



Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

Centro Interdisciplinario de Posgrados

Investigación y Consultoría

Doctorado en Ingeniería Mecatrónica

Especialidad en NEMs

**ESTUDIO DE FORMA DE NANOCÚSTERES METÁLICOS POR MÉTODOS
TOPOLÓGICOS Y GEOMÉTRICOS**

Tesis que para obtener el Grado de Doctor en Ingeniería Mecatrónica

Presenta:

Estela de Lourdes Juárez Ruiz

Asesor:

Jorge A. Ascencio Gutiérrez

Puebla, México.

Febrero 2012



UPAEP – Secretaría General

Dirección General de Apoyos Académicos

Dirección del Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación.

Biblioteca Central - **Karol Wojtyla**

Tesis Digitales Restricciones de uso:

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de textos, imágenes, gráficas, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente de donde la obtuvo mencionando el autor o autores involucrados en el documento.

Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Gracias Padre Dios, por darme la vida,
salud, amor...una hermosa familia... y la
oportunidad de seguir aprendiendo...

A Jorge, por impulsarme a estudiar este
doctorado, por las experiencias vividas a
tu lado todo este tiempo de estudio, tu
amor, tu lucha por nosotros tu familia...
ah!... ¡y por tu amor a los libros!...

A mis hijos adorados Isra y Dary,
por su entusiasmo y constancia en todo
lo que hacen, por su alegría y
juegos...por su amor a la música y a todo
lo que hacen...por su cariño...por sus
ilusiones que hago más para apoyarlos
siempre...
¡¡Sigán adelante hasta lograr el cúmulo
de sus deseos!!

A papá y mamá Abel y Estelita, por toda la felicidad
y amor que me prodigaron durante mi vida a su
lado... por los estudios y comodidades que nos
brindaron ... por los viajes con los que nos
consentían tanto...entre otras muchas cosas...

A Marthita por su presencia en mi vida de
casada... aconsejándome y apoyándome en
todo momento, su entrega incondicional... su
tiempo y esfuerzo constante...por su gran
amor a mis hijos... ¡¡sus nietos adorados!!

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Jorge Ascencio, por su amistad y apoyo a lo largo de todo este tiempo, desde su entusiasmo por venir a darnos los cursos cuando éramos estudiantes del doctorado, sin cobrar muchas veces para apoyarnos, impulsándonos a desarrollar nuestras inquietudes, aportándonos ideas y ayudándonos tratando de interpretar físicamente nuestras propuestas con sus conocimientos y gran experiencia como investigador, además de su paciencia, comprensión y prudencia hasta que pudimos realizar este paso, gracias...muchas gracias.

Al Dr. Umapada Pal, por su apoyo y amistad, por enseñarnos a sintetizar nanoestructuras metálicas de oro y zinc en agua lo que culminó en una publicación invitada en Springer ¡un sueño hecho realidad!

Al Dr. Hong Bo Liu, por su amistad y apoyo en el curso de simulación molecular.

A la Dra. Rubí Salazar, a su esposo el Mtro. Fidel y al Dr. Casimiro, por su apoyo y enseñanzas en los cursos y trámites, nuestro respeto y reconocimiento.

A nuestros compañeros Emilio “Bunge”, Erick y Geno, por su amistad y por todos esos buenos momentos vividos, los desvelos haciendo la tarea, los viajes a la UNAM y las inolvidables clases por chat llenas de risas con Ascencio y Hong Bo Liu, gracias, el viaje a Cancún y los pormenores con las abejas.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis de las nanoestructuras metálicas desde la perspectiva de la Geometría y la Topología Algebraica. A través de un modelo matemático en dos dimensiones se representa la superficie de las nanoestructuras metálicas. Por medio de medidas de curvatura se establecen las superficies más afines y a través de un método topológico de transformación de superficies bidimensionales, se establecen posibles caminos para la deformación de las mismas estudiando dos ejemplos específicamente: del decaedro en el decaedro de Iro y del cuboctaedro en el icosaedro. Los resultados son analizados y comparados con resultados teóricos y experimentales.

ABSTRACT

We analyze the metallic nanostructures from a Geometric and Algebraic Topology perspective. With a two-dimensional mathematical model it's represented the metal nanostructures surface. By measures of curvature we establish the surfaces more similar and by a topological method for transformation of two-dimensional surfaces, we establish possible paths for the deformation between them. We study two specific examples: from decahedron to Iro-decahedron and from cuboctahedron to icosahedron. The results are analyzed and compared with theoretical and experimental results.

ÍNDICE

RESUMEN	
ABSTRACT	
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 PROPÓSITO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1 ANTECEDENTES.....	5
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.3 OBJETIVOS.....	7
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	7
1.5 DELIMITACIÓN DEL OBJETO DE ESTUDIO.....	8
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	9
INTRODUCCIÓN.....	9
2.1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	11
2.1.1 ENERGÍA DE NANOCLÚSTERES LIBRES.....	11
2.1.2 CUBIERTAS GEOMÉTRICAS, MOTIVOS Y TENDENCIAS GENERALES EN LA ENERGÍA.....	13
2.1.2.1 CLÚSTERES CÚBICOS CENTRADOS EN EL CUERPO: OCTAEDRO, OCTAEDRO TRUNCADO, CUBOCTAEDRO.....	13
2.1.2.2 CLÚSTERES ICOSAEDRALES.....	14
2.1.2.3 CLÚSTERES DECAEDRALES: DECAEDRO REGULAR, INO-DECAEDRO, DECAEDRO DE MARKS.....	15
2.1.3 CLÚSTERES DE AU.....	16
2.2 MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	18
2.2.1 INTRODUCCIÓN.....	18
2.2.2 CONCEPTOS Y RESULTADOS DE TOPOLOGÍA ALGEBRAICA.....	19
2.2.2.1 SISTEMA POLIGONAL.....	19
2.2.2.2 OPERACIONES DE DEFORMACIÓN.....	23
2.2.2.3 CARACTERÍSTICA EULERIANA.....	25
2.2.3 CONCEPTOS Y RESULTADOS DE GEOMETRÍA.....	27
2.2.3.1 DIAGRAMAS DE SCHLEGEL.....	27
2.2.3.2 CURVATURA DE SUPERFICIES POLIEDRALES.....	29
CAPÍTULO 3 MÉTODO DE INVESTIGACIÓN	35

3.1 ALCANCE Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN.....	35
3.2 HIPÓTESIS.....	35
3.3 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.....	35
3.4 VARIABLES DE ESTUDIO.....	37
3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES.....	37
CAPÍTULO 4 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
4.1 SÍNTESIS ACUOSA DE NANOESTRUCTURAS DE AU Y ZN	38
4.2 REPRESENTACIÓN DE LAS SUPERFICIES NANOESTRUCTURALES.....	45
4.3 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE SUPERFICIES POLIEDRALES.....	55
4.3.1 REGLAS DE DEFORMACIÓN.....	55
4.3.2 ANÁLISIS DE CURVATURA DE LAS SUPERFICIES POLIEDRALES.....	58
4.3.3 DEFORMACIÓN INO-DECAEDRO ↔ DECAEDRO.....	63
4.3.4 DEFORMACIÓN ICOSAEDRO → CUBOCTAEDRO.....	66
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	69
5.1 CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	69
5.2 CONCLUSIONES RELATIVAS AL OBJETIVO GENERAL.....	70
5.3 APORTACIONES ORIGINALES.....	71
5.4 LIMITACIONES DEL MODELO PLANTEADO.....	73
5.5 RECOMENDACIONES Y POSIBLE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO.....	73
REFERENCIAS	
ANEXO	
APÉNDICE	

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 <i>Partícula decaedra truncada de oro depositada sobre carbón amorfo.</i>	1
Fig. 2 <i>Superficie de energía potencial.</i>	3
Fig. 1.1 <i>Tabla periódica tridimensional.</i>	5
Fig. 2.1 <i>Vistas del isómero de Au para N=55.</i>	12
Fig. 2.2 <i>(a) Octaedro, (b) octaedro truncado y (c) cuboctaedro.</i>	13
Fig. 2.3 <i>Vistas del icosaedro.</i>	14
Fig. 2.4 <i>a) decaedro, b) decaedro de Ino y c) decaedro de Marks.</i>	15
Fig. 2.5 <i>Isómeros de la menor energía de clústeres de Au.</i>	16
Fig. 2.6 <i>Ejemplos de polígonos topológicos.</i>	21
Fig. 2.7 <i>Ejemplos de sistemas poligonales.</i>	21
Fig. 2.8 <i>Operaciones unidimensionales. Izquierda a derecha: subdivisión; derecha a izquierda: fusión.</i>	24
Fig. 2.9 <i>Operaciones bidimensionales. De izquierda a derecha, fusión. De derecha a izquierda, subdivisión.</i>	24
Fig. 2.10 <i>Esfera, toro y pretzel de dos agujeros.</i>	25
Fig. 2.11 <i>Diagrama de Schlegel del hexaedro.</i>	28
Fig. 4.1 <i>Soluciones coloidales de Au y Zn con diversas composiciones.</i>	38
Fig. 4.2 <i>Micrografías TEM de clústeres coloidales de varias composiciones.</i>	39
Fig. 4.3 <i>Frecuencia de tamaños para las diversas composiciones de Au y</i>	39

Zn.

Fig. 4.4 Análisis HRTEM de una muestra de Au puro: (a) múltiple gemelamiento, (b) tipo fcc; (c) nanopartícula con un solo gemelamiento; (d) coalescencia lineal de pequeñas partículas y (e) con formación arbitraria. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (barra de escala de 5 nm). 41

Fig. 4.5 Imágenes típicas HRTEM de nanopartículas de Au_1Zn_1 : (a) del tipo fcc, (b) un solo gemelamiento, (c) decaedra, (d) icosaedra; (e) junto a una estructura mayor con arreglo cúbico. Patrones de FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra de 5 nm) 41

Fig. 4.6 Análisis HRTEM de nanopartículas de Au_1Zn_3 : (a) del tipo fcc, (b) un solo gemelamiento y (c) múltiple gemelamiento (en orientación de orden cinco); (d) es observada coalescencia de partículas para un par de partículas similares y (e) dos de ellas con dimensiones diferentes. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra de 5 nm). 43

Fig. 4.7 Análisis HRTEM de nanopartículas de Au_3Zn_1 : (a) clúster de tres dominios, (b) clúster de múltiples escalones (c) estructura bajo coalescencia (d) rodillo irregular y partícula en proceso de agregación a una estructura mayor y (e) nanorodillo de superficie irregular. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra 5 nm). 44

Fig. 4.8 Octaedro, decaedro, icosaedro, cuboctaedro, tetracaidecaedro (octaedro truncado) y decaedro de Ino. 46

Fig. 4.9 Sistema octaedra: a) y b) imágenes de la superficie octaedra; c) sistema poligonal octaedra en su diagrama de Schlegel. 47

Fig. 4.10 Sistema decaedra: a) y b) imágenes de la superficie decaedra, c) ejemplo de sistema poligonal decaedra ilustrado en un diagrama de Schlegel del decaedro. 48

Fig. 4.11 Sistema icosaedra, a) y b) imágenes de la superficie icosaedra y c) ejemplo de sistema poligonal icosaedra ilustrado en su diagrama de Schlegel. 49

Fig. 4.12 Sistema cuboctaedra, a) y b) imágenes de la superficie cuboctaedra y c) ejemplo de sistema poligonal cuboctaedra en su diagrama de Schlegel. 50

Fig. 4.13 Sistema tetracaidecaedro, a) y b) imágenes de la superficie tetracaidecaedro y (c) ejemplo de sistema poligonal tetracaidecaedro en su respectivo diagrama de Schlegel.	52
Fig. 4.14 Sistema decaedro de Ino, a) y b) imágenes de la superficie decaedro de Ino y (c) sistema poligonal decaedro de Ino en un ejemplo de diagrama de Schlegel.	53
Fig. 4.15 Segundo ejemplo de sistema poligonal decaedro de Ino.	55
Fig. 4.16 Fracciones de átomos de Au en los vértices, aristas y caras en la mitad superior de un octaedro truncado en función del diámetro.	59
Fig. 4. 17 Distribuciones de población experimental de clústeres de Au con forma de icosaedros, decaedros y fcc crecidos en un experimento de agregación de gas inerte.	62
Fig. 4.18 Sistema poligonal del decaedro de Ino.	63
Fig. 4.19 a) Fusión 2D de arista 17, b) fusión 2D de arista 13 y c) fusión 1D de vértice entre aristas 15 y 14 creando Y.	63
Fig. 4.20 a) Fusión 2D de arista 2, b) fusión 2D de arista 24 y c) subdivisión 2D creando la arista O.	64
Fig. 4.21 a) Fusión 2D de arista 3, b) subdivisión 2D creando la arista P y c) fusión 2D de arista 1.	64
Fig. 4.22 a) fusión 1D de vértice entre aristas O y 25 creando Q, b) fusión 1D de vértice entre aristas 8 y P creando R.	64
Fig. 4.23 Deformación icosaedro → cuboctaedro	67
Fig. 4.24 a) fusión 2D de arista K, b) fusión 2D de arista 9 y c) fusión 2D de arista Q.	67
Fig. 4.25 a) fusión 2D de arista D, b) fusión 2D de arista S y c) fusión 2D de arista 4.	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Características de algunas superficies poliedrales.	26
Tabla 2.2 Diagramas de Schlegel de estructuras poliedrales.	29
Tabla 2.3 Deficiencia angular de un vértice en los poliedros regulares y arquimedianos.	32
Tabla 4.1 Distribución de tamaños de las diversas composiciones	40
Tabla 4.2 Triángulos del sistema poligonal octaedral.	47
Tabla 4.3 Triángulos del sistema decaedral.	48
Tabla 4.4 Sistema de triángulos icosaedral.	50
Tabla 4.5 Sistema de triángulos y cuadrados cuboctaedral.	51
Tabla 4.6 Sistema de hexágonos y cuadrados tetracaidecaedral.	52
Tabla 4.7 Sistema de triángulos y cuadrados decaedro de Ino.	54
Tabla 4.8 Porcentaje de átomos sobre la arista y las caras vs el número de átomos de un nanocristal cúbico.	59
Tabla 4.9 Deficiencia angular y formula de Legendre de algunas superficies poliedrales.	61

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado un impresionante desarrollo de la Física y la Química en un nuevo campo de conocimiento conocido como *Nanociencia*, en el que muchas cuestiones han direccionado los esfuerzos de una cantidad importante de investigadores tanto teóricos como experimentales. Los ingenieros se encuentran desarrollando una parte importante de estas investigaciones en lo que corresponde al desarrollo tecnológico, en donde se emplea la palabra *Nanotecnología*.

El propósito de estas ciencias es comprender y aplicar las propiedades de objetos materiales cuya característica principal es la de que al menos una de sus dimensiones se encuentre en el rango de unos pocos nanómetros (nm), específicamente en el rango de tamaños de 1 a 100 nm (1 nm equivale a 10^{-9} m). Estos objetos se encuentran comprendidos entre los átomos y las moléculas por un lado y la materia bulto por otro, sus propiedades son cualitativamente distintas. En particular, los nano-objetos pueden presentar propiedades que varían drásticamente con el tamaño (Baletto y Ferrando, 2005). En la Fig. 1 se muestra una imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un objeto de estas dimensiones, se trata de una partícula decaedral truncada de oro depositada sobre carbón amorfo. La partícula fue producida en un experimento de agregación de gas inerte y entonces depositada y observada

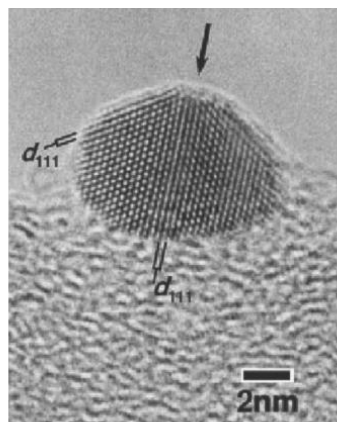


Fig. 1 Partícula decaedral truncada de oro depositada sobre carbón amorfo. Imagen obtenida del artículo (Baletto y Ferrando, 2005).

Entre estos objetos se encuentran los *nanoclústeres*, que se definen como agregados de átomos o moléculas con un número de partículas constituyentes en el rango de 10 a 10^6 . En contraste con las moléculas, los nanoclústeres no tienen un tamaño o composición fijo. Pueden ser homogéneos, esto es compuestos de un sólo tipo de átomo o molécula, o heterogéneos, ser neutros o cargados. Pueden permanecer juntos por muchos tipos de fuerzas: atracción fuerte entre iones con cargas opuestas, atracción de Van der Waals, enlace químico covalente o enlace metálico. En el caso específico de los pequeños clústeres metálicos, se mantienen unidos más por fuerzas del tipo de enlace covalente que por fuerzas ejercidas por los electrones casi libres característicos de los metales bulto.

Los nanoclústeres tienen propiedades especiales porque son objetos pequeños finitos con frontera, donde las propiedades de invariancia traslacional no aplican. Por esta razón, los clústeres pueden presentar una estructura nanocristalina, siendo la icosaedra y dodecaedra las más conocidas o cristalina, simplemente piezas de materia bulto. Una de las cuestiones en la ciencia de clústeres es comprender qué estructuras cristalinas o nanocristalinas prevalecen para un determinado tamaño y composición. Siendo objetos pequeños, los nanoclústeres poseen una muy alta razón *superficie/volumen* por lo que la contribución de energía de la superficie incluyendo los términos de las caras, aristas y vértices no es insignificante y depende fuertemente del tamaño.

El punto de partida para la comprensión de las propiedades de los clústeres es el estudio de su forma, tamaño y estructura. Con respecto a la forma, se ha demostrado que puede ser un factor responsable de sus propiedades químicas, ópticas y electrónicas. Por ello se plantea la siguiente pregunta tomando en cuenta el tamaño y composición, ¿Cuál es la forma más estable en un clúster metálico desde un punto de vista energético? Una posible manera de hallar la respuesta es encontrar el mínimo global de la energía potencial como una función de las coordenadas de los núcleos atómicos, donde la superficie de energía potencial es el producto de las interacciones elementales entre los componentes del clúster. Dependiendo del material y del tamaño, este cálculo puede presentar enormes dificultades (Fig. 2).

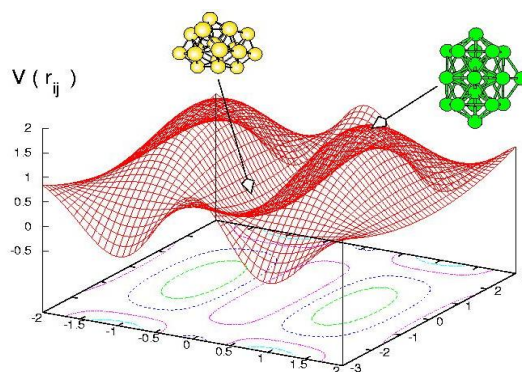


Fig. 2 Superficie de energía potencial.

En este trabajo se realiza un estudio de la forma de clústeres metálicos en el rango de unos cuantos nanómetros a través de métodos y modelos de la Matemática como son la Topología Algebraica y la Geometría. Se propone una conjunción de técnicas que provee de una representación geométrica bidimensional de la superficie de las nanoestructuras metálicas y de un lenguaje algebraico-combinatorio que permite clasificar el nivel de energía específica de los átomos constituyentes de los vértices, las aristas y caras del nanocluster.

A través del análisis de curvatura de las diversos nanoclústeres y el número de vértices, aristas y caras, se establece la afinidad entre varias configuraciones y se compara con datos experimentales. Se describe geométrica y algebraicamente posibles procesos de transformación conformacional, lo cual podría sentar las bases para el análisis de las posibles transformaciones estructurales.

El escrito está organizado de la manera siguiente. En el Capítulo 1 se presenta el propósito de la investigación: el planteamiento del problema, el objetivo general, los objetivos específicos, la justificación y la delimitación del objeto de estudio.

En el Capítulo 2 se establece el marco teórico conceptual y referencial de la investigación. Con respecto al primero, se hace una rápida revisión de las propiedades de los pequeños nanoclústeres metálicos libres, su forma y dependencia con el tamaño en particular de los clústeres de Au. Con respecto al marco referencial, se enuncian los conceptos y resultados de Topología Algebraica y Geometría directamente vinculados a la investigación, como son las

superficies bidimensionales, los sistemas poligonales y esquemas combinatorios así como el teorema de Euler, diagramas de Schlegel y curvatura.

En el Capítulo 3 se presenta el método de investigación, el enfoque de la propuesta, la hipótesis de investigación, las variables de estudio, su operacionalización y el diseño de la investigación.

En el Capítulo 4 se exponen los resultados y discusión de la investigación, los cuales se encuentran distribuidos en tres secciones: la síntesis acuosa de nanoestructuras de Au y Zn, la representación de superficies poliedrales por medio de diagramas de Schlegel y esquemas topológicos-combinatorios y el análisis de afinidad geométrica y procesos de transformación de diferentes superficies nanoestructuradas.

Las conclusiones del trabajo se presentan en el Capítulo 5 así como posibles líneas de investigación para la continuación de este trabajo.

CAPÍTULO 1 PROPÓSITO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 ANTECEDENTES

En el estudio de nanoclústeres se han realizado diferentes contribuciones entre las que podemos mencionar los esfuerzos por crear una nueva tabla periódica tridimensional con el tamaño y composición de los clústeres definiendo la tercera dimensión, con la posibilidad de generar átomos artificiales de clústeres o superátomos de todos los elementos, que vinculen la estructura de los superátomos en relación a sus propiedades. Los trabajos de (Montejano-Carrizales *et al.*, 2004) vinculan el número de átomos de nanoestructuras estables con términos de la sucesión de Fibonacci y (Khanna, Jena, 1995) presentan una aproximación a la construcción de nuevos materiales formados por superátomos con la idea de que éstos conserven su geometría y propiedades generando así nuevas posibilidades en la creación de nuevos materiales (Fig. 1.1).

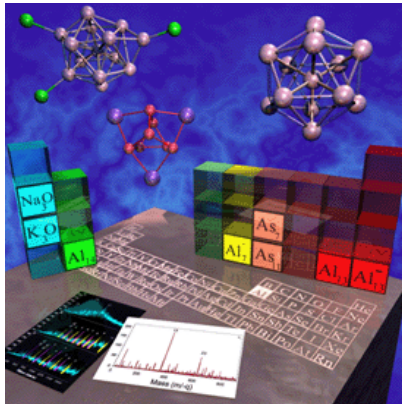


Fig. 1.1 Tabla periódica tridimensional (imagen extraída de Shiv Research Khanna Group)

Con respecto a la aplicación de la topología y geometría al estudio de nanoestructuras podemos mencionar en la topología química, el estudio de estructuras moleculares tridimensionales, tensión superficial, energía potencial, medidas de quiralidad y fullerenos (Bonchev and Rouvray, 1999). La topología también se ha utilizado en el estudio de la teoría electrónica de metales (Kosevich A. M. pp. 3-28), en estudios de crecimiento y aglomeración (Osipov V. A. pp. 93-115) y nanotubos de carbono (Yi J., 2005, pp. 132-136). La característica

de Euler para la clasificación de formas y sus propiedades químicas, la curvatura y su relación con la tensión superficial, los grupos de homotopía como una herramienta para el análisis de la forma (ver Bonchev and Rouvray, 1999).

En el estudio de las nanoestructuras metálicas, se destacan los esfuerzos de los investigadores en el esclarecimiento de las propiedades de los clústeres dependientes del tamaño, estructura y composición, buscando mecanismos de nucleación, crecimiento y estabilización controlada por diversos métodos, con el propósito final de crear nuevos materiales con propiedades específicas.

La estabilidad de los materiales con respecto a agentes externos como una diferencia de presión o cambio de temperatura es un requerimiento básico, por lo que se hace necesario comprender -en el caso que nos ocupa- los posibles mecanismos de transición estructural en nanoestructuras metálicas.

1. 2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Formulación del problema

¿Es posible analizar las conformaciones nanoestructurales metálicas por medio de una representación geométrica y topológica-algebraica por medio de la cual sea posible determinar su afinidad geométrica y establecer posibles procesos de transformación o deformación?

Sistematización del problema

- I. *¿Cómo representar la forma de nanoestructuras metálicas de manera sencilla y sin pérdida de información?*
- II. *¿Es posible establecer un lenguaje simbólico formal estructurado para identificar las diversas conformaciones morfológicas de nanoestructuras metálicas?*

- III. *¿Se pueden establecer criterios de afinidad en nanoestructuras metálicas basados únicamente en la forma de su superficie?*
- IV. *¿Cómo analizar geométrica y algebraicamente posibles transformaciones estructurales en clústeres metálicos?*

1. 3 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar la superficie de nanoestructuras metálicas, su afinidad conformacional y sus procesos de transformación o deformación estructural a través de modelos y técnicas de la Topología Algebraica y la Geometría.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. *Representar las conformaciones morfológicas de nanoestructuras metálicas por medio de un modelo geométrico bidimensional.*
- II. *Establecer un lenguaje combinatorio (topológico-algebraico) para distinguir las diversas superficies nanoestructurales.*
- III. *Analizar las más afines conformaciones nanoestructurales por medio de diversas medidas geométricas de la superficie y compararlas con resultados experimentales.*
- IV. *Analizar posibles procesos de transformación morfológica de nanoestructuras metálicas por medio de técnicas de la Topología Algebraica.*

1. 4 JUSTIFICACIÓN

La propuesta tiene la intención de proponer un modelo geométrico-topológico en dos dimensiones que permita analizar pequeños sistemas, clústeres (incluso no metálicos) y clústeres de clústeres de manera eficiente y práctica, debido a que los clústeres metálicos presentan una gran variedad de características dependiendo del tipo de material, su tamaño,

forma y estructura, pues aún clústeres amorfos pueden ser estables (Garzón *et al.*, 2003, Khanna and Jena, 1995, Qian *et al.*, 2010, Ascencio *et al.*, 1999).

A través del modelo, es posible ilustrar en un esquema bidimensional el estado energético de cada átomo en la superficie del clúster, el vínculo con sus vecinos, analizar configuraciones afines geométricamente y posibles transformaciones conformacionales cuando el sistema es sometido a una fuente de energía.

Por ello, en la propuesta que se plantea en este trabajo se conservan las propiedades topológicas del clúster tridimensional, pero permitiendo un análisis visual y manipulable en 2D así como la descripción de su estructura con un lenguaje algebraico simple y de sus posibles transformaciones superficiales debido a cambios de fase.

1. 5 DELIMITACIÓN DEL OBJETO DE ESTUDIO

El trabajo está limitado al estudio de nanoestructuras metálicas a través de métodos geométricos y de topología algebraica. No se realizan simulaciones ni utilizan aplicaciones con software especializado. Se hacen comparaciones con resultados experimentales.

El estudio abarca a las superficies nanoestructurales, no a los sistemas completos. Se presenta un estudio preliminar de síntesis de nanoestructuras metálicas de Au y Zn con diversas composiciones, para comprender los procesos de nucleación y crecimiento nanoestructural.

Asimismo, se realiza un estudio de forma a través del concepto geométrico de curvatura.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

INTRODUCCIÓN

Desde el trabajo pionero de (Ino y Owaga, 1967), se sabe que los nanoclústeres asumen formas y estructuras diferentes a las correspondientes del material bulto. Una de las principales razones es la naturaleza de las fuerzas que controlan su crecimiento tales como la tensión superficial y las transiciones de fase (Yacaman, Ascencio *et al.*, 2001, Nanda, 2005, Nagaev, 1992).

Numerosos estudios han tratado con la forma y estructura de nanoclústeres (ver por ejemplo Ascencio *et al.*, 2001; Landman *et al.*, 1992; Juárez *et al.*, 2007). Estas propiedades no necesariamente permanecen constantes, pues una pequeña excitación puede inducir transiciones conformacionales. (Ijima e Ichihashi, 1986) mostraron una partícula de oro de aproximadamente 2 nm fluctuando entre el cuboctaedro, icosaedro y una estructura de un solo gemelamiento (twin) a frecuencias de aproximadamente 10 Hz. Este fenómeno abrió el camino hacia nuevas investigaciones en torno al estudio de la forma de las pequeñas estructuras y sus procesos de transición conformacional. En su estudio han sido propuestos dos modelos principalmente. El primero propone la completa fusión (melting en inglés) de la partícula seguida por una recristalización a la nueva estructura (Howie, 1986). El segundo modelo asume que las diferentes conformaciones tienen energías similares y una baja barrera de energía entre ellas (Howie, 1986; Ascencio *et al.*, 2001). Este fenómeno ha sido llamado cuasi fusión por Marks y sus colaboradores y hace referencia al comportamiento tipo fluido observado en las nanopartículas metálicas.

El estudio de forma y estructura de nanoestructuras así como de su equilibrio y procesos de transformación pueden ser aproximados a través de mínimos de energía superficial, donde los atributos geométricos de la estructura tales como área superficial, volumen, longitud de la arista o radio están presentes de manera natural (Nagaev, 1992).

La evolución de trabajos previos relacionados a la morfología cristalina empezó con aproximaciones independientes del tamaño del cristal, válidos en la macro escala. La estabilidad relativa de diferentes formas cristalinas fue primero tratada por (Wulff, 1901) y se basaba en la minimización de la energía total superficial. Para describir la forma de nanocristales metálicos en equilibrio termodinámico como una función del tamaño, (Cleveland y Landman, 1991) incluyeron términos elásticos dependientes del volumen en las expresiones de energía libre. (Yacaman *et al.*, (1991) realizan una revisión de forma y estabilidad de nanopartículas metálicas en el rango de tamaños de 1-100 nm comparando resultados teóricos y experimentales, así como mecanismos de tensión que se liberan en nanopartículas más grandes. Concluyen que las truncaciones encabezan las formas preferidas de pequeñas nanopartículas hasta los 5 nm pero para tamaños mayores, la tensión interna y formación de defectos domina la estructura de las nanopartículas.

Entre las dificultades experimentales para la determinación de formas más estables en nanocristales se encuentra la distribución de tamaños e isómeros, medio ambiente químico y presencia de formas en no equilibrio termodinámico, por lo que una interpretación sistemática de resultados experimentales sigue siendo difícil de alcanzar.

En el estudio de los procesos de transición conformacional, se plantean principalmente dos modelos. El primero propone la completa fusión de la partícula seguida por una recristalización a la nueva estructura (Howie, 1986). El segundo modelo asume que las diferentes conformaciones tienen energías similares y una baja barrera de energía entre ellas (Ascencio *et al.*, 2001). Este fenómeno es llamado cuasi-fusión (quasi-melting) por Marks y sus colaboradores y hace referencia al comportamiento tipo fluido observado en las nanopartículas metálicas.

2.1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

2.1.1 ENERGÍA DE NANOCLÚSTERES LIBRES¹

A bajas temperaturas, la estructura más favorecida de un conjunto de N partículas es la que reduce al mínimo su energía total. En grupos de átomos, por ejemplo, la estructura más favorecida es el mínimo global de la energía potencial en función de las coordenadas de los núcleos atómicos $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ (llamada energía potencial de superficie o EPS). Tradicionalmente se han dedicado grandes esfuerzos a la búsqueda de métodos confiables para el cálculo de la energía total, y la búsqueda de mínimos locales y globales. Esta tarea implica los siguientes pasos:

- a) Construcción de un modelo para las interacciones entre los constituyentes elementales del clúster; esto se puede lograr ya sea tratando de resolver directamente la ecuación de Schrödinger (métodos *ab initio*) o mediante la construcción de potenciales semi-empíricos interpartículas.
- b) Búsqueda de los isómeros más favorecidos por algunos algoritmos de optimización global.

Dependiendo del material y del tamaño del clúster, esto representa enormes dificultades pues el número de mínimos se incrementa más que polinomialmente con el tamaño del clúster (hay indicadores de una proporcionalidad e^N). Así, un clúster Lennard-Jones de 13 átomos tiene alrededor de 10^3 mínimos locales pero este número es al menos 10^{12} para un clúster de 55 átomos. Por ello, es muy importante encontrar las tendencias generales que ayuden a destacar secuencias favorables de las estructuras en diferentes rangos de tamaño.

Esto puede hacerse sobre la base de consideraciones geométricas, donde la construcción de familias de estructuras de alta simetría es tratada. Los tamaños de estructuras energéticamente más estables son llamados a menudo *tamaños mágicos*. Los tamaños

¹ Esta sección ha sido realizada basada en el artículo de F. Baletto and R. Ferrando: Structural properties of nanoclusters, Reviews of Modern Physics, Vol. 77, 2005.

mágicos pueden corresponder (tentativamente) a realizaciones de estructuras geoméricamente perfectas (tamaños geométricos mágicos) o al cierre de una capa electrónica (tamaños electrónicos mágicos). Sin embargo, existen evidencias de que estructuras de baja simetría presentan excelentes mínimos de energía como lo muestran Garzón y sus colaboradores (Garzón, Michaelian *et al.*, 1998; Garzón, Beltrán *et al.*, 2003), que modelaron nanoclústeres de Au con el potencial de Gupta y utilizando algoritmos genéticos encontraron nanoclústeres de los números mágicos $N = 38$ y $N = 55$ de baja simetría. En el caso particular de $N = 55$, el nanoclúster es un icosaedro fuertemente distorsionado y reordenado, que conserva algunos vértices de 5 caras (Fig. 2.1).

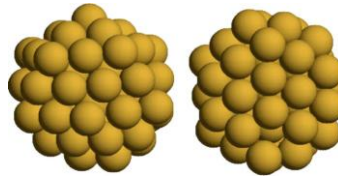


Fig. 2.1 Vistas del isómero de Au para $N=55$ encontrado por (Garzón, Michaelian, *et al.*, 1998).

La energía de enlace E_b de un clúster de tamaño N con una estructura dada, puede describirse por la fórmula:

$$E_b = aN + bN^{2/3} + cN^{1/3} + d, \quad (2.1)$$

donde el primer término corresponde a una contribución de volumen, mientras que los otros tres representan contribuciones de superficie: caras, aristas y vértices (específicamente, el primer término corresponde a una contribución de volumen (lineal en N), mientras que el segundo representa una contribución de superficie (proporcional a $N^{2/3}$) con correcciones dependientes de la curvatura (proporcionales a $N^{1/3}$). En modelos continuos, el término constante se debe contar por el hecho de que cuando $N = 1$, $E_b = 0$.) Los coeficientes son tratados como parámetros libres e independientes.

Las contribuciones de volumen y superficie están en competencia. Los clústeres con baja energía en la superficie presentan formas cuasi-esféricas (optimizando la razón *superficie/volumen*), con caras de empaquetamiento compacto. Por otro lado, no es posible

construir clústeres de forma esférica sin tensión interna, lo cual da una contribución de volumen.

2.1.2 CUBIERTAS GEOMÉTRICAS: MOTIVOS ESTRUCTURALES Y TENDENCIAS GENERALES EN LA ENERGÍA

2.1.2.1 CLÚSTERES CÚBICOS CENTRADOS EN EL CUERPO: OCTAEDRO, OCTAEDRO TRUNCADO Y CUBOCTAEDRO

Un octaedro (Fig. 2.2a) está compuesto por dos pirámides cuadradas que comparten la base. Su superficie consiste de ocho caras triangulares compactamente empaquetadas (close-packed) (111), pero la estructura tiene una alta razón *superficie/volumen*. Poliedros con una menor razón *superficie/volumen* son obtenidos truncando simétricamente sus 6 vértices obteniendo caras cuadradas y hexagonales (Fig. 2.2b).



Fig. 2.2 (a) Octaedro, (b) octaedro truncado y (c) cuboctaedro.

El octaedro truncado puede ser caracterizado por dos índices: la longitud de las aristas n_l del octaedro completo y el número de capas n_{cut} cortadas en cada vértice. En la figura 2.2, para el octaedro en (a) $(n_l, n_{cut}) = (7, 0)$ para el octaedro truncado $(n_l, n_{cut}) = (7, 2)$ y para el cuboctaedro $(n_l, n_{cut}) = (7, 3)$. Un octaedro perfectamente truncado tiene un número de átomos $N_{tot}(n_l, n_{cut}) = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l) - 2n_{cut}^3 - 3n_{cut}^2 - n_{cut}$. Esta ecuación define la serie de números mágicos para estructuras octaédricas truncadas. Las caras cuadradas tienen una simetría (111) y aristas de $n_{cut} + 1$ átomos. Las caras (111) no son en general hexágonos regulares. De hecho, tres aristas de los hexágonos son comunes a caras cuadradas por lo que tienen $n_{cut} + 1$ átomos, mientras que las tres aristas restantes $n_l - 2n_{cut}$ átomos. Así, son posibles hexágonos regulares sólo si $n_l = 3n_{cut} + 1$; octaedros truncados con caras hexagonales son llamados octaedros truncados regulares. Cuando $n_l = 2n_{cut} + 1$ las caras

hexagonales degeneran en triángulos y es obtenido el cuboctaedro, el cual es usualmente no energéticamente favorecido por sus grandes caras (100).

2.1.2.2 CLÚSTERES ICOSAEDRALES

El icosaedro llamado, llamado de Mackay es una estructura no cristalina organizada en capas (shells). Un icosaedro con k capas tiene $N(k) = \frac{10}{3}k^3 - 5k^2 + \frac{1}{3}k - 1$ átomos (por eso la serie de números mágicos es 1, 13, 55, 147, ...). El icosaedro de la Fig. 2.3 tiene $k = 4$ capas. Un icosaedro con k capas tiene el mismo número de partículas que un cuboctaedro con $n_{cut} = k - 1$.

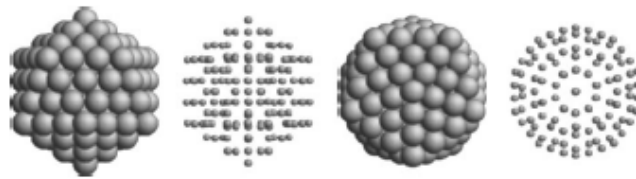


Fig. 2.3 Vistas del icosaedro.

Un icosaedro consta de 20 caras triangulares de lado k y 12 vértices. Cada par de vértices opuestos yacen a lo largo de un eje de simetría de orden 5 (fivefold). Un icosaedro puede ser pensado como compuesto de 20 tetraedros fcc que comparten un vértice común en el sitio central. Cuando 20 tetraedros son empaquetados juntos alrededor de un vértice común, existen grandes intersticios. Para llenar estos espacios los tetraedros se distorsionan.

Las distancias de los átomos entre las capas son comprimidas mientras que las distancias dentro de las capas son expandidas. Las caras de un icosaedro tienen simetría distorsionada (111).

Átomos extra depositados sobre las caras de un icosaedro de Mackay pueden ser apilados o en sitios fcc o en sitios hcp. Islas de átomos apilados fcc son parte de la siguiente capa de Mackay, mientras que islas de átomos apilados hpc forman una así llamada sobrecapa anti-Mackay.

2.1.2.3 CLÚSTERES DECAEDRALES: DECAEDRO REGULAR, DECAEDRO TRUNCADO DE INO Y DECAEDRO TRUNCADO DE MARKS

Un decaedro está compuesto por dos pirámides pentagonales que comparten la base. Tiene un solo eje de simetría de orden cinco y está formado por cinco tetraedros que comparten una arista común en el eje de simetría. Cuando cinco tetraedros regulares son empaquetados, permanecen huecos, pero son menores que en el caso del icosaedro. Estos huecos son llenados distorsionando el tetraedro, introduciendo alguna tensión (strain). Los decaedros regulares (Fig. 2.4a) están limitados por diez caras compactamente empaquetadas del tipo (111), pero poseen una gran razón *superficie/volumen*, la cual puede ser disminuida truncando las aristas alrededor de la base común obteniendo el decaedro de Ino con cinco caras de tipo (111). Incluso una mejor estructura es el decaedro de Marks obtenido introduciendo entradas que separan las caras tipo (111) (ver Fig. 2.4c).



Fig. 2.4 a) decaedro, b) decaedro de Ino y c) decaedro de Marks.

El decaedro se caracteriza por tres índices enteros (m, n, p) , donde m y n son las longitudes de los lados de las caras perpendiculares (100) y paralelas al eje, respectivamente; p es la profundidad de la entrada de Marks. Así, un decaedro regular tiene índices de la forma $(m, 1, 1)$ (un decaedro (5,1,1) es mostrado en la primera fila de la Fig. 2.4); un decaedro de Ino tiene índices $(m, n, 1)$ con $n > 1$ (un decaedro de Ino (4,2,1) es mostrado en la segunda fila) y un decaedro de Marks tiene (m, n, p) con $n, p > 1$ (un decaedro de Marks (2,2,2) es mostrado en la tercera fila).

Un decaedro de Marks tiene $h = m + n + 2p - 3$ átomos a lo largo de su eje de simetría y un número total de átomos dado por la fórmula

$$N = \frac{30p^3 - 135p^2 + 207p - 102}{6} + \frac{5m^3 + (30p - 45)m^2 + (60(p^2 - 3p) + 136)m}{6} + \frac{n(15m^2 + (60p - 75)m + 3(10p^2 - 30p) + 66)}{6} - 1. \quad (2.2)$$

De esta fórmula se sigue que un decaedro de Ino tiene

$$N = \frac{5m^3 - 15m^2 - 16m + n(15m^2 - 15m + 6)}{6} - 1 \quad (2.3)$$

átomos. En caso de que $n = m$ y $p = 1$ (caras cuadradas tipo (100)) un decaedro tiene entonces el mismo número de átomos que un icosaedro de m capas y un cuboctaedro con $n_{cut} = m - 1$. Finalmente, un decaedro regular tiene $N = \frac{5m^3 + m}{6}$ átomos.

2.1.3 CLÚSTERES DE AU

Pequeños clústeres de Au ($N \leq 10$) han sido estudiados a profundidad por métodos *ab initio* encontrando que las mejores estructuras son planares (ver la Fig. 2.5).

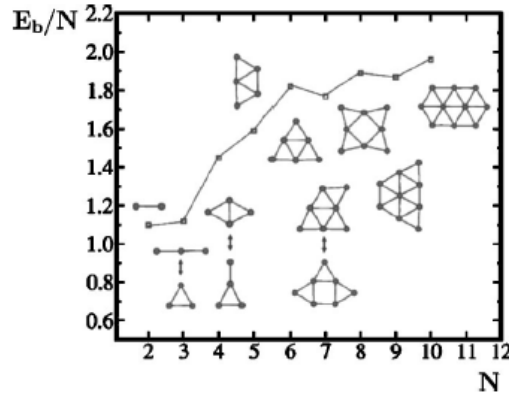


Fig. 2.5 Isómeros de la menor energía de clústeres de Au. Todos los clústeres son planares hasta al menos $N=10$. La energía de enlace por átomo E_b/N (en eV) es mostrada también. Para isómeros con una diferencia en energía menor que 0.1eV se muestran ambas estructuras. (Imagen de Bonacic-Koutecky et al., (2002) referenciada en Baletto y Ferrando, (2005).

Estos resultados han sido confirmados y extendidos por varios investigadores. Algunos de ellos han afirmado que hasta $N = 14$ son estructuras planares y que es un tetraedro para $N = 20$. Para $N = 38$ y $N = 55$ se ha mencionado en la introducción la evidencia teórica de

clústeres de baja simetría. Excepto con el potencial de Murrell-Mottram que da clústeres de alta simetría. Estos resultados indican que estructuras de baja simetría están en competencia y que el mínimo global es sensitivo a los detalles finos de la parametrización del potencial. Un argumento a favor de las estructuras de baja simetría se sigue del descubrimiento hecho por (Michaelian *et al.*, 1999), de que una estructura de baja simetría en $N = 75$ es menor en energía que el decaedro de Marks (2,2,2), en contraste con todos los resultados semiempíricos.

Para tallas mayores, (Cleveland *et al.*, 1997) y (Baletto, Ferrando *et al.*, 2002) realizaron cálculos semiempíricos para comparar estructuras de diversos motivos, encontrando que el decaedro de Marks es el más favorable hasta $N \sim 500$.

La comparación de estas predicciones teóricas con los experimentos es complicada porque los clústeres de Au son muy frecuentemente pasivados durante o después del proceso de formación y es difícil determinar en qué medida esta acción puede modificar la estructura. Tratando de empatar los cálculos con los resultados experimentales se trata de comparar aquellos experimentos en los que los clústeres observados fueron capaces de alcanzar su estructura de equilibrio. Esto fue posible en el trabajo de (Patil *et al.*, 1993), quien produjo clústeres libres de Au en fuentes de agregación de gas inerte. Los clústeres fueron posteriormente calentados lentamente por debajo de su temperatura de fusión y después enfriados lentamente (por aproximadamente un segundo). Finalmente, los clústeres fueron depositados y observados. Estos clústeres fueron identificados como fcc, aún en pequeñas tallas ($N \cong 400$), en buena coincidencia con los tamaños calculados por (Baletto, Ferrando, *et al.*, 2002).

Por otro lado, para $N \gg 400$ varias observaciones encuentran estructuras icosaedrales. Por ejemplo, (Ascencio *et al.*, 1998, 2000) han observado por microscopía electrónica de alta resolución una variedad de formas (decaedros, octaedros truncados y estructuras amorfas) en partículas pasivadas de unos cuantos nanómetros de diámetro, con prevalencia, sin embargo, de decaedros de Ito y (posiblemente) de Marks.

Clústeres de 2 a 4 nm de diámetro han sido detectados por difracción de rayos X (Zanchet *et al.*, 2000). Más aún, en un experimento reciente, (Koga y Sugawara, 2003) han analizado una gran muestra de clústeres libres obtenidos en una fuente de agregación de gas inerte con diámetros de 3 a 18 nm y encontraron que el icosaedro fue el más frecuente y el decaedro el segundo más frecuente, estando ausentes los clústeres fcc. Estos resultados son un indicador a favor de efectos cinéticos.

2.2 MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

2.2.1 INTRODUCCIÓN

Las estructuras moleculares han sido estudiadas desde un enfoque topológico desde el siglo XIX cuando fue establecida una diferencia entre la geometría y la topología de las moléculas en la que fue llamada la “nueva teoría atómica” (Sylvester, 1878).

La diferencia más importante entre geometría y topología es que mientras en geometría los conceptos de distancia y ángulo son importantes, en topología no. En su lugar, son propiedades esenciales la continuidad y la conexidad.

Una definición coloquial de topología es “la geometría de la hoja elástica” donde uno puede considerar un objeto topológico hecho de material elástico en el que es permitida cualquier deformación (expansión, contracción o torsión) siempre y cuando el material no sea rasgado o cortado y pegado en otra posición, pues lo que se pretende con este proceso es mantener los puntos “suficientemente cercanos” de esta manera. Una transformación continua de un objeto en otro por medio de una deformación de este tipo es llamada homeomorfismo y los objetos inicial y final son llamados homeomorfos. Así por ejemplo, una hoja de papel elástica en forma rectangular es homeomorfa a un círculo o a una esfera con un agujero.

Las nanoestructuras no son objetos rígidos, pueden tener cambios conformacionales y enlaces que se extienden o tuercen sin perder su integridad. Entonces, estos cambios

geométricos de las nanoestructuras pueden ser tratados como homeomorfismos de objetos topológicos.

El concepto de homeomorfismo tiene un significado adicional; no es sólo un cambio del mismo objeto, sino también un mapeo continuo reversible de un objeto topológico en otro (aplicación biunívoca). Por ello, objetos con propiedades geométricas muy diferentes tienen superficies bidimensionales homeomorfas, y pueden ser deformados continuamente uno en otro.

La interpretación de homeomorfismo puede resultar importante a la hora de describir los procesos de transformación conformacional de las nanoestructuras metálicas, que siendo formas poliedrales pertenecen al mismo tipo de homotopía, por lo cual son homeomorfas. Su importancia para este estudio estriba en la posibilidad de estudiar desde una perspectiva algebraica-combinatoria los procesos de transformación conformacional homeomorfos que ocurren en las superficies nanoestructurales.

En esta sección se presentan los conceptos y resultados esenciales de topología algebraica (para una revisión más completa, consultar los textos de (Massey, 1972; Brown, 1988). Con respecto a geometría, se exponen los conceptos de característica euleriana, diagrama de Schlegel y curvatura, con el propósito de proporcionar una mayor comprensión de los resultados expuestos en el capítulo 4.

2.2.2 CONCEPTOS Y RESULTADOS DE TOPOLOGÍA ALGEBRAICA

2.2.2.1 SISTEMA POLIGONAL

Un conjunto no vacío, finito o infinito $\mathcal{M}$ de objetos matemáticos, llamados *puntos del conjunto* es denominado un *espacio de vecindades* si para cada punto pueden ser definidos ciertos subconjuntos como vecindades del mismo; estos entornos deben satisfacer los siguientes axiomas:

Axioma A: Para cada punto p del espacio de vecindades $\mathcal{M}$, existe al menos una vecindad. Toda vecindad de p contiene a p . Designamos una vecindad de p por $U(p|\mathcal{M})$.

Axioma B: Todo subconjunto de $\mathcal{M}$ que contenga una vecindad $U(p|\mathcal{M})$ de p , es también una vecindad de p .

Si A y B son espacios de vecindades, una *aplicación o mapeo* T de A en B es una transformación que hace corresponder a cada punto p de A exactamente un punto p' de B . Llamamos a $p' = T(p)$ *punto imagen* de p y al conjunto de todos los puntos imágenes A' , *conjunto imagen* de A . Hablamos de una aplicación de A en B , cuando $A' \subseteq B$ y de una aplicación de A sobre B si $A' = B$. La aplicación de A en B se llama *biunívoca* cuando dos puntos distintos de A tienen puntos imágenes distintos. En este caso, existe una única aplicación recíproca de A' en A que relaciona cada punto p' con el punto de origen; se designa por T^{-1} .

Una aplicación T de A en B es *continua* en el punto p de A si para cada vecindad $U(p' | B)$ de la imagen p' , existe una vecindad $U(p | A)$ de p cuya imagen está contenida en $U(p' | B)$. La aplicación T es *continua* en A si es continua en cada punto de A .

Una aplicación biunívoca T de A sobre A' es *topológica* cuando T y T^{-1} son ambas *continuas*. Dos espacios de vecindades son *homeomorfos* si existe una aplicación topológica de uno sobre otro.

Podemos dividir los puntos de un espacio de vecindades $\mathcal{M}$ en clases (subconjuntos) tal que cada punto pertenezca a una sola clase. Los puntos de una clase se llaman *puntos equivalentes*. Si $\mathcal{M}'$ es un conjunto de clases de puntos equivalentes de $\mathcal{M}$, existe un mapeo inducido de $\mathcal{M}$ sobre $\mathcal{M}'$ definido por la inclusión de cada punto de $\mathcal{M}$ en su correspondiente clase de equivalencia. $\mathcal{M}'$ es un espacio de vecindades con la convención siguiente:

Sean $p_1, p_2, \dots$ un subconjunto de puntos de $\mathcal{M}$ que pertenecen a una misma clase y son mapeados en el punto p' de $\mathcal{M}'$. Una vecindad $U(p' | \mathcal{M}')$ de p' se define como la imagen de $U(p_1 | \mathcal{M}) \cup U(p_2 | \mathcal{M}) \cup \dots$ donde cada $U(p_i | \mathcal{M})$ es una vecindad de p_i . Este conjunto de vecindades satisface los axiomas A y B (para ver una demostración de este hecho consultar Massey, 1972, p. 41).

Un *polígono topológico* es un disco circular en $\mathbb{R}^2$ cuyo perímetro está dividido en r segmentos ($r \geq 2$), llamados *lados* del polígono por medio de r puntos llamados *vértices* del polígono. También es un polígono toda aplicación topológica del disco, trasladando a esta imagen las denominaciones de lados y vértices. Para $r \geq 3$ un polígono puede representarse como un trozo convexo de superficie del plano $\mathbb{R}^2$ delimitado por segmentos rectilíneos (Fig. 2.6).

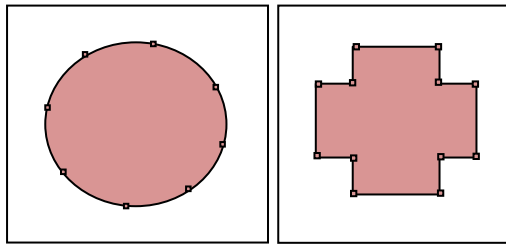


Fig. 2.6 Ejemplos de polígonos topológicos.

Sea $\mathcal{M}$ un conjunto de polígonos topológicos sin puntos comunes. Un *sistema poligonal* $\mathcal{M}'$ de $\mathcal{M}$ es obtenido por la aplicación topológica de sus lados entre sí de tal manera que los puntos del contorno de uno de estos lados se transforman en los del contorno de otro lado (Fig. 2.7).

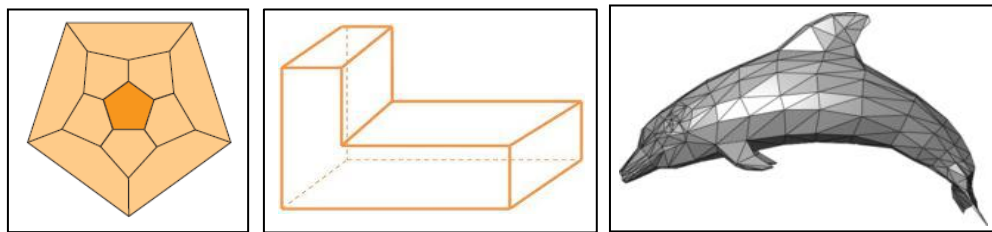


Fig. 2.7 Ejemplos de sistemas poligonales.

En este trabajo trataremos los sistemas poligonales que tienen un número total de lados par y cada lado está topológicamente identificado (pegado) con otro. Además, la identificación o pegado de los lados debe satisfacer la condición de *conexidad*, es decir, que los polígonos no pueden dividirse en dos subconjuntos con los lados de cada uno de ellos identificados exclusivamente entre sí. Esto debido a que estos sistemas poligonales corresponden a las estructuras cerradas de las conformaciones morfológicas atomísticas.

Los puntos de un sistema poligonal $\mathcal{M}'$ que son aplicados entre sí producen tres clases diferentes de puntos equivalentes:

- ✚ Un punto del interior de un polígono, que es equivalente a sí mismo (clase con un solo elemento).
- ✚ Puntos interiores de un lado de un polígono. Para cada uno de los cuales existe exactamente un punto equivalente (pegado de lados).
- ✚ Vértices, que pueden tener uno, varios o ningún punto equivalente.

Tanto el conjunto de puntos $\mathcal{M}$ como $\mathcal{M}'$ son espacios de vecindades.

El conjunto de puntos resultante obtenido por la identificación de puntos equivalentes recibe el nombre de *superficie cerrada*, *variedad cerrada* o *poliedro*. El adjetivo “cerrada” significa que la superficie tiene un número finito de polígonos y que no tiene aristas libres. En este trabajo restringiremos el estudio a los *poliedros regulares o semi-regulares convexos, de tres, cuatro o cinco coordenadas con longitud de arista constante*; estos poliedros están formados exclusivamente por caras poligonales regulares, en cada vértice inciden tres, cuatro o cinco polígonos respectivamente y todos sus vértices están rodeados de la misma manera. Los sólidos platónicos y arquimedianos son un ejemplo de este tipo de poliedros.

Los vértices en el sistema poligonal que pertenecen a una misma clase de equivalencia son aplicados en un solo punto sobre el poliedro conocido como *vértice*. El número de vértices en un poliedro se denota por V . Análogamente, lados equivalentes son transformados en las

aristas del poliedro y los polígonos en las *caras* del poliedro. Denotaremos por E y F el número de aristas y caras, respectivamente.

En un sistema poligonal, los lados de cada polígono se orientan con una flecha de tal manera que en la aplicación, estos lados empatan coincidiendo la orientación de las flechas. De esta manera los lados poligonales se *orientan*. También los polígonos completos son orientados. La orientación de un polígono consiste en guiar todos sus lados de tal manera que cada vértice interviene una vez como origen y otra como final del lado contiguo. Hay dos posibles elecciones: levógira o dextrógira. Una flecha circular en el interior indica la orientación que ha sido seleccionada.

Con la orientación de los polígonos, un sistema poligonal se describe por medio de un esquema puramente combinatorio de la siguiente forma:

- ✚ Se asigna un nombre a cada uno de los lados de los polígonos del sistema, usualmente letras o números. El mismo nombre a los lados que son identificados.
- ✚ Se escriben en diferentes filas los nombres de los lados de cada polígono del sistema en yuxtaposición siguiendo el sentido del polígono, asignando a cada lado un exponente positivo (+ o sin marca) o negativo (-1), dependiendo si la orientación del lado coincide o es opuesta a la orientación del polígono, respectivamente.

Con este esquema un sistema poligonal y consecuentemente, una superficie poliedral, quedan completamente definidos. Cada fila da la sucesión cíclica de los lados poligonales, la notación muestra la correspondencia entre éstos y los exponentes denotan la forma en que los lados correspondientes son topológicamente aplicados.

2.2.2.2 OPERACIONES DE DEFORMACIÓN

Las operaciones topológicas que permiten realizar una deformación de una superficie poliedral sin modificar sus propiedades topológicas (transformación homeomorfa) son las siguientes.

Definición 1 Una subdivisión de dimensión 1 consiste en dividir dos lados poligonales identificados, con un par de puntos correspondientes en cada uno de ellos, dejando sin cambio la correspondencia del resto de los puntos. Recíprocamente, una fusión de dimensión 1 es la supresión de un par de puntos correspondientes en un par de lados identificados (Fig. 2.8).

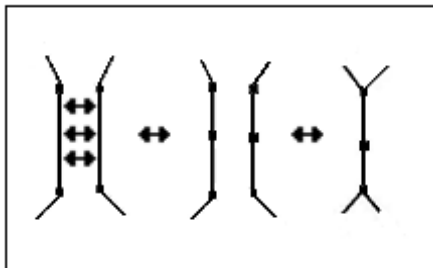


Fig. 2.8 Operaciones unidimensionales.
Izquierda a derecha: subdivisión; derecha a izquierda: fusión

Básicamente, una transformación elemental de dimensión uno consiste en crear o suprimir un nuevo vértice en una arista del poliedro; en este caso el número de vértices y de aristas se verá modificado en una unidad, quedando intacto el número de caras.

Definición 2. Una fusión de dimensión 2 consiste en la unión de dos polígonos en uno solo a lo largo de dos lados equivalentes. El proceso inverso de la descomposición de un polígono para producir dos, se denomina subdivisión de dimensión 2 (Fig. 2.9).

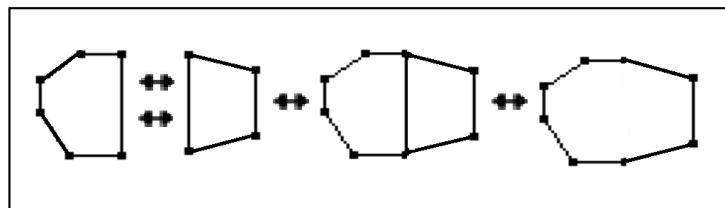


Fig. 2.9 Operaciones bidimensionales.
De izquierda a derecha, fusión. De derecha a izquierda, subdivisión.

Esta operación suprime o crea una arista en una cara poliedral. En este caso el número de vértices queda intacto.

Dos sistemas poligonales que pueden transformarse uno en otro por medio de un número finito de subdivisiones o fusiones de dimensión uno o dos se dicen, lo mismo que sus correspondientes superficies poliedrales, *relacionados elementalmente*.

Topológicamente, la superficie poliedral determinada por un sistema poligonal no varía por una transformación elemental de dimensión uno, ni por una de dimensión dos por lo que los sistemas poligonales relacionados elementalmente determinan superficies homeomorfas.

2.2.2.3 CARACTERÍSTICA EULERIANA

La arquitectura de una superficie poliedral puede ser mejor entendida en términos de una subdivisión en vértices (dimensión cero), aristas (dimensión uno) y caras (dimensión dos). La propiedad más importante de cualquier subdivisión de una superficie poliedral es la suma alternante conocida como característica Euleriana χ .

Definición 3. *La característica Euleriana χ de un sistema poligonal se define como el número:*

$$\chi = V - E + F. \quad (2.4)$$

El valor de esta suma es independiente del número y arreglo mutuo de los elementos en la subdivisión, permanece invariante y es una característica topológica del tipo de superficie. Así por ejemplo, en el caso de las superficies cerradas orientables homeomorfas a una esfera tiene el valor $\chi(S^2) = 2$ y en el caso del toro $\chi(T^2) = 0$ y el de un pretzel con dos agujeros - 2 (Fig. 2.10), como lo establece el teorema de Euler a continuación.

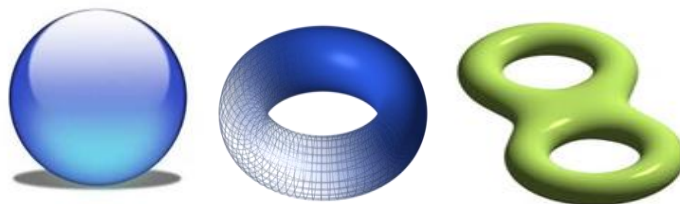


Fig. 2.10 Esfera, toro y pretzel de dos agujeros.

En la Tabla 2.1 se presentan las características básicas de las formas poliedrales que analizaremos en este trabajo. Como se puede observar todas estas superficies poseen la misma característica euleriana de la esfera.

Poliedro	V	E	F	χ
<i>Octaedro</i>	6	12	8	2
<i>Decaedro</i>	7	15	10	2
<i>Icosaedro</i>	12	30	12	2
<i>Cuboctaedro</i>	12	24	14	2
<i>Tetracaidecaedro</i>	24	36	14	2
<i>Decaedro de Ino</i>	24	36	14	2

Tabla 2.1 Características de algunas superficies poliedrales

Teorema 4 (de Euler) *Las superficies poliedrales relacionadas elementalmente poseen la misma característica Euleriana.*

Dem. En una transformación elemental de dimensión uno, V y E varían en una unidad manteniendo constante F . En una transformación de dimensión dos, E y F varían, cambiando en una unidad cada uno de ellas. En ambos casos χ permanece constante.

Definición 5 *Una superficie es orientable si sus correspondientes componentes del sistema poligonal pueden ser orientados de tal forma que los lados correspondientes aparecen dos veces con orientaciones opuestas inducidas.*

El carácter de orientabilidad de una superficie permanece invariable por subdivisiones y fusiones de dimensión 1 o 2.

Teorema 6 (*Teorema fundamental de la topología de superficies*) *Dos superficies cerradas son homeomorfas, sí y sólo sí, tienen la misma característica euleriana y mismo tipo de orientación.*

Corolario 7 *Dos superficies poliedrales están relacionadas elementalmente, sí y sólo sí, coinciden en su característica euleriana y tipo de orientación.*

Del teorema 6 y el corolario 7 se desprende que las superficies poliedrales son del mismo tipo de homotopía que la superficie de una esfera, lo cual significa que estas superficies están relacionadas elementalmente, es decir, por medio de transformaciones elementales de dimensión 1 o 2 es posible deformar una superficie en otra.

2.2.3 CONCEPTOS Y RESULTADOS DE GEOMETRÍA

2.2.3.1 DIAGRAMA DE SCHLEGEL

A todo poliedro P se le asocia una configuración plana llamada *diagrama de Schlegel del poliedro con respecto a la cara C* de la siguiente manera. Se elige una cara cualquiera C de P ; sea H el plano que la contiene y H^- el semiespacio que contiene al poliedro. Tomamos un plano Π paralelo a C en el semiespacio H^- que no corte al poliedro. Existe un punto $O \notin P$ cercano a C desde el que se proyecta el conjunto de vértices y aristas de P sobre Π de forma que ninguna arista se proyecte a un punto y ningún par de aristas se proyecten en aristas que se corten. La proyección de los vértices y aristas forma un grafo conexo y finito en Π es el *diagrama de Schlegel* y se denota por P_C . Observe que las caras del poliedro P se proyectan sobre caras de P_C y la cara C de P se proyecta sobre el exterior de P_C . En la figura 2.11 se muestra el diagrama de Schlegel correspondiente a un hexaedro (otra forma de visualizar el diagrama de Schlegel de un poliedro es imaginarlo con caras transparentes y con un foco en el punto O . Las sombras proyectadas por las aristas sobre Π proporcionan el diagrama). El diagrama de Schlegel de los poliedros regulares y arquimedianos es único (no depende de la cara de la cual se proyecte).

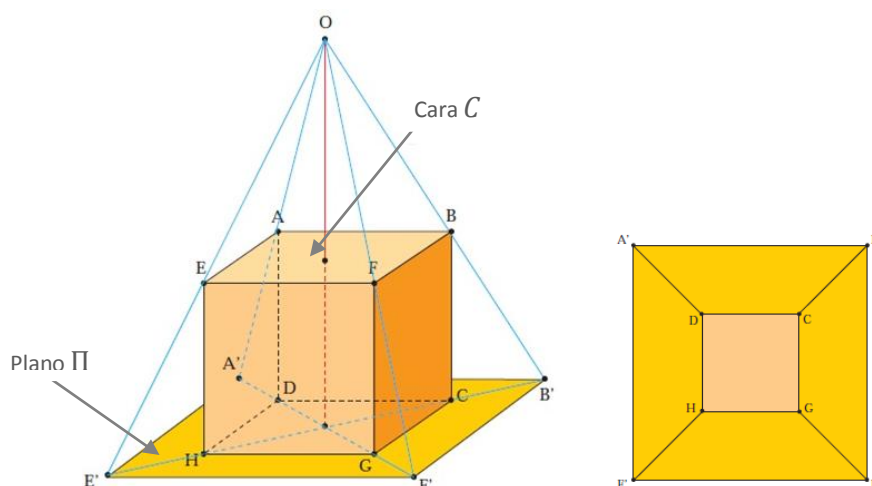
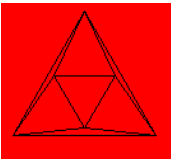
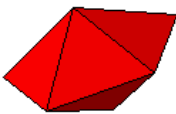
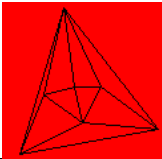
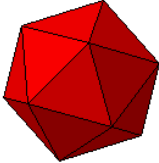
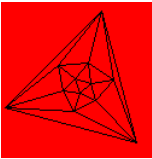


Fig. 2.11 Diagrama de Schlegel del hexaedro.

Las características de un poliedro que se preservan en su diagrama de Schlegel son la conexión entre sus vértices y caras, aunque no su forma geométrica y dimensiones. Estos diagramas permiten el estudio de determinados problemas como el de nuestro objeto de estudio, permitiendo el análisis de los fenómenos de representación y deformación de conformaciones estructurales claramente. En la Tabla 2.2 se muestra el diagrama de Schlegel de algunos poliedros que son de nuestro interés.

Estructura	Vista en R^3	Diagrama de Schlegel
Octaedro		
Decaedro		
Icosaedro		

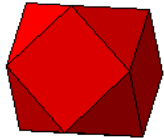
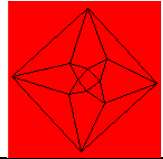
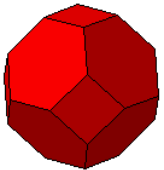
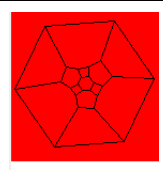
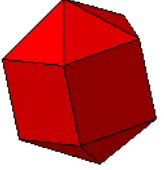
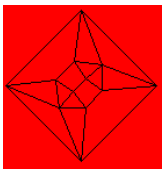
Cuboctaedro		
Tetracaidecaedro		
Decaedro de Ino		

Tabla 2.2 Diagramas de Schlegel de estructuras poliedrales (imágenes realizadas con Poly Pro).

2.2.3.2 CURVATURA DE SUPERFICIES POLIEDRALES

La curvatura es una medida geométrica que describe la forma local de una superficie. En el caso de superficies suaves, las curvaturas más importantes en la literatura son la curvatura gaussiana K y la curvatura media H . Se definen a continuación.

Sea p un punto sobre una superficie dada S . Considere todas las curvas C_i sobre S que pasan a través del punto p sobre la superficie. Tales C_i tienen una curvatura asociada K_i dada en p definida como el inverso del radio de la circunferencia que pasa por ese punto y otros dos infinitamente próximos (por tres puntos pasa sólo una circunferencia). De todas esas curvaturas, al menos una está caracterizada como máxima, κ_1 y otra como mínima, κ_2 . Estas curvaturas κ_1, κ_2 se conocen como las *curvaturas principales* de S .

La *curvatura media* de S en p se define como la media de estas curvaturas:

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2). \quad (2.5)$$

La *curvatura gaussiana* como su producto:

$$K = \kappa_1 \kappa_2. \quad (2.6)$$

Una curvatura gaussiana negativa en un punto implica que la superficie tiene “forma de silla” en la vecindad del punto.

La combinación de las curvaturas gaussiana y media son importantes pues con ellas se puede definir la energía de tensión superficial:

$$E = \int_S (4H^2 - 2K)dS. \quad (2.7)$$

En el caso de superficies poliedrales no hay aún consenso acerca de la forma más adecuada de estimar esta cantidad geométrica llamada curvatura (ver por ejemplo Maltret y Daniel, 2005; Alboul, Rodrigues, 2005; Borelli *et al.*, 2003). La diferencia principal con respecto a las superficies suaves es que la curvatura en las superficies poliedrales se concentra alrededor de los vértices y en las aristas. A continuación se presenta la forma en la que se define clásicamente la curvatura gaussiana de curvas y superficies poliedrales.

Una recta no posee curvatura, luego su curvatura es cero. La *curvatura gaussiana* de una circunferencia de radio r se define como $1/r$. Para polígonos la curvatura está concentrada en los vértices. La *deficiencia angular o ángulo de defecto* en un vértice v está dada por la fórmula

$$\delta_v = \pi - \alpha \quad (2.8)$$

donde α es la medida del ángulo interior del polígono en v . La deficiencia angular es el ángulo que le falta a α para completar π radianes. Así, cuando el número de vértices del polígono tiende a infinito, el ángulo de defecto tiende a cero. En un polígono regular de n vértices

$$\alpha = \frac{(n-2)\pi}{n}, \quad (2.9)$$

por lo que

$$\delta_v = \pi - \frac{(n-2)\pi}{n} = \frac{2\pi}{n}. \quad (2.10)$$

La *curvatura gaussiana de un polígono* es la suma de los ángulos de deficiencia de todos sus vértices y es igual a 2π para cualquier polígono, es decir,

$$\delta = 2\pi. \quad (2.11)$$

La *curvatura gaussiana* en cualquier punto de una esfera de radio r se define como $1/r^2$. En el caso de superficies poliedrales, el *ángulo de deficiencia* en un vértice dado v está dado por:

$$\Delta_v = 2\pi - \sum_{i=1}^m \alpha_i \quad (2.12)$$

donde α_i es la medida del ángulo interior de la i -ésima cara incidente en v y m es la coordenada del poliedro ($m = 3, 4$ o 5) (la deficiencia angular es la que se produce como sobrante cuando se aplana el vértice de un poliedro. La medida angular de este ángulo indica que tan puntiagudo es el modelo tridimensional en dicho vértice).

Dado que las caras son regulares, α_i está dado por la ecuación (2.9) y la Ec. (2.12) puede ser escrita como:

$$\Delta_v = 2\pi - \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - 2)\pi}{n_i} \quad (2.13)$$

donde n_i es el número de vértices de la i -ésima cara.

La *curvatura gaussiana* o *deficiencia total* Δ de una superficie poliedral es la suma de las deficiencias angulares Δ_v de todos sus vértices. El valor de esta suma fue establecido por Descartes en el valor constante de 4π en el teorema que relaciona la característica euleriana de una superficie poliedral y la deficiencia total, a continuación.

Teorema 8 (Descartes) *En todo poliedro convexo topológicamente equivalente a una esfera, la deficiencia total es igual a*

$$\Delta = 2\pi\chi(S^2) = 4\pi. \quad (2.14)$$

Corolario 9 *En todo poliedro regular o semi-regular convexo, la deficiencia angular en cualquier vértice está dada por la fórmula*

$$\Delta_v = \frac{4\pi}{V}. \quad (2.15)$$

Así, la curvatura clásica en un vértice dado de un poliedro regular o semi-regular sólo depende del número de vértices y no del número de lados de las caras poligonales que inciden en cada vértice. Algunos poliedros tienen la misma deficiencia angular, por lo que en términos de esta curvatura pertenecen a una misma clase, como se puede ver en la Tabla 2.3, donde se muestra este valor para algunos sólidos platónicos y arquimedianos (en el anexo se puede consultar una tabla más completa de todos los poliedros regulares y semiregulares).

Poliedro		Vértices	Aristas	Δ_v
Octaedro		6	12	$2\pi/3$
Cuboctaedro		12	24	$\pi/3$
Icosaedro			30	
Octaedro truncado		24	36	$\pi/6$

Tabla 2.3 Deficiencia angular de un vértice en los poliedros regulares y arquimedianos.

La fórmula de Legendre proporciona para una superficie poliedral de m -coordenadas, ($m = 3, 4$ o 5) una fórmula clásica para estimar la curvatura gaussiana. Para un vértice dado v se define como:

$$K_v = \frac{2\pi - \sum_{i=1}^m \alpha_i}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \text{area}(P_i)} = \frac{\Delta_v}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \text{area}(P_i)}. \quad (2.16)$$

Donde F_i es la i -ésima cara incidente en el vértice. Una referencia a esta fórmula se puede encontrar en (Lin, Perry, 1982).

Una consecuencia inmediata del teorema de Descartes es el siguiente corolario.

Corolario 10 En todo poliedro convexo uniforme con V vértices,

$$\sum_{i=1}^m \alpha_i = \frac{2\pi}{V} (V - 2). \quad (2.17)$$

Dem.

$$\sum_{i=1}^m \alpha_i = 2\pi - \Delta_v = 2\pi - \frac{4\pi}{V} = \frac{2\pi}{V}(V - 2). \quad (2.18)$$

En poliedros convexos uniformes de m -coordenadas, el número de aristas puede ser calculado en términos del número de vértices por medio de la ecuación $mV = 2E$, pues cada arista tiene 2 vértices. Entonces, $E = (mV)/2$ por lo que, aunque algunos poliedros tienen el mismo número de vértices, (y por lo tanto la misma deficiencia angular o curvatura clásica en cada vértice) el número de sus aristas puede ser $\frac{3}{2}V$, $2V$ o $\frac{5}{2}V$ dependiendo de si $m = 3, 4$ o 5 implicando una mayor complejidad en su superficie.

La curvatura gaussiana de una superficie y su característica euleriana son conceptos que se relacionan por medio del teorema de Gauss-Bonnet que básicamente calcula la “suma” de la curvatura en todos los puntos de la superficie.

En general, para una superficie cerrada M , establece que

$$\int_M K dA = 2\pi\chi(M) \quad (2.19)$$

donde K es la curvatura gaussiana en cada punto y la integral es sobre la superficie. En el caso particular de una superficie poliedral cerrada, la curvatura gaussiana en cada punto coincide con la deficiencia angular acumulada en los vértices, por lo que el teorema de Gauss-Bonnet se reduce a una suma:

$$\int_P K dA = \sum_{i=1}^V \Delta_{v_i} = \Delta = 4\pi = 2\pi\chi(P). \quad (2.20)$$

Una función de energía de tensión superficial sobre superficies poliedrales se puede definir por una suma de energía de tensión E_{ij} en cada vértice de la siguiente manera:

$$E = \sum_{i,j} E_{ij}, \quad E_{ij} = 4H_{ij}^2 - 2K_{ij}, \quad (2.21)$$

donde la curvatura gaussiana K se sustituye por la deficiencia angular y la curvatura media H se define para cada arista de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$H = \ell(a)\alpha(a). \quad (2.22)$$

Donde ℓ es la longitud de la arista y α el ángulo plano de las caras vecinas. Esta fórmula es distribuida por mitad sobre cada vértice:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} \ell(a)\alpha(a). \quad (2.23)$$

El valor de H_{ij} es entonces obtenido sumando las contribuciones de todas las aristas incidentes en el vértice E_{ij} .

CAPÍTULO 3 MÉTODO DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 ALCANCE Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

Se trata de lograr una mejor comprensión de los procesos de conformación morfológica de nanoestructuras y sus evoluciones estructurales aplicando métodos de geometría y topología algebraica. Específicamente, de proponer un modelo geométrico para representar las formas de las nanoestructuras y un mecanismo topológico-algebraico que describa las posibles deformaciones o transiciones nanoestructurales. Asimismo, se comprenda la relación entre forma y estabilidad superficial a través de medidas geométricas y su comparación con resultados experimentales de la literatura.

Se proponen técnicas de la Geometría y Topología Algebraica para la modelación matemática de nanoestructuras metálicas, mecanismos de representación gráfica y algebraica que coadyuven a una mejor comprensión de estos sistemas.

No se realizan simulaciones de ningún tipo sino que se establece la forma geométrica-topológica de nanoestructuras, se hace una descripción del método matemático que puede establecer un camino para la descripción de transformaciones morfológicas y se muestran algunos ejemplos.

3.2 HIPÓTESIS

Mediante técnicas y métodos de la Topología Algebraica y la Geometría se puede analizar la forma de los nanoclústeres metálicos, su afinidad conformacional y sus procesos de transformación o deformación.

3.3 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación se realizó en varias etapas, las cuales se enlistan a continuación.

1. **Síntesis acuosa de nanoestructuras de Au y Zn** Se considera una etapa experimental de síntesis acuosa de nanoestructuras de Au y Zn con el propósito de comprender los procesos de formación de nanoestructuras desde la perspectiva bottom up (abajo hacia arriba). Se participa en el trabajo con el análisis de tamaño. Los resultados han sido publicados en un artículo invitado (Juárez-Ruiz, Pal, Lombardero-Chartuni, Medina, Ascencio, 2007).
2. **Representación de superficies nanoestructurales** Se establece un método de representación de superficies nanoestructurales en diagramas de Schlegel por medio del lenguaje de la topología algebraica para superficies bidimensionales. Una parte de este trabajo ha sido publicada en la Revista Mexicana de Física (ver Juárez, Lombardero, Ascencio, 2007).
3. **Relación entre la forma de la superficie poliedral y sus posibles transformaciones conformacionales** Se analiza la afinidad de las superficies poliedrales respecto de medidas de curvatura y del número de caras, aristas y vértices, así como posibles procesos de deformación entre ellas.
4. **Relación entre la forma y las propiedades electromecánicas** En el Apéndice, se estudia la relación entre forma de las nanoestructuras y la determinación de sus propiedades electromecánicas para su posible aplicación en la creación de sistemas nanoelectromecánicos (NEMS) desde el enfoque de la teoría de campos electromagnéticos y mecánica pues es la fuerza eléctrica que mantiene juntos átomos y moléculas. La física clásica -llamada por los nanotecnólogos continua- resulta ser en algunos casos especiales, una herramienta útil en el estudio de propiedades físicas de nanoestructuras, sin embargo en la mayoría de los casos se hace necesario recurrir a la física cuántica, incluyendo cálculos de primeros principios y dinámica molecular. Los

límites de tamaño en donde se aplica una u otra aún no están del todo claros aunque se habla de dimensiones menores a 4 nm.

3.4 VARIABLES DE ESTUDIO

<i>Variable independiente:</i>	<i>Variable dependiente:</i>
<i>Forma de nanoestructura metálica.</i>	<i>Representación geométrica-topológica-algebraica.</i>
<i>Forma de nanoestructura metálica.</i>	<i>Afinidad conformacional.</i>
<i>Dos nanoestructuras afines.</i>	<i>Proceso de transformación entre ellas (no es único).</i>

3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES

La operacionalización de la forma de las nanoestructuras metálicas se hace a través de su representación geométrica bidimensional en diagrama de Schlegel, con su esquema poligonal y diagrama combinatorio.

La afinidad conformacional se realiza por medio del análisis de su curvatura de Legendre y deficiencia angular, así como por el número de vértices, aristas y caras.

El proceso de transformación entre dos nanoestructuras afines se realiza por consideraciones geométricas y métodos topológicos dado que el teorema de Euler las establece como del mismo tipo de homotopía, por lo que es posible realizar la deformación entre ellas por medio de operaciones elementales de dimensión uno y dos.

CAPÍTULO 4 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan las contribuciones originales de la investigación. En la exposición, se sigue el orden del diseño de la investigación presentado en la sección 3.3.

4.1 SÍNTESIS ACUOSA DE NANOESTRUCTURAS DE AU Y ZN

Se realizó la síntesis acuosa de nanopartículas de Au y Zn con diversas composiciones por la técnica de reducción simultánea de sales de cloruro de metal en agua. Se preparó una solución iónica de oro de 6×10^{-4} molar disolviendo la cantidad correspondiente de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 70 ml de agua. Similarmente, se preparó una solución iónica de 6×10^{-4} molar disolviendo la cantidad correspondiente de $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 70 ml de agua.

Para la preparación de las partículas bimetálicas, se mezclaron 10 ml de solución iónica, con la proporción deseada de iones de Au y Zn, con 30 mg de PVP (polivinilpirrolidone, $M_w = 10\,000$) bajo agitación magnética. Después se le añadió aproximadamente 0.5 ml de solución acuosa recién preparada de NaBH_4 (0,025 M) a temperatura ambiente. Un cambio inmediato en el color de las soluciones de iones de oro y bimetálicas indicó la formación de los nanoclústeres correspondientes. En la Fig. 4.1 se presentan los coloides obtenidos para las diversas proporciones de Au y Zn.



Fig. 4.1 Soluciones coloidales de Au y Zn con diversas composiciones.

La estabilidad y configuración atómica de las partículas fue estudiada a través de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) y técnicas de absorción óptica UV-Vis. En la Fig. 4.2 se muestra una imagen típica de las nanoestructuras obtenidas en las diversas composiciones.

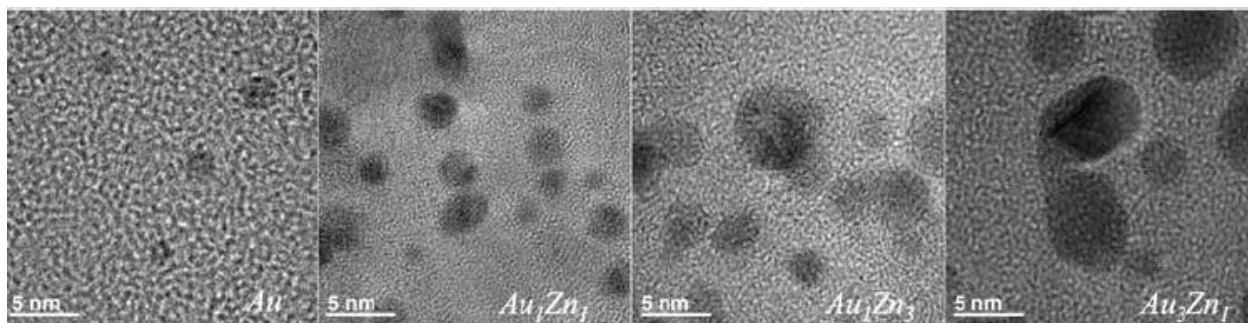


Fig. 4.2 Micrografías TEM de clústeres coloidales de varias composiciones.

Dependiendo de la composición, fueron obtenidas nanopartículas bimetálicas en el rango de 1 a 15 nm. Fueron creadas curvas de distribución de tamaños después de analizar más de 200 partículas por cada muestra, las cuales son mostradas en la Fig. 4.3.

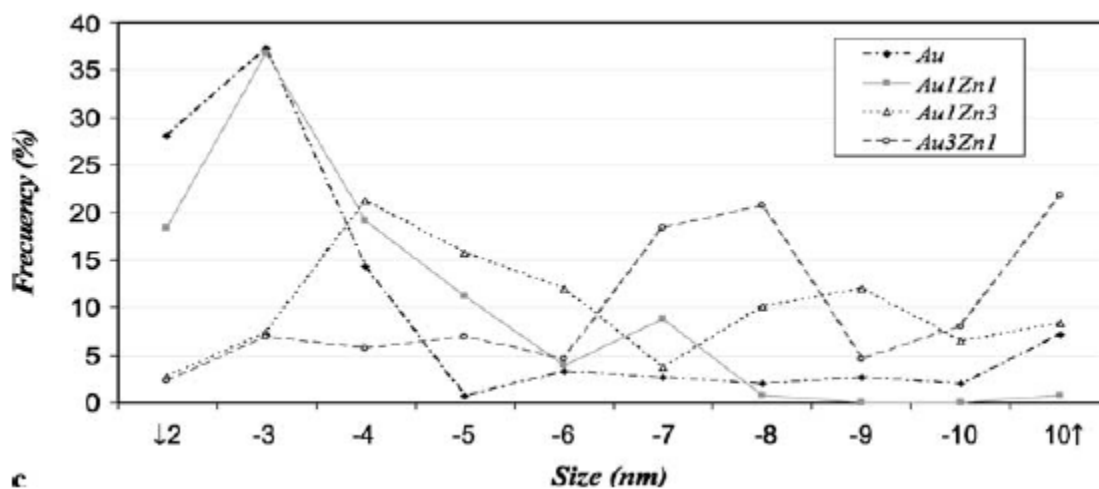


Fig. 4.3 Frecuencia de tamaños para las diversas composiciones de Au y Zn.

De la gráfica de distribución de tamaños y con ayuda de la tabla 4.1, se puede identificar que más del 67% de partículas de Au se distribuyeron en un rango de tamaños de menos de 4 nm, con una media $\mu = 2.35$ nm y desviación estandar de $\sigma = 5.77$. Sólo aproximadamente

el 12 % fueron mayores de 8 nm. Para la muestra de Au_1Zn_1 , la gráfica de distribución de tamaños reveló un comportamiento similar, con una media $\mu = 2.67$ nm y desviación estandar $\sigma = 1.62$ indicando una mayor homogeneidad. Más aún, la gráfica de distribución de tamaños de la muestra Au_1Zn_3 reveló una media $\mu = 4.74$ nm y $\sigma = 2.67$, mientras que para Au_3Zn_1 , una media $\mu = 5.86$ nm y desviación estandar de $\sigma = 3.46$. Estos resultados establecen que la dispersión es menor para la muestra Au_1Zn_1 y se incrementa cuando la concentración de alguno de los componentes se eleva. El efecto es más prominente para Au que Zn como ha sido probado para diferentes elementos con interacción atomística más fuerte.

Estadístico	Au	Au_1Zn_1	Au_1Zn_3	Au_3Zn_1
Promedio	2.35	2.67	4.74	5.86
Desviación Estándar	5.77	1.62	2.67	3.46

Tabla 4.1 Distribución de tamaños de las diversas composiciones.

Para entender el mecanismo de formación de nanopartículas bimetálicas y sus distribuciones de tamaño anómalas, se usó HRTEM para estudiar su morfología, estructura cristalina interna y, de esa manera, su estabilidad.

En la Fig. 4.4 se presenta el análisis HRTEM realizado a las nanopartículas de Au puras. En la Fig. 4.4^a se presenta una nanopartícula de 3.8 nm con múltiples gemelamientos (twin) y en la Fig. 4.4b una partícula del tipo fcc de alrededor de 3.6 nm, con FTT característico. En la Fig. 4.4c es identificada una interesante estructura de alrededor de 2.4 nm, la cual puede estar asociada a una partícula con un solo gemelamiento, con puntos característicos en su FFT. Las imágenes en las Fig. 4.4d y 4.4e demuestran la evidencia de formación de estructuras más grandes producida debido a la coalescencia de varias partículas pequeñas. El patrón FFT correspondiente también muestra que corresponden a estructuras policristalinas con arreglo lineal a lo largo de alguna dirección preferencial (Fig. 4.4d), o crecimiento a lo largo de múltiples direcciones con orientaciones arbitrarias (Fig. 4.4e), con múltiples reflexiones en el espectro FFT). En la última estructura, en particular, las distancias interplanares varían drásticamente de grano a grano.

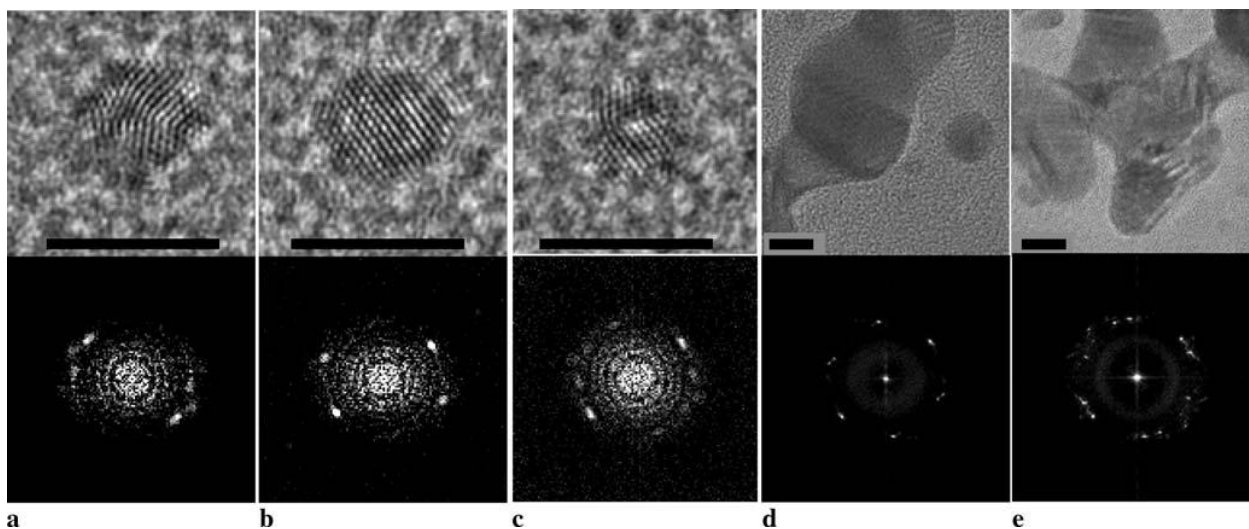


Fig. 4.4 Análisis HRTEM de la muestra de Au: (a) múltiple gemelamiento, (b) tipo fcc; (c) nanopartícula con un gemelamiento; (d) coalescencia lineal de pequeñas partículas y (e) formación arbitraria. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (barra de escala de 5 nm).

Nanopartículas en la muestra Au_1Zn_1 revelaron estructuras similares a las de Au puro aunque su distribución de tamaños fue diferente. En las imágenes de HRTEM mostradas en la Fig. 4.5 se puede observar una partícula de tipo fcc de 2.4 nm (Fig. 4.5a), una partícula de un solo gemelamiento de alrededor de 4.3 nm (Fig. 4.5b), una pareja de partículas de múltiple gemelamiento de alrededor de 3.4 y 4.6 nm con geometrías decaedrales (Fig. 4.5c) e icosaedrales (4.5d), respectivamente.

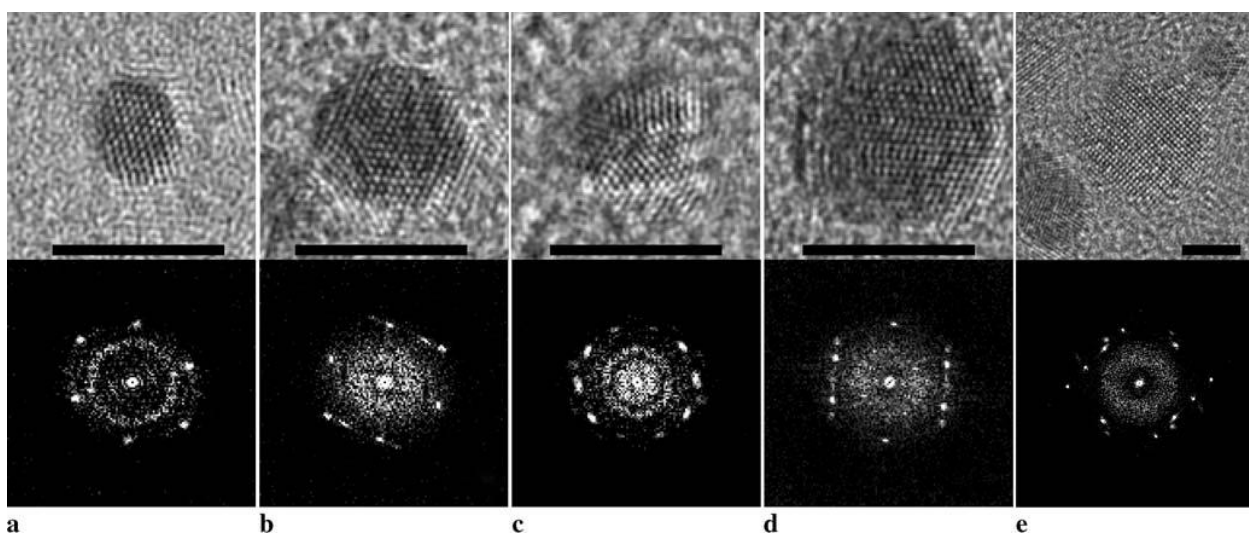


Fig. 4.5 Imágenes típicas HRTEM de nanopartículas de Au_1Zn_1 : (a) del tipo fcc, (b) un solo gemelamiento, (c) decaedrales, (d) icosaedrales; (e) junto a una estructura mayor con arreglo cúbico. Patrones de FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra de 5 nm)

Mientras que el decaedro aparece en una vista de orden cíclico (five-fold) 5, el icosaedro es observado en una vista lateral. Clústeres mayores a 10 nm –raramente observados en esta muestra- revelaron contraste atomístico debido a un gran desenfoque, el cual ha sido identificado en series de nanopartículas mono y bimetálicas (Cervera-Gontard *et al.*, 2006; Smith, 2005). Distintos valores de espaciamiento interplanar determinados por su FFT son debidos a la presencia de partículas vecinas, indicando la coexistencia de diversas estructuras atomísticas en la muestra.

Los tipos más comunes de contrastes revelados por imágenes de la muestra Au_1Zn_3 son mostrados en la Fig. 4.6. Podemos observar una nanopartícula tipo fcc de alrededor de 4.4 nm con evidencia de contraste rómbico y hexagonal combinados en la Fig. 4.6(a). Mientras que una partícula de un solo gemelamiento de alrededor de 5.2 nm es mostrada en la Fig. 4.6b, una partícula de múltiples gemelamientos de alrededor 9.8 nm con una forma derivada de la estructura hexagonal puede ser vista en la Fig. 4.6c. Clústeres mayores producidos por coalescencia de dos o más partículas son también identificados en la muestra.

En la Fig. 4.6d podemos observar una partícula de forma ovalada de alrededor de 13 nm producida por la coalescencia de dos partículas de tamaño similar. Una partícula de 5 nm junto a otra partícula de alrededor de 14 nm formando una estructura mayor puede ser observada en la Fig. 4.6e.

La producción de clústeres más grandes asociados con procesos de agregación seguidos de coalescencia indican la presencia de una gran cantidad de estructuras no pasivadas en la muestra, generando una distribución de tamaños bi-modal en su curva de distribución (Fig. 4.3).

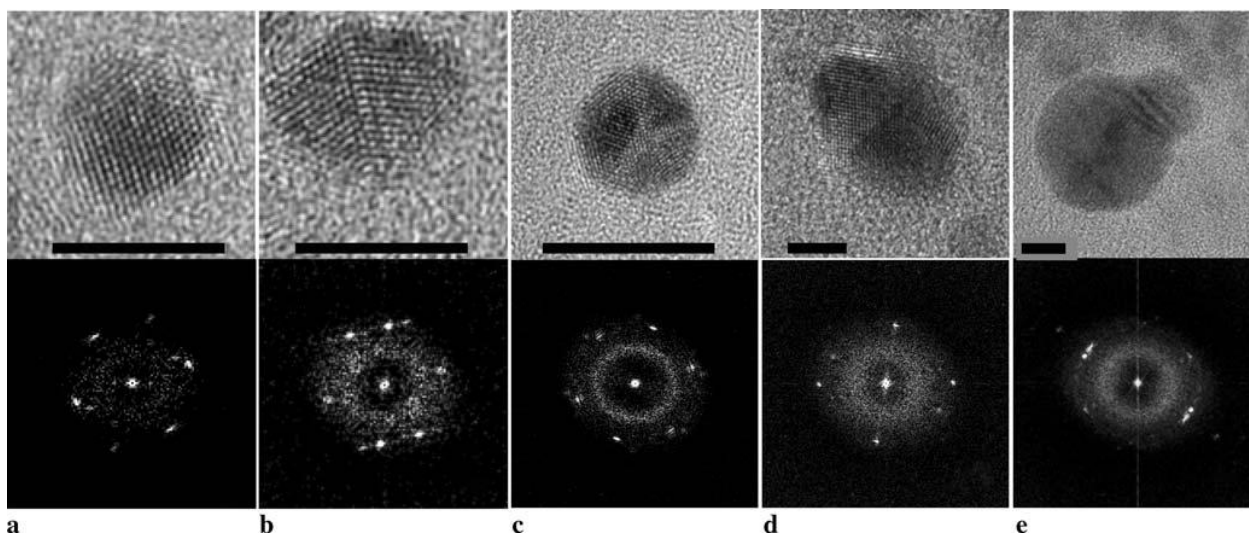


Fig. 4.6 Análisis HRTEM de nanopartículas de Au_1Zn_3 : (a) del tipo fcc, (b) un gemelamiento y (c) múltiple gemelamiento (en orientación de orden cinco); (d) es observada coalescencia de partículas para un par de partículas similares y (e) dos de ellas con dimensiones diferentes. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra de 5 nm).

Finalmente, cuando la cantidad de Zn es menor, es decir, en el caso de nanopartículas Au_3Zn_1 , las características de las partículas fueron muy diferentes. No pudieron ser encontradas en la muestra partículas de un solo cristal. La mayoría de las partículas son grandes y producidas aparentemente por agregación de pequeñas partículas. Mientras que en la Fig. 4.7a podemos observar una partícula distorsionada de alrededor 11 nm con múltiples espaciamentos interplanares (como se puede ver en la FFT), una partícula de 5 nm adjuntada a una partícula mayor con varios contrastes tipo escalón pueden ser vistos en la Fig. 4.7b.

Tales características de agregación son comúnmente observadas durante la formación de nanorodillos metálicos, donde la agregación de partículas sigue un eje de crecimiento determinando la forma de estas nanoestructuras unidimensionales (Canizal *et al.*, 2001; El-Sayed, Volkiv, 2000; Pal *et al.*, 2005). Podemos identificar un gran número de tales estructuras en esta muestra. Como ejemplo, podemos observar en la Fig. 4.7c una estructura alargada con tres dominios distintos, con una razón de aspecto 3 (8 nm $\times$ 23 nm).

Tales procesos de agregación son igualmente aclarados en la micrografía de la Fig. 4.7d capturada mientras una partícula de 3.8 nm está siendo adjuntada a un rodillo de 7 nm de ancho por 22 nm de longitud conteniendo cuatro dominios. Una imagen del proceso generalizado de agregación puede ser observada en la Fig. 4.7e, donde una estructura multidominio tipo rodillo con razón de aspecto 6, de superficie irregular puede ser observada. Las múltiples secciones cristalinas que producen las estructuras pueden ser distinguidas del correspondiente espectro FFT midiendo las distancias interplanares. Distancias interplanares de 3.14 Å y 2.23 Å medidas en algunas regiones (marcadas con A) corresponden a estructuras de aleaciones de Au-Zn (Darling *et al.*, 2002); mientras que otras secciones con distancias de 2.35 Å y 2.05 Å (marcadas con B) se identifican con Au puro.

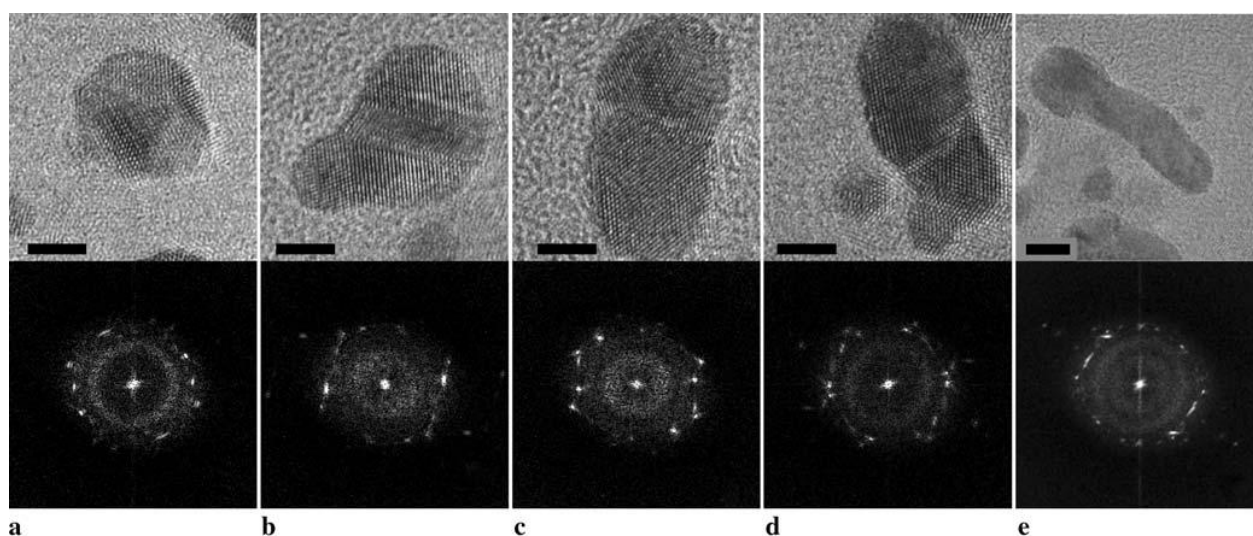


Fig. 4.7 Análisis HRTEM de nanopartículas de Au_3Zn_1 : (a) clúster de tres dominios, (b) clúster de múltiples escalones (c) estructura bajo coalescencia (d) rodillo irregular y partícula en proceso de agregación a una estructura mayor y (e) nanorodillo de superficie irregular. Patrones FFT son mostrados para cada imagen (escala de la barra 5 nm).

Las peculiaridades estructurales de estas nanopartículas se deben a la concentración de sus componentes constituyentes. Como se describió arriba, las nanopartículas producidas de Au puro fueron muy pequeñas en tamaño con una tendencia a la agregación en clústeres muy grandes. Por otro lado, para la muestra de Au_1Zn_1 , los agregados mostraron una distribución de talla homogénea con formas altamente estabilizadas. La diferencia de

concentración en las muestras bimetálicas no sólo induce el crecimiento de clústeres más grandes a través de su coalescencia, también induce formas irregulares como en el caso de Au_1Zn_3 . En el caso de la muestra Au_3Zn_1 , la coalescencia de nanopartículas indujo la generación de formas unidimensionales como nanorodillos, con múltiples dominios bien identificados y superficies irregulares. Interesantemente, en estas nanoestructuras tipo rodillos, los dominios se presentan en buenos arreglos de alternativamente regiones bimetálicas del tipo solución sólida y regiones puras mono-metálicas. Tales morfologías irregulares y estructuras con dominios de composiciones inhomogéneas son manejadas por la concentración relativa de los iones componentes. Una revisión más extensa de este trabajo se puede consultar en la publicación de (Juárez-Ruiz, Pal, Lombardero-Chartuni, Medina, Ascencio, 2007).

4.2 REPRESENTACIÓN DE LAS SUPERFICIES NANOESTRUCTURALES

Debido a su importancia, la determinación estructural ha sido un importante objetivo para muchos investigadores, quienes han aplicado métodos teóricos y experimentales para la identificación de la configuración de mínima energía (y consecuentemente, la más probable) de diferentes tipos de estructuras y agregados (Yacamán, Ascencio, Liu., 2001; Aragon, 1994; Hakkinen *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2004; Ascencio *et al.*, 1998).

Ha sido demostrado también que existe una dependencia entre las propiedades de los agregados metálicos y la configuración, la cual puede estar asociada a la presencia de sitios activos (Esparza *et al.*, 2005), la configuración electrónica (Hakkinen *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2004) y la propia afinidad y selectividad fisicoquímica (Ascencio *et al.*, 2005).

De hecho, la estructura es establecida por las interacciones locales entre átomos, la cual tiende a reducir la energía superficial. Las formas distinguidas como las más estables en el caso de partículas metálicas se basan en estructuras tipo fcc como *octaedro*, *octaedro truncado* y *cuboctaedro* y estructuras con múltiples gemelamientos como el *decaedro* junto con arreglos producidos por el crecimiento de sistemas con configuraciones simétricas y

antisimétricas de orden 5 conocidas como decaedro de Ino e *icosaedro* (Ascencio *et al.*, 1998).

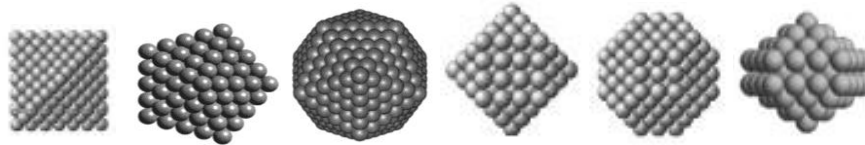


Fig. 4.8 Octaedro, decaedro, icosaedro, cuboctaedro, tetracaidecaedro (octaedro truncado) y decaedro de Ino.

Utilizando las técnicas de la topología algebraica, podemos representar las diversas formas poliedrales por medio de un esquema algebraico, como se muestra a continuación.

Sistema Octaedral Es una superficie poliedral compuesta de 8 triángulos. Un ejemplo de sistema poligonal se ilustra en la Fig. 4.9. Los lados equivalentes se denotan con el mismo símbolo y el esquema de triángulos característicos está dado en la tabla 4.2.

La orientación de cada triángulo está determinada por la representación algebraica. Así, en el triángulo T_1 : (1)(2)(3) es recorrido en sentido contrario a las manecillas del reloj debido a que el exponente de cada arista es igual a 1 indicando que el sentido del recorrido coincide con el de las aristas. En el caso del triángulo T_2 : $3^{-1}(8)(9)$ la orientación del triángulo coincide con el de las manecillas del reloj. En las Fig. 4.9a y 4.9b se muestran dos vistas de la superficie octaedral y en 4.9c, se presentan los triángulos característicos en su respectivo diagrama de Schlegel.

Por tratarse de una forma poliedral regular, cada vértice está rodeado de la misma manera – en este caso de 4-coordenadas o simetría de orden 4. En este sistema poligonal de ejemplo, cada vértice tiene la misma forma: dos aristas entran al vértice y dos salen.

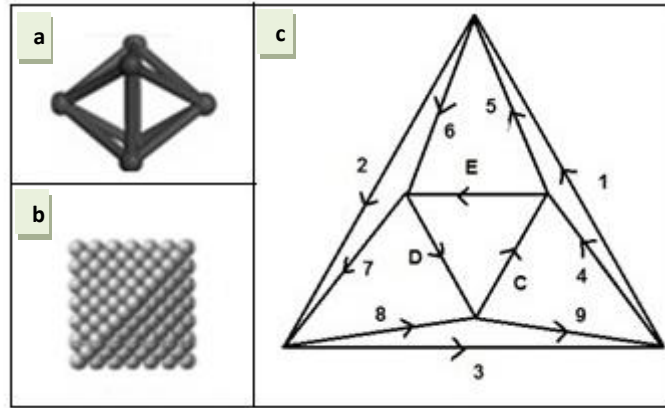


Fig. 4.9 Sistema octaedral: **a)** y **b)** imágenes de la superficie octaedral; **c)** sistema poligonal octaedral en su diagrama de Schlegel.

$T_1: (1)(2)(3)$	$T_2: 3^{-1}(8)(9)$	$T_3: 9^{-1}(C)4^{-1}$	$T_4: (4)(5)1^{-1}$
$T_5: (7) 2^{-1}(6)$	$T_6: 6^{-1}5^{-1}E$	$T_7: E^{-1}C^{-1}D^{-1}$	$T_8: (D)8^{-1}7^{-1}$

Tabla 4.2 Triángulos del sistema poligonal octaedral.

Su esquema combinatorio es el siguiente:

$$[(1)(2)(3)][3^{-1}(8)(9)][9^{-1}C4^{-1}][(4)(5)1^{-1}][(7) 2^{-1}(6)][6^{-1}5^{-1}E][E^{-1}C^{-1}D^{-1}][(D)8^{-1}7^{-1}]. \quad (4.1)$$

Observación 1: El sistema poligonal no es único, depende de la orientación seleccionada para cada arista y para cada triángulo. Asimismo, el recorrido de cada triángulo puede iniciarse desde cualquier arista, por ejemplo, el triángulo $T_5: (7)2^{-1}(6)$ se puede escribir como $T_5: (6)(7)2^{-1}$ o bien, $T_5: 2^{-1}(6)(7)$ (permutaciones cíclicas). Por otro lado, en el esquema combinatorio el orden de aparición de los polígonos característicos puede ser modificado. Asimismo, debe asegurarse que cada arista aparezca dos veces con orientaciones diferentes (característica de las superficies poliedrales eulerianas que son homeomorfas a la superficie de una esfera).

Sistema Decaedral Está definido por diez triángulos como se ilustra en la Fig. 4.10. Esta forma poliedral no es regular, por lo que consta de dos tipos de vértices, dos de 5-coordenadas y simetría de orden 5 y cinco de 4-coordenadas. Un ejemplo de esquema poligonal para esta superficie se ilustra en el diagrama de Schlegel de la Fig. 4.10c, en el cual los cinco vértices de orden 4 poseen dos aristas entrantes y dos salientes y los dos vértices restantes de orden 5 –señalados con una flecha– poseen dos parejas de aristas que entran y salen y una que entra y sale, respectivamente.

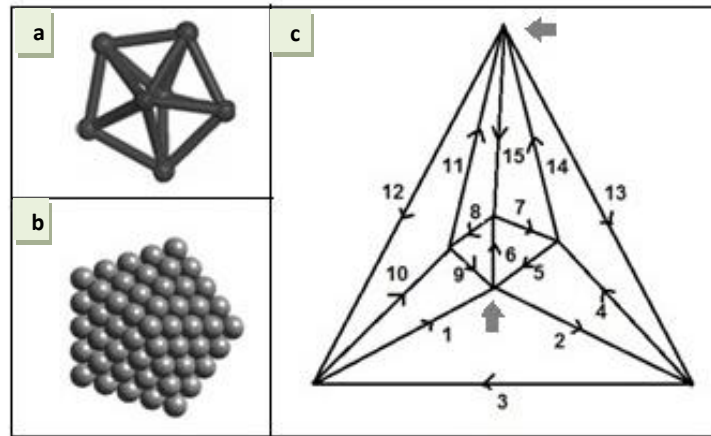


Fig. 4.10 Sistema decaedral: a) y b) imágenes de la superficie decaedral, c) ejemplo de sistema poligonal decaedral ilustrado en un diagrama de Schlegel del decaedro.

Los triángulos característicos se muestran en la tabla 4.3.

$T_1: 13^{-1}(12)3^{-1}$	$T_2: (3)(1)(2)$	$T_3: 2^{-1}5^{-1}4^{-1}$	$T_4: (4)(14)(13)$	$T_5: 12^{-1}11^{-1}10^{-1}$
$T_6: (10)(9)1^{-1}$	$T_7: (5)(6)(7)$	$T_8: 7^{-1}15^{-1}14^{-1}$	$T_9: 6^{-1}9^{-1}8^{-1}$	$T_{10}: (8)(11)(15)$

Tabla 4.3 Triángulos del sistema decaedral.

Su esquema combinatorio correspondiente es el siguiente:

$$[13^{-1}(12)3^{-1}][(3)(1)(2)][2^{-1}5^{-1}4^{-1}][(4)(14)(13)][12^{-1}11^{-1}10^{-1}] \\ [(10)(9)1^{-1}][(5)(6)(7)][7^{-1}15^{-1}14^{-1}][6^{-1}9^{-1}8^{-1}][(8)(11)(15)]. \quad (4.2)$$

Sistema icosaedral Es una superficie regular formada por 20 triángulos y 12 vértices ilustrados en la Fig. 4.11. Los vértices tienen simetría de orden 5. Dado que los vértices son de 5-coordenadas, en el esquema poligonal las aristas se pueden presentar en dos posibilidades:

- a) Poseen dos parejas de aristas que entran y salen y una sola que entra o sale o,
- b) Una pareja de aristas que entra y sale y tres restantes que entran todas o salen todas.

En el sistema poligonal icosaedral que se presenta en la Fig. 4.11c, ocho vértices son del primer tipo (en color rojo) y cuatro del segundo (en verde). Los triángulos característicos del sistema poligonal icosaedral se muestran en la tabla 4.4.

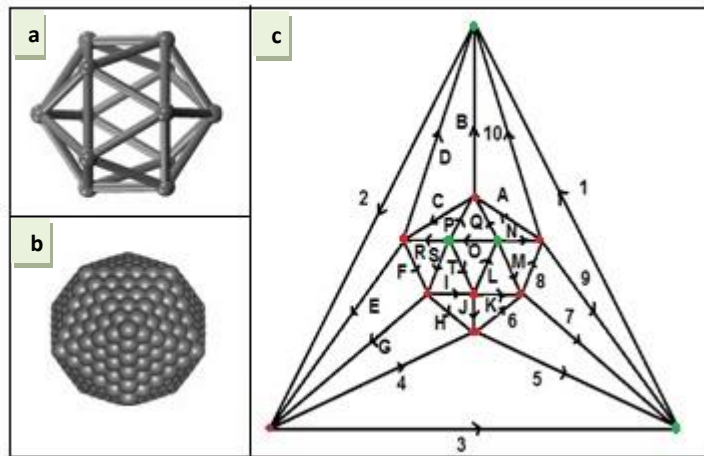


Fig. 4.11 Sistema icosaedral, **a)** y **b)** imágenes de la superficie icosaedral y **(c)** ejemplo de sistema poligonal icosaedral ilustrado en su diagrama de Schlegel.

$K_1: (1)(2)(3)$	$K_2: 3^{-1}(4)(5)$	$K_3: 5^{-1}(6)(7)$	$K_4: 7^{-1}(8)(9)$
$K_5: 9^{-1}(10)1^{-1}$	$K_6: 10^{-1}(A)(B)$	$K_7: B^{-1}(C)(D)$	$K_8: D^{-1}(E)2^{-1}$
$K_9: E^{-1}(F)(G)$	$K_{10}: G^{-1}(H)4^{-1}$	$K_{11}: H^{-1}(I)(J)$	$K_{12}: J^{-1}(K)6^{-1}$
$K_{13}: K^{-1}(L)(M)$	$K_{14}: M^{-1}(N)8^{-1}$	$K_{15}: N^{-1}(Q)A^{-1}$	$K_{16}: Q^{-1}(O)(P)$

$K_{17}: P^{-1}(R)C^{-1}$	$K_{18}: R^{-1}(S)F^{-1}$	$K_{19}: S^{-1}(T)I^{-1}$	$K_{20}: L^{-1}T^{-1}O^{-1}$
---------------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------------

Tabla 4.4 Sistema de triángulos icosaedral.

Su esquema combinatorio correspondiente es:

$$\begin{aligned}
 & (1)(2)(3)][3^{-1}(4)(5)][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(9)][9^{-1}(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(D)][D^{-1}(E)2^{-1}][E^{-1}(F)(G)] \\
 & [G^{-1}(H)4^{-1}][H^{-1}(I)(J)][J^{-1}(K)6^{-1}][K^{-1}(L)(M)][M^{-1}(N)8^{-1}][N^{-1}(Q)A^{-1}][Q^{-1}(O)(P)][P^{-1}(R)C^{-1}][R^{-1}(S)F^{-1}] \quad (4.3) \\
 & [S^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}].
 \end{aligned}$$

Sistema cuboctaedral La truncación del octaedro en cada vértice forma ocho triángulos y seis cuadrados. Es una superficie de 4-coordenadas pero en este caso, en cada vértice inciden dos cuadrados y dos triángulos. Las aristas en los vértices pueden tener dos tipos de orientación:

- Dos pares de aristas que entran y salen, o bien,
- Un par de aristas que entra y sale y dos aristas restantes que entran todas o salen todas.

Un ejemplo de esquema poligonal cuboctaedral puede observarse en la Fig. 4.12c en la cual 4 vértices son del primer tipo (en rojo) y 8 del segundo tipo distribuidos en 4 vértices con sus dos aristas restantes entrando y 4 con sus dos aristas restantes saliendo (en verde). El sistema poligonal cuboctaedral correspondiente se muestra en la tabla 4.5.

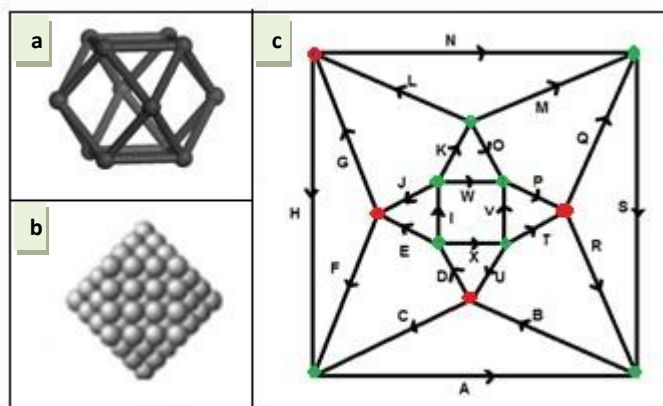


Fig. 4.12 Sistema cuboctaedral, a) y b) imágenes de la superficie cuboctaedral y (c) ejemplo de sistema poligonal cuboctaedral en su diagrama de Schlegel.

$T_1: (A)(B)(C)$	$C_1: C^{-1}(D)(E)(F)$	$T_2: F^{-1}(G)(H)$	$C_2: H^{-1}(N)(S)A^{-1}$	$T_3: E^{-1}(I)(J)$	$C_3: J^{-1}(K)(L)G^{-1}$	$T_4: L^{-1}(M)N^{-1}$
$T_5: Q^{-1}(R)S^{-1}$	$C_4: M^{-1}(O)(P)(Q)$	$T_6: K^{-1}(W)O^{-1}$	$C_5: W^{-1}I^{-1}(X)(V)$	$T_7: V^{-1}(T)P^{-1}$	$C_6: T^{-1}(U)B^{-1}R^{-1}$	$T_8: D^{-1}U^{-1}X^{-1}$

Tabla 4.5 Sistema de triángulos y cuadrados cuboctaedral.

Los polígonos característicos producen el siguiente esquema combinatorio:

$$[(A)(B)(C)][C^{-1}(D)(E)(F)][F^{-1}(G)(H)][H^{-1}(N)(S)A^{-1}][E^{-1}(I)(J)][J^{-1}(K)(L)G^{-1}][L^{-1}(M)N^{-1}][Q^{-1}(R)S^{-1}][M^{-1}(O)(P)(Q)][K^{-1}(W)O^{-1}][W^{-1}I^{-1}(X)(V)][V^{-1}(T)P^{-1}][T^{-1}(U)B^{-1}R^{-1}][D^{-1}U^{-1}X^{-1}]. \quad (4.4)$$

Sistema tetracaidecaedral Cuando la truncación del octaedro es tal que los triángulos se vuelven hexágonos con lados congruentes, la configuración es llamada octaedro truncado o tetracaidecaedro (ver la Fig. 4.13). El perfil redondeado de esta superficie poliedral ha sido experimentalmente distinguido y asociado a la estabilidad que posee. Es una superficie poliedral de 3-coordenadas conformada por 6 cuadrados y 8 hexágonos en la cual dos hexágonos y un cuadrado inciden en cada vértice (ver Fig. 4.13a y 4.13b). Las tres aristas de cada vértice pueden ser orientadas de la siguiente manera:

- a) Un par de aristas que entra y sale y una arista restante que sale o entra, presentándose éstas por pares complementarios.

Un ejemplo de sistema poligonal tetracaidecaedral se ilustra en la Fig. 4.13c en la que se observan los 24 vértices con un par de aristas que entra y sale de los cuales en 12 de ellos la arista restante entra (en rojo) y en los 12 restantes sale (en verde). El sistema de hexágonos y cuadrados correspondiente se muestra en la tabla 4.6.

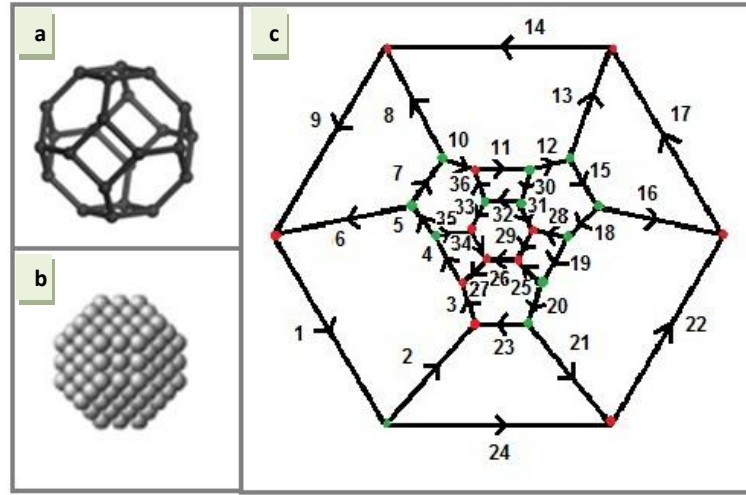


Fig. 4.13 Sistema tetracaidecaedral, **a)** y **b)** imágenes de la superficie tetracaidecaedral y **(c)** ejemplo de sistema poligonal tetracaidecaedral en su respectivo diagrama de Schlegel.

$H_1: (1)(2)(3)(4)(5)(6)$	$C_1: (6^{-1})(7)(8)(9)$
$H_2: (8^{-1})(10)(11)(12)(13)(14)$	$C_2: (13^{-1})(15)(16)(17)$
$H_3: (16^{-1})(18)(19)(20)(21)(22)$	$C_3: (21^{-1})(23)(2^{-1})(24)$
$H_4: (23^{-1})(20^{-1})(25)(26)(27)(3^{-1})$	$C_4: (25^{-1})(19^{-1})(28)(29)$
$H_5: (28^{-1})(18^{-1})(15^{-1})(12^{-1})(30)(31)$	$C_5: (30^{-1})(11^{-1})(36^{-1})(32^{-1})$
$H_6: (36)(10^{-1})(7^{-1})(5^{-1})(35)(33^{-1})$	$C_6: (35^{-1})(4^{-1})(27^{-1})(34^{-1})$
$H_7: (26^{-1})(29^{-1})(31^{-1})(32)(33)(34)$	$H_8: (1^{-1})(9^{-1})(14^{-1})(17^{-1})(22^{-1})(24^{-1})$

Tabla 4.6 Sistema de hexágonos y cuadrados tetracaidecaedral.

Los polígonos característicos producen el siguiente esquema combinatorio:

$$\begin{aligned}
 &[(1)(2)(3)(4)(5)(6)][(6^{-1})(7)(8)(9)][(8^{-1})(10)(11)(12)(13)(14)][(13^{-1})(15)(16)(17)][(16^{-1})(18)(19)(20)(21)(22)] \\
 &[(21^{-1})(23)(2^{-1})(24)][(23^{-1})(20^{-1})(25)(26)(27)(3^{-1})][(25^{-1})(19^{-1})(28)(29)][(28^{-1})(18^{-1})(15^{-1})(12^{-1})(30)(31)] \\
 &[(30^{-1})(11^{-1})(36^{-1})(32^{-1})][(36)(10^{-1})(7^{-1})(5^{-1})(35)(33^{-1})][(35^{-1})(4^{-1})(27^{-1})(34^{-1})][(26^{-1})(29^{-1})(31^{-1})(32)(33)(34)] \\
 &[(1^{-1})(9^{-1})(14^{-1})(17^{-1})(22^{-1})(24^{-1})].
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Sistema decaedro de Ino El decaedro de Ino es considerado de la familia de configuraciones de menor energía; es identificado como un decaedro alargado. Es una superficie formada por 5 rectángulos y 10 triángulos como se muestra en la Fig. 4.14. Contiene dos vértices de 5-coordenadas y orden 5 en los que inciden 5 triángulos; y 10 vértices de 4-coordenadas cada uno rodeado por 2 rectángulos y 2 triángulos, como se muestra en la Fig. 4.14a. Las caras rectangulares son muy interesantes porque estas caras planas permiten la producción de estructuras unidimensionales como los conocidos nanorodillos o alambres (Ascencio *et al.*, 2004; Perez-Juste et al., 2005).

Un ejemplo de sistema decaedral de Ino se muestra en la Fig. 4.14c. Todos los polígonos han sido orientados en sentido contrario a las manecillas del reloj, excepto el rectángulo R_5 : $(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})$ que ha sido orientado en el sentido de las manecillas del reloj. Los dos vértices de orden 5 tienen cuatro aristas entrando y una saliendo y recíprocamente (en azul). Dado que los 10 vértices restantes son de 4-coordenadas, se presentan los mismos casos que el sistema cuboctaedral siendo 2 vértices de tipo a) (en color rojo) y 8 de tipo b) distribuidos en 4 vértices con dos aristas restantes entrando y 4 con dos aristas restantes saliendo (en color verde). El sistema de triángulos y rectángulos de este sistema se muestra en la tabla 4.7.

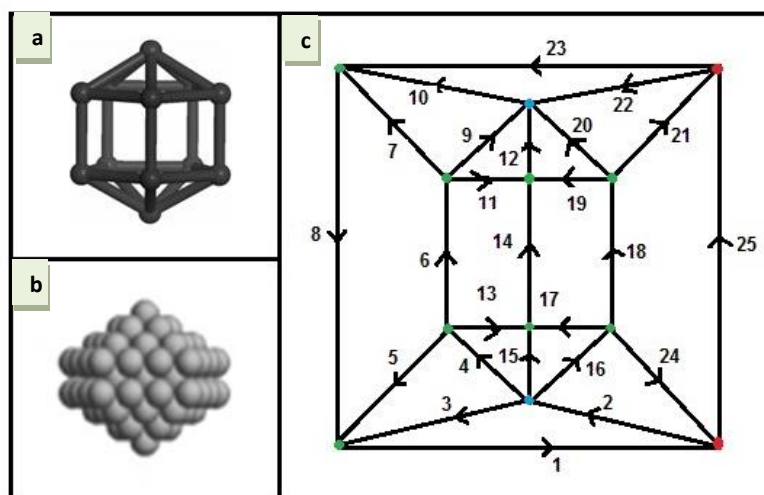


Fig. 4.14 Sistema decaedro de Ino, a) y b) imágenes de la superficie decaedro de Ino y (c) ejemplo de sistema poligonal decaedro de Ino en un ejemplo de diagrama de Schlegel.

$T_1: (1)(2)(3)$	$T_2: (3^{-1})(4)(5)$
$R_1: (5^{-1})(6)(7)(8)$	$T_3: (7^{-1})(9)(10)$
$T_4: (9^{-1})(11)(12)$	$R_2: (11^{-1})(6^{-1})(13)(14)$
$T_5: (13^{-1})(4^{-1})(15)$	$T_6: (15^{-1})(16)(17)$
$R_3: (17^{-1})(18)(19)(14^{-1})$	$T_7: (12^{-1})(19^{-1})(20)$
$T_8: (20^{-1})(21)(22)$	$T_9: (22^{-1})(23)(10^{-1})$
$R_4: (18^{-1})(24)(25)(21^{-1})$	$T_{10}: (24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})$
$R_5: (1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})$	

Tabla 4.7 Sistema de triángulos y cuadrados decaedro de Ino.

Su esquema combinatorio es el siguiente:

$$\begin{aligned}
& [(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})(6^{-1})(13)(14)] \\
& [(13^{-1})(4^{-1})(15)][(15^{-1})(16)(17)][(17^{-1})(18)(19)(14^{-1})][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)] \\
& [(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})]
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Un segundo ejemplo de sistema decaedro de Ino no simétrico se muestra en la Fig. 4.15. En éste, los dos vértices de orden 5 tienen ambos cuatro aristas saliendo y una entrando. 3 vértices del tipo a) (en rojo) y 7 del tipo b) (en verde) de los cuales en 5 las aristas restantes están entrando y 2 saliendo.

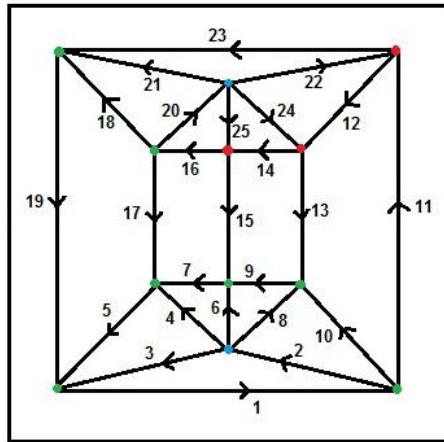


Fig. 4.15 Segundo ejemplo de sistema poligonal decaedral de Ino.

4.3 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE SUPERFICIES POLIEDRALES

En esta sección se trabajan tres temas importantes:

1. Reglas de deformación de la topología algebraica,
2. Análisis de la curvatura de las superficies poliedrales.
3. Transformación de superficies poliedrales.

El primero nos proporciona un método que nos permite realizar la deformación o transformación de las superficies poliedrales. En el segundo punto se analizan las superficies poliedrales desde una perspectiva geométrica -la de la curvatura- para establecer criterios que nos permitan determinar similitudes entre superficies poliedrales y comparar los resultados con los experimentos y simulaciones encontrados en la literatura. Finalmente, se realizan dos ejemplos de transformación entre superficies poliedrales con su respectivo análisis.

4.3.1 REGLAS DE DEFORMACIÓN

Topológicamente, las superficies cerradas poliedrales pueden ser consideradas no diferentes, siendo homeomorfas a la superficie de la esfera S^2 . Al ser del mismo tipo de

homotopía, están *relacionadas elementalmente*, es decir, pueden deformarse una en otra por medio de un número finito de subdivisiones o fusiones de dimensión 1 o 2.

Para realizar la deformación de una estructura poliedral a otra, se utilizan las reglas de la topología algebraica (las cuales han sido adecuadas a los diagramas de Schlegel y esquemas combinatorios utilizados en este trabajo) a continuación.

1. El orden de los polígonos en el esquema combinatorio puede ser modificado durante el proceso de deformación. Así por ejemplo, en el esquema combinatorio octaedral mostrado a continuación, el segundo triángulo $[3^{-1}(8)(9)]$ se ha trasladado a la quinta posición y el último $[(D)8^{-1}7^{-1}]$ a la tercera posición.

$$\begin{aligned} & [(1)(2)(3)][3^{-1}(8)(9)][9^{-1}(C)4^{-1}][(4)(5)1^{-1}][(7)2^{-1}(6)][6^{-1}5^{-1}E][E^{-1}C^{-1}D^{-1}][(D)8^{-1}7^{-1}] = \\ & [(1)(2)(3)][9^{-1}(C)4^{-1}][(D)8^{-1}7^{-1}][(4)(5)1^{-1}][3^{-1}(8)(9)][(7)2^{-1}(6)][6^{-1}5^{-1}E][E^{-1}C^{-1}D^{-1}] \end{aligned} \quad (4.7)$$

2. En el interior de cada polígono característico es posible realizar permutaciones cíclicas de las aristas. Por ejemplo,

$$[9^{-1}(C)4^{-1}] = [4^{-1}9^{-1}(C)] = [(C)4^{-1}9^{-1}]. \quad (4.8)$$

3. Una fusión de tipo 2 elimina una arista común de dos polígonos adyacentes deformando la superficie resultante que consta de un solo polígono. En el esquema combinatorio se elimina una expresión de la forma:

$$\dots a][a^{-1} \dots \text{ o bien, } \dots a^{-1}][a \dots \quad (4.9)$$

Recíprocamente, una subdivisión de dimensión 2 en un polígono dado crea una arista entre dos vértices no consecutivos formando dos polígonos adyacentes. En el esquema combinatorio el polígono referido se subdivide en dos insertando en el lugar correspondiente una expresión de alguna de las formas en (4.9).

Observación: Si el sistema poligonal consta de F , ($F > 1$) polígonos, después de la $(F-1)$ -ésima fusión de dimensión 2, quedará **uno sólo** cuyos lados se corresponderán apareadamente entre sí, es decir, que las fusiones de dimensión 2 en algunos casos eliminan también vértices.

El esquema combinatorio de este sistema tendrá sólo un par de corchetes en el que cada letra o número figurará dos veces con exponentes opuestos.

4. Una fusión de dimensión 1 elimina un vértice entre dos aristas *con la misma orientación* obteniéndose una sola arista. En el esquema poligonal se substituyen las expresiones correspondientes a las aristas originales de la forma:

$$\dots ab \text{ y } b^{-1}a^{-1} \dots \quad (4.10)$$

por la etiqueta de las nueva arista:

$$\dots y \text{ y } y^{-1} \dots \quad (4.11)$$

Recíprocamente, una subdivisión de dimensión 1 inserta un vértice en una arista respetando en las dos aristas adyacentes creadas la orientación de la arista original. En el esquema poligonal, se substituyen las expresiones de la arista original:

$$\dots y \text{ y } y^{-1} \dots \quad (4.12)$$

por etiquetas de las nuevas aristas, por ejemplo:

$$\dots ab \text{ y } b^{-1}a^{-1} \dots \quad (4.13)$$

Ejemplo: Deformación del esquema combinatorio octaedral al de la superficie esférica.

$$[(1)(2)(3)][3^{-1}(8)(9)][9^{-1}(C)4^{-1}][(4)(5)1^{-1}][(7)2^{-1}(6)][6^{-1}5^{-1}E][E^{-1}C^{-1}D^{-1}][(D)8^{-1}7^{-1}] = (\text{fusión 2})$$

$$[(1)(2)(8)(C)(5)1^{-1}][(7)2^{-1}5^{-1}C^{-1}8^{-1}7^{-1}] = (\text{permutaciones cíclicas})$$

$$[1^{-1}(1)(2)(8)(C)(5)][5^{-1}C^{-1}8^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{fusión 2})$$

$$[1^{-1}(1)(2)(8)(C)C^{-1}8^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{subdivisión 2})$$

$$[1^{-1}(1)(2)(8)(C)X][X^{-1}C^{-1}8^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{fusión 1 renombrando a la nueva arista como Y})$$

$$[1^{-1}(1)(2)(8)Y][Y^{-1}8^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{fusión 1 renombrando la nueva arista como M})$$

$$[1^{-1}(1)(2)(8)M][M^{-1}8^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{fusión 1 renombrando a la nueva arista como L})$$

$$[1^{-1}(1)(2)L][L^{-1}7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{fusión 2})$$

$$[1^{-1}(1)(2)7^{-1}(7)2^{-1}] = (\text{permutación cíclica})$$

$$[(1)(2)7^{-1}(7)2^{-1}1^{-1}] = (\text{subdivisión 2})$$

$$[(1)(2)7^{-1}X^{-1}][X(7)2^{-1}1^{-1}] = (\text{fusión 1 renombrando a la nueva arista como Y})$$

$$[(1)(2)Y^{-1}][Y2^{-1}1^{-1}] = (\text{fusión 2})$$

$$[(1)(2)2^{-1}1^{-1}] = (\text{subdivisión } 2)$$

$$[(1)(2)X][X^{-1}2^{-1}1^{-1}] = (\text{fusión } 1 \text{ renombrando a la nueva arista como } Y)$$

$$[(1)Y][Y^{-1}1^{-1}] = (\text{fusión } 2)$$

$$[(1)1^{-1}].$$

La cual es la forma normal de la superficie de una esfera.

En el proceso de deformación es posible realizar el proceso inverso geométrico-algebraico substituyendo las fusiones por subdivisiones y recíprocamente. Por lo cual es suficiente realizar el proceso en una dirección.

4.3.2 ANÁLISIS DE CURVATURA DE LAS SUPERFICIES POLIEDRALES

Dado que desde la perspectiva topológica no existe diferencia entre las superficies poliedrales, se requiere un análisis desde otro enfoque que permita establecer cuáles superficies son más propensas a vincularse en procesos mutuos de transformación, o inclusive, analizar procesos de crecimiento de nanoestructuras. Es en la geometría donde a través de diversas medidas como la curvatura y el número de aristas, vértices y caras, que son medidas básicas para describir la forma general y local de una superficie, se propone un método que permite determinar diferencias entre ellas, donde la influencia de estas medidas es importante.

Para ello, es necesario tomar en cuenta en qué tamaños de las nanoestructuras, los efectos de los vértices y aristas tienen una influencia sobre la forma de la superficie. En el análisis de (Barnard, Zapol, 2004) para el caso de un nanocrystal cúbico de diamante, Si o Ge, la fracción de átomos que yacen sobre las aristas y caras para algunos tamaños se muestra en la Tabla 4.8. Se puede establecer que en nanoestructuras con tallas menores a 10^3 átomos, los efectos de los vértices y aristas en la superficie son importantes.

No. átomos	% átomos sobre la arista	% átomos sobre las caras
~200	~9%	
~ 10^3	~4%	

No. átomos	% átomos sobre la arista	% átomos sobre las caras
$\sim 10^4$	$\sim 1\%$	$\sim 5\%$
$\sim 10^5$	$\sim 0.3\%$	$\sim 3\%$

Tabla 4.8 Porcentaje de átomos sobre la arista y las caras vs el número de átomos de un nanocrystal cúbico.

Las fracciones de átomos en los vértices, aristas y caras en la mitad superior de un octaedro truncado con respecto al diámetro de la partícula se muestran en la Fig. 4.16. Los tamaños en los que las fracciones de átomos son significativos es en estructuras con tamaños menores a ~ 2.4 nm, pues después de ese valor las proporciones de vértices y aristas decrecen significativamente.

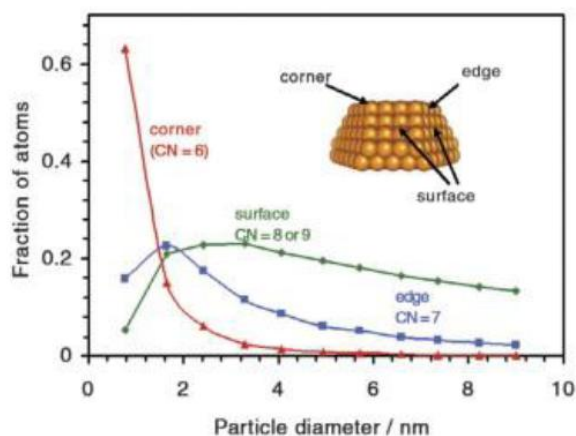


Fig. 4.16 Fracciones de átomos de Au en los vértices, aristas y caras en la mitad superior de un octaedro truncado en función del diámetro.

En este trabajo, se utilizan dos fórmulas de curvatura en un vértice dado de una superficie poliedral:

- la deficiencia angular Δ_v ,
- la fórmula de Legendre K_v (en el Cap. 2 se revisan estos conceptos).

El cálculo se realizó para las mismas superficies poliedrales analizadas en la Sección 4.2. En el decaedro regular y decaedro de Ino, el cálculo de las curvaturas se realizó para los dos tipos de vértices, salvo que en este último, la deficiencia angular resultó ser la misma para los

vértices de 4 y 5-coordenadas. El cálculo de áreas en la fórmula de Legendre se realizó tomando partículas regulares con 4 átomos de lado.

Los resultados (ver la Tabla 4.9) muestran que la superficie **octaedral** es la menos estable al poseer el valor más grande en cuanto a deficiencia angular lo que indica vértices muy puntiagudos de gran inestabilidad. Aunque su superficie consiste de ocho caras triangulares (111) cerradamente empaquetadas, su curvatura de Legendre posee también el mayor valor, es decir, las áreas de las caras triangulares no contrarrestan la deficiencia angular. Estos resultados indican que una nanoestructura con esta forma poliedral, tenderá a truncar sus vértices formando las caras cuadradas y hexagonales del **octaedro truncado** o **tetracaidecaedro**. Esta superficie posee la mayor estabilidad de las analizadas en este trabajo debido a que posee los valores más pequeños en ambas curvaturas indicando una superficie redondeada, con picos casi imperceptibles.

El **icosaedro**, **cuboctaedro** y **decaedro de Ino** presentan el mismo valor en la deficiencia angular indicando que con respecto a los vértices poseen gran afinidad geométrica. Con respecto a la curvatura de Legendre, poseen pequeñas variaciones indicando gran similitud. Este resultado podría explicar el resultado experimental de (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) en el que se presenta una partícula de Au de aproximadamente 2 nm fluctuando entre el cuboctaedro, icosaedro y una estructura de un solo gemelamiento pues desde este análisis puramente geométrico son superficies muy similares. La estructura de un solo gemelamiento podría ser el decaedro de Ino visto de costado.

El análisis del **decaedro regular** arrojó que sus vértices de orden 5 poseen gran estabilidad, con valores similares en ambas curvaturas a los de la forma icosaedra; sin embargo, sus vértices de 4-coordenadas poseen los mismos valores en ambas curvaturas que los vértices del octaedro. Esto explica el truncamiento en estos vértices para conformar el decaedro de Ino, en el que las curvaturas de estos nuevos vértices poseen el mismo valor que los vértices del cuboctaedro. Desde esta perspectiva, al truncar estos vértices inestables, se obtiene una superficie con vértices similares a los del tipo icosaedra y cuboctaedra, logrando así gran

estabilidad. En términos numéricos, la deficiencia angular se reduce a la mitad y la de Legendre en un 38% de su valor original. Este análisis coincide con los resultados de (Ascencio *et al.*, 1998, 2000), quienes encontraron decaedros, tetracaidecaedros y estructuras amorfas en partículas pasivadas de unos cuantos nanómetros de diámetro, con predominancia de decaedros de Ino y (posiblemente) de Marks.

Poliedro	Deficiencia angular	Fórmula de Legendre
Octaedro	$2\pi/3$	$\pi/15$
Decaedro (regular)	Vértice de 5-coord.: $\pi/3$	$\pi/30$
	Vértice de 4-coord.: $2\pi/3$	$\pi/15$
Icosaedro	$\pi/3$	$\pi/30$
Cuboctaedro	$\pi/3$	$\pi/39$
Decaedro de Ino	$\pi/3$	Vértice de 5-coord.: $\pi/30$
		Vértice de 4-coord.: $\pi/39$
Tetracaidecaedro (regular)	$\pi/6$	$\pi/94$

Tabla 4.9 Deficiencia angular y formula de Legendre de algunas superficies poliedrales.

Con respecto al crecimiento de clústeres de Au podemos mencionar los resultados de (Koga y Sugawara, 2003), quienes generaron y analizaron una enorme población de clústeres de Au con un diámetro en el rango de 3-18 nm. Los conglomerados se produjeron en una fuente de agregación de gas inerte con gas helio como portador, y luego depositados sobre un sustrato de carbono amorfo y analizados por microscopía electrónica de alta resolución. El análisis de la población de clústeres reveló una característica llamativa: para todos los tamaños, la mayoría de los clústeres fueron icosaedros (ver Fig. 4.17), con una proporción de alrededor del 90% en pequeñas tallas, decreciendo lentamente a un 60-70% en tallas grandes. Los clústeres restantes fueron en su mayoría de simetría decaedra, mientras que muy pocos clústeres FCC fueron observados.

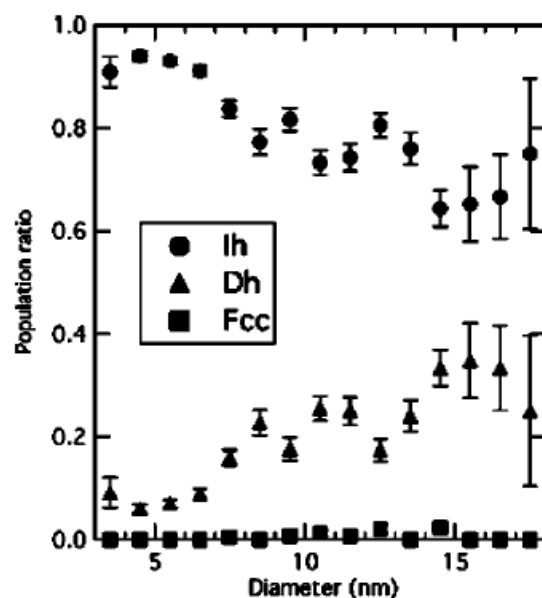


Fig. 4. 17 Distribuciones de población experimental de clústeres de Au con forma de icosaedros, decaedros y fcc crecidos en un experimento de agregación de gas inerte (imagen de Koga y Sugarawa, 2003 extraída de Baletto y Ferrando, 2005).

Este resultado experimental podría explicarse por un mecanismo general descrito por (Baletto y Ferrando, 2005) el cual, consideran, es responsable de la observación de grandes icosaedros metaestables en varios sistemas (Ag, Au, y C_{60}). El mecanismo consta de dos pasos. El primero es la transformación solido-solido de un decaedro en un icosaedro. El segundo, el crecimiento capa por capa del icosaedro para alcanzar grandes tamaños. Los investigadores atribuyen esto a la temperatura. Afirman que la transformación icosaedro→decaedro no es natural debido a que un icosaedro no es un fragmento de un decaedro más grande, por lo afirman que para que una transformación icosaedro→decaedro pueda llevarse a cabo, es necesario un reordenamiento completo del clúster, posible solo a altas temperaturas cercanas al punto de fusión. Esta afirmación se confirma por el experimento de (Koga *et al.*, 2004), quienes calentaron icosaedros metaestables de Au producidos en una fuente de agregación de gas inerte a una temperatura $T = 1273$ K que está a sólo 64 K por debajo de la temperatura de fusión bulto del Au, y fueron capaces de producir una fracción claramente dominante de estructuras decaedrales en el rango de 6-12 nm de diámetro.

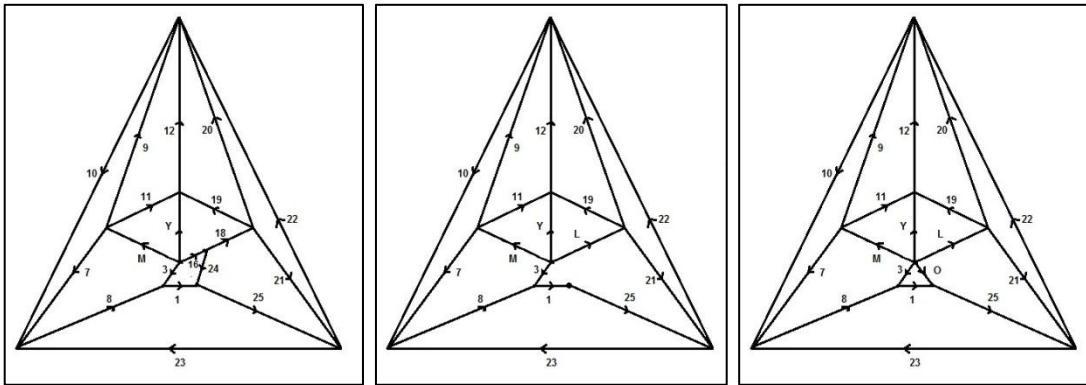


Fig. 4.20 a) Fusión 2D de arista 2, **b)** fusión 2D de arista 24 y **c)** subdivisión 2D creando la arista O.

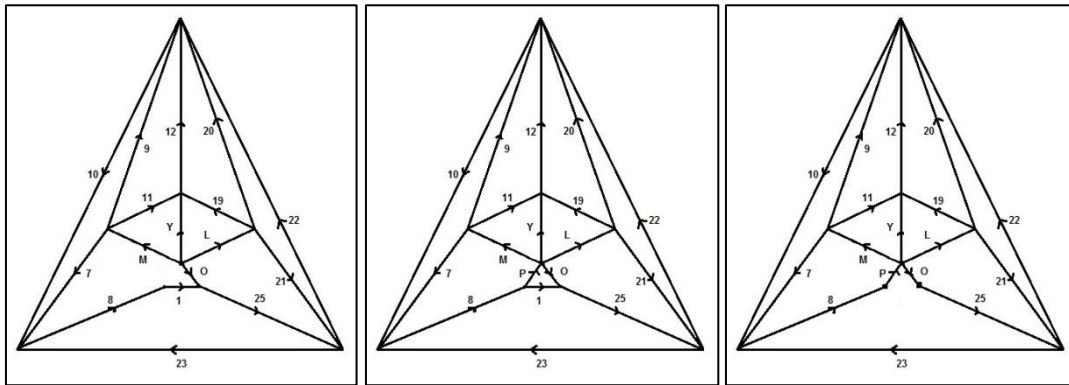


Fig. 4.21 a) Fusión 2D de arista 3, **b)** subdivisión 2D creando la arista P y **c)** fusión 2D de arista 1.

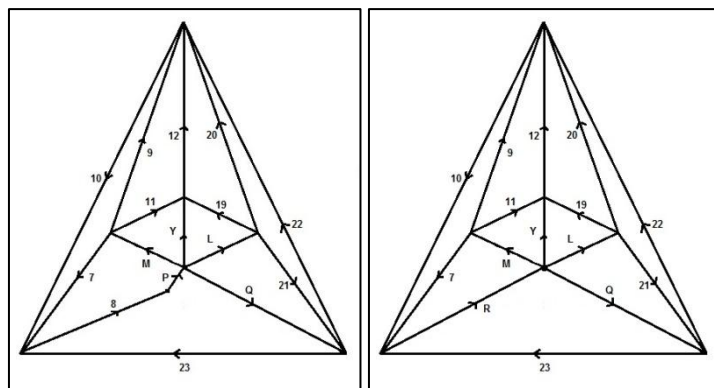


Fig. 4.22 a) fusión 1D de vértice entre aristas O y 25 creando Q, **b)** fusión 1D de vértice entre aristas 8 y P creando R.

Las operaciones realizadas en el esquema combinatorio se muestran a continuación:

1. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})(6^{-1})(13)(14)][(13^{-1})(4^{-1})(15)]$
 $[(15^{-1})(16)(17)][(17^{-1})(18)(19)(14^{-1})][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})]$
 $[(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica y fusión 2D})$
2. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(14)(11^{-1})(6^{-1})(13)][(13^{-1})(4^{-1})(15)]$
 $[(15^{-1})(16)(18)(19)(14^{-1})][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})]$
 $[(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 2D})$
3. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(14)(11^{-1})(6^{-1})(4^{-1})(15)]$
 $[(15^{-1})(16)(18)(19)(14^{-1})][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})]$
 $[(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$
4. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})(6^{-1})(4^{-1})(15)(14)]$
 $[(14^{-1})(15^{-1})(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})]$
 $[(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 1D renombrando a la nueva arista Y})$
5. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(5)][(5^{-1})(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})(6^{-1})(4^{-1})Y][Y^{-1}(16)(18)(19)]$
 $[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})]$
 $[(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 2D})$
6. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})(4)(6)(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})(6^{-1})(4^{-1})Y][Y^{-1}(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 1D renombrando a la nueva arista M})$
7. $[(1)(2)(3)][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{reubicación triángulo característico a la segunda posición})$
8. $[(1)(2)(3)][(24^{-1})(16^{-1})(2^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)]$
 $[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$
9. $[(3)(1)(2)][(2^{-1})(24^{-1})(16^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)]$
 $[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 2D})$
10. $[(3)(1)(24^{-1})(16^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{reubicación rectángulo característico a segunda posición})$
11. $[(3)(1)(24^{-1})(16^{-1})][(18^{-1})(24)(25)(21^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y]$
 $[Y^{-1}(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$
12. $[(16^{-1})(3)(1)(24^{-1})][(24)(25)(21^{-1})(18^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y]$
 $[Y^{-1}(16)(18)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 2D})$
13. $[(16^{-1})(3)(1)(25)(21^{-1})(18^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)]$
 $[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$
14. $[(18^{-1})(16^{-1})(3)(1)(25)(21^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(16)(18)(19)]$
 $[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{fusión 1D renombrando a la nueva arista como L})$
15. $[L^{-1}(3)(1)(25)(21^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$
16. $[(3)(1)(25)(21^{-1})L^{-1}][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{Subdivisión 2D en el primer rectángulo llamando a la nueva arista O})$
17. $[(3)(1)(O^{-1})][O(25)(21^{-1})L^{-1}][(3^{-1})M(7)(8)][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{reubicación rectángulo característico a segunda posición})$
18. $[(3)(1)(O^{-1})][(3^{-1})M(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][(7^{-1})(9)(10)][(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][(12^{-1})(19^{-1})(20)]$
 $[(20^{-1})(21)(22)][(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})] = (\text{permutación cíclica})$

19. $[(1)(O^{-1})(3)][(3^{-1})(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})]= (fusión\ 2D)$
20. $[(1)(O^{-1})(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})]= (subdivisión\ 2D)$
21. $[(1)(O^{-1})P^{-1}][(P)(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})]= (reubicación\ rectángulo\ característico\ a\ segunda\ posición)$
22. $[(1)(O^{-1})P^{-1}][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})][(P)(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (permutación\ cíclica)$
23. $[(O^{-1})P^{-1}(1)][(1^{-1})(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})][(P)(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (fusión\ 2D)$
24. $[(O^{-1})P^{-1}(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})][(P)(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (permutación\ cíclica)$
25. $[P^{-1}(8^{-1})(23^{-1})(25^{-1})(O^{-1})][(P)(M)(7)(8)][O(25)(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (fusión\ 1D\ renombrando\ a\ la\ nueva\ arista\ como\ Q)$
26. $[P^{-1}(8^{-1})(23^{-1})(Q^{-1})][(P)(M)(7)(8)][Q(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (permutación\ cíclica)$
27. $[P^{-1}(8^{-1})(23^{-1})(Q^{-1})][(M)(7)(8)(P)][Q(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (fusión\ 1D\ renombrando\ a\ la\ nueva\ arista\ como\ R)$
28. $[R^{-1}(23^{-1})(Q^{-1})][(M)(7)(R)][Q(21^{-1})L^{-1}][[(7^{-1})(9)(10)[(9^{-1})(11)(12)][(11^{-1})M^{-1}Y][Y^{-1}(L)(19)][[(12^{-1})(19^{-1})(20)][(20^{-1})(21)(22)][[(22^{-1})(23)(10^{-1})]= (reubicación\ rectángulos\ característicos\ y\ permutaciones\ cíclicas)$

Observe que el procedimiento geométrico es mucho más eficiente que el algebraico debido a las reglas de operación que sustentan este último. El proceso recíproco es aquel que transforma el decaedro en el decaedro de Ino.

La operación 1D de subdivisión para crear las aristas 8 y P y O y 25 en las Fig. 4.22a y 4.21c puede interpretarse como una disminución del número de coordinación de los átomos en las aristas R y Q, aumentando la probabilidad de transformarlo en un vértice. En la subdivisión para crear la arista 1.

DEFORMACIÓN ICOSAEDRO → CUBOCTAEDRO

Iniciamos con el esquema combinatorio del icosaedro deformándolo para obtener el sistema poligonal del cuboctaedro en forma triangular que se muestra en la Fig. 4.21:

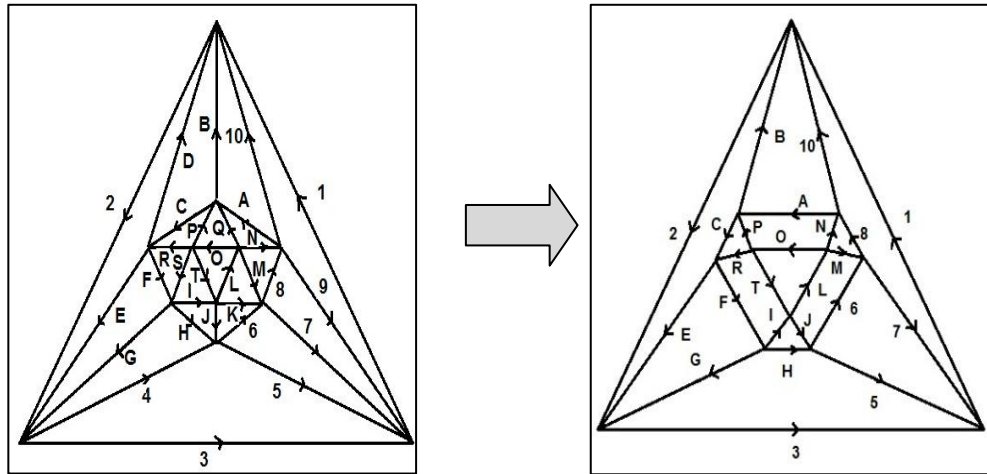


Fig. 4.23 Deformación icosaedro $\rightarrow$ cuboctaedro

La deformación en los diagramas de Schlegel se muestra a continuación:

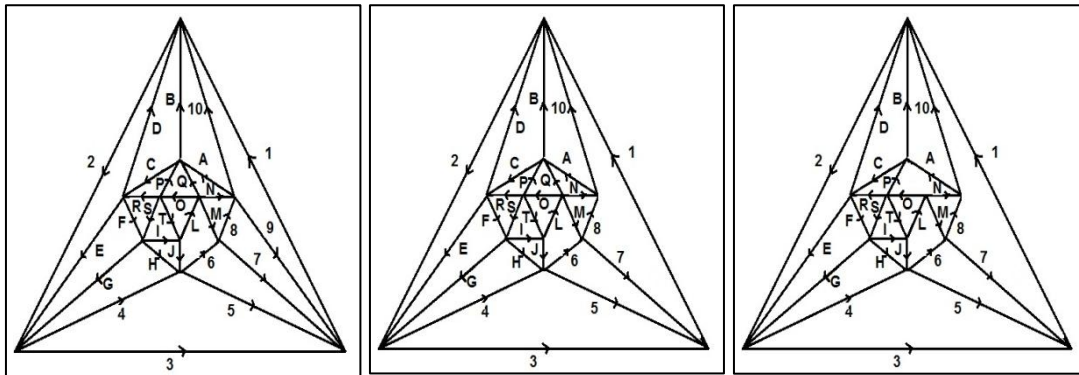


Fig. 4.24 a) fusión 2D de arista K, b) fusión 2D de arista 9 y c) fusión 2D de arista Q.

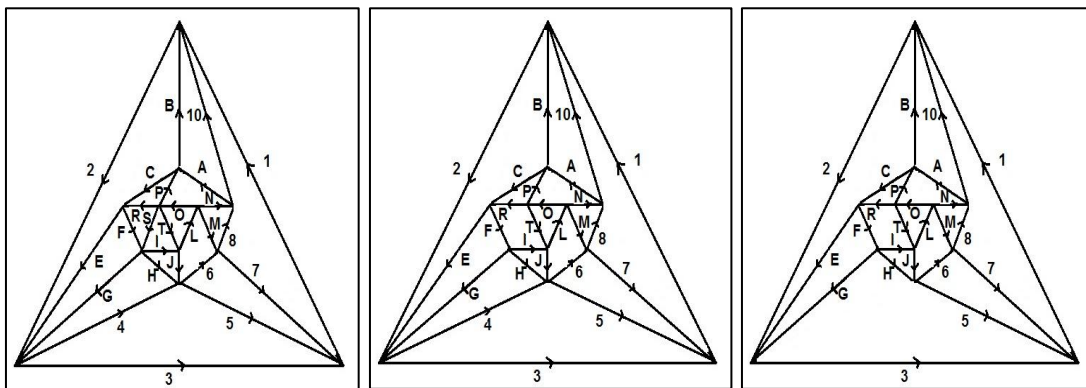


Fig. 4.25 a) fusión 2D de arista D, b) fusión 2D de arista S y c) fusión 2D de arista 4.

La descripción de la deformación en el sistema combinatorio queda como sigue:

1. $[(1)(2)(3)][3^{-1}(4)(5)][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(9)][9^{-1}(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(D)][D^{-1}(E)2^{-1}][E^{-1}(F)(G)][G^{-1}(H)4^{-1}][H^{-1}(I)(J)][6^{-1}J^{-1}(K)][K^{-1}(L)(M)][M^{-1}(N)8^{-1}][A^{-1}N^{-1}(Q)][Q^{-1}(O)(P)][P^{-1}(R)C^{-1}][F^{-1}R^{-1}(S)][S^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}] =$
(fusión 2D)
2. $[(1)(2)(3)][3^{-1}(4)(5)][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(E)2^{-1}][E^{-1}(F)(G)][G^{-1}(H)4^{-1}][H^{-1}(I)(J)][6^{-1}J^{-1}(L)(M)][M^{-1}(N)8^{-1}][A^{-1}N^{-1}(O)(P)][P^{-1}(R)C^{-1}][F^{-1}R^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}] =$ (reubicación rectángulo característico a segunda posición)
3. $[(1)(2)(3)][G^{-1}(H)4^{-1}][(4)(5)3^{-1}][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(E)2^{-1}][E^{-1}(F)(G)][H^{-1}(I)(J)][6^{-1}J^{-1}(L)(M)][M^{-1}(N)8^{-1}][A^{-1}N^{-1}(O)(P)][P^{-1}(R)C^{-1}][F^{-1}R^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}] =$ (fusión 2D)
4. $[(1)(2)(3)][G^{-1}(H)(5)3^{-1}][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(E)2^{-1}][E^{-1}(F)(G)][H^{-1}(I)(J)][6^{-1}J^{-1}(L)(M)][M^{-1}(N)8^{-1}][A^{-1}N^{-1}(O)(P)][P^{-1}(R)C^{-1}][F^{-1}R^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}] =$ (permutaciones cíclicas)
5. $[(1)(2)(3)][3^{-1}G^{-1}(H)(5)][5^{-1}(6)(7)][7^{-1}(8)(10)1^{-1}][10^{-1}(A)(B)][B^{-1}(C)(E)2^{-1}][H^{-1}(I)(J)][J^{-1}(L)(M)6^{-1}][M^{-1}(N)8^{-1}][(O)(P)A^{-1}N^{-1}][P^{-1}(R)C^{-1}][E^{-1}(F)(G)][F^{-1}R^{-1}(T)I^{-1}][L^{-1}T^{-1}O^{-1}].$

Reetiquetando las aristas como sigue:

$$1 \leftarrow A, 2 \leftarrow B, 3 \leftarrow C, G^{-1} \leftarrow D, H \leftarrow E, 5 \leftarrow F, 6 \leftarrow G, 7 \leftarrow H, 8 \leftarrow N, 10 \leftarrow S, A \leftarrow Q^{-1}, B \leftarrow R, C \leftarrow T^{-1}, E \leftarrow U, I \leftarrow L, J \leftarrow K, L \leftarrow M, N \leftarrow O, O \leftarrow P, P \leftarrow V^{-1}, R \leftarrow W^{-1}, F \leftarrow X^{-1}.$$

Se obtiene el esquema combinatorio del cuboctaedro presentado en la sección 4.2 y mostrado en la Fig. 4.12c.

$$[(A)(B)(C)][C^{-1}(D)(E)(F)][F^{-1}(G)(H)][H^{-1}(N)(S)A^{-1}][S^{-1}Q^{-1}(R)][R^{-1}T^{-1}(U)B^{-1}][E^{-1}(I)(J)][J^{-1}(K)(L)G^{-1}][L^{-1}(M)N^{-1}][(O)(P)(Q)M^{-1}][P^{-1}V^{-1}(T)][U^{-1}X^{-1}D^{-1}][(X)(V)W^{-1}I^{-1}][K^{-1}(W)O^{-1}].$$

En esta transformación sólo se realizaron fusiones de dimensión 2 en 6 aristas del icosaedro dado que ambas superficies tienen el mismo número de vértices (ver Tabla 2.3). Estas fusiones no modifican el número de vértices. Una posible interpretación de lo que significan estas operaciones en las nanoestructuras metálicas es que los átomos que se encuentran en estas aristas de la superficie icosaedrales sufren una modificación de sus números de coordinación de tal manera que se convierten en átomos de caras cuadradas.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Se prepararon nanopartículas bimetálicas de Au y Zn con varias composiciones por la técnica de reducción química. El tamaño de las nanopartículas obtenidas obedeció fuertemente de su composición. Mientras una proporción 1:1 (i. e. Au_1Zn_1) produjo los clústeres más pequeños y estables, proporciones desiguales (i.e. Au_1Zn_3 y Au_3Zn_1) generó clústeres inestables que frecuentemente coalescieron para formar estructuras más grandes. De particular interés resultó el caso de Au_3Zn_1 , donde la agregación de partículas siguió un crecimiento direccional produciendo nanorodillos bimetálicos. Mientras estas nanoestructuras unidimensionales con morfologías y composiciones desiguales pueden mostrar distinta selectividad catalítica en reacciones químicas, sus arreglos de dominios de composiciones alternantes abren la puerta a un gran interés a estudiar comportamientos mecánicos.

Se logró conjuntar un modelo matemático para representar las conformaciones morfológicas de nanoestructuras metálicas basado en recursos geométricos y de la topología algebraica con las siguientes características:

- ✚ Es bidimensional a través de su diagrama de Schlegel..
- ✚ Proporciona una representación algebraica a cada conformación, que no es única y por ello permite flexibilidad y adaptabilidad a las características y propiedades específicas de cada tipo de material o componente nanoestructural.
- ✚ Permite analizar procesos de transformación nanoestructural por medio de un análisis geométrico y algebraico.

Los modelos estudiados son topológicamente equivalentes y las posibles operaciones matemáticas pueden ser aplicadas indistintamente a ellos.

Se analizó la superficie de varias nanoestructuras por medio de dos medidas de curvatura poliedral: la deficiencia angular y la curvatura de Legendre, estableciendo grados de afinidad entre ellas. Estos resultados fueron comparados con resultados teóricos y experimentales resultando en buenas coincidencias. Esto muestra una vez más que la forma de la superficie de las nanoestructuras metálicas es determinante en sus propiedades.

Se analizaron dos posibles procesos de transformación morfológica de nanoestructuras metálicas utilizando técnicas de la Topología Algebraica:

 Ino-decaedro $\leftrightarrow$ decaedro

 icoesaedro $\rightarrow$ cuboctaedro

los cuales fueron ilustrados geométrica y algebraicamente y analizados a la luz de las teorías más recientes de transformación y procesos de crecimiento.

En general, el uso de aproximaciones geométricas-topológicas para el entendimiento de pequeños clústeres metálicos abre perspectivas al estudio de transformaciones estructurales, familias y grupos de configuraciones con propiedades similares. Pero también da las condiciones alrededor de un método formal para explicar e interpretar las condiciones geométricas que inducen los sistemas más estables. Consecuentemente este trabajo seguirá profundizando en estudios de procesos de transformación particulares y para un completo entendimiento de los sistemas geométricos como la parte fundamental de los clústeres metálicos.

5.2 CONCLUSIONES RELATIVAS AL OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la investigación se cumplió satisfactoriamente al analizar la superficie de nanoestructuras metálicas, su afinidad conformacional y sus procesos de transformación o deformación estructural a través de modelos y técnicas de la Topología Algebraica y la Geometría.

5.3 APORTACIONES ORIGINALES

1. Síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas de Au y Zn. Datos de la publicación:

E. Juárez-Ruiz, U. Pal, J.A. Lombardero-Chartuni, A. Medina, J. A. Ascencio, *Chemical synthesis and structural characterization of small AuZn nanoparticles*, APPL PHYS A-MATER 86, 441-446 invited paper (2007). 0947-8396 (Print) 1432-0630 (Online).

2. Conjunción de técnicas y modelos de la Geometría y la Topología Algebraica para proponer un modelo matemático para la representación de las superficies de las nanoestructuras metálicas que permite manipular geométrica y topológicamente procesos de transformación conformacional. Resultado publicado:

E. L. Juárez, J. A. Lombardero and J. A. Ascencio, *A Topological approximation on the understanding of small metal clusters geometry*, REV MEX FIS, S 53 (5), pp. 55-61, (2007), ISSN 0035-001X; http://rmf.fciencias.unam.mx/pdf/rmf-s/53/5/53_5_055.pdf

3. Análisis de las superficies poliedrales por medio de medidas de curvatura y su comparación con resultados teóricos y experimentales. Esta aportación se publicó en dos memorias en extenso:

E. L. Juárez-Ruiz, J. A. Lombardero-Chartuni, J. A. Ascencio, (2009), *Una Propuesta de Curvatura para la Comprensión de la Forma de Nanoestructuras*, 2do Coloquio Interdisciplinario de Doctorado, ISBN 978 607 95186 46.

E. L. Juárez-Ruiz, J. A. Lombardero-Chartuni, J. Ascencio, (2011), *Estudio de Forma de Nanoclusters Metálicos por Métodos Topológicos*, 4to. Coloquio Interdisciplinario de Doctorado.

Los artículos pueden ser consultados en el Anexo.

Estos resultados también fueron presentados en los siguientes eventos:

Estudio de Forma de Nanoclusters Metálicos por Métodos Topológicos, E. L. Juárez-Ruiz, J. A. Lombardero-Chartuni, J. Ascencio, 4to. Coloquio Interdisciplinario de Doctorado, Puebla, México (2011).

A topological language for the understanding of small metal clusters geometry, E. L. Juárez, J. A. Lombardero, J. A. Ascencio, *Sixth International Symposium on Theory of Atomic and Molecular Clusters, (TAMC VI)*, D. F. México, (junio, 2010).

Una Propuesta de Curvatura para la Comprensión de la Forma de Nanoestructuras, E. L. Juárez-Ruiz, J. A. Lombardero-Chartuni, J. A. Ascencio, *2do Coloquio Interdisciplinario de Doctorado*, Puebla, México (2009).

Estudio de Forma de Nanoestructuras Metálicas a través del Ángulo de Deficiencia y la Curvatura Gaussiana, E. Juárez Ruiz, J. A. Lombardero Chartuni, J. A. Ascencio, *3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials*, CINVESTAV, D.F. México, (June, 2008).

Estudio de Forma de Nanoestructuras Metálicas por Procedimientos Topológicos, J. A. Lombardero Chartuni, **E. Juárez Ruiz**, J. A. Ascencio, *3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials*, CINVESTAV, D.F. México, (2008).

Forma geométrica y crecimiento de nanoestructuras metálicas, **E. Juárez-Ruiz**, J. A. LOMBARDERO-CHARTUNI, L.C. GÓMEZ-PAVÓN, J. A. ASCENCIO, U. PAL, *Second Mexican Workshop on Nanostructured Materials*, Puebla, México, (2007).

Approach to the Study of Metallic Nanostructures Transformations by Parametric Optimization, E. L. Juárez Ruiz, J. A. Ascencio, J. A. Lombardero, *Workshop "Días de Optimización"*, Puebla, México, (2006).

Approach to the Study of Metallic Nanostructures Deformations by Dynamic Topology and Optimization, E. L. Juárez Ruiz, J. A. Lombardero, J. C. Moctezuma and J. A. Ascencio, *VIII Congreso Nacional de Microscopía*, Acapulco Guerrero, México, (2006).

Approach to the Study of Nanostructural Continuous Transformations by Parametric Optimization, E.L. Juárez Ruiz, J. A. Lombardero, J. C. Moctezuma and J. A. Ascencio, *Third International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, NANOTECH 2006*, Puebla, México, (2006).

Topological Methods on the Understanding of Small Clusters Shape and Behavior, E.L. Juárez, H. B. Liu, J. A. Ascencio, *Mexican Workshop on Nanostructured Materials*, Puebla, México, (2006).

Small AuZn Nanoparticles: Structure and Chemical Selectivity for Medical Targeting Applications, J.A. Ascencio, P. del Angel, J.A. Lombardero Chartuni, **E. Juárez Ruiz**, U. Pal, *2nd Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, NANOTECH 2005*, Baja California, México, (2005).

Topology Methods on the understanding of Small Clusters Shape and Behavior, E.L. Juárez, H.B. Liu, J.A. Ascencio, *XIV International Materials Research Congress*, Cancún Quintana Roo, México, (2005).

5.4 LIMITACIONES DEL MODELO PLANTEADO

Representa solo las superficies de las nanoestructuras metálicas, no su interior, por lo que no es posible analizar la estructura de las partículas.

El modelo puede representar cuidadosamente cada sitio de la superficie de las nanoestructuras metálicas, pero su complejidad es creciente con el tamaño de éstos.

Los procedimientos algebraicos resultan tediosos, aunque pueden ser simplificados si se adaptan las reglas algebraicas.

5.5 RECOMENDACIONES Y POSIBLE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO

El modelo matemático propuesto en este trabajo puede ser vinculado a técnicas y procedimientos de la física que rige estos sistemas, para completar la visión de su estudio.

Puede ser directamente aplicado al estudio de otros materiales huecos como los nanotubos de carbono y los fullerenos.

Es posible asignar valores o niveles de energía a los sitios en la superficie de la nanoestructura, lo cual podría permitir proponer sistemas poligonales y esquemas algebraicos específicos para cada situación y de esa manera poder establecer mecanismos de crecimiento y deformación desde una perspectiva de la física teórica.

Explorar con más detalle procesos de transformación particulares o incluso el crecimiento de nanoestructuras metálicas por medio de este modelo puede abrir una ventana a la comprensión de estos fenómenos y a una posible estructuración que permita entonces predecir y en un futuro controlar dichos procesos.

REFERENCIAS

Baletto F. and Ferrando R. (2005), Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 77, No. 1, pp. 371-423.

Montejano-Carrizales J. M., Rodríguez-López J. L. Gutiérrez-Wing C. Miki-Yoshida M. José-Yacaman M. (2004), Crystallography and shape of nanoparticles and clusters, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. 2 pp. 237-282).

Khanna S.N. Jena P. (1995) Atomic Clusters: Building Blocks for a New Class of Solids, *Phys. Rev. B* 51 13705.

Shiv Research Khanna Group, consultada abril 2011
<http://www.people.vcu.edu/~khanna/Faq/Khanna.html>

Bonchev D. and Roubray D. H. (1999), *Chemical Topology*, Mathematical Chemistry Series, Gordon and Breach Science Publishers.

Garzón I.L., Beltrán M.R., González G., Gutiérrez-González I., Michaelian K., Reyes-Nava J.A., and Rodríguez-Hernández J.I. (2003), Chirality, Defects, and Disorder in Gold Clusters, *Eur. Phys. J. D* 24, 105.

Kosevich A.M. (2006), Topology in the electron theory of metals, *Topology in Condensed Matter*, Edited by Michael Monastyrsky, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Osipov V.A. (2006), Topological defects in carbon nanocrystals, *Topology in Condensed Matter*, Edited by Michael Monastyrsky, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Yi J. (2006) Physics from topology and structures, *Topology in Condensed Matter*, Edited by Michael Monastyrsky, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Qian M., Reber A.C., Ugrinov A., Chaki N.K., Mandal S., Saavedra H.M., Khanna S.N., Sen A. and Weiss P.S. (2010) Cluster-Assembled Materials: Toward Nanomaterials with Precise Control over Properties, *ACS Nano* 4 235.

Ascencio J. A., Pérez Álvarez M, Yacamán M. José (1999), A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles, *EUA, Elsevier, Surface Science* No. 447, 73-80.

Ino S. and Ogawa S., (1967), *J. Phys. Soc. Jpn.* 22, 1365.

Yacamán M. José, Ascencio J. A., Liu H. B., Gardea-Torresdey J., (2001), Vac. Sci. Technol. B Vol. 19, No. 4.

Ascencio J. A., Pérez-Alvarez M., Tehuacanero S., Yacaman M. José, (2001), Appl. Phys. A 73.

Nanda K. K., (2005), Applied Phys. Lett. 87, 021909.

Nagaev E. L., (1992), Physics Reports, 222, Nos. 4 & 5, North Holland.

Landman Uzi, Barnett R. N., Cleveland C. L., Rajagopal G., (1992), Physics and Chemistry of Finite Systems: from clusters to crystal, vol. I.

Juárez E. L., Lombardero J. A. and Ascencio J. A., (2007), S 53 (5) 55–61, RMF.

Ijima S., Ichihashi T., (1986), Phys. Rev. Lett. 56, 616.

Howie A., (1986), Nature (London), 320, 684.

Wulff G., (1901), Krystallogr. Mineral. 34 449.

Cleveland C. L. and Landman U., (1991) J. Chem. Phys. 94 (1 I). 1

Yacaman *et al.*, (1991)

Michaelian, K., N. Rendón, and I. L. Garzón, (1999), Phys. Rev. B 60, 2000. 1.

Garzón, I. L., K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J.1.M. Soler, 1998, Phys. Rev. Lett. 81, 1600.

Cleveland, C. L., U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, and R. L. Whetten, (1997), Phys. Rev. Lett. 79, 1873.

Baletto, F., C. Mottet, and R. Ferrando, (2002), Chem. Phys. Lett. 354, 82.

Patil A. N., Paithankar D. Y., Otsuka N. and Andres R. P., (1993), Phys. D: At. Mol. Clusters 26, 135.

Ascencio J. A., C. Gutiérrez-Wing, M. E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, and M. José-Yacamán, (1998), Surf. Sci. 396, 349.

Ascencio, J. A., M. Pérez, and M. José-Yacamán, (2000), Surf. Sci. 447, 73.

Zanchet, D., B. D. Hall, and D. Ugarte, (2000), J. Phys. Chem. B 104, 11 013.

Koga, K., and K. Sugawara, (2003), Surf. Sci. 529, 23.

Sylvester J. J., (1878), On an Application of the New Atomic Theory to the Graphical Representation of the Invariants and Covariant of Binary Quantics, with Three Appendices, American Journal of Mathematics, Vol. 1, No. 1, pp. 64-104.

Massey W. S. (1972), Introducción a la topología algebraica, Reverté, España.

Brown R., (1988), Topology, a Geometric Account of General Topology, Homotopy Types and the Fundamental Groupoid, John Wiley & Sons, England.

E. Juárez-Ruiz, U. Pal, J. A. Lombardero-Chartuni, A. Medina, J. A. Ascencio, (2007), Appl. Phys. A 86, 441–446.

Cervera-Gontard L., Chang L.Y, Dunin-Borkowski R.E., Kirkland A.I., Hetherington C.J.D., Ozkaya D., (2006), J. Phys. Conf. Ser. 26, 25.

Smith D.J., (2005), J. Electron. Microsc. Technol. 12, 11.

Canizal G., Ascencio J.A., Gardea-Torresday J., Jose-Yacaman M., (2001), J. Nanopart. Res. 3, 475.

El-Sayed M.A., Volkiv V., (2000), S. Link, Chem. Phys. Lett. 317, 517.

Pal U., Santiago P., Chavez J., Ascencio J.A., (2005) J. Nanosci. Nanotechnol. 5, 609.

Darling T.W., Chu F., Migliori A., Thoma D.J., Lopez M., Lashley J.C., Lang B.E., Boerio-Goates J.F., Woodfield B., (2002), Philos. Mag. B 82, 825.

José-Yacamán M., Ascencio J.A., and Liu. H.B., (2001), J. Vac. Sci. Techn. B 19 1091.

Aragon J.L., (1994), Chem. Phys. Lett. 226 263.

Hakkinen H. *et al.*, (2004), Phys. Rev Lett. 93 093401.

Sun C.Q., Bai H.L., Li S., Tay B.K., and Jiang E.Y., (2004), Acta Mater. 52 501.

Esparza R. *et al.*, (2005) J. Nanosci. Nanotech. 5 641.

Ascencio J.A., Rincón A.C., and Canizal G., (2005) J. Phys. Chem. B 109 8806.

Ascencio J.A., Santiago P., Rendon L., and Pal. U. (2004) Appl. Phys. A. 78 5.

Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M., and Mulvaney P., (2005), Coord. Chem. Rev. 249 1870.

Barnard A.S. Zapol P. A (2004), J. Chemical Physics, Vol. 121. N. 9.

Koga, K., Ikeshoji T., and Sugawara K., (2004), Phys. Rev. Lett. 92, 115507.

Maltret Jean-Louis, Marc Daniel, (2005), EWCG 2005, Eindhoven.

Alboul, Echeverria G., Rodrigues M., (2005), EWCG 2005, Eindhoven.

Borelli V, Cazals F. and Morvan J. M. (2003) Comp. Aided Geom. Design, 20.

ANEXO

DEFICIENCIA ANGULAR

Poliedro		Vértices	Aristas	Δ_v
Tetraedro		4	6	π
Octaedro		6	12	$2\pi/3$
Cubo		8	12	$\pi/4$
Tetraedro truncado		12	18	$\pi/3$
Cuboctaedro			24	
Icosaedro			30	
Dodecaedro		20	30	$\pi/5$
Octaedro truncado o tetracaidecaedro		24	36	$\pi/6$
Cubo truncado			36	
Rombicuboctaedro			48	
Cubo romo			60	
Icosidodecaedro		30	60	$2\pi/15$
Cuboctaedro truncado		48	72	$\pi/12$
Icosaedro truncado		60	90	$\pi/15$
Dodecaedro truncado			90	
Rombicosidodecaedro			120	
Dodecaedro romo			150	
Icosidodecaedro truncado		120	180	$\pi/30$

CURVATURA DE LEGENDRE

Poliedro	V	E	F		Δ_v	K_v
Octaedro	6	12	8	Triángulos equiláteros	$\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$	$\frac{2\pi/3}{\frac{1}{4}\sum_{i=1}^4 10} = \frac{\pi}{15} = 12^\circ$
Decaedro (regular)	7	15	10	Triángulos equiláteros	$\frac{\pi}{3} = 60^\circ$ $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$	$\frac{\pi/3}{\frac{1}{5}\sum_{i=1}^5 10} = \frac{\pi}{30} = 6^\circ$ $\frac{2\pi/3}{\frac{1}{4}\sum_{i=1}^4 10} = \frac{\pi}{15} = 12^\circ$
Icosaedro	12	30	12	Triángulos equiláteros	$\frac{\pi}{3} = 60^\circ$	$\frac{\pi/3}{\frac{1}{5}\sum_{i=1}^5 10} = \frac{\pi}{30} = 6^\circ$
Cuboctaedro	12	24	14	6 cuadrados 8 triángulos equiláteros	$\frac{\pi}{3} = 60^\circ$	$\frac{\pi/3}{\frac{1}{4}(10 + 10 + 16 + 16)} = \frac{\pi}{39} = 4.6^\circ$
Tetracaidecaedro (regular)	24	36	14	6 cuadrados 8 hexágonos regulares	$\frac{\pi}{6} = 30^\circ$	$\frac{\pi/6}{\frac{1}{3}(19 + 19 + 9)} = \frac{\pi}{94} = 1.91^\circ$
Decaedro de Ino	24	36	14	10 triángulos 5 rectángulos 4 átomos de lado	$\frac{\pi}{3} = 60^\circ$	$\frac{\pi/3}{\frac{1}{5}\sum_{i=1}^5 10} = \frac{\pi}{30} = 6^\circ$ $\frac{\pi/3}{\frac{1}{4}(10 + 10 + 16 + 16)} = \frac{\pi}{39} = 4.6^\circ$

APÉNDICE

RELACIÓN ENTRE FORMA Y PROPIEDADES ELECTROMECAÓNICAS

La fuerza eléctrica mantiene a los átomos y a las moléculas unidas. El electromagnetismo juega un rol central en el estudio de dispositivos y estructuras micro y nanoescalados MEMS y NEMS para describir sus propiedades.

La interacción electrostática fue investigada por Charles-Augustin de Coulomb. Para dos cargas q_1 y q_2 separadas por una distancia r en el espacio libre, la magnitud de la *fuerza eléctrica* está dada por la fórmula

$$F = \frac{k|q_1 q_2|}{r^2},$$

donde k es una constante determinada experimentalmente llamada constante de Coulomb que tiene el valor

$$k = 8.99 \times 10^9 Nm^2/C^2.$$

La unidad para la fuerza es el newton (N) mientras que la carga está dada en coulombs (C).

La fuerza es un vector, entonces en general tenemos que la fuerza ejercida por la carga q_1 sobre la carga q_2 es

$$\mathbf{F}_{1,2} = \frac{kq_1 q_2}{r^2} \hat{\mathbf{r}}_{1,2},$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{1,2}$ es un vector unitario que apunta de q_1 a q_2 a lo largo de la línea que une las dos cargas.

Una distribución continua de carga crea un *campo eléctrico* $\mathbf{E}$ en todo el espacio, el cual en un punto P está dado por $\mathbf{E} = \int_V \frac{k dq}{r^2} \hat{\mathbf{r}}$ (las unidades en el sistema internacional de unidades son N/C), donde dq es un elemento de carga dado por $dq = \rho dV$ donde ρ es la densidad de volumen y dV es un elemento de volumen; o si la carga está distribuida sobre una superficie $dq = \sigma dA$, o una línea $dq = \lambda dL$ (σ y λ son la densidad de área o lineal

respectivamente). Finalmente, $\hat{r}$ es el vector unitario que apunta del elemento de carga al punto P .

La magnitud matemática que está relacionada con el número de líneas de campo que atraviesan una superficie se llama *flujo eléctrico*. Usando la ley de Gauss, el flujo eléctrico total Φ_e a través de cualquier superficie cerrada S es igual a $4\pi k$ veces la carga total dentro de la superficie S . Esto es,

$$\Phi_e = \int_S \mathbf{E} \cdot \hat{n} dA = 4\pi k Q_{interior},$$

donde $\hat{n}$ es un vector unitario dirigido hacia afuera en cada punto.

La ley de Ohm relaciona la densidad de corriente $\mathbf{J}$ ($J = I/A$, es decir, la densidad de corriente es igual a la corriente por unidad de área) y la intensidad del campo eléctrico $\mathbf{E}$,

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E},$$

donde ρ es la resistividad. La corriente I es proporcional a la diferencia de potencial V y la resistividad ρ del conductor es la razón entre la magnitud del campo eléctrico $\mathbf{E}$ y la magnitud de la densidad de corriente $\mathbf{J}$. Es decir,

$$\rho = \frac{E}{J}.$$

Asimismo, la resistencia R es proporcional a la longitud L de la pieza de material e inversamente proporcional al área A de la sección transversal del espécimen:

$$R = \rho \frac{L}{A}.$$

Es importante enfatizar que estos parámetros varían debido a las interacciones con el medio. Ilustramos esto usando un alambre molecular. La resistencia del alambre varía debido al calor. De hecho, la resistividad depende de la temperatura T ($^{\circ}C$) y tenemos

$$\rho(T) = \rho_0 [1 + \alpha_{p1}(T - T_0) + \alpha_{p2}(T - T_0)^2 + \dots].$$

Una aproximación de grado uno, por ejemplo, para el cobre con $T_0 = 20^\circ C$ y hasta $160^\circ C$ es

$$\rho(T) = 1.7 \times 10^{-8} [1 + 0.0039(T - 20)].$$

El flujo de un campo magnético a través de una superficie se calcula de un modo análogo al flujo de un campo eléctrico. El flujo magnético Φ_m a través de una superficie S está dado por la expresión

$$\Phi_m = \int_S \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA,$$

donde $\mathbf{B}$ es el campo magnético, $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal a la superficie y $\cdot$ denota el producto punto.

En general, tanto el flujo eléctrico como el flujo magnético a través de una superficie cerrada S *no dependen* de la forma de la superficie (por la ley de Gauss, el primero es igual a $4\pi k Q_{interior}$ y el segundo es siempre igual a 0).

La ley de Ampere relaciona la integral de línea de la componente tangencial B_t alrededor de una curva cerrada C con la corriente I_C que atraviesa la superficie encerrada por la curva. Es el análogo magnético de la ley de Gauss y una de las cuatro ecuaciones de Maxwell. Está dada por

$$\oint_C \mathbf{B}_t \cdot d\mathbf{l} = \oint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_C,$$

donde μ_0 es una constante de proporcionalidad llamada permeabilidad del espacio libre, con valor $\mu_0 = Tm/A = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$). El sentido positivo para el camino de integración viene dado por la dirección de la corriente de acuerdo con la regla de la mano derecha. La ley de Ampere se cumple siempre y cuando las corrientes sean estacionarias y continuas, es decir, no varíen con el tiempo y no hay acumulación espacial de carga.

Para la corriente de un filamento, la ley de Ampere conecta el flujo magnético con la suma algebraica de las corrientes encerradas (ligadas) i_{red} (corriente de red) y

$$\oint_l \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 i_{red}.$$

Un campo magnético variable en el tiempo produce una fuerza electromotriz (*fem*) $\mathcal{E}$, la cual induce una corriente en el circuito cerrado. La ley de inducción de Faraday afirma que la *fem* está relacionada con la variación del flujo magnético Φ_m por unidad de tiempo a través de una superficie encerrada por un circuito de la siguiente forma:

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi_m}{dt}.$$

La unidad para la *fem* es el volt.

Aproximándonos al análisis de conversión de energía electromecánica, la ley de Lenz puede utilizarse para encontrar la dirección de la *fem* y de la corriente inducida. En particular, la *fem* está en una dirección tal como para producir una corriente cuyo flujo, sumado al flujo original, reduce la magnitud de la *fem*. Entonces,

$$\mathcal{E} = -\frac{d}{dt} \int_s \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = -N \frac{d\Phi_m}{dt} = -\frac{d\psi}{dt},$$

donde N es el número de vueltas de la bobina; ψ denota el flujo acoplado (El flujo acoplado es una propiedad de una bobina de alambre conductor y del campo magnético a través del cual pasa. Está determinado por el número de vueltas N de la bobina y del flujo del campo magnético).

Esta fórmula representa la ley de inducción de Faraday y la *fem* inducida (*voltaje inducido*) dada por $\mathcal{E} = -\frac{d\psi}{dt} = -N \frac{d\Phi_m}{dt}$, la cual es de nuestro particular interés.

La corriente fluye en dirección opuesta a la del flujo acoplado. La fuerza electromotriz (cantidad de *energía por unidad de carga*) representa una magnitud de la diferencia de potencial V en un circuito que lleva una corriente. Tenemos

$$V = -ir + \mathcal{E} = -ir - \frac{d\psi}{dt}.$$

La ley del voltaje de Kirchhoff establece que alrededor de un camino cerrado en un circuito eléctrico, la suma algebraica de la *fem* es igual a la suma algebraica de la caída de voltaje a través de la resistencia.

Otra formulación es: la suma algebraica de los voltajes alrededor de cualquier camino cerrado en un circuito es cero.

La ley de la corriente de Kirchhoff establece que la suma algebraica de las corrientes en cualquier nodo en un circuito es cero.

La fuerza magnetomotriz (*fmm*) es aquella capaz de producir un flujo magnético entre dos puntos de un circuito magnético. Es igual a la integral de línea de la intensidad del campo magnético $\mathbf{H}(t)$ variando en el tiempo . Esto es, $fmm = \oint_l \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}$.

Se puede ver que la *fmm* inducida es la suma de la corriente inducida y la tasa de cambio del flujo que está penetrando la superficie acotada por el contorno. Para mostrar esto, se aplica el teorema de Stokes para encontrar la forma integral de la ley de Ampere (segunda ecuación de Maxwell), dada por

$$\oint_l \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \int_s \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s} + \int_s \frac{d\mathbf{D}}{dt} \cdot d\mathbf{s},$$

Donde $\mathbf{J}$ es la densidad de corriente variando en el tiempo y $\mathbf{D}$ es el desplazamiento eléctrico. La unidad de la fuerza magnetomotriz es amperes o amperes-vueltas.

La dualidad de la *fem* y *fmm* puede ser observada usando las siguientes dos ecuaciones dadas en términos de los vectores de intensidad de campo eléctrico y magnético.

$$\mathcal{E} = \oint_l \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \qquad fmm = \oint_l \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}$$

La inductancia L (razón del flujo acoplado total a la corriente que ellos ligan: $L = \frac{N\Phi_m}{I}$) y la resistencia (la razón de la fmm al flujo total, $R = \frac{fmm}{\Phi_m}$) son usadas para encontrar la fem y la fmm .

Usando las siguientes ecuaciones para la auto-inductancia $L = \frac{\psi}{I}$, tenemos

$$\mathcal{E} = \frac{d\psi}{dt} = -\frac{d(LI)}{dt} = -L\frac{dI}{dt} - I\frac{dL}{dt}.$$

Y si $L = \text{const}$, se obtiene nuevamente $\mathcal{E} = -L\frac{dI}{dt}$.

Es decir, la auto-inductancia es la magnitud de la fem auto-inducida por unidad de tasa de cambio de la corriente.

Ejemplo Encontrar la auto-inductancia de un nano-solenoide con una base de aire y una base llena ($\mu = 1000 \mu_0$). El solenoide tiene 10 vueltas ($N = 10$), la longitud es 100 nm ($l = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$), y el área de la sección transversal uniforme es $4 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ ($A = 4 \times 10^{-17} \text{ m}^2$).

Solución El campo magnético interior a un solenoide está dado por $B = \frac{\mu_0 NI}{l}$.

Dado que $\mathcal{E} = -N\frac{d\Phi_m}{dt} = -L\frac{dI}{dt}$ y aplicando $\Phi_m = BA = \frac{\mu_0 NIA}{l}$, se obtiene la siguiente expresión para la auto-inductancia

$$L = \frac{\mu_0 N^2 A}{l}.$$

Entonces, para el solenoide con una cubierta de aire se obtiene $L = 1.6\pi \times 10^{-14} \text{ H}$.

Si el solenoide esta lleno con un material magnético, tenemos

$$L = \frac{\mu N^2 A}{l},$$

y $L = 1.6\pi \times 10^{-11} \text{ H}$.

Estudiando el torque electromagnético $\mathbf{T}$ (Nm) en un lazo de corriente, se utiliza la siguiente ecuación $\mathbf{T} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}$,

donde $\mathbf{M}$ denota el momento magnético.

Examinemos las relaciones torque-energía en actuadores nanoescalados. Es conocido que la energía almacenada en el capacitor es $\frac{1}{2}CV^2$, mientras que la energía almacenada en el inductor es $\frac{1}{2}LI^2$. Observar que la energía en el capacitor es almacenada en el campo eléctrico entre placas, mientras que la energía en el inductor es almacenada en el campo magnético con las bobinas.

Encontramos las expresiones para energías almacenadas en campos electrostáticos y magnéticos en términos de cantidades de campo. La energía potencial total almacenada en el campo electrostático es encontrada usando la diferencia de potencial V . Tenemos

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \rho_v V dv \text{ (J)},$$

donde ρ_v es la densidad de carga del volumen (C/m^3), $\rho_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$, $\vec{\nabla}$ es el operador nabla.

Entonces, la energía potencial W_e podría ser encontrada usando la cantidad de trabajo que es requerida para posicionar la carga en el campo electrostático. En particular, el trabajo es obtenido como el producto de la carga y el potencial. Considerando la región con una distribución de carga continua ($\rho_v = \text{const.}$), cada carga es reemplazada por $\rho_v dv$, y entonces resultan las siguientes ecuaciones

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \rho_v V dv.$$

En la forma de Gauss, tomando nota que $\rho_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$ y haciendo uso de $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}V$, se obtiene la siguiente expresión para la energía almacenada en el campo electrostático:

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dv,$$

y la densidad de energía del volumen electrostático es $\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$ (J/m³).

Para un medio lineal isotrópico tenemos

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \varepsilon |\mathbf{E}|^2 dv = \frac{1}{2} \int_v \frac{1}{\varepsilon} |\mathbf{D}|^2 dv.$$

El campo eléctrico $\mathbf{E}(x, y, z)$ se haya usando la función de potencial electrostático escalar $V(x, y, z)$ como

$$\mathbf{E}(x, y, z) = -\vec{\nabla}V(x, y, z).$$

En los sistemas de coordenadas cilíndricas y esféricas, tenemos

$$\mathbf{E}(r, \phi, z) = -\vec{\nabla}V(r, \phi, z) \text{ y } \mathbf{E}(r, \theta, \phi) = -\vec{\nabla}V(r, \theta, \phi).$$

Usando $W_e = \frac{1}{2} \int_v \rho_v V dv$, la energía potencial que es almacenada en el campo eléctrico entre dos superficies (por ejemplo en un capacitor) se puede ver que es igual a

$$W_e = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2.$$

Usando el principio de trabajo virtual, para sistemas conservativos sin perdidas, la diferencial de cambio de la energía electrostática dW_e es igual a la diferencial de cambio de la energía mecánica dW_{mec} . Esto es

$$dW_e = dW_{mec}.$$

Para el movimiento traslacional, se tiene

$$dW_{mec} = \mathbf{F}_e \cdot d\mathbf{l},$$

donde $d\vec{l}$ es un desplazamiento diferencial.

Se obtiene $dW_e = \vec{\nabla}W_e \cdot d\mathbf{l}$.

Entonces, la fuerza es el gradiente de la energía electrostática almacenada,

$$\mathbf{F}_e = \vec{\nabla}W_e.$$

En coordenadas cartesianas, tenemos

$$F_{ex} = \frac{\partial W_e}{\partial x}, F_{ey} = \frac{\partial W_e}{\partial y}, F_{ez} = \frac{\partial W_e}{\partial z}.$$

Ejemplo Consideremos un capacitor (las placas poseen un área A y están separadas por una distancia x), el cual es cargado con un voltaje V . La permitividad del dieléctrico es ε . Encontrar la energía electrostática almacenada y la fuerza F_{ex} en la dirección x .

Solución. Despreciando el efecto de las franjas en las aristas, se concluye que el campo eléctrico es uniforme y que $E = \frac{V}{x}$. Entonces,

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \varepsilon |\mathbf{E}|^2 dv = \frac{1}{2} \int_v \varepsilon \left(\frac{V}{x}\right)^2 dv = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{V^2}{x^2} Ax = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{A}{x} V^2 = \frac{1}{2} C(x) V^2.$$

Entonces la fuerza es

$$F_{ex} = \frac{\partial W_e}{\partial x} = \frac{\partial \left(\frac{1}{2} C(x) V^2\right)}{\partial x} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C(x)}{\partial x}.$$

Para encontrar la energía almacenada en el campo magnetostático en términos de cantidades de campo, es usada la siguiente fórmula

$$W_m = \frac{1}{2} \int_v \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dv.$$

La densidad de energía magnética de volumen es $\frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$ [J/m³].

Usando $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$, se obtienen dos fórmulas alternativas

$$W_m = \frac{1}{2} \int_v \mu |\mathbf{H}|^2 dv = \frac{1}{2} \int_v \frac{|\mathbf{B}|^2}{\mu} dv.$$

Para mostrar cómo el concepto de energía estudiado es aplicado a dispositivos electromecánicos, encontramos la energía almacenada en inductores. Para aproximar este problema, sustituimos $\mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$. Utilizando la siguiente identidad vectorial

$$\mathbf{H} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{A} = \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{H}) + \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{H},$$

se obtiene

$$\begin{aligned} W_m &= \frac{1}{2} \int_v \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dv = \frac{1}{2} \int_v \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{H}) dv + \frac{1}{2} \int_v \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{H} dv \\ &= \frac{1}{2} \int_v (\mathbf{A} \times \mathbf{H}) d\mathbf{s} + \frac{1}{2} \int_v \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} dv = \frac{1}{2} \int_v \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} dv. \end{aligned}$$

Usando la expresión general para el potencial magnético vectorial $\vec{A}(\vec{r})$ [WB/m], como dado por

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v_A} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}_A)}{x} dv_J, \quad \vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0,$$

tenemos

$$W_m = \frac{\mu}{8\pi} \int_v \int_{v_J} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}_A) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r})}{x} dv_J dv.$$

Aquí, v_J es el volumen del medio donde $\mathbf{J}$ existe.

La fórmula general para la auto-inductancia $i = j$ y la inductancia mutua $i \neq j$ de lazos i y j es

$$L_{ij} = \frac{N_i \Phi_{mij}}{I_j} = \frac{\psi_{ij}}{I_j},$$

donde ψ_{ij} es el flujo acoplado a través de la i -ésima bobina debido a la corriente en la j -ésima bobina e I_j es la corriente en la j -ésima bobina.

La fórmula de Neumann se aplica para encontrar la inductancia mutua. Tenemos,

$$L_{ij} = L_{ji} = \frac{\mu}{4\pi} \oint_{l_i} \oint_{l_j} \frac{d\mathbf{l}_j \cdot d\mathbf{l}_i}{x_{ij}}, \quad i \neq j.$$

Entonces, usando $W_m = \frac{\mu}{8\pi} \int_{\nu} \int_{\nu_j} \frac{J(\mathbf{r}_A)J(\mathbf{r})}{x} d\nu_j d\nu$, se obtiene

$$W_m = \frac{\mu}{8\pi} \int_{l_i} \int_{l_j} \frac{i_j d\mathbf{l}_j \cdot I_i d\mathbf{l}_i}{x_{ij}}.$$

De esta manera se encuentra que la energía almacenada en el campo magnético es igual a

$$W_m = \frac{1}{2} i_i L_{ij} I_j.$$

Como un ejemplo, la energía almacenada en el inductor es $W_m = \frac{1}{2} LI^2$.

La diferencial de cambio en la energía magnética almacenada podría ser encontrada usando la fórmula

$$\frac{dW_m}{dt} = \frac{1}{2} \left(L_{ij} I_j \frac{dI_i}{dt} + L_{ij} I_i \frac{dI_j}{dt} + I_j I_i \frac{dL_{ij}}{dt} \right).$$

Una posible aplicación de estos modelos matemáticos es en los actuadores, los cuales convierten señales eléctricas y energía en movimiento de algún tipo. Los tres más famosos tipos de actuadores son los electrostáticos, térmicos y magnéticos.

Los actuadores electrostáticos usan la fuerza de la energía electrostática para mover objetos. Dos elementos mecánicos, uno que es estacionario (el estator) y otro movable (el rotor) tienen dos diferentes voltajes aplicados a ellos, lo cual crea un campo eléctrico. El campo compete con una fuerza de restauración sobre el rotor (usualmente una fuerza de resorte producida por el estiramiento o compresión del rotor) para moverlo. A mayor campo eléctrico, más lejos se moverá el rotor.

Los actuadores térmicos usan la fuerza de la expansión térmica para mover objetos. Cuando un material es calentado, se expande, la cantidad depende de las propiedades del material. Dos objetos pueden ser conectados en tal forma que un objeto es calentado más que el otro y se expande más y este desbalance crea el movimiento. La dirección del movimiento depende de la conexión de los objetos.