

Desarrollo de Técnicas de Algoritmos Genéticos de Búsqueda de Estructuras de Energía Mínima aplicada a Nanocúmulos Metálicos

Responsable

Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

A pesar de más de una década de importantes avances en el área de nanomateriales aún existen muchas preguntas básicas abiertas en este campo dignas de un profundo análisis. Quizás la más importante es el entendimiento de cómo varían sus propiedades ya sean electrónicas, ópticas, termodinámicas, magnéticas etc.. conforme se añaden átomos en el sistema ya que la adición de un solo átomo puede alterar alguna de sus propiedades hasta en un orden de magnitud. Aunado a este problema tenemos otro igualmente importante que es su estabilidad relativa ya que para asentar una cierta propiedad deseada en un sistema, éste debería de ser estable en un cierto rango de condiciones físicas de temperatura presión etc...

Por un lado se sabe que ocurre un rompimiento de los fenómenos colectivos en sistemas muy pequeños por ejemplo cúmulos de un material ferromagnético como el hierro, cuando éste se encuentra en fase nanoscópica, en realidad se comporta como un material superparamagético. Asimismo el paramagnetismo no es un fenómeno colectivo ya que un macro estado ferromagnético no se conserva al ser llevado a escalas nanoscópicas. De forma que una pregunta clave en esta área es: cuantos átomos necesitamos antes obtener propiedades colectivas metálicas o magnéticas como en un sólido, esta respuesta únicamente puede ser contestada puntualmente estudiando cada cúmulo de cada elemento o elementos constituyentes individualmente, y es precisamente parte de la tarea de este proyecto. Por otra parte también sabemos que algunos cúmulos atómicos de tamaños y composición muy específicos, son altamente estables correspondiendo a picos altos en espectros por ejemplo de espectroscopias de masas, demostrando su relativamente fácil obtención y desde luego su gran estabilidad. Algunos de ellos han mostrado comportamientos únicos y no relacionados necesariamente con los de sus átomos conformantes, sino de hecho enteramente diferentes. El cúmulo de Al_{13} quien tiene una geometría icosaedrales es un ejemplo típico el aluminio tiene 39 electrones de valencia y un modelo que nos ayuda a explicar este fenómeno de estabilidad se le conoce como modelo de gelatina o "Jellium model", el modelo predice que un cúmulo con 40 electrones tendría una brecha HOMO-LUMO (H-L) grande y por ende enfatizando su estabilidad, Al_{13} tiene una afinidad electrónica relativamente alta de 3.4 eV [1]. Su comportamiento electrónico corresponde al de un "halogenoide"¹. Aún más, recientemente se han combinado súper átomos halógenos (Al_{13}) con súper átomos (cúmulos) alcalinos: K_3O y Na_3O . Para sorpresa, éstos exhiben nuevas propiedades químicas poco relacionadas con los "super átomos" padres que los conforman. Por ejemplo en la partícula $Al_{13}(K_3O)_3$ quien observa un potencial de ionización de 2.49 y un segundo a 5.64 eV., ambos por cierto, menores que los de un átomo alcalino. Es este solo un ejemplo mas de el tipo de estudios se ilustra el potencial de creación de nuevos materiales, con un control sin precedentes en sus propiedades físicas y

electrónicas. En particular en este trabajo se proponen nuevos materiales que presentan fenómenos de ésta naturaleza.

Con tal fin se ha desarrollado un código de búsqueda de geometrías óptimas de manera global en la superficie de potencial. El programa logra por medio de técnicas conocidas como algoritmos genéticos que realizan búsqueda de mínimos en energía en paralelo a partir de un conjunto inicial de configuraciones geométricas usando cruzamientos y mutaciones además de otras técnicas complementarias. La técnica es conocida [2] y es muy robusta. Lo que se ha realizado en este grupo es la adaptación de este método para que llame a un programa estándar DFT (VASP) en nuestro caso para realizar el cálculo de las fuerzas así logrando un código de búsqueda global basado en la teoría de los funcionales de la densidad electrónica lo cual es realmente novedoso y muy preciso. Quiero mencionar en este momento que hasta ahora hemos realizado corridas y pruebas de nuestro programa en colaboración con un grupo Inglés dirigido por el Dr. Johnston autor del primer programa de algoritmos que funciona con DFT y de hecho solo hemos podido correr en sus máquinas ya que el cuenta con una supercomputadora y el código VASP de DFT a el cual nuestro programa esta ligado. En México no lo podemos correr por que necesitamos suficiente tiempo de computo y VASP. El programa VASP estoy en proceso de comprar la licencia en conjunto con el Dr. Emilio Orgaz de Fac. de Química, Oliver Paz Burbon del IF. y Estrella Ramos del IIM. Ya que cuesta 4000 Euros. Y estamos en proceso de compra y la colocaremos en Miztli para compartir entre los cuatro mencionados. Los resultados de nuestro código que llamamos GOYA hasta ahora son mas que sorprendentes. Hemos escogido para prueba cúmulos de oro ya que en este sistema es para el cual existen pruebas experimentales inequívocas para las geometrías de casi todos los cúmulos de entre 2 y 20 átomos en donde existen resultados experimentales de Fotoemisión en aniones PES y mas detalladamente resultados de FIR-MPD que obtiene los espectros del infra rojo lejano. De tal forma que cuando los comparamos con nuestros resultados no ha fallado en ningún caso mencionado. Obtenemos las geometrías experimentales con perfección del 100% en todos los casos mencionados. Logrado esto hemos modificado el programa para ser mucho mas eficiente ya que entre menos veces llame al programa VASP se ahorra muchísimo CPU y se tiene conciencia de minimizar las llamadas a DFT minimizando los ciclos de algoritmo y también se ha implementado que el programa sea capaz de a) buscar geometrías de cúmulos bimetalicos y 2) que sea capaz de buscar el mínimo de cúmulos de óxidos metalicos esto ultimo es muy delicado ya que involucra distancias interatómicas muy diferentes (Oxígeno Oxígeno) y (Oxígeno metal). Aun más hemos logrado que el programa sea capaz de colocar los cúmulos en superficies (slabs) y realice la búsqueda de mínimo global considerando al mismo tiempo el cúmulo y la superficie. Este programa funciona perfectamente y arroja resultados que son de suma relevancia, pero consume fuertes cantidades de recursos (en promedio cada corrida consume 5000 horas de CPU para cúmulos soportados en superficies corremos en 192 procesadores corridas de 24 horas cada vez). Como mencionaba repito no hemos podido utilizar la computadora Miztli y esta es la razón por la que o hemos consumido el tiempo que se nos otorgo hace 6 meses y hemos trabajado en máquinas en el extranjero hasta ahora por que no teníamos VASP mismo que estamos comprando ahora mismo con apoyo de un proyecto PAPIIT.

No podemos depender de el tiempo de computo de nuestro colega Inglés ya que el también esta limitado en sus recursos y tiene sus propios proyectos. Queremos ser independientes de el ya que el nuevo programa desarrollado en CU (GOYA) ya debería de ser suficientemente

independiente del programa inicial para publicarse como local ya que casi en nada se parece a al original con el que se empezó, pero al depender de ellos para tiempo de maquina tenemos que seguir publicando juntos. Es por eso que suplicamos que nos den sin recortes los recursos. Solicitamos 500 000 horas CPU para realizar un promedio de 500 corridas.

Estamos terminando y enviando en próximos días dos artículos de investigación en donde ya usamos el código GOYA sobre cúmulos de oro-rhodio soportados en superficies de MgO en la cara (100) y saturando con átomos de oxígeno sus superficies

Objetivos

Un elemento clave en general en la ciencia de Materiales es el esclarecimiento de la estructura geométrica de manera unívoca. En particular en el área de Nanociencia esta es una tarea compleja y algunas veces imposible de obtener de manera directa desde el punto de vista experimental. Ya que la posibilidad de medir directamente sus estructuras es imposible en estos momentos. Sin embargo ésta es un área crucial en donde nos podemos valer de estudios teóricos de muy alto nivel de aproximación y de resultados experimentales de forma indirecta para esclarecer su estructura.

Se propone aquí el cálculo mediante simulaciones numéricas de las propiedades. Estructurales, electrónicas y magnéticas en cúmulos metálicos y bimetálicos de Au, Rh, Ag y Na y combinaciones entre ellos. Para realizar estos estudios, se proponen métodos mecánico cuánticos, basado en la teoría de los funcionales de la densidad electrónica. Combinados con técnicas de algoritmos genéticos para hacer mas eficiente la búsqueda del estado basal. Se realizarán cálculos tanto en cúmulos aislados como en cúmulos depositados en superficies de grafito, y MgO se realizarán estudios en cúmulos compuestos, solos o en fase gaseosa y en cúmulos depositados en ambos casos saturados por partículas de O, O₂, CO y átomos de Hidrógeno. Se deberán encontrar las geometrías de más baja energía y sus posibles de isómeros cercanos en energía, en cada tamaño a proponer. Además, se deberán explorar con la misma filosofía los estados: neutro y cargado tanto positiva como negativamente. Así como sus posibles configuraciones de espín, o multiplicidad.

Un segundo propósito de este trabajo es el de examinar el efecto de adsorbatos en la superficie, la oxidación frente a átomos de O reducción de CO a CO₂, y cambios en las propiedades en atmósferas de H₂, por lo que se procederá a la saturación de algunos cúmulos por medio de átomos de hidrógeno y se estudiarán sus posibles efectos en su propiedades físicas, en este caso se realizara un estudio para los diferentes posibles sitios de adsorción (top, bridge y hollow). Esto se realizará para varios tamaños de cúmulos que corresponden a los tamaños estudiados experimentalmente.

Se calcularán aparte de las estructuras de mínima energía otras propiedades como: energías de enlace, potenciales de ionización adiabático y vertical, afinidades electrónicas, momentos magnéticos, Energías de anisotropía magnética, espectros vibracionales de infrarrojo (IR) y Raman. Una de las metas mas importantes de este proyecto es estudiar y contribuir en el conocimiento de la aún desconocida evolución de las propiedades físicas desde la fase nanométrica hasta que sus propiedades se parezcan a las ya conocidas y bien entendidas propiedades de bulto o de volumen conforme se va añadiendo un átomo a la vez al sistema.

A pesar de que el presente proyecto de investigación estará dedicado al estudio teórico-computacional de diversos nanomateriales de interés actual, mediante la aplicación de métodos basados en la Teoría de Los Funcionales de la Densidad electrónica (DFT) por sus siglas en inglés. Una característica importante que distingue a este proyecto de investigación es que los estudios teórico-computacionales que serán realizados tendrán como objetivo el cálculo explícito de cantidades físicas que serán comparadas directamente con medidas experimentales realizadas por grupos ampliamente reconocidos en el medio y con los que se colabora cotidianamente, y en los mismos sistemas, objetos de estudio. Ejemplos de estas cantidades son la energía de enlace, la afinidad electrónica, el potencial de ionización adiabático, el momento magnético, energía de fragmentación, espectros vibracionales IR y Raman. Estos resultados serán comparados con los obtenidos por un grupo experimental en John's Hopkins dirigido por el Prof. Kit Bowen. Quien realizará experimentos mediante el uso de Espectroscopias de Fotoemisión. (PES), IR y Raman tal y como se ha hecho recientemente [3,4].

Por último, entre los materiales más interesantes por sus propiedades únicas y por cierto muy difíciles de tratar desde el punto de vista teórico están los cúmulos atómicos formados a partir de elementos pertenecientes a las filas $3d$ y $4d$ de la tabla periódica. La clave de su complejidad electrónica viene de la localización relativa de los orbitales d (i.e.) nd en donde ($n = 3, 4, 5$) y de la delocalización⁵ relativa de los electrones de las bandas $(n + 1)s$. los cuales producen una superficie de potencial muy compleja, característica de estos sistemas, de manera tal que existen en ella isómeros con energías de formación sumamente cercanas unos de otros o cuasi-degenerados. En este proyecto se plantea el estudio de cúmulos metálicos y bi-metálicos de este tipo de metales de las filas $3d$ y $4d$. Tanto consigo mismos como con otros metales de la tabla periódica. Como podrían ser el oro el platino y la plata por sus interesantes y sorprendentes propiedades como posibles agentes catalíticos, para nuevos y más limpios combustibles orgánicos entre muchas otras posibles aplicaciones.

Cabe mencionar que el responsable de este proyecto cuenta con una amplia experiencia en el estudio de propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras metálicas. Para ello, se han implementado diversas técnicas de simulación computacional basadas en métodos semiempíricos y de primeros principios en la última década[5-10]. Con esta metodología, se han obtenido resultados principalmente sobre las geometrías más estables y las propiedades vibracionales y electrónicas y magnéticas de cúmulos metálicos en particular en cúmulos de oro se han logrado grandes avances en el entendimiento del comportamiento peculiar estas nano partículas, que han dado lugar al grupo de más de 30 publicaciones en revistas internacionales de alto impacto (las publicaciones más representativas se dan en las referencias [3-10]). Y bien estos resultados constituyen un punto de partida para el estudio de cantidades más complejas que se relacionan directamente con observables medidas experimentalmente y que se propone en el presente.

Metodología

El estudio que se propone se fundamenta en métodos mecánico cuánticos basados en la Teoría de la Densidad Electrónica (DFT). La idea básica es la de combinar resultados experimentales de espectroscopia de foto-emisión de iones negativos con resultados de cálculos *ab-initio* de muy alto nivel para determinar estados de mínima energía y la multiplicidad de espín del estado base de el cúmulo (anión) en cuestión. Adicionalmente se realizará un estudio comparativo entre distintos métodos utilizando varios paquetes conocidos y ampliamente aceptados en la literatura de estos temas: se utilizarán los programas llamados: Siesta, VASP, Turbomol, ADF, Ab-init y Gaussian a utilizar en casos pertinentes según el tipo de detalles específicos que se requieren y con el fin de eliminar resultados espurios producto de aproximaciones específicas en las bases atómicas, en cada uno de ellos.

Se utilizara nuestro propio código GOYA de búsqueda de mínimos ligado a VASP.

La clave de este estudio se basa en que la estructura electrónica es sensible a la geometría del cúmulo, la comparación entre energías entre teoría y experimento “casi” siempre nos llevan a encontrar el estado base correcto del cúmulo aniónico.

Partimos de la premisa de que la multiplicidad del cúmulo neutro “siempre” difiere de la multiplicidad del cúmulo aniónico por ± 1 . Esperar esto es razonable, dado que remover un electrón extra del anión no cambiara el orden relativo de los estados ocupados mayoritarios y minoritarios de espín. O al menos hasta ahora toda la información disponible de estructuras de aniones y sus respectivos parientes neutros confirma esta hipótesis.

Ahora bien, si se continúa con esta filosofía y se comparan las intensidades de las transiciones del cúmulo aniónico al neutro, con las intensidades obtenidas experimentalmente, también se puede determinar, por ejemplo la geometría y por lo tanto casi cualquier otra propiedad electrónica queda a nuestro alcance, por ejemplo el momento magnético del cúmulo neutro para un tamaño específico. Cantidad por demás imposible de determinar únicamente por vía experimental en un experimento de Stern-Gerlach debido a que la barra de error contiene un 50% de error en la medición para cúmulos menores de docenas de átomos. La precisión cuantitativa que arroja la herramienta teórica utilizada nos da una confianza completa en la interpretación de los resultados experimentales accesibles. Una vez identificados los estados basales de los cúmulos neutros y aniónicos se precederá a saturar la superficie por medio de átomos de hidrógeno.

Para el estudio de los tres últimos elementos de las filas 3d y 4d de la tabla periódica se utilizaran en los cálculos potenciales efectivos de coraza o pseudo potenciales para incluir los efectos relativistas indispensables para describir correctamente las propiedades de estos sistemas. Se probarán distintos Funcionales así como bases orbitales para obtener los mejores resultados para su posible comparación con datos experimentales.

De esta manera, este proyecto de investigación pretende continuar con la consolidación académica del grupo de investigación sobre Física Computacional de Nanomateriales del IIM- UNAM. Para ello, el presente proyecto plantea nuevas y más ambiciosas metas en el estudio teórico de nanomateriales, con el objetivo general de divulgar nuestros resultados en revistas de circulación internacional, con arbitraje y del mas alto valor académico y se espera que nuestros resultados permitan ampliar y ayudar a explicar el comportamiento

físico de estos sistemas y ofrecer un complemento útil para el trabajo experimental existente y futuro. Así como la formación de capital humano de la más alta calidad y capacitado en temas de frontera en la el ámbito de la Nanociencia.

Referencias

- [1] Arthur C. Reber,[†] Shiv N. Khanna,, and A. Welford Castleman, Jr. , **J. AM. CHEM. SOC.** 9 VOL. 129, NO. 33, (2007). ; Bergeron, D. E.; Castleman, A. W., Jr. Morisato, T.; Khanna, S. N. *Science*, 304, 84, (2004).; Bergeron, D. E.; Roach, P. J.; Castleman, A. W., Jr. Jones, N. O. Khanna, S. N. *Science*, 307, 231, (2005).
- [2] Roy. L. Johnston, Dalton Trans., 4193-4207 (2003) 17, 21042112.
- [3] F. Buendia, M.R. Beltran, X. Zhang, G. Liu, A. Buytendyk, K. Bowen, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 28219 (2015).
- [4]] F. Buendia, M.R. Beltran, EJPD, 44.222, (2016)
- [5] J.M. Soler, I.L. Garzón, M.R. Beltrán, *et.al.* Phys. Rev. **B61**, 5771, (2000).
- [6] S.N. Khanna, M. Beltrán and, P. Jena, Phys. Rev, **B64**, 235419, (2001).
- [7] N.O. Jones, M.R. Beltrán, and S.N. Khanna Physy. Rev, **B70**, 165406 (2004).
- [8] Tunna Baruah, M. R. Pederson, R. Zope, and M.R. Beltrán, Chemical Physics Letters, 387, 476, (2004).
- [9]] I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1600, (1998); I.L. Garzón, C. Rovira, K. Michaelian, M.R. Beltran Phys. Rev. Lett. 85, 5250 (2000).; I.L. Garzón, E. Artacho, M.R. Beltrán, et al., Nanotechnology 12, 126 (2001).
- [10] K. Michaelian, M.R. Beltrán, and I.L. Garzón, Phys. Rev. B 65, 041403 (R) (2002).

INFRAESTRUCTURA

La infraestructura con la que se cuenta actualmente es la siguiente:

En lo que respecta a equipo de cómputo tanto en software como en hardware el Instituto de Investigaciones en Materiales cuenta con computadoras personales iMac (3 máquinas) y 4 servidores duales de 16 threads cada uno.

Se cuenta con acceso a la supercomputadora central de la UNAM (Miztli). Y se cuentan con programas de dominio público para la realización de gráficos y análisis de datos.

Las bibliotecas del IM cuentan con material bibliográfico necesario para la realización de este proyecto (revistas en línea y libros relacionados con la temática de este proyecto). Sin embargo, la actualización permanente de la bibliografía sobre Física de Nanomateriales es importante y por eso solicitamos recursos en la partida de libros.

Finalmente, se cuenta con recursos humanos (secretarias, bibliotecarios y personal administrativo) para cumplir con las funciones administrativas requeridas por este proyecto.

FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

Dentro de este proyecto participará el alumno de doctorado: Fernando Buendía bajo mi dirección, dentro del postgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales que ofrece el Instituto de Investigaciones en Materiales. Y un posdoctorante: Jorge Vargas. Y finalmente un alumno de servicio social Alonso Trejo.