante la variable *blockId*, el cual asigna un índice de una, dos o tres dimensiones. En este caso la identificación de cada hilo debe hacerse de la manera ilustrada en la Fig. A.4

```

//Declaración del kernel

__global__ void Suma Matrices(float A[N][N], float B[N][N], float C[N][N])
{
    int i = threadIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    int j = threadIdx.y * blockDim.y + threadIdx.y;
    if (i < N && j < N)
        C[i] = A[i][j] + B[i][j];
}
int main()
{
    ...
    //Invocación del kernel
    dim3 threadsPerBlock(16,16);
    dim3 numBlocks{N / threadsPerBlock.x, N / threadsPerBlock.y};
    Suma Matrices <<<numBlocks, threadsPerBlocks>>>(A, B, C);
    ...
}

```

Figura A.4: Ejemplo de llamado a kernel identificando cada hilo en una malla.

De manera gráfica, en la Fig.A.5 se muestra esta jerarquía CUDA

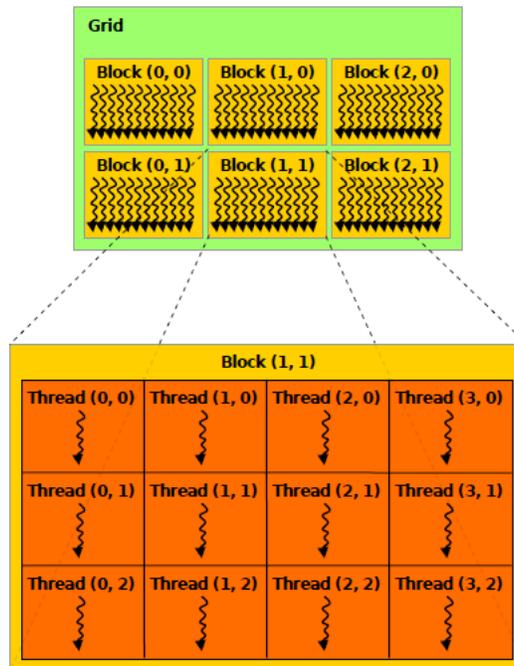


Figura A.5: Jerarquía de elementos de procesamiento CUDA.

Los hilos dentro de cada bloque pueden cooperar entre sí compartiendo datos a través de un espacio de memoria compartida y sincronizando su ejecución para coordinar los accesos a esta memoria. Esta sincronización puede ser especificada dentro del código mediante la función *syncthreads()*, la cual actúa como una barrera donde todos los hilos tienen que esperar hasta que todos hayan completado las tareas asignadas [28].

A.5. Jerarquía de memoria

CUDA otorga a cada hilo la posibilidad de acceder a diferentes espacios de memoria en cada una de sus ejecuciones, estos espacios de memoria están organizados de la siguiente manera: Cada hilo posee una memoria local privada. Cada bloque tiene un espacio de memoria compartida, accesible para todos los hilos del bloque durante la misma ejecución. Adicionalmente existe un espacio de memoria global al que pueden acceder todos los hilos de todos los bloques creados en una misma ejecución. El

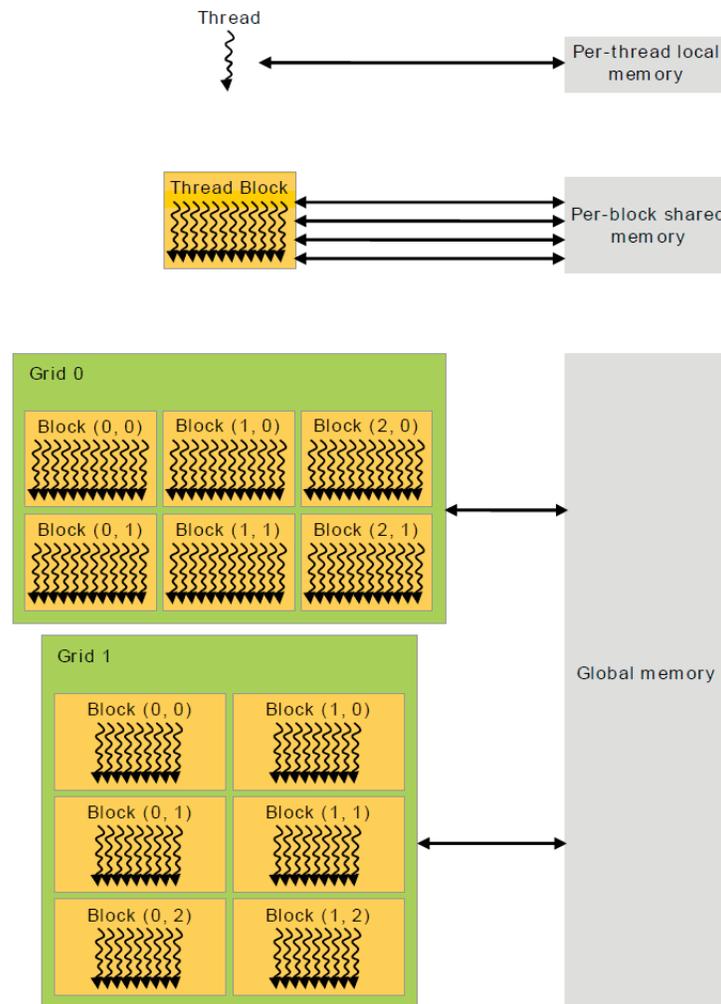


Figura A.6: Jerarquía de espacios de memoria CUDA.

modelo de programación de CUDA asume que los hilos son ejecutados en una tarjeta gráfica que está físicamente separada y opera como un coprocesador diferente al procesador CPU que va a ejecutar el programa. También asume que la memoria que utiliza cada uno está separada en espacios de memoria propias. Así, cuando el kernel es ejecutado en la GPU, el resto del programa es ejecutado en el CPU [28].

A.6. Unidad de Procesamiento Gráfico

La unidad de procesamiento de gráficos o GPU, en términos simples, es un coprocesador. Se trata de un componente muy parecido al CPU, solo que el tipo de procesamiento al que se dedica es al de gráficos. De este modo, la GPU puede aligerar la carga de información que debe ser procesada por la unidad central, y esta última puede hacer su trabajo de manera más eficiente. La razón inicial de la discrepancia en la capacidad del punto flotante entre la CPU y la GPU es que la GPU es especializada para computación intensiva, alto paralelismo. En su diseño, más transistores están dedicados al procesamiento de datos en lugar de tareas de almacenamiento en memoria caché o control de flujo.

La tarjeta Tesla K80 mostrada en la Fig. A.7 tiene un rendimiento de 8,74 TFLOPS en operaciones de simple precisión, para lograr estos resultados, esta tarjeta cuenta con 2 chips GK210 con 2496 núcleos cada uno, cada uno con su espacio de memoria de 12GB y se comunican a velocidades de 16x con el bus PCIe mediante un interruptor, es decir, es dos tarjetas en una. Específicamente, la GPU es adecuada para abordar problemas que puedan ser expresados como cómputo de datos en paralelo, en otras palabras, el mismo programa ejecutado sobre varios elementos en paralelo con una alta intensidad aritmética (relación de las operaciones aritméticas con respecto a las operaciones en memoria) [28].

Debido a que el mismo programa es ejecutado sobre cada conjunto distinto de datos, existe una menor necesidad de control complejo de flujo. La latencia de acceso a memoria puede ocultarse con los cálculos debido a que el programa se ejecuta con alta intensidad aritmética. Así, los grandes cachés de datos resultan innecesarios. El procesamiento con paralelismo sobre datos mapea subconjuntos de datos en hilos de procesamiento en paralelo. Muchas aplicaciones que procesan grandes cantidades de información se basan en éste para acelerar el cómputo. En el renderizado 3D, grandes conjuntos de píxeles y vértices son mapeados en hilos de procesamiento en paralelo. Similarmente, aplicaciones de procesamiento tanto de imágenes como de multimedia mapean bloques de imágenes y píxeles a hilos de procesamiento en paralelo. Ejemplo de ellas son el post-procesamiento de imágenes renderizadas, la codificación y de-

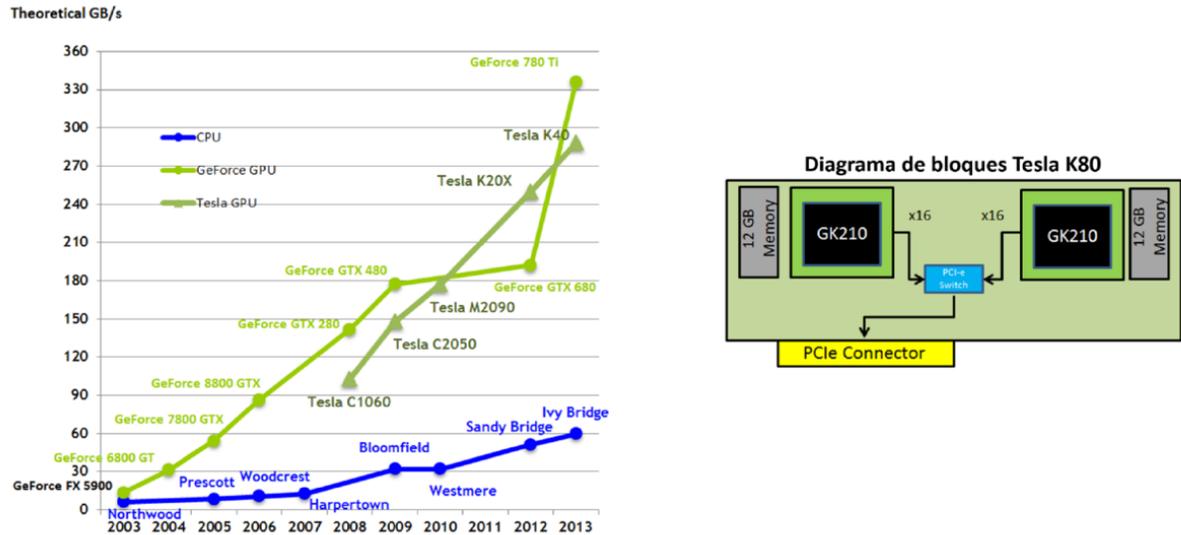


Figura A.7: Gráfica comparativa de operaciones de punto flotante por segundo en CPU y GPU. A un lado, una tarjeta gráfica NVIDIA Kepler K20.

codificación de video, el escalamiento de imágenes, la visión estereo, y el reconocimiento de patrones. Incluso, muchos algoritmos fuera del campo de renderización y procesamiento de imágenes son acelerados mediante el procesamiento de datos en paralelo, desde el tratamiento general de señales o simulaciones físicas hasta finanzas computacionales o biología computacional [28].

A.7. Ejemplo de programación en Cuda C

El flujo de procesamiento en CUDA tiene cuatro pasos principales:

- Copia de la información de la memoria principal a la memoria de la GPU.
- La CPU le da órdenes a la GPU de cómo realizar el procesamiento.
- La GPU ejecuta las instrucciones en paralelo en cada núcleo.

- Copia el resultado de la memoria de la GPU a la memoria principal. En la Fig. A.8 se muestra gráficamente este proceso.

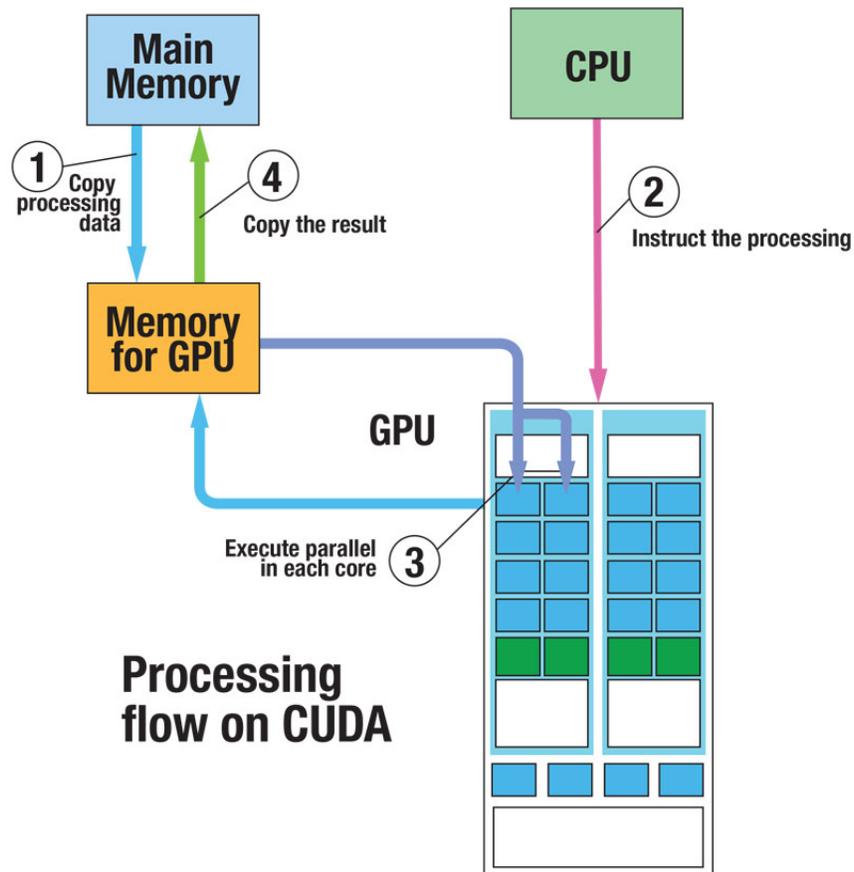


Figura A.8: Flujo de procesamiento de CUDA.

Esqueleto general para un programa en Cuda C [29].

```
1 #include <stdio.h>
2 #include <stdlib.h>
3 #include <cuda.h>
4 #include <cuda_runtime.h>
5
6 --global-- void some_kernel(...) {...}
7
8 int main (void){
9     // Declare all variables.
10    ...
11    // Allocate host memory.
12    ...
13    // Dynamically allocate device memory for GPU results.
14    ...
15    // Write to host memory.
16    ...
17    // Copy host memory to device memory.
18    ...
19
20    // Execute kernel on the device.
21    some_kernel<<< num_blocks, num_threads_per_block >>>(...);
22
23    // Write GPU results in device memory back to host memory.
24    ...
25    // Free dynamically-allocated host memory
26    ...
27    // Free dynamically-allocated device memory
28    ...
29 }
```

```
1 #include <stdio.h>
2 #include <stdlib.h>
3 #include <cuda.h>
4 #include <cuda_runtime.h>
5
6 __global__ void colonel(int *a_d){
7     *a_d = 2;
8 }
9 int main(){
10     int a = 0, *a_d;
11
12     cudaMalloc((void**) &a_d, sizeof(int));
13     cudaMemcpy(a_d, &a, sizeof(int), cudaMemcpyHostToDevice);
14
15     colonel<<<1,1>>>(a_d);
16
17     cudaMemcpy(&a, a_d, sizeof(int), cudaMemcpyDeviceToHost);
18
19     printf("a = %d\n", a);
20     cudaFree(a_d);
21
22 }
```

Apéndice B

Código de Fuerzas

B.1. Expresión de la fuerza

La fuerza esta determinada mediante

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U(r_i - r_N) \quad (\text{B.1})$$

donde la energía potencial es función de las distancias interatómicas que existen entre los átomos:

$$U = U(r_{ij}) \quad (\text{B.2})$$

Dado a que las distancias interatómicas están en función de las posiciones en las que se encuentran los átomos, tenemos que la fuerza en el átomo i es:

$$F_i = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} U, \frac{\partial}{\partial y_i} U, \frac{\partial}{\partial z_i} U\right) \quad (\text{B.3})$$

Ya que la función de la Ecu. B.3 es compuesta, no se pueden realizar las diferenciales de manera directa, por lo que se necesita utilizar la regla de la cadena. Para la correcta aplicación de esta regla necesitamos conocer como esta compuesta la función. Sabemos que la U es función de las distancias r . El número de distancias que tengamos será igual a todas las combinaciones posibles entre todos los átomos, $N(N - 1)$.

$$U : (r_{12}, \dots, r_{N^2-N}) \longrightarrow U \quad (\text{B.4})$$

$$R^{N^2-N} \longrightarrow R$$

N es el número de átomos del cúmulo. Las distancias interatómicas están en función de las 3 componentes de posición de los átomos, por lo que se tiene:

$$r : R^{3N} \longrightarrow R^{N^2-N} \quad (\text{B.5})$$

La función compuesta que obtendremos de U sera:

$$U : R^{3N} \longrightarrow R^{N^2-N} \longrightarrow R \quad (\text{B.6})$$

Esta función compuesta está determinada por la configuración estructural del cúmulo, cada estructura determinará las variables que tendrán las matrices que se utilizan al aplicar la regla de la cadena. Supongamos una estructura como en la Fig. B.1. En el que etiquetamos dos átomos como i y j .

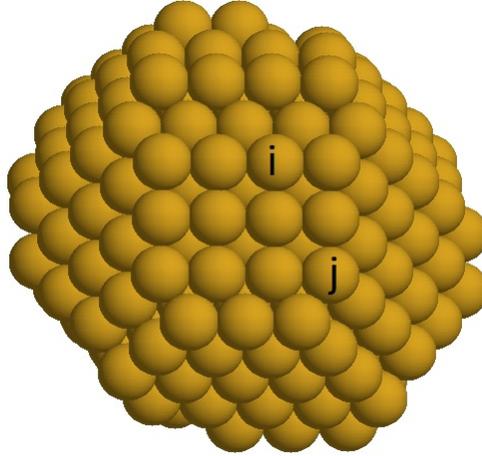


Figura B.1: Cúmulo cualquiera.

La función que se obtiene de la relación entre los valores reales de la energía de interacción con las distancias es U , la función que relaciona las distancias con las posiciones es g , y la función compuesta U es:

$$U(x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N) = U(r_{ij}(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j), \dots, r_{N^2-N}) \quad (\text{B.7})$$

$$M_U = M_{U_{(1)X(N^2-N)}} \times M_{g_{(N^2-N)X(2N)}}$$

La matriz se construye como sigue:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i} U, \frac{\partial}{\partial y_i} U, \frac{\partial}{\partial z_i} U, \dots, \frac{\partial}{\partial x_N} U, \frac{\partial}{\partial y_N} U, \frac{\partial}{\partial z_N} U \right] = \left(\frac{\partial}{\partial r_{ij}} U, \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U, \dots, \frac{\partial}{\partial r_{kl}} U, \frac{\partial}{\partial r_{lk}} U, \dots \right)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_i} r_{ij} & \frac{\partial}{\partial y_i} r_{ij} & \frac{\partial}{\partial z_i} r_{ij} & \frac{\partial}{\partial x_j} r_{ij} & \frac{\partial}{\partial y_j} r_{ij} & \frac{\partial}{\partial z_j} r_{ij} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial x_i} r_{ji} & \frac{\partial}{\partial y_i} r_{ji} & \frac{\partial}{\partial z_i} r_{ji} & \frac{\partial}{\partial x_j} r_{ji} & \frac{\partial}{\partial y_j} r_{ji} & \frac{\partial}{\partial z_j} r_{ji} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial}{\partial x_N} r_{N^2-N} & \frac{\partial}{\partial y_N} r_{N^2-N} & \frac{\partial}{\partial z_N} r_{N^2-N} \end{bmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Entonces la derivada parcial de la energía con respecto a una componente de posición es:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} U = \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U \frac{\partial}{\partial x_i} r_{ij} + \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U \frac{\partial}{\partial x_i} r_{ji} + \dots \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i} U = \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U \frac{\partial}{\partial y_i} r_{ij} + \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U \frac{\partial}{\partial y_i} r_{ji} + \dots$$

$$\frac{\partial}{\partial z_i} U = \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U \frac{\partial}{\partial z_i} r_{ij} + \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U \frac{\partial}{\partial z_i} r_{ji} + \dots$$

Las Ecu. B.9 pueden generalizarse como:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} U = \sum_l^N \left(\frac{\partial}{\partial r_{il}} U + \frac{\partial}{\partial r_{li}} U \right) \frac{1}{r_{il}} (x_i - x_l) \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i} U = \sum_l^N \left(\frac{\partial}{\partial r_{il}} U + \frac{\partial}{\partial r_{li}} U \right) \frac{1}{r_{il}} (y_i - y_l)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_i} U = \sum_l^N \left(\frac{\partial}{\partial r_{il}} U + \frac{\partial}{\partial r_{li}} U \right) \frac{1}{r_{il}} (z_i - z_l)$$

Tomando las Ecu.3.5 del potencial del átomo embebido referidas en el capítulo 2 Aplicamos las respectivas derivadas, utilizando para el término de $\phi(r)$ solo las combinaciones entre los pares de átomos, la derivada parcial queda como:

$$\frac{\partial}{\partial r_{il}} U = \frac{F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{il})}{\partial r_{il}} \quad (\text{B.11})$$

Y de forma homóloga para la derivada $\frac{\partial}{\partial r_{li}}U$ con $\phi(r_{il}) = \phi(r_{li}) = \phi(r_{ij})$ la derivada parcial de la energía respecto a cada componente es:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}U = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \right\} \frac{1}{r_{ij}}(x_i - x_j) \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i}U = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \right\} \frac{1}{r_{ij}}(y_i - y_j)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_i}U = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \right\} \frac{1}{r_{ij}}(z_i - z_j)$$

Y tomando la Ecu. B.3 y las Ecu. B.12 la expresión de la fuerza es:

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \right\} \frac{1}{r_{ij}} \vec{r}_{ij} \quad (\text{B.13})$$

Asi las expresiones individuales derivadas del potencial del átomo embebido referidas a las Ecu. 3.6 al 3.9 quedan como:

$$\phi'(r_{ij}) = \frac{\alpha\beta}{r_a^2} (r_{ij} - r_a) e^{\left(\beta - \frac{\beta r_{ij}}{r_a} \right)} \quad (\text{B.14})$$

$$F'(\rho) = \frac{1}{\rho} \left[F_0 n \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] + \frac{F_1}{\rho_e} \quad (\text{B.15})$$

$$f'(r_{ij}) = -\chi f_e e^{[-\chi(r_{ij}-r_e)]} \quad (\text{B.16})$$

B.2. Construcción del código de fuerzas

Después de determinar la expresión de la fuerza se procedió a la construcción del algoritmo para calcularla. Para esto se necesito determinar

las expresiones matemáticas que son independientes una de otra. Por lo que en base a la expresión de la Ecu. B.13 observamos que los términos que son independientes uno de otros son $\phi'(r_{ij})$, $f'(r_{ij})$, ρ_i , ρ_j y r_{il} , estos están en función de las distancias entre los pares atómicos, sin embargo esto no sucede con las energías de embebido $F'(\rho)$ ya que dependen de la densidad electrónica en la posición de cada átomo ρ , la expresión que la representa se encuentra en la Ecu. 3.6 en el que la densidad electrónica es la suma de la contribución de todas las nubes electrónicas de todos los átomos con respecto a la posición del átomo i .

Entonces para calcular las fuerzas sobre cada átomo primero se necesita obtener la densidad electrónica en la posición de cada átomo y después en una segunda etapa de cálculo se procede a obtener las fuerzas. Se requieren $N(N-1)$ cálculos para obtener cada fuerza del cúmulo y $N(N-1)$ cálculos para la densidad electrónica en la posición de cada átomo del cúmulo.

Las GPU's están compuestos por un numero finito de núcleos para el procesamiento de datos. Los cálculos son distribuidos de manera uniforme en todos los núcleos. Las densidades electrónicas como las fuerzas, se calculan de manera simultánea, mediante bloques, cada bloque corresponde a una densidad y a una fuerza en ambas etapas. Para el cálculo de la fuerza y la densidad en cada átomo, el conjunto de subcálculos se reparte en fragmentos llamados hilos. Cada hilo (núcleo) realiza un conjunto de subcálculos de manera serial y al final un solo hilo se encarga de sumar todas los resultados parciales de todos los demás hilos para obtener la sumatoria total. En el caso de nuestro código designamos 128 hilos o núcleos por cada bloque.

Para la correcta distribución de cálculos en el bloque se dividió el número de subcálculos entre el número de hilos (g), el cociente de ese resultado lo llamamos M y el residuo L . Así L núcleos realizan $M+1$ cálculos y $g-L$ núcleos realizan M cálculos. En los siguientes esquemas se mostrará el algoritmo de programación utilizada para codificar el programa.

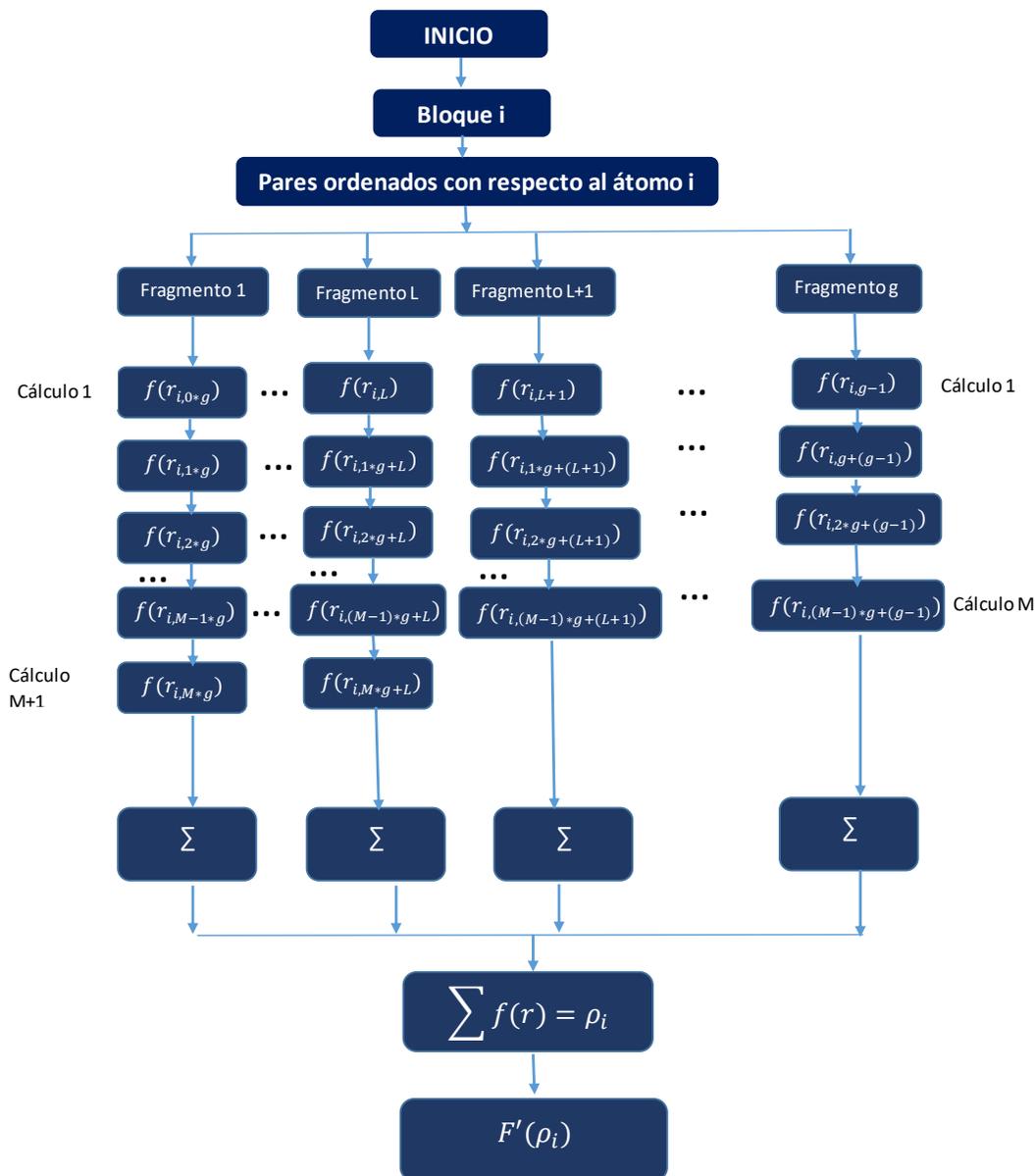


Figura B.2: Algoritmo para el cálculo de las densidades electrónicas en cada bloque.

Y análogamente para el cálculo de las fuerzas sobre cada átomo. Teniendo “Fuerzas parciales Φ ”.

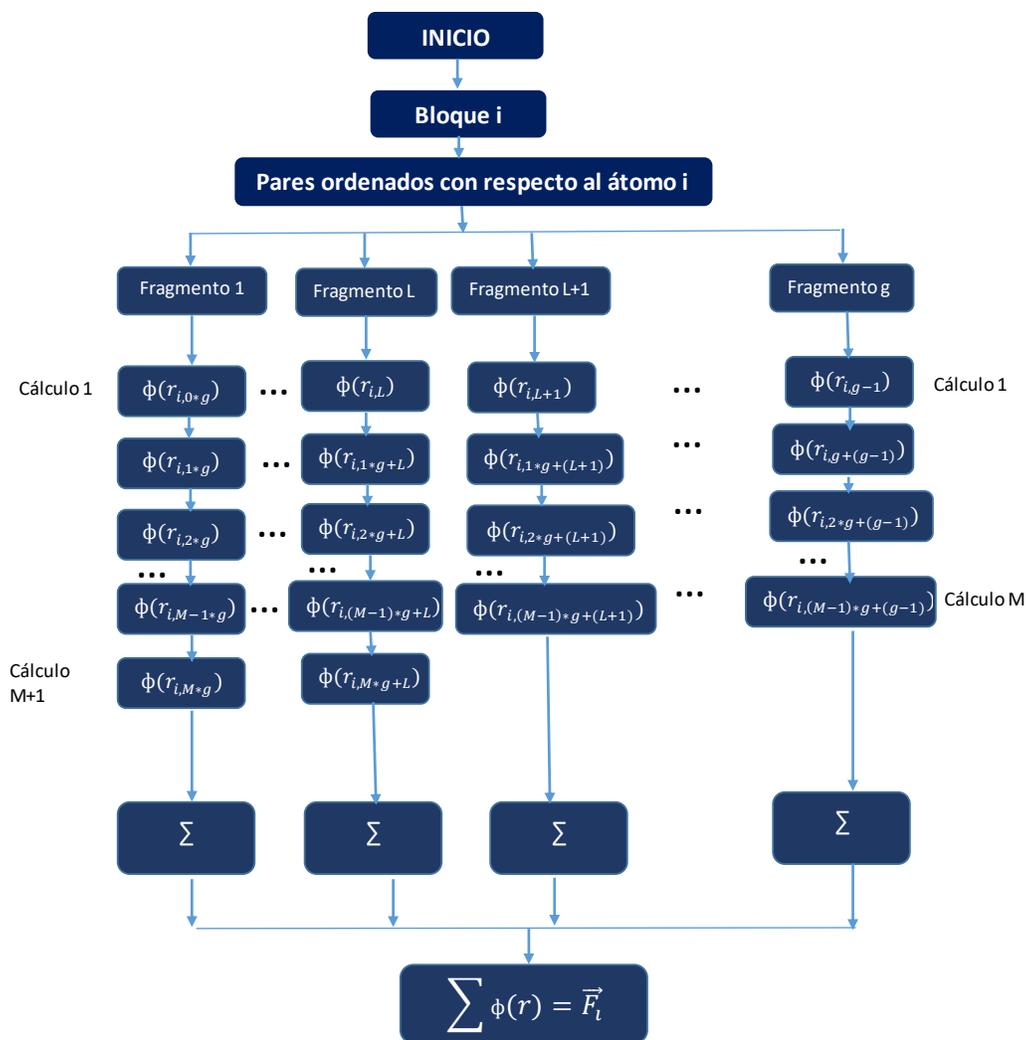


Figura B.3: Algoritmo para el cálculo de la fuerza sobre el átomo i en cada bloque.

La Fig. B.4 muestra de manera general la implementación de los cálculos para obtener las fuerzas.

B.3. Código fuente

```
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <cuda.h>
#include <cuda_runtime.h>
//Constantes globales
#define grupo 128
#define nhimax 5500
```

Librerías**Número de hilos por cada Bloque**

```
// Funciones
```

```
/****** Variables globales que se transfieren del Host al Device. *****/
```

```
* Const: n
* Var-I: /pos/ x, y, z
* Var-O: /densidad/ rho
```

```
*****/
```

```
global void potencial(
```

Nombre del kernel

```
/*posicion*/ double *x, double *y, double *z,
double *srij, double *sr2ij,
/*numero de Átomos*/ int n,
/*densidad en cada atomo*/ double *rho,
/*Energia de embebido*/ double *demb,
/*parametros y constantes*/ double *param,
/*cohesion*/ double *emb, double *potpar, double *ucoh)
```

```
{
```

```
// Declaración de variables compartidas por los hilos de cada bloque
```

```
__shared__ double rhop[grupo];
__shared__ double pot[grupo];
```

```
// Declaración de variables
```

```
/*iteraciones*/ int i, j, l, sij, lij, npar;
/*distancias*/ double dx, dy, dz, r2, r,
/*constantes*/ alfa, beta, ra, fo, nn, rhoe, fl, ji, re, fe,
cc2, cel, ce2, cd1, cd2,
/*densidad*/ srho, sp;
```

Variables locales del kernel.

```
/*hilos*/ int hilx = blockIdx.x; // Malla de hilos
int hily = threadIdx.x; // Identificación de hilos
```

```
//Asignación de valores a la variables
```

```
alfa=param[0];
beta=param[1];
ra=param[2];
fo=param[3];
nn=param[4];
rhoe=param[5];
fl=param[6];
ji=param[7];
re=param[8];
fe=param[9];
cc2=(beta/ra);
cel=fo*nn;
ce2=fl/rhoe;
cd1=rhoe*fe;
cd2=ji*re;
```

Parámetros del potencial

```
npar=(n*(n-1));
npar=npar/2;
```

```
// Inicialización de densidades y fuerzas parciales
```

```
srho=0.0; //suma de densidades atómicas en la posición i
sp=0.0;
```

```
// Determinación de las densidades parciales
```

```

i = hily; bloques
for(j=hily; j<n; j+=grupo){ hilos de cada bloque
    if(j!=i){
        dx=x[i]-x[j];
        dy=y[i]-y[j];
        dz=z[i]-z[j];
        r2=dx*dx+dy*dy+dz*dz;
        r=sqrt(r2);
        distancias
// Acumulación de las distancias interatómicas y sus cuadrados.
        if(j>i){
            sij=(n-i-2)*(n-i-1);
            sij=(sij/2)+n-j-1;
            lij=n*(n-1);
            lij=(lij/2)-sij-1;
            sr2ij[lij]+=r2;
            srij[lij]+=r;
        }
        srho+=(cd1)*exp((-ji*r)+cd2);
        sp+=-alfa*(1.0+(cc2*(r-ra))*exp(-cc2*(r-ra)));
        Acumulación de la densidad de la nube electrónica
    }
}

__syncthreads();
rho[hily]=srho;
pot[hily]=sp;
__syncthreads();

// Reduccion de los arreglos de memoria compartida
l = grupo/2;

// Acumulación
while (l!=0){
    if (hily<l){
        rho[hily]+=rho[hily+l];
        pot[hily]+=pot[hily+l];
    }
    __syncthreads();
    l /= 2;}
Reducción de hilos en la forma de "árbol"

if (hily==0){
    rho[i]=rho[0]; //Transferencia de valores de variables compartidas a globales
    potpar[i]=pot[0];
    __syncthreads();
    demb[i]=(1.0/rho[i])*(ce1*sqrt(rho[i]/rhoe)*(nn*log(rho[i]/rhoe)))+(ce2);
    __syncthreads();
    emb[i]=-fo*(1.0-nn*log(rho[i]/rhoe))*(sqrt(rho[i]/rhoe))+ce2*(rho[i]);
    ucoh[i]=emb[i]+0.5*potpar[i];
}
__syncthreads();
Sumatoria total de Embebido, derivada de embebido y cohesión de cada átomo en su bloque correspondiente
}

global void fuerza(
Nombre del kernel
    /*posicion*/ double *x,double *y,double *z,
    /*numero de Átomos*/ int n,
    /*Energia de embebido*/ double *demb,
    /*Fuerza*/ double *fx,double *fy,double *fz,
    /*parametros y constantes*/double *param)
VARIABLES GLOBALES QUE SE TRANSFIEREN DEL HOST AL DEVICE
{

// Declaración de variables compartidas por los hilos de cada bloque

__shared__ double fpx[grupo];
__shared__ double fpy[grupo];
__shared__ double fpz[grupo];

// Declaración de variables
/*iteraciones*/ int i,j,l;
/*distancias*/ double dx,dy,dz,r2,r,ri,
VARIABLES LOCALES DEL DEVICE

```

```

/*constantes*/  alfa,beta,ra,rhoe,ji,re,fe,cc1,
                cc2,cd1,cd2,masa,
/*fuerzas*/     fir,drvembi,f,sx,sy,sz;
/*hilos*/      int hilx = blockIdx.x; //Malla de hilos
                int hily = threadIdx.x; //Identificacion de hilos

```

Variables locales del Device

bloques

hilos

```
//Asignación de valores a la variables
```

```

alfa=param[0];
beta=param[1];
ra=param[2];
rhoe=param[5];
ji=param[7];
re=param[8];
fe=param[9];
masa=param[10];
cc1=((alfa*beta*beta)/(ra*ra));
cc2=(beta/ra);
cd1=rhoe*fe;
cd2=ji*re;

```

Parámetros del Potencial

```
// Inicialización de densidades y fuerzas parciales
```

```

sx=0.0;
sy=0.0;
sz=0.0;

```

```
// Determinación de fuerzas
```

```

i = hilx;
for(j=hily;j<n;j+=grupo){
    if(j!=i){
        dx=x[i]-x[j];
        dy=y[i]-y[j];
        dz=z[i]-z[j];
        r2=dx*dx+dy*dy+dz*dz;
        r=sqrt(r2);
        ri=1.0/r;
        fir=((cc1)*(r-ra))*exp(-cc2*(r-ra));
        drvembi=-cd1*ji*exp((-ji*r)+cd2);
        f=-((fir+(demb[i]+demb[j])*drvembi)*ri);
        sx+=f*dx;
        sy+=f*dy;
        sz+=f*dz;}}

```

Bloques

hilos

```

__syncthreads();
fpx[hily]=sx; // Fuerza ejercida por el Atomo j sobre el
fpy[hily]=sy; // Atomo i es almacenada dentro de un elemento de
fpz[hily]=sz; // los arreglos fpx, fpy y fpz
__syncthreads();

```

Acumulación de las fuerzas parciales en cada hilo.

```

l= grupo/2;
while (l!=0){
    if (hily<l){
        fpx[hily]+=fpx[hily+l];
        fpy[hily]+=fpy[hily+l];
        fpz[hily]+=fpz[hily+l];}
    __syncthreads();
    l /= 2;}

```

Reducción de hilos en forma de "arbol"

```

if (hily==0){
    fx[i]=fpx[0]; // Cada hilo con el indice y = 0 vacÃa a los
    fy[i]=fpy[0]; // resultados parciales a las variables
    fz[i]=fpz[0];
    __syncthreads();}

```

```
/* Simple analytical embedded-atom-potencial model including a long-range force
```

for fcc metals and theirs alloys.

J. Cai Y.Y.Ye

PHYSICAL REVIEW B Vol.54 Num.12 15 septiember 1996. */

```
void parametros (/*potencial*/double* alfa, double* beta, double* ra,
                double* fo, double* nn, double* rhoe,
                double* fl, double* ji, double* re, double* fe, double* masa, char ele
mento [])
```

```
{
    if ((strcmp(elemento, "Au"))==0)
    {
        *alfa=0.2774;
        *beta=5.7177;
        *ra=2.4336;
        *fo=3.0;
        *nn=0.5;
        *rhoe=0.059;
        *fl=0.4728;
        *ji=4.0;
        *re=2.88;
        *fe=1.0/12;
        *masa=196.96655;
    }
    if ((strcmp(elemento, "Pt"))==0)
    {
        *alfa=0.4033;
        *beta=5.6379;
        *ra=2.3839;
        *fo=4.23;
        *nn=0.5;
        *rhoe=0.1328;
        *fl=0.6815;
        *ji=4.30;
        *re=2.77;
        *fe=1.0/12;
        *masa=195.078;
    }
    if ((strcmp(elemento, "Al"))==0)
    {
        *alfa=0.0834;
        *beta=7.5995;
        *ra=3.0169;
        *fo=2.59;
        *nn=0.5;
        *rhoe=0.1806;
        *fl=-0.1392;
        *ji=2.50;
        *re=2.86;
        *fe=1.0/12;
        *masa=26.9815386;
    }
    if ((strcmp(elemento, "Cu"))==0)
    {
        *alfa=0.3902;
        *beta=6.0641;
        *ra=2.3051;
        *fo=2.21;
        *nn=0.5;
        *rhoe=0.0845;
        *fl=1.0241;
        *ji=3.0;
        *re=2.56;
        *fe=1.0/12;
        *masa=63.546;
    }
    if ((strcmp(elemento, "Ag"))==0)
    {
```

**subrutina para la obtención de los
parámetros del potencial de cada
metal**

```

*alfa=0.4420;
*beta=4.9312;
*ra=2.2689;
*fo=1.73;
*nn=0.5;
*rhoe=0.0585;
*fl=0.7684;
*ji=3.5;
*re=2.89;
*fe=1.0/12;
*masa=107.8682;
}
if ((strcmp(elemento, "Ni")==0)
{
*alfa=0.3768;
*beta=6.5840;
*ra=2.3600;
*fo=2.82;
*nn=0.5;
*rhoe=0.1834;
*fl=0.8784;
*ji=3.10;
*re=2.49;
*fe=1.0/12;
*masa=58.6934;
}
if ((strcmp(elemento, "Pd")==0)
{
*alfa=0.3610;
*beta=5.3770;
*ra=2.3661;
*fo=2.48;
*nn=0.5;
*rhoe=0.1359;
*fl=0.6185;
*ji=4.30;
*re=2.75;
*fe=1.0/12;
*masa=106.42;
}
}

```

```

/*-----Inicia ciclo principal-----*/

```

```

int main() host
{

```

```

// Declaración de variables

```

```

int /*iteraciones*/ i,
/*átomos*/ n,npar;
double/*parámetros*/alfa,beta,ra,fo,nn,rhoe,fl,ji,re,fe,masa,
/*potencial*/coh=0.0;
char /*elemento*/ elemento[10];

```

Variables del host

```

// Lectura del número de átomos en el cúmulo

```

```

FILE *f0;
f0=fopen("dinamic","r");
if(f0==NULL){
printf("\nError de apertura del archivo.\n");}
else{
fscanf(f0,"%s%d%lf%d%d%d%lf%d%lf",&elemento,&n);}

```

**Lectura de archivo dinamic
(número de átomos y elemento).**

```

npar=(n*(n-1));
npar=npar/2;

```

```

// Declaración de arreglos del host

```

```

double *x=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *y=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *z=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *rho=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *demb=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *fx=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *fy=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *fz=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *param=(double*)malloc(sizeof(double)*20);
double *potpar=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *emb=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *ucoh=(double*)malloc(sizeof(double)*n);
double *srij=(double*)malloc(sizeof(double)*(npar));
double *sr2ij=(double*)malloc(sizeof(double)*(npar));

```

Arreglos del host para transferirlos al Device.

// Declaración de arreglos del device

```

double *d_x = NULL;
double *d_y = NULL;
double *d_z = NULL;
double *d_rho = NULL;
double *d_demb = NULL;
double *d_fx = NULL;
double *d_fy = NULL;
double *d_fz = NULL;
double *d_param = NULL;
double *d_potpar= NULL;
double *d_emb= NULL;
double *d_ucoh= NULL;
double *d_srij=NULL;
double *d_sr2ij=NULL;
cudaMalloc((void**)&d_x,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_y,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_z,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_rho,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_demb,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_fx,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_fy,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_fz,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_param,20*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_potpar,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_emb,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_ucoh,n*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_srij,(npar)*sizeof(double));
cudaMalloc((void**)&d_sr2ij,(npar)*sizeof(double));

```

Arreglos del device vacios . Variables globales para transferencia y recepción del Host y Device.

// Lectura de la configuración de un estado dinámico

```

FILE *fl;
fl=fopen("eini", "r");
if (fl==NULL){
    printf("\nError de apertura del archivo. \n");}
else{
    for (i=0;i<n;i++){
        fscanf(fl,"%lf %lf %lf",&x[i],&y[i],&z[i]);}}

```

Lectura de archivo de posiciones eini

// Llamado a la primera subrutina.

```

parametros(&alfa,&beta,&ra,&fo,&nn,&rhoe,&fl,&ji,&re,&fe,&masa,elemento);

```

```

param[0]=alfa;
param[1]=beta;
param[2]=ra;
param[3]=fo;
param[4]=nn;
param[5]=rhoe;
param[6]=fl;
param[7]=ji;
param[8]=re;

```

Llamado a la subrutina de parámetros.

```

param[9]=fe;
param[10]=masa;

// Apertura de archivos para escritura
FILE *f2;
f2=fopen("iden","w");
FILE *f3;
f3=fopen("fiden","w");
FILE *f4;
f4=fopen("fuerzas","w");
// Inicialización de arreglos de distancias interatómicas y sus cuadrados.
for (i=0;i<npar;i++){
sr2ij[i]=0.0;
srij[i]=0.0; }
// Copiado de los datos de x, y y z del host al device

```

Copiado de datos del Host al Device

```

cudaMemcpy(d_srij,srij,(npar)*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_sr2ij,sr2ij,(npar)*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_x,x,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_y,y,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_z,z,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_param,param,20*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);

```

Llamado al Kernel Potencial

```

potencial<<<n,grupo>>>(d_x,d_y,d_z,d_srij,d_sr2ij,
                    n,
hilos bloques d_rho,d_demb,d_param,d_emb,d_potpar,d_ucoh);

```

```
// Copiado de los datos de densidad y energía de embebido del device al host
```

Copiado de los datos del Device al Host

```

cudaMemcpy(rho,d_rho,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(demb,d_demb,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(potpar,d_potpar,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(emb,d_emb,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(param,d_param,20*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(ucoh,d_ucoh,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(srij,d_srij,(npar)*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(sr2ij,d_sr2ij,(npar)*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);

```

```
// Copiado de los datos de x, y y z del host al device
```

Copiado de datos del Host al Device

```

cudaMemcpy(d_x,x,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_y,y,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_z,z,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_param,param,20*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);
cudaMemcpy(d_demb,demb,n*sizeof(double),cudaMemcpyHostToDevice);

```

Llamado al Kernel Fuerza

```

fuerza<<<n,grupo>>>(d_x,d_y,d_z,
                    n,
hilos bloques d_demb,d_fx,d_fy,d_fz,d_param);

```

```

cudaMemcpy(fx,d_fx,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(fy,d_fy,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(fz,d_fz,n*sizeof(double),cudaMemcpyDeviceToHost);

```

Transferencia de datos del Device al Host

```
//      Impresión de la cohesión
      coh=0.0;
      for (i=0;i<n;i++){
          coh+=ucoh[i];
      }

//      Impresión de la densidad por átomo
      for (i=0;i<n;i++){
          fprintf(f2,"%d % .10lf\n",i,rho[i]);}

//      Impresión de la energía de embebido por átomo
      for (i=0;i<n;i++){
          fprintf(f3,"%d % .10lf\n",i,demb[i]);}

//      Impresión de la fuerzas totales
      for (i=0;i<n;i++){

          fprintf(f4,"%d % .10lf      % .10lf      % .10lf\n",i,fx[i],fy[i],fz[i]);}

//      Liberación de memoria
      cudaFree(d_x);
      cudaFree(d_y);
      cudaFree(d_z);
      cudaFree(d_rho);
      cudaFree(d_demb);
      cudaFree(d_fx);
      cudaFree(d_fy);
      cudaFree(d_fz);
      cudaFree(d_potpar);
      cudaFree(d_emb);
      cudaFree(d_param);
      cudaFree(d_ucoh);
      cudaFree(d_srij);
      cudaFree(d_sr2ij);

      return 0;
    }
```

Liberación de memoria en el Device.

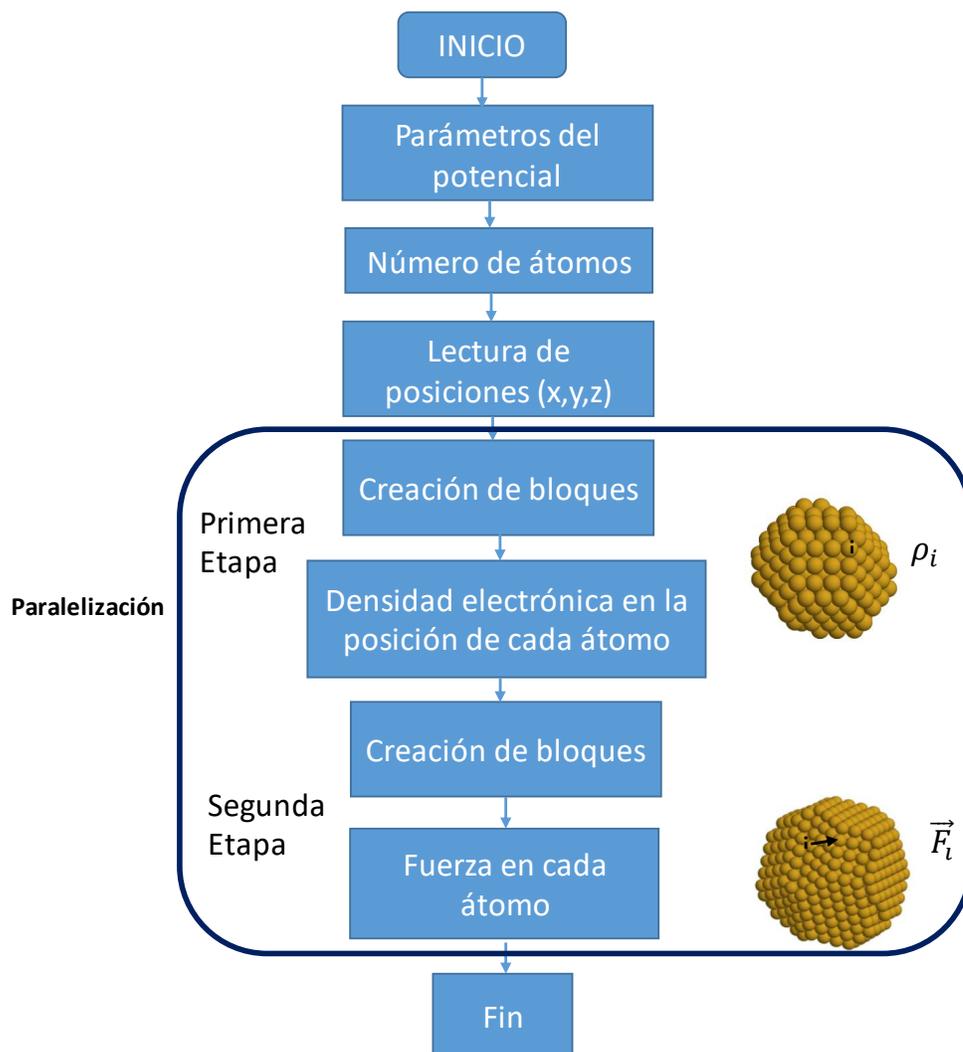


Figura B.4: Algoritmo general para el cálculo de las fuerzas.

Apéndice C

Implementación de Dinámica Molecular

Después del cálculo de las fuerzas, se procedió a la unión de este código con el de dinámica molecular. Se poseía un código de dinámica molecular que fue realizado en la tesis de maestría “Implementación de Dinámica Molecular en un programa para GPU ” por Agustin Escobar, el cual utilizaba el potencial de Lennard Jones aplicado a gases ideales. Durante la reconstrucción de este programa, se insertó el código para calcular fuerzas realizada mediante el potencial del Átomo Embebido.

La dinámica Molecular se encarga de realizar las evoluciones de un cúmulo sobre una partición uniforme de energía, durante el mismo periodo de tiempo en cada trayectoria de energía. La evolución de cada uno de estos cúmulos a cada partición de energía se realiza en dos etapas: 1) la primera etapa llamada por nosotros “calent” energiza al cúmulo (proporcionándole una energía positiva o negativa dependiendo de si se realizará un calentamiento o un enfriamiento) durante una evolución corta, para colocar al cúmulo a la energía previamente determinada. 2) Teniendo el cúmulo a cierta energía, se le deja evolucionar libremente (sin ningún tipo de interacción) durante un periodo de tiempo mas largo que en la etapa anterior. Esta etapa la conocemos como la de “propagación o muestreo” ya que de aquí recolectamos los microestados de la evolución del cúmulo.

La evolución de un cúmulo en cualquiera de las etapas mencionadas y a cualquier energía, se realiza de la siguiente manera:

1. Se le proporciona un estado dinámico de entrada.
2. Se construye un estado dinámico con la energía requerida, por medio del escalamiento de las velocidades, manteniendo la misma configuración inicial. Esta configuración equivale al instante $t - \Delta t$.
3. Se construye el nuevo estado dinámico en el siguiente instante en base a que se le proporciona aceleración constante a cada átomo de la anterior configuración para el movimiento de los átomos, durante el intervalo de tiempo que hay entre cada uno de esos dos instantes, al término de este intervalo de tiempo, se obtiene la nueva configuración dinámica $t = 0$. Para obtener la aceleración se requiere de la obtención de fuerzas, para que posteriormente se solucionen las ecuaciones de movimiento y así se determine la aceleración.
4. Aplicamos el algoritmo de Verlet para calcular las siguientes evoluciones (ya que el algoritmo requiere las configuraciones de dos instantes anteriores).

Para los datos de entrada necesitamos:

- Un estado dinámico que contenga posiciones y velocidades de entrada. En nuestra investigación proporcionamos una configuración icosaédrica para 309 y 923 átomos con velocidades cero.
- También se requiere que se le especifique el elemento del que se realizará la evolución, en nuestro caso será el oro, con análisis en clusters de 309 y 923 átomos, utilizando en ambos casos una partición temporal de 1×10^6 pasos de integración, con intervalos de tiempo de 6fs. En la etapa de energización se le proporciono una partición de energía con intervalos de 0.01 meV/átomo. Con una trayectoria total de 6 ns.

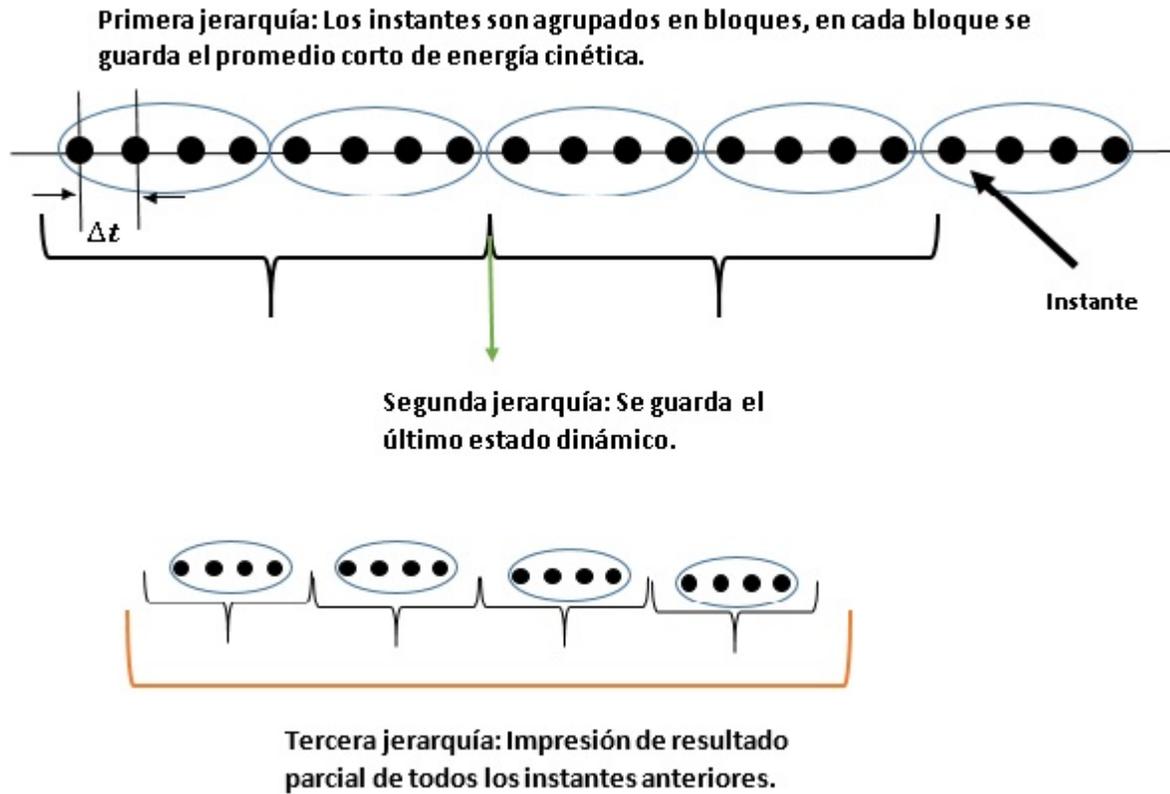


Figura C.1: Jerarquía de los instantes de la evolución.

Los instantes son divididos en conjunto de bloques, en los cuales se van almacenando los resultados de la evolución. La Fig. C.1 se explica los datos que se van obteniendo de la evolución.

Apéndice D

Participación en congresos

Keila Berenice Escobar Gómez¹, Dr. Juan Andrés Reyes-Nava¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológicos en Energías Renovables, Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas, UNICACH, Lib. Norte Poniente 1150, Col. Lajas Maciel, C.P. 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; México. E-mail: al610115003@unicach.mx

Resumen

Los experimentos evidencian que las partículas de oro tienen la propiedad de acentuar su cohesión en tres morfologías: decaédricas, icosaédricas y cúbo-octaédrica. Sin embargo este hecho no está entendido. La presente investigación tiene el propósito de identificar el origen físico de esta propiedad singular. Para alcanzar este propósito se postuló la hipótesis de trabajo: "La dependencia de la cohesión de una partícula respecto a sus morfologías está determinada por las cohesiones y por las coordinaciones de todos los átomos que la constituyen". Esta hipótesis se evaluó en dos partículas cuyas estructuras han sido determinadas mediante experimentos muy controlados: Au₃₀₉ y Au₉₂₃

Planteamiento del problema

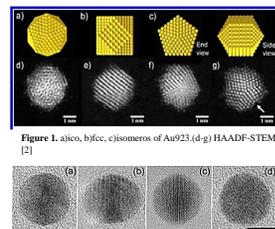


Figure 1. a)ico, b)fcc, c)isomers of Au923.(d-g) HAADF-STEM. [2]

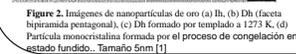


Figure 2. Imágenes de nanopartículas de oro (a) Ih, (b) Dh (faceta bipiramidal pentagonal), (c) Dh formado por templado a 1273 K, (d) Partícula monocristalina formada por el proceso de congelación en estado fundido. Tamaño 5nm [1]

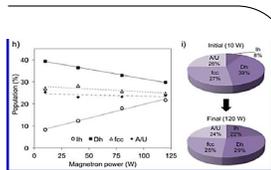


Figure 3. h)Gráfica de las poblaciones de isómeros fcc, Dh, y Ih dentro de una población de Au923. i) Las composiciones de las poblaciones inicial y final sobre todo el espacio de parámetros. [2]

Objetivo

Construir una explicación del porque las nanopartículas de Au tienen la capacidad de acentuar su cohesión en 3 morfologías.

Modelo de interacción.

EAM. [4]

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij})$$

PARAMETROS.

$$\begin{aligned} f_e &= 1 & \rho_e &= 5.8999 (\text{\AA}^{-3}) \\ \chi &= 4.00 (\text{\AA}^{-1}) & n &= 0.5 \\ r_c &= 2.88 (\text{\AA}) & F_1 &= 0.4728 (\text{eV}) \\ F_0 &= 3 (\text{eV}) & \alpha &= 0.2774 (\text{eV}) \\ & & r_a &= 2.4336 (\text{\AA}) \end{aligned}$$

```

// Declaración de variables compartidas por los hilos de cada bloque
__shared__ double rho[3];
__shared__ double phi[3];
// Declaración de variables
int i,j,k;
// Inicialización de variables
rho[0]=rho[1]=rho[2]=0;
phi[0]=phi[1]=phi[2]=0;
// Cálculo de las variables
for(i=0; i<N; i++)
  for(j=0; j<N; j++)
    for(k=0; k<N; k++)
      rho[i]=rho[i]+rho[j]+rho[k];
      phi[i]=phi[i]+phi[j]+phi[k];
// Finalización de variables
rho[i]=rho[i]/3;
phi[i]=phi[i]/3;
// Declaración de variables compartidas por los hilos de cada bloque
__shared__ double rho[3];
__shared__ double phi[3];
// Declaración de variables
int i,j,k;
// Inicialización de variables
rho[0]=rho[1]=rho[2]=0;
phi[0]=phi[1]=phi[2]=0;
// Cálculo de las variables
for(i=0; i<N; i++)
  for(j=0; j<N; j++)
    for(k=0; k<N; k++)
      rho[i]=rho[i]+rho[j]+rho[k];
      phi[i]=phi[i]+phi[j]+phi[k];
// Finalización de variables
rho[i]=rho[i]/3;
phi[i]=phi[i]/3;

```

Metodología

Templado de clusters.

- Templado de 10 cúmulos
- Conservación de la energía=3.0490e-06
- Velocidad de enfriamiento=2.8919 K/ns
- Temperatura de inicio=723 K
- Temperatura final=0.006 K

Análisis de cohesión y coordinación

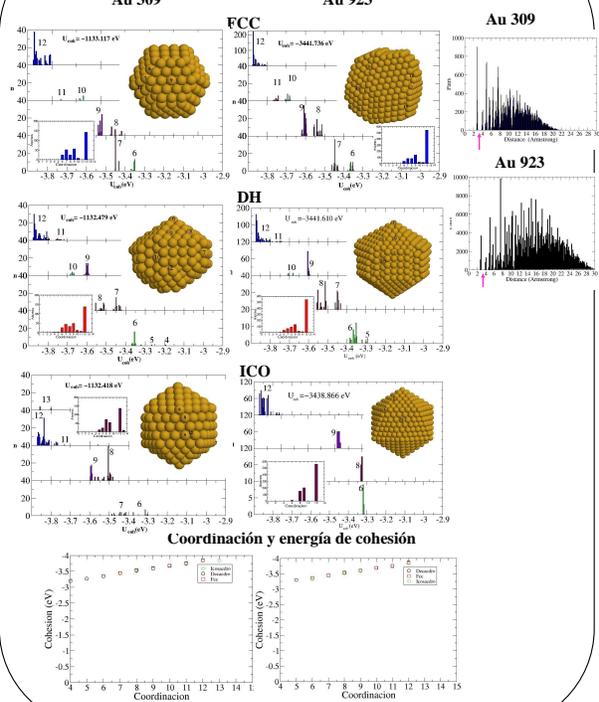
- Distribución de cúmulos respecto a su morfología.
- Selección de estructuras con máxima cohesión
- Distribución de átomos según su coordinación y cohesión.

* Se codificó un programa de Dinámica Molecular en CUDA C para GPU.

Resultados

ANÁLISIS DE COHESIÓN Y COORDINACIÓN

DISTANCIA INTERATÓMICA



Conclusiones

- La cohesión de cada átomo está determinada por su coordinación.
- A mayor coordinación, mayor cohesión.
- Cada morfología presenta coordinaciones características.
- La energía de cohesión que posee el oro, en todas las coordinaciones es alta.

Referencia

- [1]Koga, K.; Ikeshoji, T.; Sugawara, K. Phys. Rev. Lett. 2004, 92,115507.
- [2]Plant, S. R.; Lu, C.; Palmer, R. E. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 7559-7562.
- [4]Cai, J.; Ye. Y.Y. Phys. Rev. B. 1996, 54, 8398.

XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica.



El Comité Local y Nacional de la XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica
otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Keila Berenice Escobar Gómez y Juan A. Reyes-Nava

por presentar el Cartel titulado:

Cohesión y morfología de nanopartículas de Au

dentro de la Reunión celebrada en la Cd. de Mérida, Yuc. México,
los días 17, 18 y 19 de Noviembre de 2016

Dr. Gabriel Merino

Representante del Comité Local y Nacional
de la XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica



Abstract

In the experiments, clusters of gold of nanometric sizes show three more stable morphologies like icosahedral, decahedral and face-centered cubic, however theoretically not known the reason why these particles sizes are accentuated in these morphologies. The cohesion of these nanoparticles and their thermodynamic properties will be determined. The particles consist of 309 and 923 atoms will be investigated from the theoretical perspective of molecular dynamics, simulated annealing and embedded-atom-model.

Problem statement

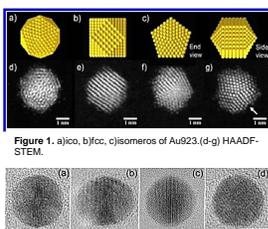


Figure 1. a)Ico, b)fcc, c)isomers of Au923.(d-g) HAADF-STEM.

Figure 2. Images of gold nanoparticles (a) Ih, (b) Dh, (c) Dh formed by annealing at 1273 K. (d) Single-crystalline particle formed by the melt-freeze process.

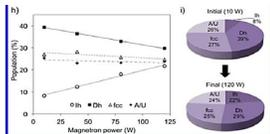


Figure 3. h) A plot of the relative abundances for fcc, Dh, and Ih isomers within a given population of Au923. i) The compositions of the initial and final populations over the whole parameter space.

Objective

Analyze the cohesion of the particles of Au.

Interaction Model

EAM.

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \varphi(r_{ij})$$

PARAMETER.

$$\begin{aligned} f_e &= 1 & \rho_e &= 5.8999 \text{ (\AA}^{-3}\text{)} \\ \chi &= 4.00 \text{ (\AA}^{-1}\text{)} & n &= 0.5 \\ r_c &= 2.88 \text{ (\AA)} & F_1 &= 0.4728 \text{ (eV)} \\ F_0 &= 3 \text{ (eV)} & \alpha &= 0.2774 \text{ (eV)} \\ & & r_a &= 2.4336 \text{ (\AA)} \end{aligned}$$

Methodology

Annealing of clusters

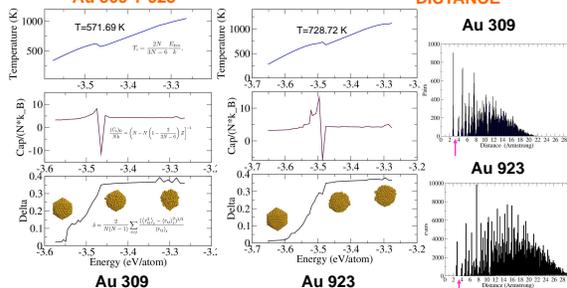
- Time step= 6ns
- Energy conservation=3.0490e-06
- Cooling rate= 5 K/ns

Analysis of cohesion and coordination

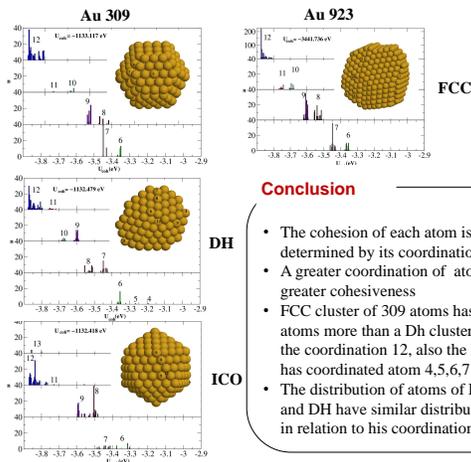
- Classification of structures
- Selection of structures with maximum cohesion
- Classification of the atoms of the same coordination.
- Histograma.

Results

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Au 309 Y 923



ANALYSIS OF COHESION AND COORDINATION



Reference

- T. I. Kenji Koga, «Size- and temperatura - Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles,» vol. 92, n° 11, 2004.
 L. C. Simon R. Plant, «Atomic structure control of size-selected gold, «Melting of gold clusters,» Physical Review, vol. 60, n° 7, 1999, nanoclusters during formation,» 2014.
 N. P. Y. e. a. Z. Y. Li, «Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters,» NATURE, n° 451, pp. 46-48, 2008.
 W. L. e. a. C.L. Cleveland



August 2016

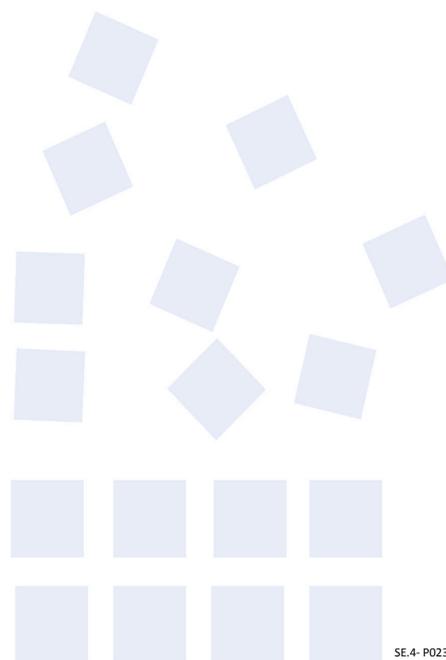
TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Keila Berenice Escobar Gómez* presented the contribution: **ATOMIC STRUCTURE AND THERMODINAMYC OF GOLD NANOPARTICLES**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,

José Gerardo Cabañas Moreno
President





CÁLCULO DE FUERZAS ATÓMICAS EN UNA PARTÍCULA METÁLICA: EL MODELO DEL ÁTOMO EMBEBIDO Y LA GPU.



Keila Berenice Escobar Gómez¹, Juan Andrés Reyes Nava²
¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológicos en Energías Renovables, Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas, UNICACH, Lib. Norte Poniente 1150, Col. Lajas Maciel, C.P. 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. ab610115039@unicach.mx
²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológicos en Energías Renovables, Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas, UNICACH, Lib. Norte Poniente 1150, Col. Lajas Maciel, C.P. 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. jareyesn@gmail.com

Introducción.

Los laboratorios de cómputo de alto desempeño son una herramienta clave para el estudio de materiales a nivel molecular, permitiendo investigar propiedades imposibles en laboratorios de experimentación. Las GPU son una herramienta de cómputo de alto desempeño útil para la investigación teórica de los materiales. Son baratas respecto a los procesadores Multi-Núcleo CPU. Sin embargo, su programación es tan compleja que los especialistas en materiales continúan trabajando en la asimilación de su uso. En el presente trabajo se presenta un algoritmo para calcular las fuerzas y cohesiones atómicas predichas para una nanopartícula metálica por el Modelo del Átomo Embebido. Además, se describe su codificación en el lenguaje especial para GPU: CUDA. Este código es crítico para investigar el movimiento de los átomos dentro de una nanopartícula metálica.

Objetivo

Elaborar un subprograma de cómputo para GPU que determine las fuerzas que sobre cada átomo de la partícula ejercen el resto de sus átomos en una configuración cualquiera.

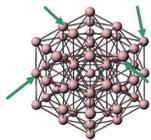


Figura. Fuerzas en cada átomo

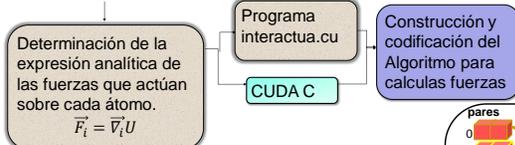
Materiales

RECURSOS MATERIALES	CANTIDAD
GPU'S	Kepler K20: 2496 Núcleos. Memory size per board: 5GB Memory bandwidth for board: 208 Gbytes/sec Architecture features: SMX, Dynamic Parallelism, Hyper-Q.
Computadora de escritorio.	1
Laptop	1
Interfaz de programación CUDA-C	1

Tabla 1. Recursos materiales

Metodología.

Modelo del Átomo Embebido



Resultados y conclusiones.

Modelo de Interacción.

Modelo del potencial de interacción.

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij})$$

Cálculo de Fuerzas.

$$\vec{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \left[\phi'(r_{ij}) + (F'(\rho_i) + F'(\rho_j)) \right] \frac{1}{r_{ij}} \vec{r}_{ij}$$

Dos etapas de paralelización.

Energía Potencial, interacción de corrección, energía de embebido y densidad de nube electrónica.

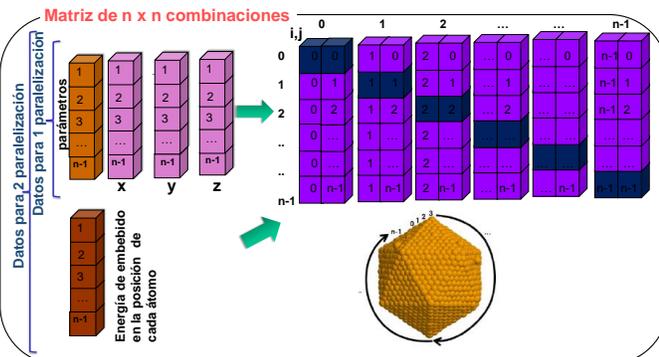
```

_global_ void potencial(
    /*posicion*/ double *x,double *y,double *z,
    /*numero de atomos*/ int n,
    /*densidad de embebido*/ double *rho,
    /*energía de embebido*/ double *emb,
    /*parametros y constantes*/double *param,
    /*cohesión*/ double *omb, double *opar, double *uoh)
{
    /*posicion*/ double *x,*y,*z,*x2,*y2,*z2,
    /*numero de atomos*/ int n,
    /*energía de embebido*/ double *emb,
    /*fuerzas*/ double *fx,double *fy,double *fz,
    /*parametros y constantes*/double *param,
    /*parametros y constantes*/double *param
}
    
```

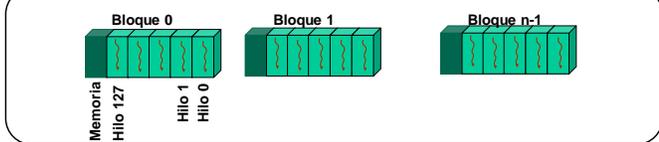
Cálculo de Fuerzas.

```

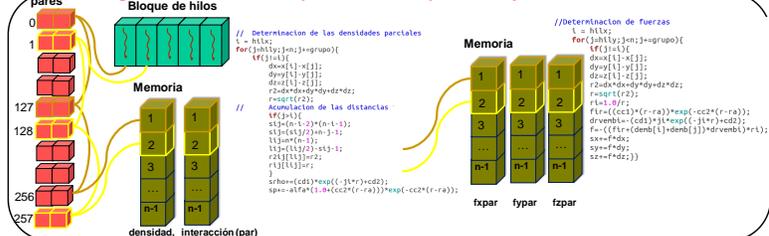
_global_ void fuerza(
    /*posicion*/ double *x,*y,*z,*x2,*y2,*z2,
    /*numero de atomos*/ int n,
    /*energía de embebido*/ double *emb,
    /*fuerzas*/ double *fx,double *fy,double *fz,
    /*parametros y constantes*/double *param,
    /*parametros y constantes*/double *param
}
    
```



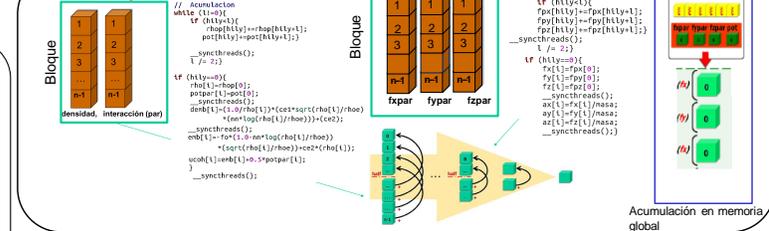
Generación de bloques en CUDA.



Fragmentación de clúster para cálculo de potencial y fuerzas.



Reducción de hilos en el bloque.



Citas Y. Y. J. Cai, «Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys.» *Physical Review*, vol. 54, nº 12, 1996.
 NVIDIA, «CUDA C PROGRAMMING GUIDE,» *Design Guide*, 2012.

Referencias

- [1] Kenji Koga, Tamio Ikeshoji, and Ko-ichi Sugawara. Size-and temperature-dependent structural transitions in gold nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 92(11):115507, 2004.
- [2] ZW Wang and RE Palmer. Determination of the ground-state atomic structures of size-selected au nanoclusters by electron-beam-induced transformation. *Phys. Rev. Lett.*, 108(24):245502, 2012.
- [3] Martin Schmidt, Robert Kusche, Thomas Hippler, Jörn Donges, Werner Kronmüller, Bernd Von Issendorff, and Hellmut Haberland. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 86(7):1191, 2001.
- [4] J Cai and YY Ye. Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys. *Phys. Rev. B*, 54(12):8398, 1996.
- [5] Juan A Reyes-Nava, Joel Moreira, Joel Pantoja, Guillermo R Ibáñez, and Ignacio L Garzón. The structural transition of the na_ {309} clusters. *J. Nanopart. Res.*, 18(9):276, 2016.
- [6] Amanda S Barnard, XM Lin, and Larry A Curtiss. Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles ¿3 nm and the shape changes induced by temperature. *J. Phys. Chem. B*, 109(51):24465–24472, 2005.
- [7] Britt Hvolbæk, Ton VW Janssens, Bjerne S Clausen, Hanne Falsig, Claus H Christensen, and Jens K Nørskov. Catalytic activity of au nanoparticles. *Nano Today*, 2(4):14–18, 2007.

- [8] David T Thompson. Using gold nanoparticles for catalysis. *Nano Today*, 2(4):40–43, 2007.
- [9] MR Beltrán, R Suárez Raspopov, and G González. Structural evolution study of 1- 2 nm gold clusters. *EP J D*, 65(3):411–420, 2011.
- [10] University of Jyvaeskylae. Structure of gold nanoparticles solved. *ScienceDaily*, 2016.
- [11] Simon R Plant, Lu Cao, and Richard E Palmer. Atomic structure control of size-selected gold nanoclusters during formation. *JACS*, 136(21):7559–7562, 2014.
- [12] Charles L Cleveland, Uzi Landman, Thomas G Schaaff, Marat N Shafigullin, Peter W Stephens, and Robert L Whetten. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif. *Phys. Rev. Lett.*, 79(10):1873, 1997.
- [13] Zh V Goloven'ko, Yu Ya Gafner, SL Gafner, et al. Thermal stability of structure in small gold clusters. *Phys Met Metallogr*, 114(12):1038–1044, 2013.
- [14] CL Cleveland, WD Luedtke, and Uzi Landman. Melting of gold clusters. *Phys. Rev. B*, 60(7):5065, 1999.
- [15] Charles L Cleveland, WD Luedtke, and Uzi Landman. Melting of gold clusters: Icosahedral precursors. *Phys. Rev. Lett.*, 81(10):2036, 1998.
- [16] Nicholas T Wilson and Roy L Johnston. A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters. *J. Mater. Chem.*, 12(10):2913–2922, 2002.
- [17] Martin Schmidt, Robert Kusche, Werner Kronmüller, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 79(1):99, 1997.
- [18] T.G.D. Rodríguez. *Propiedades electrónicas de un punto cuántico de Pbs soportado por una nanopartícula de TiO2*. Buap edition, 2015.

- [19] J.F.R.R. Mart. *Mecánica 3d: python y el algoritmo de Verlet*, volume 60. pp.51-65, 2014.
- [20] Amitava Banerjea and John R Smith. Origins of the universal binding-energy relation. *Phys. Rev. B*, 37(12):6632, 1988.
- [21] James H Rose, John R Smith, Francisco Guinea, and John Ferrante. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 29(6):2963, 1984.
- [22] JA Reyes-Nava, JL Rodriguez-Lopez, and U Pal. Generalizing segregation and chemical ordering in bimetallic nanoclusters through atomistic view points. *Phys. Rev. B*, 80(16):161412, 2009.
- [23] Julius Jellinek, Thomas L Beck, and R Stephen Berry. Solid–liquid phase changes in simulated isoenergetic ar13. *J. Chem. Phys.*, 84(5):2783–2794, 1986.
- [24] J Jellinek and A Goldberg. On the temperature, equipartition, degrees of freedom, and finite size effects: Application to aluminum clusters. *J. Chem. Phys.*, 113(7):2570–2582, 2000.
- [25] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th edition, 1986.
- [26] F Baletto, R Ferrando, A Fortunelli, F Montalenti, and C Motet. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *J. Chem. Phys.*, 116(9):3856–3863, 2002.
- [27] Agustin Escobar. *Implementación de un programa de Dinámica Molecular en un programa para GPU*. UNICACH, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, 2016.
- [28] CUDA Nvidia. Programming guide, 2008.
- [29] Will Landau. Introduction to programming in cuda c, 2013.