

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

NANOALEACIONES
ESPECIALES

Autor

Álvaro DONÍS VELA

Tutores

Prof. M. J. LÓPEZ SANTODOMINGO

Prof. J. A. ALONSO MARTÍN



Universidad de Valladolid

16 de julio de 2018

Resumen

En casos especiales, dos metales inmiscibles en la fase macroscópica forman, sorprendentemente, algunos agregados atómicos bimetálicos muy estables, adecuados para constituir la unidad elemental de materiales nanoestructurados. Este Trabajo de Fin de Grado está dedicado a investigar si tal es el caso de determinados clusters de aluminio y estaño de 1 a 6 y 10 y 11 átomos, prestando especial atención al caso de AlSn_{10} , en el que el aluminio se encuentra encapsulado dentro de una jaula formada por átomos de estaño. El objetivo último es encontrar criterios de miscibilidad que permitan la síntesis de nuevas nanoaleaciones con propiedades especiales.

La metodología de cálculo empleada para llevar a cabo este estudio es el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), basado en la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas de muchas partículas, que aúna precisión en los cálculos y versatilidad en el tratamiento de sistemas de complejidad creciente.

El capítulo 1 de este TFG tiene un doble objetivo. Por un lado, está dedicado a enmarcar el estudio realizado dentro del contexto de la nanociencia y, concretamente, de la ciencia de clusters. Por otra parte, se expone la motivación de dicho estudio, que se basa en el hallazgo experimental de los clusters excepcionalmente estables de AlPb_{10}^+ y AlPb_{12}^+ publicado en [5]. En el capítulo 2, se explican los fundamentos y métodos relativos a la Teoría del Funcional de la Densidad. El capítulo 3 está dedicado a exponer el objeto de estudio y explicar los aspectos prácticos del procedimiento, así como a definir los métodos de interpretación de los resultados. Dichos resultados se exponen en el capítulo 4.

Abstract

In special cases, two immiscible metals in the bulk phase can make up some astonishingly stable bimetallic clusters. This work is devoted to investigate whether this is the case of certain aluminum and tin clusters form 1 to 6 and 10 and 11 atoms. Special emphasis is placed on the AlSn_{10} cluster, in which the Al atom is encapsulated into a cage made of tin atoms. The final purpose is to obtain miscibility criteria which may be useful to design new nanoalloys with special properties.

The calculation methodology used to conduct this study is the Density Functional Theory formalism (DFT). It is based on the implementation of quantum mechanics to many particle systems and it combines precision and versatility in the treatment of systems with increasing complexity.

The first chapter of this work has two aims. On one hand, it is devoted to place this research work in the frame of nanoscience and cluster science. On the other hand, the motivation of the study -which is based on the experimental discovery of the especially stable AlPb_{10}^+ and AlPb_{12}^+ clusters- is exposed. In chapter 2, the fundamentals and methods related to Density Functional Theory are presented. Chapter 3 is intended to introduce the study topic and explain the practical aspects of the procedure, as well as to define the results interpretation method. These results are exposed in chapter 4.

Agradecimientos

Este Trabajo de Fin de Grado pone el broche final a cuatro años de esfuerzo y dedicación, y pretende reflejar tanto los conocimientos aprendidos como, lo que es más importante, las competencias adquiridas. Me complace dedicar estas palabras a las personas que me han guiado y ayudado a llegar a este punto exitosamente.

En primer lugar, me gustaría agradecerse a Julio y a María José, quienes me han abierto las puertas del mundo de la investigación y sin cuyas instrucciones y correcciones no habría sido posible llevar a buen puerto este trabajo. También querría dar las gracias a mi familia por ser el mayor impulso y un apoyo constante durante estos cuatro años. No me gustaría terminar sin hacer una mención expresa a los buenos amigos y amigas con quienes he compartido estos años y que han sido la pieza fundamental que me confirma que no me he equivocado en el camino escogido.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Nanociencia y nanotecnología | 1 |
| 1.1.1. Origen de las propiedades especiales de los nanomateriales. Confinamiento cuántico | 2 |
| 1.1.2. Clasificación de los nanomateriales | 3 |
| 1.1.3. Aplicaciones | 4 |
| 1.2. Clusters | 5 |
| 1.3. Motivación | 7 |
| 1.3.1. Diagrama de fases y miscibilidad | 8 |
| 2. Teoría del Funcional de la Densidad | 11 |
| 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer | 11 |
| 2.2. Formalismo de la DFT | 13 |
| 2.2.1. Conceptos previos | 13 |
| 2.2.2. Teorema de Hohenberg y Kohn | 14 |
| 2.2.3. Principio variacional | 15 |
| 2.2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham | 17 |
| 2.2.5. Procedimiento de resolución autoconsistente | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3. Notas finales sobre DFT | 19 |
| 3. Metodología | 21 |
| 3.1. Procedimiento general | 21 |
| 3.2. Dacapo | 23 |
| 3.3. Interpretación de resultados | 24 |
| 3.3.1. Miscibilidad | 24 |
| 3.3.2. Densidad de carga | 26 |
| 4. Resultados | 29 |
| 4.1. Clusters de 1 a 6 átomos | 29 |
| 4.1.1. Geometrías | 29 |
| 4.1.2. Energías | 33 |
| 4.1.3. Densidades de carga y de espín | 39 |
| 4.2. Clusters de 10 y 11 átomos | 44 |
| 4.2.1. Isómeros encontrados | 44 |
| 4.2.2. Geometrías | 53 |
| 4.2.3. Energías | 55 |
| 4.2.4. Densidades de carga y de espín | 60 |
| 4.3. Conclusiones | 62 |
| A. Isómeros: clusters de 10 y 11 átomos | 65 |
| B. Tablas de valores de energías | 71 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Nanociencia y nanotecnología

El mundo de los materiales ha sido un tema de crucial interés para el ser humano desde los tiempos más remotos, tanto es así que numerosos periodos históricos deben su nombre al material que propició los avances técnicos que caracterizan dicha época. Siguiendo esta idea, podríamos decir que desde hace más de medio siglo, vivimos en la edad del Silicio, en la que la fabricación de componentes basados en este material es la base de las tecnologías que sustentan nuestro modo de vida.

Desde hace unos años y durante las siguientes décadas, los más importantes avances tecnológicos estarán dominados por el desarrollo de la nanotecnología. Estamos a las puertas de la *nanoera*, en la que las superiores cualidades físicas, químicas y mecánicas de ciertos materiales no se deben a su composición, sino a su tamaño y estructura en la escala nanométrica.

La nanociencia es una rama del conocimiento interdisciplinar que utiliza los métodos y resultados de la química, la física y la ingeniería de materiales para explorar este zoo de nanoestructuras tan apasionante como útil para el desarrollo humano.

No existe un tamaño bien definido por debajo del cual podamos decir que nos encontramos ante un nanomaterial. En todos los casos, a medida que reducimos sus dimensiones, las propiedades cambian, pero lo hacen a diferentes ritmos dependiendo de la composición y de la propiedad bajo estudio. Entonces, por norma general se entiende por nanomateriales a aquellos que tienen al menos una de

sus dimensiones en la escala nanométrica, a partir de la cual hay una diferencia significativa de las propiedades de interés con respecto a las macroscópicas.

A lo largo de los últimos años, la investigación en nanociencia ha permitido desarrollar diferentes métodos de producción de nanomateriales, así como diversas técnicas de caracterización. Los procedimientos de producción se pueden clasificar en dos tipos según se parta de átomos o moléculas individuales que se juntan para fabricar las nanoestructuras ("*bottom-up*"), o de estructuras microcristalinas que se dividen sucesivamente para generar materiales nanoestructurados ("*top-bottom*") [1].

1.1.1. Origen de las propiedades especiales de los nanomateriales. Confinamiento cuántico

En principio, esta afirmación resulta sorprendente, ¿Por qué deberían cambiar las propiedades intensivas de los materiales dependiendo de su tamaño? Para responder a esta pregunta, tenemos que remitirnos a nuestros conocimientos en el campo de la materia condensada.

A medida que las dimensiones de un sólido se reducen por debajo de los 50 - 100 nm, este deja de poder tratarse como un sistema infinito y las condiciones de contorno imponen restricciones que dan origen a efectos y propiedades muy interesantes que pueden ser utilizadas y optimizadas para aplicarse en una enorme variedad de ámbitos.

El fenómeno que mejor ilustra este hecho es el llamado confinamiento cuántico o *quantum size effect*, que aparece en nanopartículas semiconductoras, también llamadas puntos cuánticos (*quantum dots*). A medida que el número de átomos se reduce, la cantidad de vectores de onda electrónicos compatibles con las condiciones de contorno va restringiéndose. De esta forma, la densidad de estados en el espacio recíproco se ve afectada de modo que los estados de energía no pueden aproximarse por un continuo dividido en bandas, sino que el espectro es ineludiblemente discreto de la misma forma que lo es en átomos o moléculas.

Quizás una comparación más acertada puede hacerse con el sistema de nucleones en el núcleo, en el que un conjunto de niveles discreto termina por asemejarse a una estructura de bandas. El símil va incluso más allá, puesto que también se aplica el concepto de números mágicos [2].

Este nuevo espectro alberga un gap siempre mayor que el del material en fase microscópica y fuertemente variable con el tamaño del mismo. Es decir, contro-

lando dicho tamaño, se puede diseñar un sistema que posea un gap de prácticamente cualquier anchura. A través de este ejemplo es posible entender por qué se dice que la nanotecnología proporciona una versatilidad sin precedente en el diseño de materiales [3].

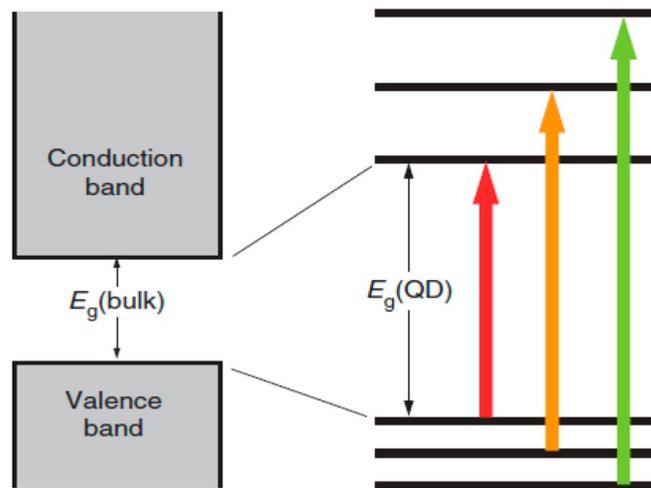


Figura 1.1: Esquema de bandas de un punto cuántico comparado con el material en fase macroscópica. Fuente: [1]

1.1.2. Clasificación de los nanomateriales

Aunque el ejemplo anterior sólo es aplicable a nanopartículas semiconductoras, la base del fenómeno es la misma que dota de propiedades especiales también a las estructuras que no tienen sus tres dimensiones en la escala del nanómetro. Atendiendo al número de dimensiones en esta escala, se pueden clasificar los nanomateriales en tres grupos [1].

- Materiales 0 D: se trata de estructuras en las que las tres dimensiones se encuentran en el rango nanométrico. Un ejemplo de estos son los puntos cuánticos. También lo son los célebres fullerenos, estructuras formadas por unas decenas de átomos de carbono con estructura característica. Los clusters de aluminio y estaño en los que se centra este trabajo también pertenecen a esta categoría.
- Materiales 1 D: dos de sus dimensiones están en la escala del nanómetro. En ellas los electrones no están confinados en una dirección. Como ejemplos podemos citar los nanohilos y los nanotubos de carbono.

- Materiales 2 D: también llamados pozos cuánticos. En ellos los electrones pueden moverse en una superficie y están confinados en la dirección restante. El ejemplo típico es el de una finísima capa de material semiconductor emparedada entre dos capas de otro material con gap mayor, de esta forma se consigue un pozo de potencial para electrones dentro del semiconductor, que para los huecos es una barrera. El grafeno es también un ejemplo de este tipo de nanomateriales.

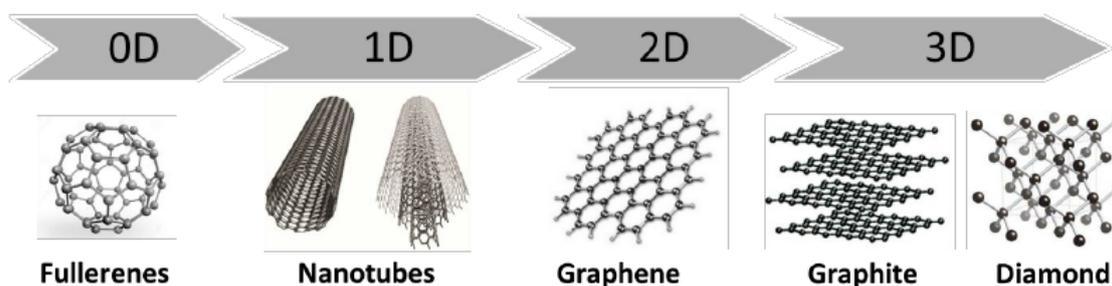


Figura 1.2: Ejemplos de nanomateriales según la clasificación anterior. Fuente: [II]

Es interesante señalar que no sólo se consideran nanomateriales las estructuras puramente nanométricas, sino también a materiales macroscópicos nanoestructurados, como por ejemplo los sólidos policristalinos con tamaños de grano del orden de las decenas de nanómetro. En estos casos la relación entre átomos en el límite de grano (superficie) y átomos en el interior del mismo es mucho mayor, y el comportamiento del material vendrá influenciado por el de los átomos en límites de grano.

Teniendo esto en mente, se pueden generar otras clasificaciones en función de la forma de los nanocristales o de la distribución de composiciones químicas en los mismos y los límites de grano.

1.1.3. Aplicaciones

Es interesante mencionar algunas áreas en las que la nanotecnología aporta (o aportará) avances revolucionarios a través de sus aplicaciones prácticas [1].

- Dispositivos electrónicos. La ley de Moore es una observación experimental que expone el hecho de que el número de transistores en un circuito integrado de un tamaño determinado se duplica cada dos años. Esta tendencia

de miniaturización se mantiene hoy en día, pero tarde o temprano se alcanzarán barreras de origen físico y no tecnológico. Los nanomateriales son candidatos perfectos para superar estos obstáculos.

- Dispositivos optoelectrónicos. El ejemplo mostrado en [1.1.1](#) refleja la posibilidad de usar los puntos cuánticos para construir láseres que emitan a una determinada frecuencia sin más que modificar el número de átomos.
- Computadores cuánticos. Ya se han desarrollado una gran cantidad de algoritmos basados en el paradigma de funcionamiento de los ordenadores cuánticos en el que los bits son sustituidos por los llamados qubits. Estos qubits se reproducen físicamente mediante sistemas cuánticos que pueden estar caracterizados por un estado superposición de dos estados propios (en una computadora clásica serían el 0 y el 1). La nanotecnología es la única vía para conseguir producir estos elementos y controlarlos de manera efectiva.
- Medicina. Las nanopartículas pueden utilizarse con fines terapéuticos, por ejemplo acoplándolas a ciertos anticuerpos para conseguir que se distribuyan en células cancerosas de manera selectiva. Una vez allí, pueden someterse a luz láser adecuada a su frecuencia de absorción para incrementar la temperatura de las células deseadas conduciendo a su destrucción.
- Energías limpias. Gran parte de los problemas de emisión de gases nocivos en la quema de combustibles puede afrontarse mediante el desarrollo de la nanotecnología. Como ejemplo, podemos citar la utilización de pilas de hidrógeno, cuyo almacenamiento eficiente plantea problemas que parecen poder resolverse utilizando nanopartículas metálicas acopladas a materiales basados en carbono.
- Catalizadores. Las reacciones químicas en los sólidos se producen en su superficie, de manera que los nanomateriales, en los que la relación entre átomos en la superficie y en el interior es muy grande, son candidatos ideales para ser utilizados como catalizadores.

Estos son sólo algunos ejemplos de aplicaciones de la nanotecnología, pero su presencia abarca muchos otros, desde la fabricación de aislantes térmicos hasta la industria del deporte pasando por la cosmética y la agroalimentaria.

1.2. Clusters

Los clusters son agregados de átomos que contienen desde unos pocos hasta unos pocos miles de átomos. Según lo expuesto en [1.1.2](#), se clasifican dentro del

grupo de los materiales 0 D y, como todo nanomaterial, presentan características que varían de manera significativa con el número de átomos. La importancia del estudio de los clusters no es sólo la debida a sus potenciales aplicaciones, sino a la posibilidad que ofrecen de arrojar luz sobre el comportamiento de los sistemas mesoscópicos, cuyo tratamiento cuántico es demasiado costoso computacionalmente, pero que tampoco pueden explicarse totalmente desde el punto de vista de la termodinámica [4].

El objetivo último de la ciencia de clusters es conocer la evolución de sus propiedades (como su geometría o su energía de ionización) con el número de átomos para utilizarlos como elementos básicos en la fabricación de materiales nanoestructurados con propiedades a la carta. Para una composición dada son especialmente interesantes para este propósito los clusters con el número de átomos que más abunde. Se dice que estos clusters poseen un número mágico de átomos que los hace especialmente estables. Este hecho se interpreta mediante la formación de capas.

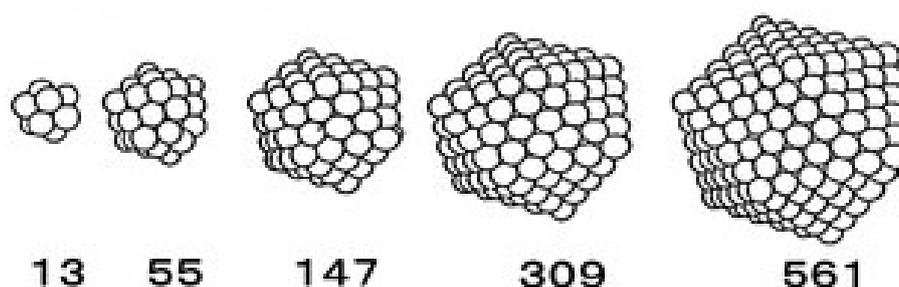


Figura 1.3: Clusters de diferentes tamaños con números mágicos de átomos. Fuente: [III]

Se puede distinguir entre varios tipos de clusters atendiendo al tipo de enlace entre los átomos que lo forman [2].

- Clusters de Van der Waals. Son los formados por gases inertes o por moléculas covalentes. Debido a la debilidad de las fuerzas de Van der Waals, la energía de enlace es pequeña y los puntos de fusión y ebullición bajos.
- Clusters metálicos. El enlace entre los átomos es más fuerte y más complejo. Son de especial interés los clusters de aleaciones, que es el caso tratado en este trabajo, ya que el grado de libertad extra que aporta su composición puede permitir la producción de clusters especialmente estables, ideales para conformar la base de materiales nanoestructurados.
- Clusters iónicos. En este caso, los átomos que forman el cluster tienen capas electrónicas cerradas, lo que hace que el potencial sea más sencillo de

modelar. Además, las fuerzas que unen unos átomos a otros son de origen electrostático, lo que hace que las energías de ligadura sean mayores que en los casos anteriores.

- Clusters de red. Los átomos del cluster están unidos por enlaces covalentes, lo que hace que su energía de enlace sea aún mayor que en los casos previos. Como ejemplo de este tipo de clusters podemos pensar en los fullerenos.

1.3. Motivación

Una vez resumidos los principios y objetivos de la nanociencia, podemos centrarnos en presentar la pequeña parcela de la misma a la que está dedicado este trabajo. Este estudio se centra en encontrar las estructuras de mínima energía de determinados clusters bimetálicos de aluminio y estaño.

El interés en estas aleaciones concretas tiene su origen en una publicación de S. Neukermans, E. Janssens et al. [5] del año 2004 en la que se certifica el descubrimiento experimental de los clusters extremadamente estables de AlPb_{10}^+ y AlPb_{12}^+ . Tal y como se explica en el capítulo anterior, los clusters bimetálicos de alta estabilidad son buenos candidatos para constituir la estructura básica de nuevos nanomateriales, por ello es tan interesante llevar a cabo un estudio teórico de los mismos mediante métodos de primeros principios.

En dicha publicación ya se presentan optimizaciones de geometría basadas en cálculos DFT. En ellas, se llega a la conclusión de que la alta estabilidad de los clusters y su gap HOMO-LUMO extraordinariamente grande se deben a una combinación de dos factores:

- Presentan una estructura altamente simétrica y con fuerte empaquetamiento de átomos.
- Tienen una estructura de orbitales moleculares deslocalizados de capa cerrada

La existencia de este estudio computacional, junto con la falta de disponibilidad de pseudopotenciales para simular el plomo, nos hace plantearnos realizar un estudio de los clusters de AlSn_{10} y AlSn_{12} en su lugar. Es decir, estamos sustituyendo el plomo por el elemento que se encuentra justo encima de él en la tabla periódica, que tendrá un comportamiento muy parecido. Además, estamos añadiendo un electrón de manera que trabajemos con clusters neutros.

1.3.1. Diagrama de fases y miscibilidad

En el estudio de aleaciones bimetálicas macroscópicas, los diagramas de fases son una herramienta indispensable para su caracterización. Se trata de representaciones gráficas que reúnen la información sobre los rangos de temperatura y composición en los que existen ciertas estructuras o fases de la aleación en condiciones de equilibrio termodinámico [6].

Observando los diagramas de fases Al-Pb y Al-Sn, podemos ver que el Al no es miscible con el Pb ni con el Sn en fase sólida, de modo que al realizar nuestro estudio con estaño en vez de plomo no estamos dejando de lado el carácter inmisible de la aleación en fase macroscópica.

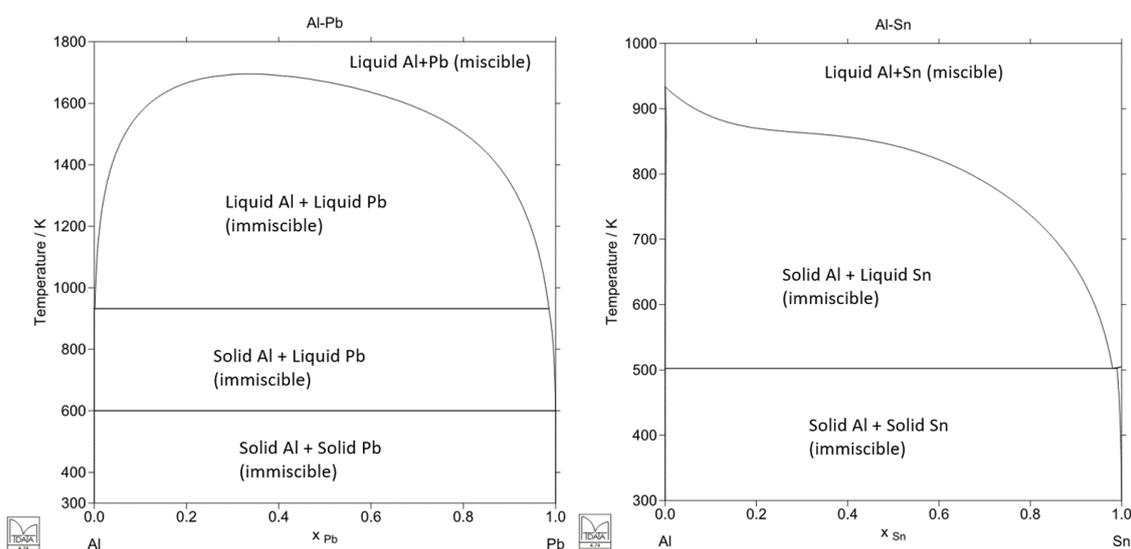


Figura 1.4: Diagramas de fases Al-Pb y Al-Sn. Fuente: [IV]

La posibilidad de encontrar clusters bimetálicos estables de elementos que son inmiscibles en fase macroscópica reside en que la deformación debida al desajuste de tamaños entre los diferentes átomos, que es desfavorable energéticamente en fase macroscópica, puede ser beneficiosa en el caso de clusters, ya que su estructura geométrica y electrónica es completamente diferente [4].

En nuestro caso de estudio, esperamos que el aluminio, de menor tamaño, se sitúe en el interior del cluster al igual que en los casos del AlPb_{10}^+ y del AlPb_{12}^+ estudiados en [5].

Una diferencia sustancial estriba en el hecho de que en nuestro estudio simulamos los clusters neutros, no los cationes. A primera vista puede parecer que

los resultados no pueden diferir mucho entre ambos casos; nada más lejos de la realidad.

En los cálculos basados en DFT utilizados que se explicarán en el capítulo 2, recurrimos a la resolución de un sistema electrones independientes, es decir, nuestro hamiltoniano es suma de hamiltonianos de partículas independientes. Esto significa que como resultado obtendremos una serie de orbitales moleculares (MO's) con sus números de ocupación correspondientes (0 ó 1). Cada orbital tendrá una energía que dependerá de la estructura geométrica del cluster. De acuerdo con los resultados presentados en [5], las estructuras de mínima energía tienen grupos puntuales de simetría D_{4d} e I_h , que son grupos de simetría muy alta.

Para ver qué implica esto, fijémonos en los resultados obtenidos para el $AlPb_{12}^+$. Si tenemos en cuenta únicamente los tres electrones de valencia del Al ($3s^2 3p^1$) y los cuatro del Pb ($6s^2 6p^2$), tenemos un total de 50 electrones. La alta simetría del grupo I_h resulta en una fuerte deslocalización de los MO's, que se estructuran en capas que tienen un gap extraordinariamente alto entre el nivel 50 y el 51 que corresponden al último orbital ocupado (HOMO) y el primer orbital desocupado (LUMO) respectivamente.

Si añadimos un electrón al sistema manteniendo la misma configuración geométrica, la ganancia en energía será extraordinariamente grande, de modo que será muy posible que la estructura geométrica del isómero que minimice la energía sea diferente.

Aunque en nuestros cálculos simularemos los 14 electrones más externos del Sn ($5s^2 4d^{10} 5p^2$), el razonamiento anterior sigue siendo válido, de modo que no podemos esperar necesariamente que los casos de cluster neutro y catión conduzcan a resultados similares.

Capítulo 2

Teoría del Funcional de la Densidad

Como en todos los campos de la ciencia, a la hora de profundizar en el conocimiento del mismo, las vías teórica y experimental se complementan. El ámbito de la nanociencia no es una excepción, y al desarrollo de métodos de producción y caracterización de nanomateriales le acompañan una serie de métodos teóricos que permiten predecir y testar resultados experimentales.

Este trabajo se centra en el estudio de clusters precisamente a través de uno de estos últimos, la teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés. En este capítulo se pretende esbozar de manera general en qué consiste dicha teoría y explicar por qué es una herramienta tan utilizada actualmente para resolver problemas de muchos cuerpos en mecánica cuántica no relativista.

La teoría del funcional de la densidad constituye un método *ab initio* que sistematiza y proporciona un marco teórico bien estructurado a otros métodos variacionales desarrollados con anterioridad, como lo son el método de Hartree-Fock o la teoría de Thomas-Fermi.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para entender cómo la DFT permite el estudio de los clusters en los que estamos interesados, es necesario especificar el objetivo del trabajo.

Lo que se pretende es encontrar la estructura geométrica y electrónica de mínima energía de determinados clusters y, por supuesto, dicha energía. En definitiva, lo que nos interesa es encontrar el estado fundamental del sistema formado por

los núcleos atómicos y los electrones. La forma más fundamental de encontrarlo pasa por resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El hamiltoniano del sistema se puede escribir, en la representación de las posiciones de los N electrones \mathbf{r}_i y de los n núcleos \mathbf{R}_i (con carga eZ_i), como:

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \left(2.1\right) \\ - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{n,N} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^n \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

Resolver este hamiltoniano implicaría resolver una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales de $3(n + N)$ variables. Esta ecuación sólo podría intentar resolverse de manera numérica, pero el coste computacional sería escandalosamente grande. Además, no nos interesa dar cuenta del estado cuántico de los núcleos, no deseamos estudiar su estado vibracional en el estado fundamental.

Estas circunstancias hacen más que razonable la utilización de la bien conocida aproximación de Born-Oppenheimer, que permite separar los problemas electrónico y nuclear aduciendo que la enorme masa nuclear en comparación con la electrónica hace que el movimiento de los electrones se adapte casi instantáneamente al de los núcleos. Es decir, primero se resuelve la ecuación electrónica para núcleos fijos y después se resuelve la ecuación nuclear. Una deducción más rigurosa de la validez de esta aproximación puede encontrarse en [7].

Si bien la generalidad de su deducción permite que pueda usarse para resolver cualquier problema de un sistema de partículas en un potencial externo, la DFT es una teoría que se utiliza para abordar el problema electrónico. Dicho problema consiste en encontrar el estado fundamental de los electrones en el potencial creado por los núcleos, que puede verse simplemente como un potencial externo.

El hamiltoniano en este caso es

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{n,N} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \left(2.2\right)$$

En este caso las variables son sólo las \mathbf{r}_i , mientras que las \mathbf{R}_i son parámetros de un potencial externo común a todos los electrones que podremos llamar

$V(\mathbf{r})$ de forma general.

2.2. Formalismo de la DFT

La teoría expuesta en esta sección fue desarrollada por W. Kohn, P. Hohenberg y L. J. Sham en los años 1964 y 1965 [9] [10]. En un primer artículo de Kohn y Hohenberg se demuestran los resultados teóricos en los que se basa la teoría y en un segundo artículo Kohn y Sham prueba que las ecuaciones que llevan su nombre constituyen un método efectivo de implementación de la teoría. Esta sección está destinada a recoger y explicar dichos resultados.

Vamos exponer la teoría para el caso más simple de sistema de electrones con espín compensado y en el estado fundamental no degenerado. La extensión a casos sin estas restricciones no es demasiado complicada y puede encontrarse en [11].

2.2.1. Conceptos previos

La DFT es un método variacional, de modo que es necesario recordar sucintamente algunos elementos básicos del cálculo variacional [8].

Funcional

Un funcional es una aplicación que asigna un escalar a cada función de un cierto espacio de funciones. Por ejemplo, sea $G(x_1, x_2, \dots, x_{2n+1})$ una función continua de $2n + 1$ variables. Se puede definir un funcional F de la siguiente manera:

$$F[f] = \int \int \cdots \int_{\mathcal{R}} G(x_1, x_2, \dots, x_n, f, f_{x_1}, f_{x_2}, \dots, f_{x_n}) dx_1 dx_2 \cdots dx_n \quad (2.3)$$

donde $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ pertenece al conjunto de funciones derivables en \mathcal{R} y f_{x_i} denota $\frac{\partial f}{\partial x_i}$.

Principio variacional

Para que un funcional F como el definido en 2.3 alcance un valor mínimo para la función $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, es condición necesaria que se cumplan las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial G}{\partial f} - \sum_i^n \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial f_{x_i}} = 0 \quad (2.4)$$

2.2.2. Teorema de Hohenberg y Kohn

Consideremos un sistema de N electrones sometidos a un potencial externo. El hamiltoniano del sistema es

$$H = T + V + U \quad (2.5)$$

donde cada término representa respectivamente la energía cinética, la energía de interacción con el potencial externo y la energía de interacción entre electrones. En la representación de las posiciones el potencial externo vendrá dado por una función $v(\mathbf{r})$.

Para un estado caracterizado por la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, se define la densidad electrónica como¹

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.6)$$

donde la suma sobre índices de espín está implícita. La densidad electrónica es un observable, y la expresión anterior da su valor esperado en cada punto del espacio.

Si el estado fundamental del sistema es no degenerado, es trivial que $|\Psi_0\rangle$, y por tanto $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ están unívocamente determinados por $v(\mathbf{r})$ a través de la ecuación de Schrödinger. Entonces, por 2.6, $n_0(\mathbf{r})$ también lo está. Es decir, $n_0(\mathbf{r})$ es un funcional único de $v(\mathbf{r})$.

El teorema de Hohenberg y Kohn afirma que la relación inversa también es cierta.

¹Esta expresión es simplemente la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en el punto \mathbf{r} teniendo en cuenta que Ψ debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos partículas y por tanto $\Psi^*\Psi$ es simétrica.

Teorema 1 $v(\mathbf{r})$ es un funcional único de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Con ello $|\Psi_0\rangle$ y todas las propiedades del sistema en el estado fundamental están unívocamente determinadas por $n(\mathbf{r})$.

La demostración de este teorema se realiza mediante reducción al absurdo y es fácil de seguir en [9] y [11].

Uno de los postulados de la mecánica cuántica establece que toda la información accesible del sistema está contenida en su función de onda. El teorema de Hohenberg y Kohn afirma que, en el caso de sistemas de partículas idénticas en su estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$ contiene la misma información que la función de onda. A priori, esto puede parecer antiintuitivo, pues la densidad electrónica es una función de tan sólo 3 variables mientras que la función de onda lo es de $3N$.

La clave para comprender este hecho está en dos ideas. Primero, sólomente es válido para el estado fundamental no degenerado, con lo que sólo se cumple para la única función $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ del estado fundamental. Y segundo, la condición de simetrización de la función de onda hace que físicamente no puedan distinguirse unos electrones de otros, con lo que sólo una cualquiera de las $3N$ \mathbf{r}_i debe ser suficiente para dar las características físicas del sistema.

2.2.3. Principio variacional

La consecuencia más interesante del teorema de Hohenberg y Kohn (Teorema 1) es que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica: $E_v[n]$. Este funcional juega un papel clave en la teoría del funcional de la densidad, pues cumple el que a veces es llamado segundo teorema de Hohenberg y Kohn.

Teorema 2 Para un sistema determinado por $v(\mathbf{r})$, el valor correcto de $n_0(\mathbf{r})$ es el que minimiza el funcional $E_v[n]$.

La prueba de esta afirmación tampoco es complicada y aparece también en [9] y [11]. Para ella se recurre al resultado ya conocido de que el valor esperado de la energía en un estado cualquiera es siempre mayor que en el estado fundamental.

Con estos dos teoremas se hace evidente que para conocer todas las propiedades del estado fundamental de un sistema de N electrones basta con encontrar la función $n_0(\mathbf{r})$ que minimice $E_v[n]$. Se ve entonces que la DFT es un método variacional, pero con diferencias importantes respecto a otros métodos variacionales desarrollados con anterioridad.

En primer lugar, hemos pasado de utilizar la función de onda como elemento fundamental de la teoría a usar la densidad electrónica, de modo que pasamos de minimizar una función de $3N$ variables a minimizar una de 3, reduciendo drásticamente el coste computacional del problema. En segundo lugar, si conocemos una expresión exacta para el funcional $E_v[n]$, la solución obtenida será exacta y no estará limitada a la elección de la forma de la función respecto de la que se minimiza. Podemos compararlo con el método de Hartree-Fock, en el que la elección de la forma de la función de onda (se impone que sea un determinante de Slater de estados electrónicos independientes) limita la validez de la solución.

Intentemos buscar una expresión para el funcional $E_v[n]$, que será el valor esperado de la energía.²

$$E_v[n] = \langle T + V + U \rangle = \langle T + U \rangle + \langle V \rangle \quad (2.7)$$

Es fácil obtener una expresión explícita del segundo término.

$$\langle V \rangle = \sum_i^N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N v(\mathbf{r}_i) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta la simetría de $\Psi^*\Psi$ podemos reescribir

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N v(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = \\ &= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Por otra parte, es usual extraer del primer miembro la energía de interacción coulombiana clásica, es decir

$$\langle T + U \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

donde $G[n(\mathbf{r})]$ es el funcional de $n(\mathbf{r})$ que hace que se cumpla 2.10.

Hasta aquí, podemos escribir el funcional $E_v[n]$ como

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

En este punto tenemos que señalar dónde aparece la dificultad principal a la hora de afrontar un problema mediante DFT. Dicho problema radica en la imposibilidad de encontrar una expresión exacta para el funcional $G[n]$. Es este último

²Para simplificar las expresiones se usarán unidades atómicas, en las que el valor numérico de las cantidades m_e , e , \hbar y $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ es 1.

término, que da cuenta tanto de la energía cinética como de los efectos cuánticos de correlación e intercambio, el que se debe aproximar para que la DFT sea útil en la práctica.

Dichas aproximaciones existen para algunos casos [9], como por ejemplo el caso en que $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$ con $\tilde{n}(\mathbf{r})/n_0 \ll 1$; o el caso de $n(\mathbf{r})$ lentamente variable.

Sin embargo, la forma más efectiva de esquivar este problema consiste en recurrir a las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Como no es fácil obtener una buena aproximación del funcional $E_v[n]$, a la hora de encontrar la densidad electrónica del estado fundamental se recurre a la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham [10], cuya forma es la misma que la de las ecuaciones de Schrödinger de N electrones independientes con la diferencia de que el potencial en el que se mueven depende de la solución. Es decir, la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham conlleva la realización de un proceso de cálculo iterativo autoconsistente.

Partamos de la ecuación 2.11 y extraigamos de $G[n(r)]$ de la energía cinética correspondiente a un sistema de partículas independientes $T_s[n(\mathbf{r})]$.

$$E_v[n] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

donde $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es simplemente $G[n(r)] - T_s[n(\mathbf{r})]$, y da cuenta de las energías de intercambio y correlación.

Supongamos que la función $n_0(\mathbf{r})$ que minimiza $E_v[n]$ puede escribirse como la correspondiente a un sistema de electrones independientes que se mueven en un potencial (de momento) desconocido $v_{eff}(\mathbf{r})$. Es decir

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

donde la suma recorre los N estados de menor energía obtenidos al resolver la ecuación

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

La expresión anterior constituye las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham. Esto no quiere decir que la función de onda total pueda escribirse como producto de funciones de onda independientes, eso eliminaría los efectos de intercambio y correlación y el método se transformaría en el de Hartree. Lo que sí asumimos es que la densidad electrónica verdadera puede escribirse como se indica en 2.13. Veamos que dicho potencial $v_{eff}(\mathbf{r})$ existe.

De la ecuación 2.14 y la definición de $T_s[n(\mathbf{r})]$ se puede deducir que

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Entonces podemos reescribir 2.12 utilizando los resultados expuestos en 2.2.1 como

$$E_v[n] = \sum_i^N \epsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Recurriendo a resultados de cálculo variacional podemos escribir la condición necesaria para que este funcional sea mínimo:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \quad (2.17)$$

donde $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$ es la derivada funcional de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, cuya forma nos es desconocida. Para resolver un problema en la práctica, es necesario recurrir a alguna aproximación que permita obtener una expresión explícita. Las más comunes son la aproximación de densidad local (LDA) y las aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA) que serán discutidas someramente más adelante.

2.2.5. Procedimiento de resolución autoconsistente

No puede pasarnos desapercibido que $v_{eff}(\mathbf{r})$ depende de $n(\mathbf{r})$ a través del término de repulsión entre electrones y del término de correlación e intercambio. Es decir, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham hay que partir de la solución. Este tipo de problemas debe resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento es el siguiente.

Primero, se parte de una función $n_1(\mathbf{r})$ de prueba. Debe hacerse una elección inteligente para reducir lo más posible el número de iteraciones necesarias para llegar al resultado final.

Con esa elección se calcula $v_{eff}(\mathbf{r})$ y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham, obteniéndose los valores de ϵ_i y las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$.

A continuación se construye $n'_1(\mathbf{r})$ mediante la expresión 2.13 y se compara con $n_1(\mathbf{r})$. Si ambas funciones coinciden, el valor obtenido es el correcto. En caso contrario, se construye una nueva densidad $n_2(\mathbf{r})$ a partir de $n_1(\mathbf{r})$ y $n'_1(\mathbf{r})$ y se repite el proceso para obtener $n'_2(\mathbf{r})$.

El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta que se obtenga $n'_i(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r})$ (dentro de un rango razonable preestablecido). Así, se soluciona el problema, siendo $n_0(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r})$ y E_v la dada por la ecuación 2.16.

2.3. Notas finales sobre DFT

Para terminar este apartado de manera satisfactoria hay que hacer hincapié en ciertos aspectos de la teoría y de su implementación en la práctica.

Como ya se ha dicho, estrictamente las ecuaciones de Kohn-Sham no nos dan la función de onda del sistema, sino unas funciones de onda de partículas independientes ficticias que reproducen la densidad de carga real. De la misma manera, tenemos que darnos cuenta de que la energía no es la suma de los autovalores obtenidos mediante dichas ecuaciones sino que hay que añadir todos los términos presentes en 2.16. Ahora bien, en la práctica es habitual discutir los resultados a través de este sistema de partículas independientes con la energía corregida por dichos términos. De igual manera, se suele estudiar la estabilidad del sistema en términos de orbitales, en particular es interesante la información dada por el gap HOMO-LUMO, es decir, la diferencia de energía entre el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*).

Por otra parte, es conveniente mencionar cualitativamente las dos aproximaciones más utilizadas a la hora de construir el funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. La aproximación más simple es la llamada aproximación de densidad local (LDA), que asume que el funcional de la energía de intercambio y correlación es igual al de un gas electrónico uniforme con el valor de la densidad que corresponda en cada punto. En ocasiones puede conseguirse mayor precisión utilizando la aproximación de

gradiente generalizada (GGA), que considera que $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ no depende sólo de la densidad en cada punto, sino también de su gradiente. En los cálculos llevados a cabo en este trabajo se utiliza GGA [12].

También es interesante dedicar unas líneas a discutir cómo esta teoría mejora los métodos de Hartree y Hartree-Fock utilizados antes del desarrollo de la DFT [11]. Si despreciamos el término de la energía de correlación e intercambio de 2.17, las ecuaciones de Kohn-Sham se convierten en las de Hartree.

El método de Hartree-Fock mejora el de Hartree, ya que incluye la energía de intercambio E_x de manera exacta, pero no tiene en cuenta los efectos de correlación. Las ecuaciones de Hartree-Fock son complicadas de resolver en comparación con las de Hartree, y la mejora proporcionada al incluir E_x de manera exacta es despreciable frente al error debido a la ausencia de E_c .

En las ecuaciones de Kohn-Sham, tanto E_x como E_c se incluyen de manera aproximada en el término E_{xc} . En la práctica, estas ecuaciones son sólo un poco más costosas de resolver que las de Hartree, pero notablemente más fáciles que las de Hartree-Fock. Esto, junto con el hecho de que la DFT tiene en cuenta los efectos de correlación, hace de dicha teoría un gran avance respecto de los métodos anteriores.

Para terminar, tenemos que recordar que este método sólo nos ayuda a afrontar la parte electrónica del problema, pero en nuestro caso estamos muy interesados en las posiciones atómicas de mínima energía. El potencial externo $v(\mathbf{r})$ que contribuye a $v(\mathbf{r})_{eff}$ (2.17) dependerá paraméricamente de las posiciones de los átomos, por tanto, también lo hará $E_v[n]$ [13]. Si se representa la hipersuperficie de $E_v[n_0]$ en función de la posiciones de los átomos, puede encontrarse el mínimo global que dará la estructura de mínima energía. En la práctica se da un valor inicial a las coordenadas de los átomos y se calcula $E_v[n_0]$ en un entorno de las mismas. De esta manera se va dibujando la superficie sólo buscando energías más bajas hasta llegar a un mínimo local. Para encontrar el mínimo global habrá que probar con varias posiciones iniciales.

En el programa utilizado para implementar la DFT en este trabajo, no se impone que el espín deba estar compensado. Por tanto, el formalismo expuesto en este capítulo no es aplicable tal cual a nuestro caso. Ahora bien, la extensión a sistemas con espín no es complicada, y pasa por definir dos densidades de carga, una con espín up y otra con espín down. Además, las ideas básicas del formalismo son las mismas. En [11] puede encontrarse el desarrollo de dicho formalismo.

Capítulo 3

Metodología

Antes de exponer los resultados obtenidos, es necesario dedicar alguna sección a describir la metodología empleada en el desarrollo del trabajo. En concreto, estas páginas se dedican a explicar resumidamente el funcionamiento del software de implementación de DFT utilizado (Dacapo), así como los aspectos y procedimientos prácticos tenidos en cuenta durante la realización de los cálculos necesarios y la interpretación de los resultados.

3.1. Procedimiento general

Aunque la motivación del trabajo está fundamentada en el interés en los clusters de AlSn_{10} y AlSn_{12} , también se han estudiado las estructuras de mínima energía y tendencias de miscibilidad de los clusters de aluminio-estaño de 1 a 6 átomos para todas las estequiometrías posibles. Además, el tiempo disponible para desarrollar este trabajo no ha permitido llevar a cabo el estudio del cluster de AlSn_{12} . En resumen, los resultados analizados en el siguiente capítulo se corresponden a los clusters de uno a seis átomos con todas las posibles composiciones, dos clusters de 10 átomos y cuatro de 11, entre ellos el AlSn_{10} ; que suman un total de 33.

Los cálculos necesarios para obtener dichas estructuras se han realizado en cluster de procesadores LARISA empleado por el *Grupo de física de nanoestructuras* asociado al departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid.

El procedimiento general para obtener los resultados de un cluster determi-

nado se basa en la utilización del software Dacapo. Tal y como se explica de forma general en 2.3, el código es capaz de tomar como entrada las posiciones iniciales de los átomos del cluster y recorrer la superficie de energía hasta encontrar unas nuevas posiciones que constituyan un mínimo local mediante la implementación de la teoría del funcional de la densidad.

Para lanzar las simulaciones se utiliza un archivo con extensión `.csh` que interpreta los parámetros de simulación recogidos en otro archivo en python y ejecuta Dacapo. Como resultado, se obtienen varios archivos. En primer lugar se obtiene un archivo `.nc` binario que contiene toda la información sobre la densidad electrónica en cada iteración de código. En segundo lugar se obtiene un documento de texto con una parte de esta información, como los parámetros de entrada o la geometría, energía y momento magnético del cluster en cada iteración, así como los números de ocupación de los orbitales moleculares al final.

En concreto, a partir de este último archivo podemos representar la geometría del cluster en cada iteración mediante el programa XMakeMol. Es importante hacer hincapié en el hecho de que la película no es una dinámica del cluster, el cluster no se mueve así a partir de las posiciones iniciales, sino que simplemente se está representando el "desplazamiento" de las coordenadas de los átomos hasta alcanzar el mínimo local.

En cuanto a la energía final, hay importantes aspectos que señalar. En primer lugar, se debe tener en cuenta que no se simulan todos los electrones de los átomos, como ya se ha dicho sólo se tienen en cuenta los electrones más externos: 3 para el aluminio ($3s^2 3p^1$) y 14 para el estaño ($5s^2 4d^{10} 5p^2$). Por ello, para dar cuenta de la influencia de los electrones internos se recurre a la utilización de pseudopotenciales, es decir, los electrones simulados no se mueven en el potencial coulombiano generado por los núcleos atómicos, sino que se mueven en el potencial creado por núcleos y capas internas conjuntamente. Estas circunstancias permiten entender por qué el valor de la energía final dado por el código no es el valor correspondiente a la expresión 2.16. Ahora bien, la única diferencia es que el valor está desplazado una cierta cantidad. Esto quiere decir que para diferentes geometrías de un mismo cluster las diferencias de energía sí son las reales.

En resumen, para obtener la estructura de mínima energía de un cluster de determinada composición se debe ejecutar Dacapo para varias geometrías iniciales y comparar las energías de los mínimos locales alcanzados para encontrar el mínimo global. No hay forma de estar completamente seguros de haber alcanzado un mínimo global, pero sí hay consideraciones que pueden ayudar a escoger las geometrías iniciales de manera que se minimice el número de cálculos y se maximice la probabilidad de encontrarlo.

En primer lugar, conviene hacer algo de investigación bibliográfica para comprobar si existen estudios previos que nos proporcionen estructuras ya encontradas. Además hay que tener cuidado de no repetir simulaciones con geometrías iniciales relacionadas con otras ya realizadas por transformaciones de simetría. Para clusters pequeños a veces es posible probar todas las geometrías iniciales que puedan dar lugar a estructuras diferentes.

Para clusters más grandes pueden añadirse átomos a las estructuras de mínimo de otros menores ya conocidos o pueden estudiarse las simulaciones realizadas anteriormente para identificar subestructuras del cluster que lo estabilizan y realizar nuevos cálculos manteniéndolas y modificando el resto del cluster.

Por último, hay que señalar que tras cada simulación es necesario comprobar que el resultado final tiene sentido. Como hemos explicado en el capítulo anterior, la energía de los orbitales moleculares obtenidos depende de la densidad de carga, es decir, del llenado de los mismos. El código rellena los orbitales utilizando la distribución de Fermi-Dirac para la temperatura dada. En ocasiones la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO es tan pequeña que se obtiene gran estabilidad rellenándolos con números de ocupación fraccionarios, es decir, repartiendo el último electrón entre ambos orbitales. Para solucionar esto se puede volver a mandar la simulación a una temperatura menor de forma que la variación de la distribución de Fermi-Dirac sea más abrupta (lo cuál conlleva un mayor coste computacional). En la mayoría de ocasiones esto sucede cuando hay un número impar de electrones y los orbitales HOMO y LUMO se corresponden con estados de energía prácticamente igual pero espín opuesto. En estos casos, la solución suele pasar por dar un momento magnético inicial no nulo a la estructura de modo que el proceso de optimización de la energía parta de un estado con el momento final mínimo razonable.

3.2. Dacapo

Dacapo es un programa de cálculo de energías de sistemas atómicos basado en la teoría del funcional de la densidad. Utiliza una base de ondas planas para expresar los estados electrónicos y describe las interacciones core-electrón mediante pseudopotenciales. El programa puede realizar los cálculos autoconsistentes derivados de las ecuaciones de Kohn-Sham tanto para potenciales de intercambio y correlación LDA como para GGA.

La manera de introducir los parámetros para un determinado cálculo es a través de un archivo escrito en el lenguaje de programación python. Además de

las posiciones y momentos magnéticos iniciales de los átomos del sistema, hay otros parámetros que deben introducirse.

El objetivo de este trabajo no es explicar con detalle el funcionamiento del software, pero podemos dar unas pinceladas que ayuden a intuir en qué se basa. Dado que un programa no puede usar un conjunto base infinito de ondas planas, es necesario imponer condiciones de contorno cíclicas a las ecuaciones de Kohn-Sham. Es decir, lo que se hace es simular una celdilla de un sólido infinito, que suele llamarse supercelda. En cada una de las superceldas hay un cluster igual al que se desea estudiar, de modo que para no perder el carácter individual del cluster, la supercelda debe ser mucho más grande que el cluster. En todos nuestros cálculos, la supercelda utilizada tiene unas dimensiones de $15\text{Å} \times 15\text{Å} \times 15\text{Å}$.

Además de otros parámetros como el límite superior de la frecuencia de las ondas planas de la base, hay que especificar el potencial de intercambio y correlación utilizado. En nuestro caso utilizamos el potencial Perdew Wang 91 GGA (PW91), basado en la aproximación de gradientes generalizada.

Más información sobre Dacapo puede encontrarse en [14].

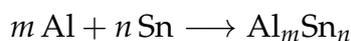
3.3. Interpretación de resultados

3.3.1. Miscibilidad

A la hora de estudiar la miscibilidad del estaño y el aluminio, se debe comparar la estabilidad del sistema en estados diferentes: con los átomos separados y con los átomos mezclados. Si la energía del sistema mezclado es menor que el del sistema segregado, la mezcla es favorable. Ahora bien, dado un cluster de Al_mSn_n es posible generarlo mezclando diferentes conjuntos de subsistemas ¿Cuál de ellos nos interesa?

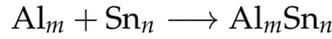
Para llevar a cabo esta comparación, se recurre a la visualización del proceso de mezcla como una reacción química. Si es exotérmica, la energía final es menor que la inicial y con ello el estado final más estable que el inicial. En el proceso de interpretación de los datos de este trabajo se han utilizado varias reacciones de formación del cluster a partir de diferentes componentes iniciales.

La primera y más evidente es la energía de formación a partir de los átomos libres. A lo largo del documento la llamaremos energía cohesiva.



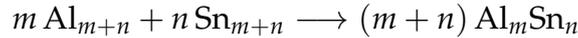
$$E_{coh}[Al_mSn_n] = E[Al_mSn_n] - mE[Al] - nE[Sn] \quad (3.1)$$

También podemos considerar la formación del cluster a partir de dos clusters de estaño y aluminio independientes. A esta la llamaremos energía de mezcla 1.



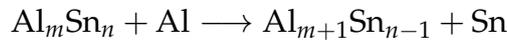
$$E_1[Al_mSn_n] = E[Al_mSn_n] - E[Al_m] - E[Sn_n] \quad (3.2)$$

En estas dos definiciones, el estado final está formado por un agregado con más átomos que los iniciales, pero para estudiar la tendencia de mezcla de estos elementos es necesario comparar también la estabilidad del cluster con la de los puros con el mismo número de átomos. Así se define la energía de mezcla 2.



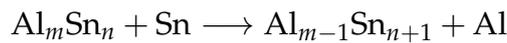
$$E_2[Al_mSn_n] = E[Al_mSn_n] - \frac{m}{m+n} E[Al_{m+n}] - \frac{n}{m+n} E[Sn_{m+n}] \quad (3.3)$$

Por otra parte, es muy interesante saber la tendencia de sustitución de un átomo de Sn por uno de Al y viceversa. Se pueden definir las siguientes energías de sustitución.



$$E_{Sn \rightarrow Al}[Al_mSn_n] = E[Al_{m+1}Sn_{n-1}] + E[Sn] - E[Al_mSn_n] - E[Al] \quad (3.4)$$

que consiste en eliminar un átomo de Sn y en su lugar introducir un átomo de Al.



$$E_{Al \rightarrow Sn}[Al_mSn_n] = E[Al_{m-1}Sn_{n+1}] + E[Al] - E[Al_mSn_n] - E[Sn] \quad (3.5)$$

que consiste en eliminar un átomo de Al y en su lugar introducir uno de Sn.

Las expresiones 3.4 y 3.5 son especialmente interesantes para estudiar la estabilidad del cluster de $AlSn_{10}$ respecto del de estaño puro Sn_{11} .

En todos los casos anteriores **la mezcla o sustitución es favorable si la energía es negativa**. Para interpretar correctamente la tendencia a mezclarse del estaño y el aluminio en la escala nanométrica hay que entender bien qué significan estas energías. Cada una da la estabilidad respecto del estado inicial de la reacción correspondiente y por tanto es de esperar que el signo no sea el mismo para las distintas definiciones de energía. Un cluster puede ser más estable que los átomos que lo forman por separado pero menos estable que dos clusters puros con el correspondiente número de átomos.

Como se ha explicado en el capítulo 1, las propiedades de un cluster se aproximan a las del correspondiente sólido macroscópico a medida que crece. La energía no es una excepción y por ello es interesante dar el valor de las energías cohesivas por átomo en los sólidos de aluminio y de estaño puros [15].

$$\begin{aligned} E_b[\text{Al}] &= -3,39 \text{ eV/átomo} \\ E_b[\text{Sn}] &= -3,14 \text{ eV/átomo} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Por último, en el estudio de la estabilidad energética es necesario analizar la diferencia de energía entre el primer orbital desocupado y el último ocupado, es decir, el gap HOMO-LUMO introducido en 2.3.

3.3.2. Densidad de carga

Además de este estudio energético, los cálculos nos proporcionan otro medio para estudiar la estructura de los clusters, no podemos olvidar que el elemento fundamental de la DFT es la densidad de electrónica.

Disponemos de medios para representar la densidad de carga electrónica de un cluster, pero no sólo eso, sino que también podemos representar la diferencia de densidad de carga entre el cluster y dos subsistemas del mismo segregados, lo que nos da una idea de dónde se desplaza la carga electrónica para formar el enlace. Por ejemplo, en un cluster de AlSn_m será interesante ver cómo se enlaza el átomo de aluminio al resto del cluster. Entonces los dos subsistemas serán, por una parte un cluster de Sn_m con sus átomos en las mismas posiciones que en el AlSn_m ; y por otra, el átomo de Al en la posición que ocupe en el cluster.

Podemos expresarlo matemáticamente para que quede más claro. Sea $n(\mathbf{r})$ la densidad electrónica total, $n_1(\mathbf{r})$ la densidad electrónica del subsistema 1 (en el ejemplo, los m estaños con sus posiciones fijadas en el lugar que ocupan en el cluster) y $n_2(\mathbf{r})$ la densidad del subsistema 2 (en el ejemplo, el átomo de aluminio con su posición fijada en el lugar que ocupa en el cluster). Las superficies coloreadas se corresponderán a un determinado valor de $n(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r})$, es decir, la ecuación de la superficie es¹

$$n(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r}) = Q \quad (3.7)$$

Si la nube electrónica se coloca entre el Al y el cluster de Sn_m , quiere decir que el cluster tiende a aceptar la impureza.

¹Para ser exactos, en todas las representaciones se dibujan dos superficies correspondientes a los valores $+Q$ y $-Q$

Por último también podemos representar la diferencia de densidades de espín up y down, lo que da una idea del comportamiento magnético del cluster. Si el espín total no es nulo, habrá zonas del espacio donde la diferencia sea no nula. Sin embargo, si es nulo, las densidades de carga con espín up y down pueden estar compensadas en todos los puntos o no.

En este caso, la superficie tendrá la ecuación

$$n_{up}(\mathbf{r}) - n_{down}(\mathbf{r}) = S \quad (3.8)$$

siendo $n_{up}(\mathbf{r})$ y $n_{down}(\mathbf{r})$ las densidades de carga con espín up y down respectivamente.



Figura 3.1: Ejemplo: AlSn_5 . A la izquierda se se representan las superficies de diferencia densidad de carga $Q = \pm 0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (los subsistemas son, los cuatro estaños por un lado y el aluminio por otro). A la derecha aparece la distribución de diferencia de espín. La superficie azul son los puntos en los que la diferencia entre densidades electrónicas con espín up y down es $S = 0.04 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan de manera detallada los resultados obtenidos siguiendo el método descrito en el capítulo 3. Un resumen claro y directo de estos puede encontrarse en el apartado 4.3. En todas las imágenes, los átomos verdes representan átomos de aluminio y los blancos átomos de estaño.

4.1. Clusters de 1 a 6 átomos

4.1.1. Geometrías

En primer lugar, se presentan las geometrías de mínima energía obtenidas para todos los clusters con diferentes composiciones.

Los clusters de dos átomos (siendo tan pequeños quizás deberíamos llamarlos moléculas) deben ser necesariamente lineales (ver figura 4.1), y el único parámetro que permite diferenciarlos es la longitud del enlace de los átomos que lo forman. Si definimos dicha longitud como la distancia entre núcleos, la distancia de equilibrio para el Al_2 es 2.74 Å, para el AlSn es 2.67 Å, y para el Sn_2 es 2.80 Å.

En la figura 4.2 se observa que para clusters de tres átomos, al sustituir aluminios del Al_3 por átomos de estaño, se pierde la estructura de triángulo equilátero hasta llegar al triángulo isósceles que caracteriza la estructura del Sn_3 .

En cuanto a los clusters de 4 átomos, representados en la figura 4.3 cabe destacar que son todos planos y que la estructura cuadrada (de menor energía que el

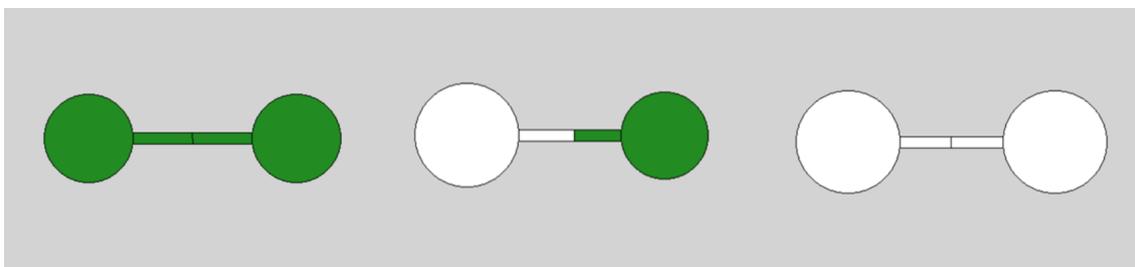


Figura 4.1: Estructuras de mínima energía de clusters de dos átomos para las tres posibles composiciones.

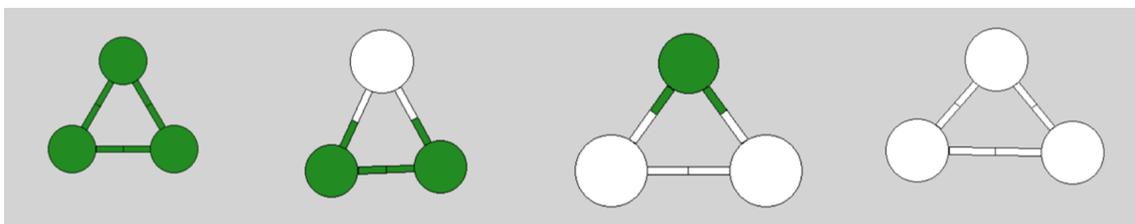


Figura 4.2: Estructuras de mínima energía de clusters de tres átomos para las cuatro posibles composiciones.

rombo dado en [17]) del Al_4 se pierde al añadir estaños. Se obtienen estructuras trapezoidales para el Al_3Sn y el AlSn_3 , y estructuras con forma de rombo para el Al_2Sn_2 y el Sn_4 .

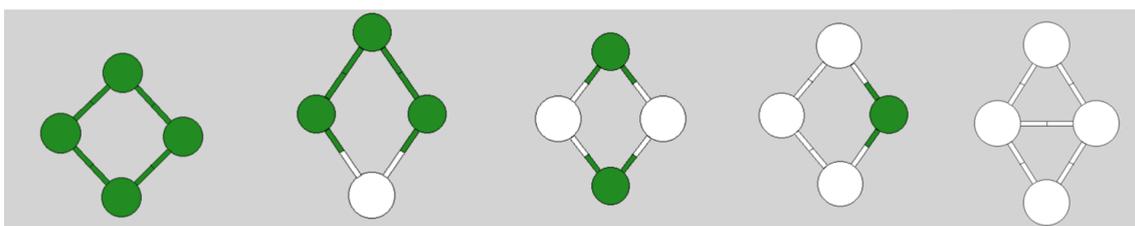


Figura 4.3: Estructuras de mínima energía de clusters de cuatro átomos para las cinco posibles composiciones.

La estructura de los clusters de cinco átomos (figura 4.4) parte de la estructura plana dada en [17] para el Al_5 . Al sustituir un átomo, la geometría deja de ser plana, pero sigue siendo muy abierta lo cual es un reflejo de la estructura del Al_5 . En el otro extremo, para el Sn_5 se obtiene la bipirámide triangular de acuerdo con

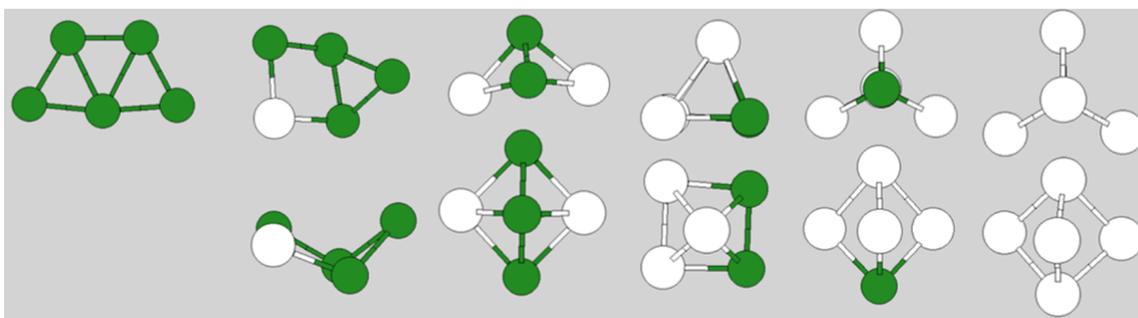


Figura 4.4: Estructuras de mínima energía de clusters de cinco átomos para las seis posibles composiciones. Se han incluido vistas superior y lateral en los casos necesarios.

[18] y [19]. Para composiciones intermedias, se obtienen bipirámides triangulares con base deformada.

Para el cluster de 6 átomos de aluminio puro se ha obtenido una estructura bipiramidal de base rectangular de menor energía que el prisma triangular dado en [17]. A medida que se sustituyen átomos, la bipirámide se va deformando y achatando hasta llegar a la bipirámide de base cuadrada del Sn_6 , tal y como se muestra en la figura 4.5.

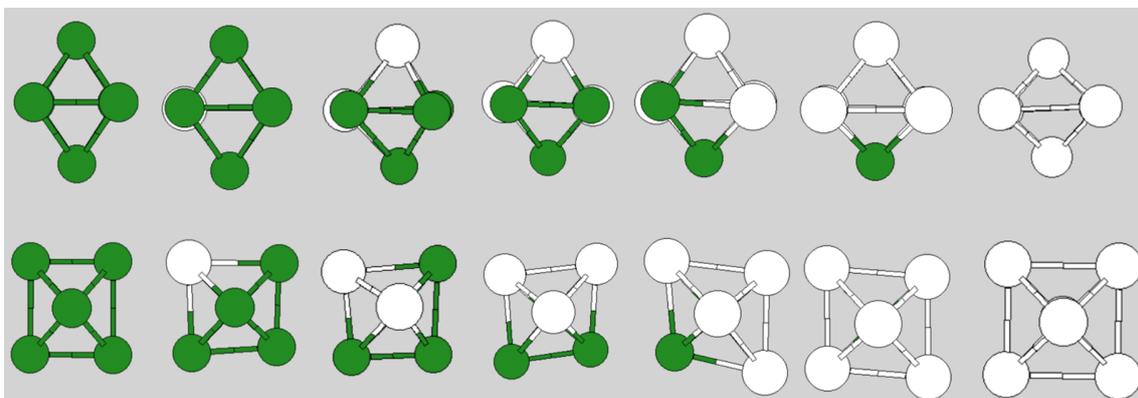


Figura 4.5: Estructuras de mínima energía de clusters de seis átomos para las siete posibles composiciones. Se han incluido vistas del alzado y la planta.

Es posible representar las distancias de enlace Al-Al, Al-Sn y Sn-Sn para los clusters de hasta 6 átomos, y eso es lo que se muestra en la figura 4.6. Como se observa en dicha figura, la distancia de enlace Al-Al es en general menor que la Sn-Sn y la distancia Al-Sn toma valores intermedios, a excepción del cluster diatómico AlSn. Esto contrasta con las distancias en el sólido macroscópico que para

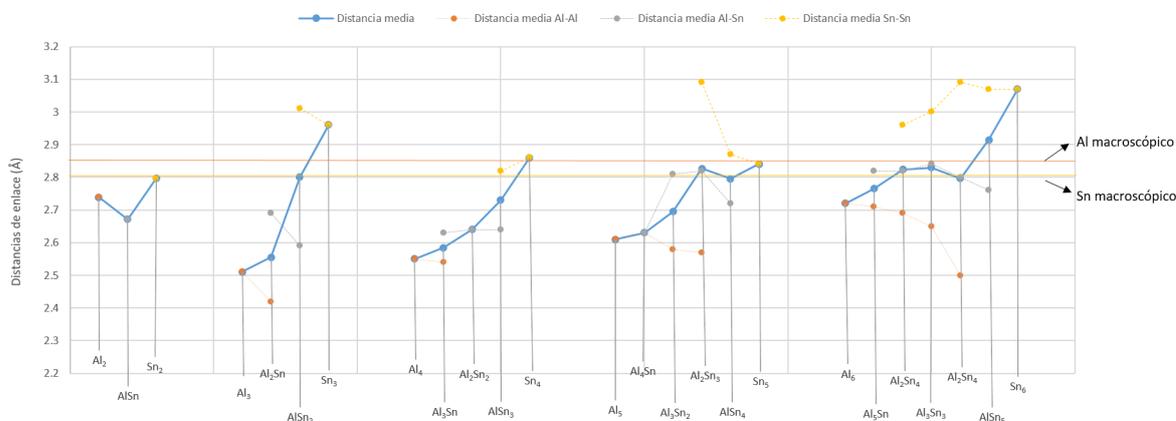


Figura 4.6: Distancias de enlace para los clusters de 1 a 6 átomos.

el Al es de 2.85\AA , mientras que para el Sn es de 2.81\AA ([22], [23]). Si nos fijamos solo en los clusters puros, a la vista de esta figura no puede inferirse ninguna tendencia clara hacia el valor correspondiente al sólido macroscópico, eso se debe a que nuestros clusters son demasiado pequeños. En la figura también se representa en azul la distancia media de todos los enlaces, dicha distancia aumenta, aunque no monótonamente, con la fracción de Sn.

Además de la descripción para cada tamaño, hay rasgos generales que se pueden extraer. En muchos casos se aprecia claramente cómo sustituyendo un átomo por otro distinto en un cluster puro, la estructura es similar, pero se deforma de manera perceptible. La diferencia en la longitud de los enlaces entre distintos átomos se plasma en una pérdida de simetría del cluster puro¹. Dos ejemplos de esto son el Al_3 , que pasa de tener simetría D_{3h} a C_{2v} al sustituir un átomo de Al por uno de Sn, o el Sn_6 , en el que al sustituir un átomo de Sn por uno de Al pasamos de simetría D_{4h} a C_{2v} .

Podemos ya hablar de la tendencia de miscibilidad de la mezcla de estaño y aluminio a la vista de la organización de los átomos en los clusters donde hay al menos dos átomos de cada tipo. En el Al_2Sn_2 , los átomos del mismo tipo se encuentran en vértices opuestos del rombo, es decir, los átomos tienden a mezclarse dentro del cluster. Para los clusters de cinco átomos obtenemos los dos comportamientos posibles. Para el Al_3Sn_2 los átomos de estaño no se sitúan juntos, en cambio para el Al_2Sn_3 sí lo hacen los átomos de aluminio. Para los de seis átomos, se obtiene en todos los casos que los átomos del mismo tipo tienden a

¹ Aquí sólo nos referimos a la simetría de la estructura sin importar que el átomo situado en un punto sea de aluminio o de estaño. Si tuviéramos en cuenta el tipo de átomo la simetría se perdería aunque la estructura fuera idéntica.

colocarse todos juntos salvo para el Al_4Sn_2 .

Como vemos, a medida que el cluster aumenta, los átomos tienden más a segregarse, lo cuál podría considerarse como un reflejo de su inmiscibilidad en el sólido macroscópico (ver 1.3.1). Sin embargo, no puede decirse que los resultados de este trabajo demuestren perfectamente esta tendencia ya que se han estudiado pocos casos. Para confirmar esta tendencia habría que seguir estudiando las mezclas en clusters mayores.

4.1.2. Energías

En esta sección se presenta un análisis de los resultados obtenidos en cuanto a la energía de los clusters de 1 a 6 átomos.

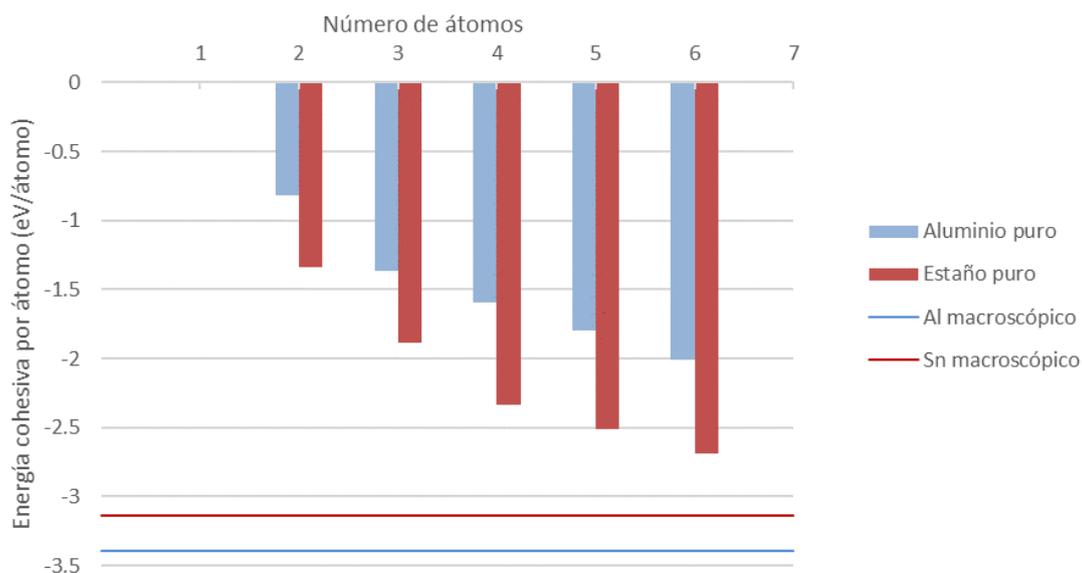


Figura 4.7: Energía cohesiva por átomo para los clusters puros.

Para comenzar, se presenta en la figura 4.7 la energía cohesiva por átomo para los clusters puros (fórmula 3.1 dividiendo entre el número de átomos del cluster). Se observa cómo esta energía es menor en valor absoluto que la correspondiente al sólido macroscópico. Se ve que a medida que el cluster crece la energía se aproxima a la macroscópica. Los valores de estas energías están en el rango de valores entre -0.812 y -2.690 eV. Si comparamos esta evolución regular de la energía con

la evolución errática de las distancias de enlace del apartado anterior (figura 4.6) tenemos un ejemplo de la diversidad en la evolución de las propiedades de los clusters mencionada en la sección 1.2 de la introducción.

Cabe destacar que mientras que para los sólidos macroscópicos $|E_{coh}[Sn]| < |E_{coh}[Al]|$, en los clusters de 2 a 6 átomos estudiados en esta sección, sucede lo contrario. A lo largo de las discusiones de este apartado, a menudo se harán comparaciones entre energías, en tales casos debe asumirse que se está hablando de su valor absoluto. Esta ambigüedad no impide la comprensión de los resultados y en cualquier caso puede solucionarse sin más que observar las gráficas.

Si representamos la misma magnitud para todos los clusters se obtiene la representación de la figura 4.8. En esta figura se observa cómo para un tamaño determinado, la sustitución de átomos de Sn por átomos de Al va incrementando la energía cohesiva por átomo hasta llegar al valor correspondiente al Sn puro. Si nos fijamos en los de dos átomos, esta tendencia contrasta con la de la longitud del enlace de la figura 4.6, que es mínima para la mezcla y máxima para el Sn₂.

Como era de esperar, todos los clusters son más estables que los átomos que los componen por separado.

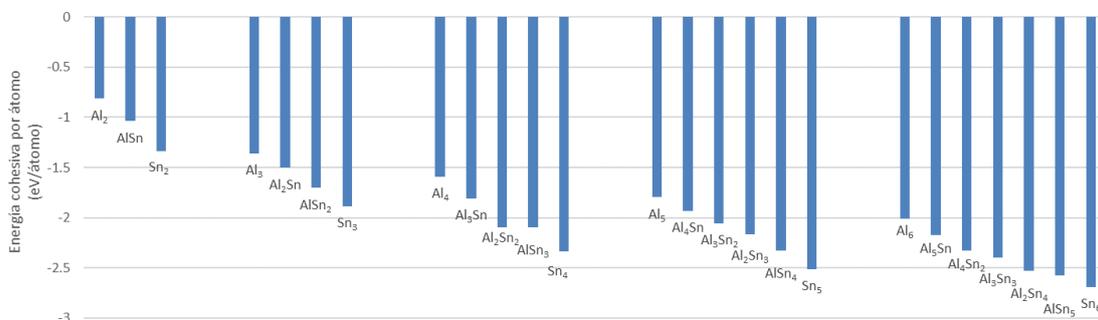


Figura 4.8: Energía cohesiva por átomo para todos los clusters.

Pasemos ahora a interpretar los resultados a través de las energías de mezcla. Si recurrimos a la energía de mezcla 1, obtenemos la figura 4.9, mientras que si utilizamos la energía de mezcla 2, la representación resultante es la de la figura 4.10.

Lo primero que se distingue en estas gráficas es que E_1 es siempre negativa, mientras que E_2 toma valores con ambos signos. La figura 4.9 se interpreta como que todos los clusters mezcla Al_mSn_n son más estables que los clusters puros Al_m y Sn_n que los componen por separado. En cambio, de acuerdo con la figura 4.10,

un sistema de $(n + m)$ clusters de Al_mSn_n no necesariamente será más estable que el formado por m clusters de Al_{m+n} y n de Sn_{m+n} .

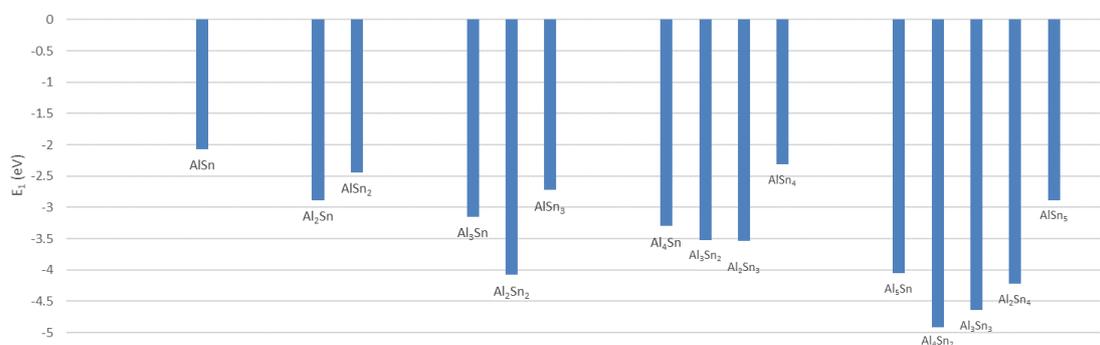


Figura 4.9: Energía de mezcla 1 (para todos los clusters no puros).

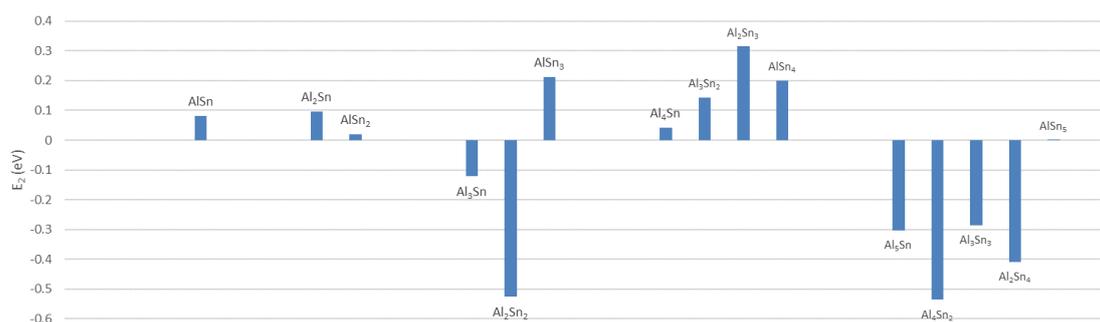


Figura 4.10: Energía de mezcla 2 (para todos los clusters no puros).

Vemos que la energía E_2 es más restrictiva a la hora de comparar estabilidades. Para entender este hecho imaginemos que las reacciones se producen primero rompiendo todos los enlaces para obtener átomos libres y formando después el cluster final a partir de estos. Por supuesto, en la realidad estas reacciones no se producirán así, pero el balance energético total sí será el mismo. En la reacción que caracteriza E_1 (3.2), el cluster final es mayor que los iniciales y el balance de enlaces formados es siempre positivo, es decir, se crean más enlaces de los que se rompen. Sin embargo, en la reacción que define E_2 (3.3) se forman y se rompen el mismo número de enlaces. La formación de enlaces es siempre un proceso favorable energéticamente en mayor o menor medida (recordemos que estamos estudiando el estado fundamental, es decir a 0 K), de modo que la materia tiende a formar agregados mayores simplemente porque el hecho de crecer es favorable.

La energía E_2 está definida de modo que los clusters iniciales y finales tienen el mismo tamaño, es decir, no influye el efecto de tamaño. Por ello, esta definición es más adecuada para interpretar puramente el balance energético sólo debido a mezclar aluminio y estaño.

Para clusters de 2 y 3 átomos, no existen mezclas que sean más estables que los clusters del mismo tamaño por separado. Si tenemos clusters de 4 átomos, vemos que la mezcla más favorable es la formación de clusters de Al_2Sn_2 , siendo también favorable la formación de Al_3Sn y desfavorable la de AlSn_3 . En el caso de clusters de 5 átomos, no existen mezclas favorables energéticamente respecto de clusters puros del mismo tamaño. Para 6 átomos, cuatro de las cinco mezclas son favorables, siendo Al_4Sn_2 la preferida. La mezcla AlSn_5 es muy ligeramente desfavorable.

Conviene además notar la diferencia de rangos de datos entre ambas energías de mezcla. Tal y como se observa en la figura 4.11, en valor absoluto E_1 toma valores mucho mayores que E_2 , es decir, el efecto de la mezcla sobre la estabilidad de los clusters es mucho menor que el de crecimiento.

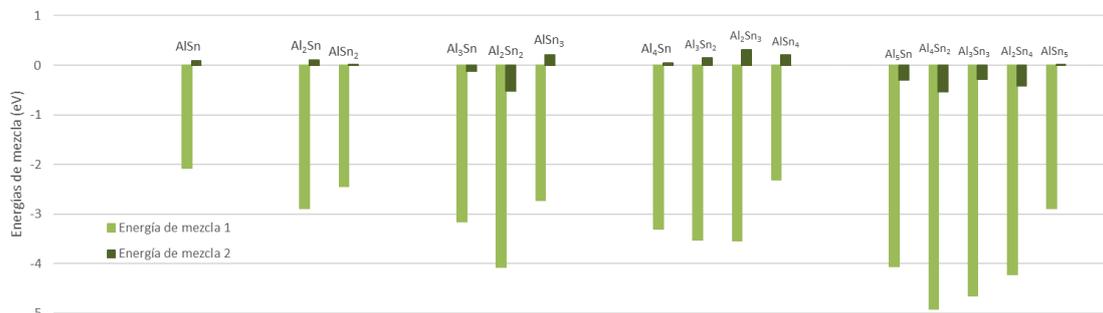


Figura 4.11: Energías de mezcla en un sólo gráfico.

Por supuesto, este razonamiento no sirve para justificar qué reacciones se producirán en un sistema formado por clusters puros de Al_{m+n} y Sn_{m+n} , la variedad de posibles resultados finales es enorme y nosotros sólo estamos comparando las estabildades de los clusters del mismo tamaño.

Pasemos ahora a analizar las energías de sustitución representadas en las figuras 4.12 y 4.13. En primer lugar hay que señalar que no es casualidad que los histogramas sean iguales excepto por el signo. Si se observa las expresiones 3.4 y 3.5 se puede ver que

$$E_{\text{Sn} \rightarrow \text{Al}}[\text{Al}_m \text{Sn}_n] = -E_{\text{Al} \rightarrow \text{Sn}}[\text{Al}_{m+1} \text{Sn}_{n-1}]$$

sin más que darle la vuelta a la reacción de sustitución. El resultado más llamativo es que siempre es favorable energéticamente la sustitución de un aluminio por un estaño (es decir, quitarle al cluster un átomo de aluminio y poner en su lugar uno de estaño) y desfavorable el proceso contrario.

Cabe destacar el caso de la pareja Al_2Sn_2 - AlSn_3 . Cada uno se obtiene del otro mediante una sustitución y en los histogramas se ve que dicha sustitución es prácticamente indiferente energéticamente.

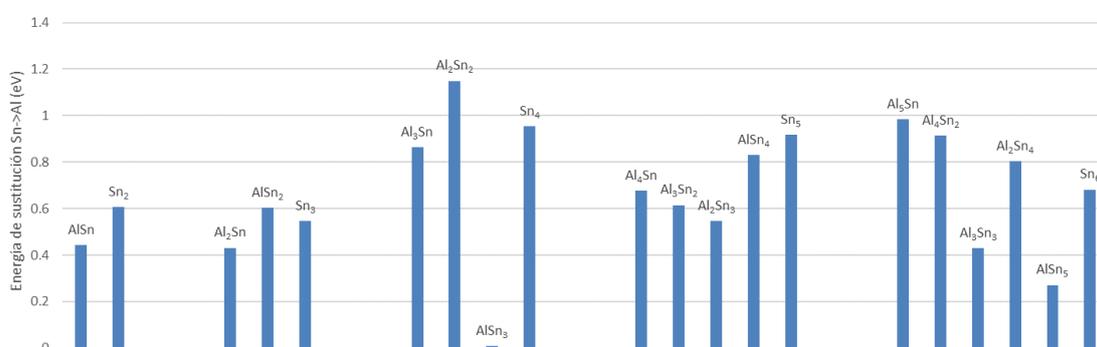


Figura 4.12: Energía de sustitución de un estaño por un aluminio $E_{\text{Sn} \rightarrow \text{Al}}$

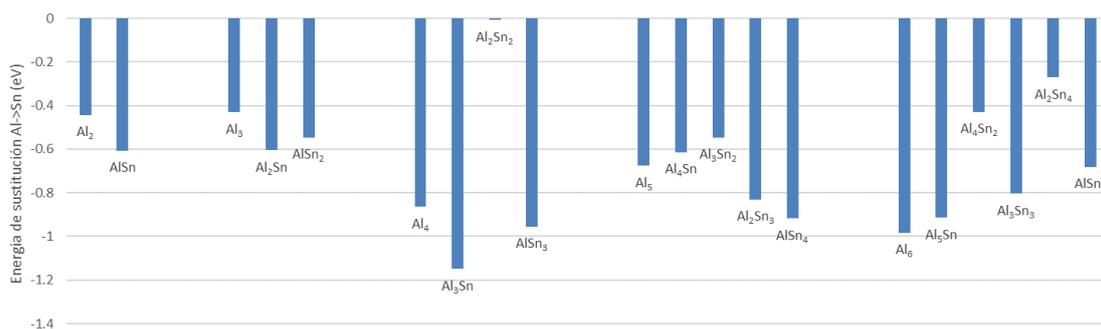


Figura 4.13: Energía de sustitución de un aluminio por un estaño $E_{\text{Al} \rightarrow \text{Sn}}$

Es interesante representar aparte la energía de sustitución para los clusters puros, ya que podremos comparar esta tendencia cuando estudiemos el caso del AlSn_{10} y el AlSn_{12} . Dicha representación es la de la figura 4.14

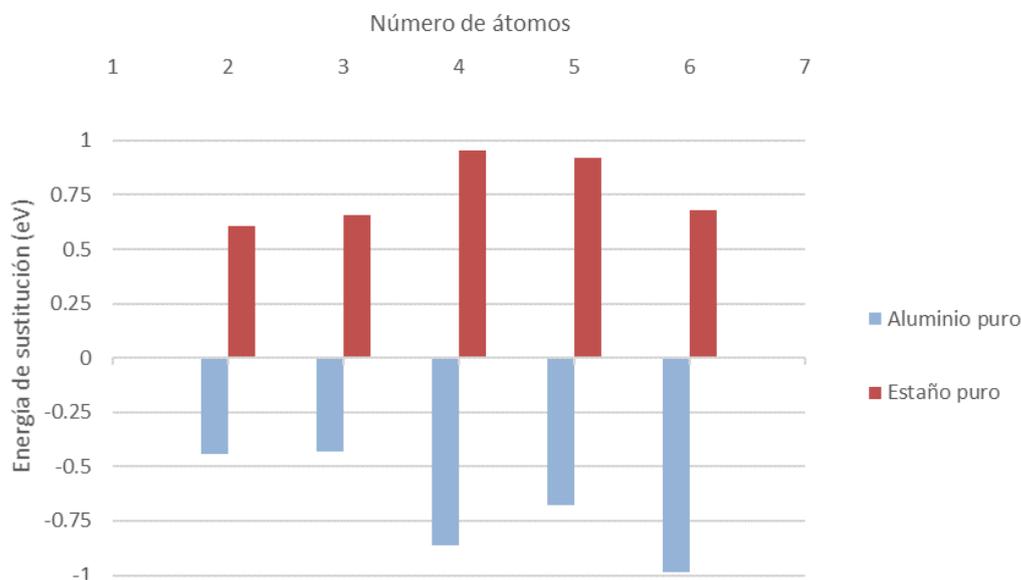


Figura 4.14: Energía de sustitución de para los clusters puros.

Por último, podemos estudiar la estabilidad de los clusters a través de su gap HOMO-LUMO. Si los representamos para cada cluster estudiado, obtenemos la figura 4.15

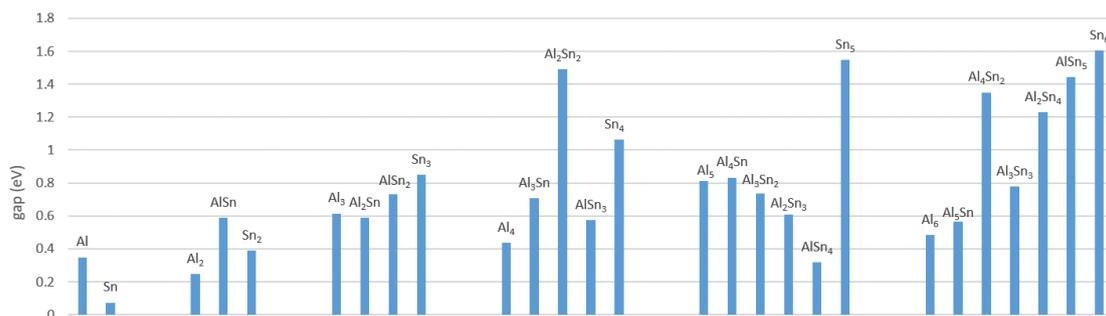


Figura 4.15: Energía del gap HOMO-LUMO para todos los clusters de uno a seis átomos.

En fase macroscópica, el aluminio, como metal que es, no presenta gap, mientras que el Sn, que es semiconductor, tiene un pequeño gap de 0.08 eV [16]. Si nos fijamos en los clusters de aluminio puro (primera barra de cada grupo), vemos

que el gap oscila. En cambio, para los de estaño puro (última barra de cada grupo), el gap crece con el tamaño. Es de esperar que para clusters mayores, el gap decrezca en ambos casos hacia los pequeños valores correspondientes a los sólidos macroscópicos. No se observa una tendencia clara respecto a la composición para un tamaño determinado.

Conviene llamar la atención sobre los altos valores obtenidos para el Al_2Sn_2 y el Al_4Sn_2 dentro de sus respectivos grupos. Si comparamos la gráfica del gap con la de la energía de mezcla 2 (figura 4.10), vemos que ambos clusters son los de mezcla más favorable dentro de su grupo. El gap HOMO-LUMO cuantifica la estabilidad química del cluster. A mayor gap, mayor es la barrera de energía que tienen que superar los electrones para dar lugar a una reacción química. Esto quiere decir que la razón por la que las mezclas Al_2Sn_2 y Al_4Sn_2 son especialmente favorables es su estabilidad química.

4.1.3. Densidades de carga y de espín

Este apartado está dedicado a estudiar la formación de enlaces en algunos de los clusters anteriores a través de la representación de la diferencia de densidad de carga. Además, se incluyen representaciones de la diferencia de densidades de espín.

A lo largo del apartado se usarán dos tipos de representaciones. La primera consiste en dibujar superficies con ciertos valores de diferencia de densidad electrónica. En dichas representaciones el amarillo representa valores positivos, es decir, zonas donde la concentración de electrones es mayor que en los subsistemas por separado (recordar lo expuesto en 3.3.2). El color verde representa valores negativos con igual módulo.

En el segundo tipo de representación se dibujan superficies con un determinado valor de diferencia de densidad electrónica con espín up y con espín down. En azul se representan los valores positivos, y en rojo los negativos con el mismo módulo.

Desde el punto de vista pedagógico el primer caso interesante es el del AlSn . Si representamos las diferencia de densidad de carga entre la molécula y los átomos por separado (figura 4.16), se puede comprobar cómo los electrones se desplazan hacia el espacio interatómico y los extremos de la molécula vaciando las zonas laterales que rodean a los átomos.

El espín total es²

$1 \mu_B$, pero si representamos la diferencia de densidades de espín (figura 4.17) no vemos solo un color, sino que hay zonas con exceso de espín up, y zonas con exceso de espín down.

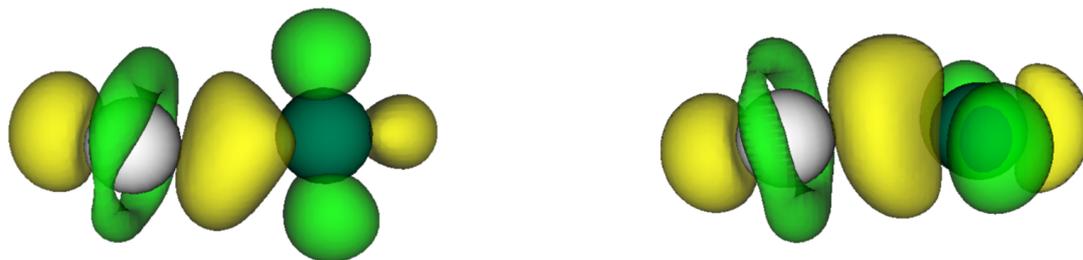


Figura 4.16: Diferencia de densidad electrónica para el AlSn. Valor en las superficies: $Q = \pm 0,03 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

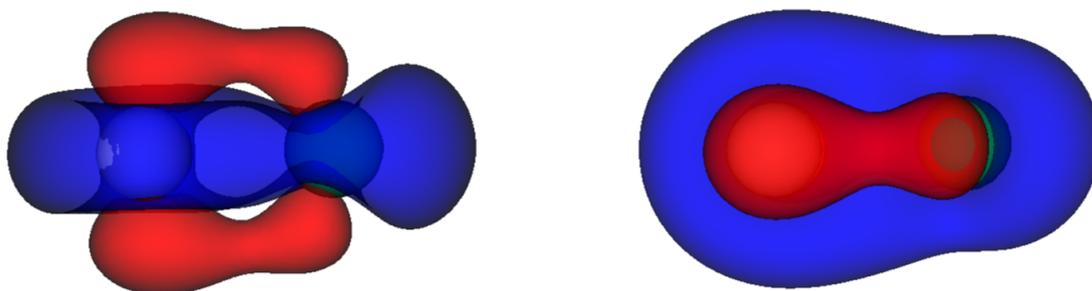


Figura 4.17: Diferencia de densidad de espín para el AlSn. Valor en las superficies: $S = \pm 0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

A partir de los resultados de las simulaciones se podría hacer una cantidad ingente de representaciones: para cada cluster y para cada conjunto de subsistemas de cada uno. A la hora de discutir resultados, los casos más interesantes son los de clusters tridimensionales con una sola impureza, ya que aportan información sobre la manera que tiene la impureza de enlazarse individualmente al cluster.

²Todos los valores de momento magnético se dan en magnetones de Bohr. En estas unidades, el momento magnético coincide con el número de electrones con espín up menos el número de electrones con espín down

El primer caso de este tipo es el AlSn_4 , representado en la figura 4.18. Se incluye la imagen de la estructura del cluster tal y como aparece en el apartado anterior (figura 4.4) para facilitar la comprensión. Como no podía ser de otra forma, las

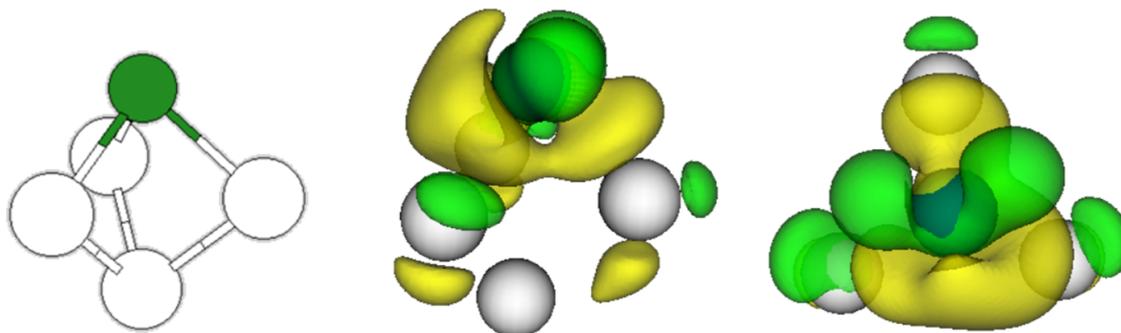


Figura 4.18: Diferencia de densidad electrónica para el AlSn_4 . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

diferencias de carga no nulas se concentran alrededor del átomo de aluminio. En este caso vemos cómo la carga se concentra en el interior del cluster en el enlace del aluminio con el resto de átomos, mientras que el defecto de carga queda rodeando al aluminio por fuera. Podemos ver también pequeñas nubes de carga entorno a tres de los estaños. Esto sucede siempre y se debe a que el enlace deforma la densidad de carga en mayor o menor medida en todo el espacio.

El momento magnético de este cluster es $1 \mu_B$, y al representar la diferencia de densidades de espín, deberá verse una nube debido a este desequilibrio. En efecto, esto es lo que sucede, tal y como se muestra en la figura 4.19. Podríamos

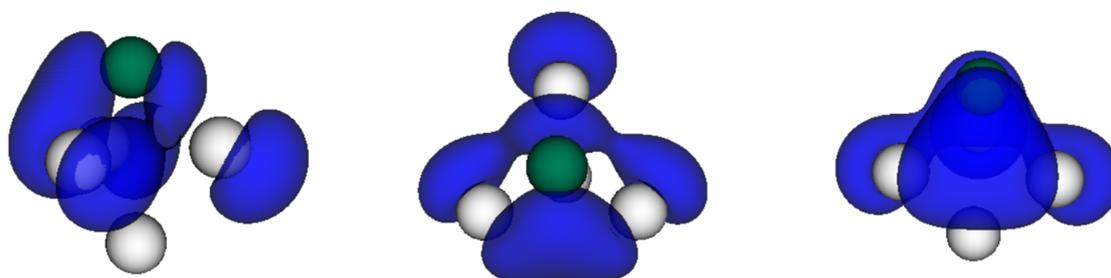


Figura 4.19: Diferencia de densidad de espín para el AlSn_4 . Valor en la superficie: $S = 0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

pensar que el momento magnético se concentraría entorno al aluminio, que es el

átomo que tiene un número impar de electrones. Como vemos, esto no es lo que sucede, el momento magnético se reparte por todo el cluster.

En el extremo opuesto en cuanto a composición, tenemos el Al_4Sn , representado en la figura 4.20. En este caso vemos cómo la carga se concentra en el exterior

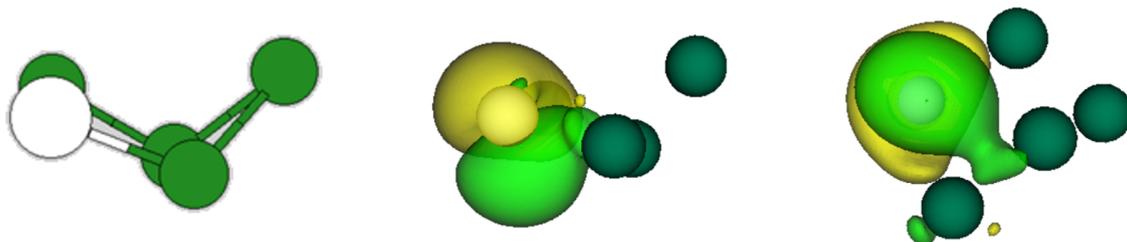


Figura 4.20: Diferencia de densidad de carga electrónica para el Al_4Sn . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

del cluster rodeando al átomo de estaño, quedando una zona con defecto de carga respecto de los subsistemas entre los tres aluminios más próximos a la impureza. Esto quiere decir que cluster no tiende a aceptar la impureza. El momento magnético de este cluster es nulo, y al representar la diferencia de densidades de espín, no se obtiene ninguna superficie coloreada, es decir, las densidades con espín up y down están compensadas en todos los puntos del espacio.

Pasemos ahora a los clusters de seis átomos. La diferencia de densidades de carga del AlSn_5 se representa en la figura 4.21. En este caso la carga electrónica

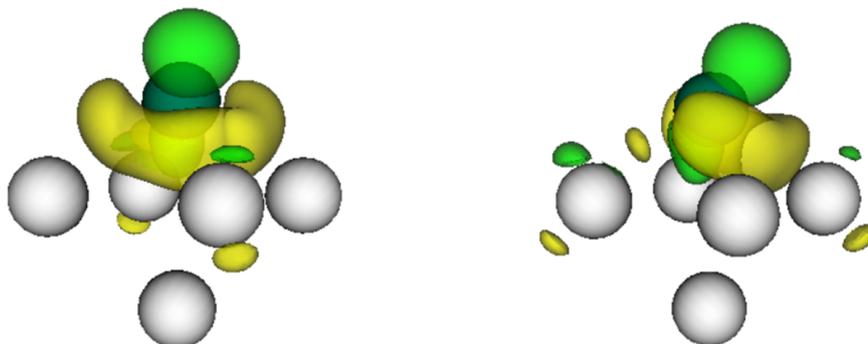


Figura 4.21: Diferencia de densidad de carga electrónica para el AlSn_5 . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

aumenta en las zonas alrededor del aluminio que más cerca están de algún estaño. Cabe destacar que a pesar de la simetría del cluster, la nube electrónica tiende

a acercarse más a uno de los estaños. Además, se deduce de la posición de las superficies verdes cómo es el Al quien pone principalmente los electrones para formar el enlace.

En cuanto a la diferencia de densidades de espín, debemos obtener superficies de valor no nulo, pues el momento magnético es $1 \mu_B$ y el espín deberá estar descompensado en alguna zona del espacio. Lo representamos en la figura 4.22. También en esta ocasión el momento magnético se reparte en todo el cluster.

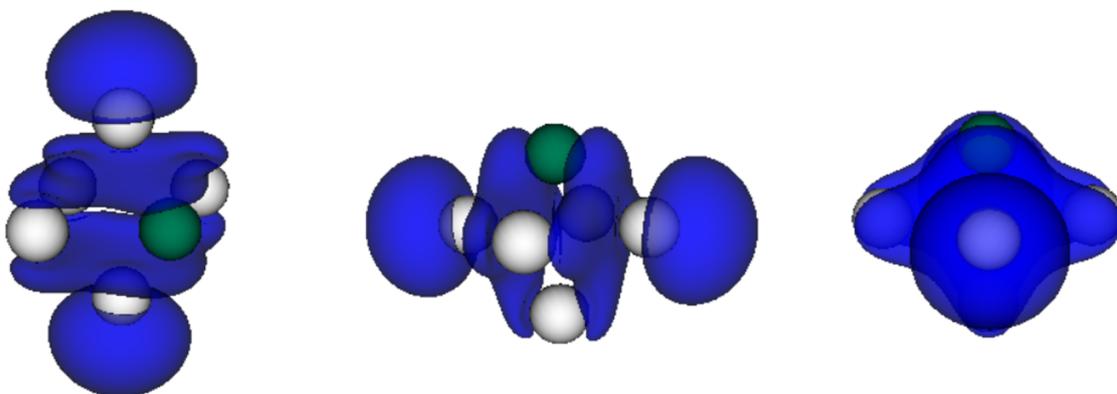


Figura 4.22: Diferencia de densidad de espín para el AlSn_5 . Valor en las superficies: $S = 0,005 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Finalmente, en la figura 4.23, se muestra la diferencia de densidad de carga en el Al_5Sn , de momento magnético nulo. En este caso también se puede ver cómo la diferencia de densidad de carga no refleja la simetría del cluster.

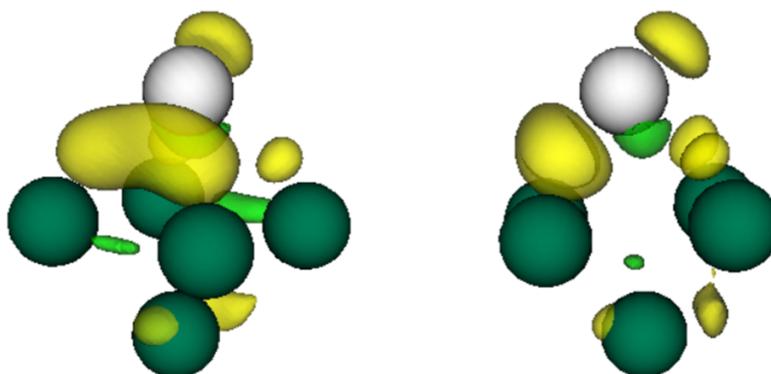


Figura 4.23: Diferencia de densidad de carga electrónica para el Al_5Sn . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,045 \text{ e}/\text{Å}^3$.

4.2. Clusters de 10 y 11 átomos

Esta sección está centrada en el cluster de AlSn_{10} . El estudio de este cluster se va a abordar con mayor profundidad, es por ello que le dedicamos una sección aparte. Como hemos visto en la sección anterior, para obtener información sobre la miscibilidad de dos elementos en un cluster bimetálico, no basta con hacer los cálculos para este cluster, sino que hay que estudiar los diversos clusters puros que intervienen en las definiciones de las energías de mezcla. Este es el motivo por el cuál se han estudiado también las estructuras de mínima energía de los clusters de Sn_{10} , Sn_{11} y Al_{11} .

El cluster de AlSn_{10} es una mezcla que tiene la particularidad de obtenerse mediante la sustitución de un átomo a partir de un cluster de estaño puro. En esta sección también se incluye el límite de mezcla opuesto, es decir, el cluster de Al_{10}Sn . Para su estudio, no hay más que añadir los cálculos de las estructuras y energías del cluster de Al_{10} y del propio Al_{10}Sn a los mencionados en el párrafo anterior.

4.2.1. Isómeros encontrados

Los clusters de esta sección son de un tamaño suficientemente mayor que el de los clusters de 4.1 como para que la variedad de geometrías posibles sea tan grande que haga inviable un estudio exhaustivo. Por ello, hay que afrontar el problema partiendo de ciertas geometrías e ir identificando subestructuras comunes en aquellos de menor energía. Además, es importante realizar cálculos sobre las estructuras obtenidas anteriormente por otros autores como las presentes en [17], [18], [19], [20] y [21]. No debemos perder de vista que los resultados obtenidos dependen del funcional de intercambio y correlación utilizado en la implementación de la DFT y de los pseudopotenciales que simulan las capas internas (ver 2.3 y 3.2), de modo que no es de extrañar que puedan aparecer diferencias entre los resultados de la bibliografía y los obtenidos durante la realización de este trabajo.

Sn_{10}

Comenzemos dando los resultados del Sn_{10} . En total se probaron 11 geometrías iniciales. La estructura de mínima energía obtenida se corresponde con la dada en [18], [19], [20] y [21], y es un prisma triangular con cuatro átomos capeando las tres caras laterales y una de las bases. Muy próximo en energía se ha

encontrado el isómero que aparece en segundo lugar en la figura 4.24 (de acuerdo con [20]).

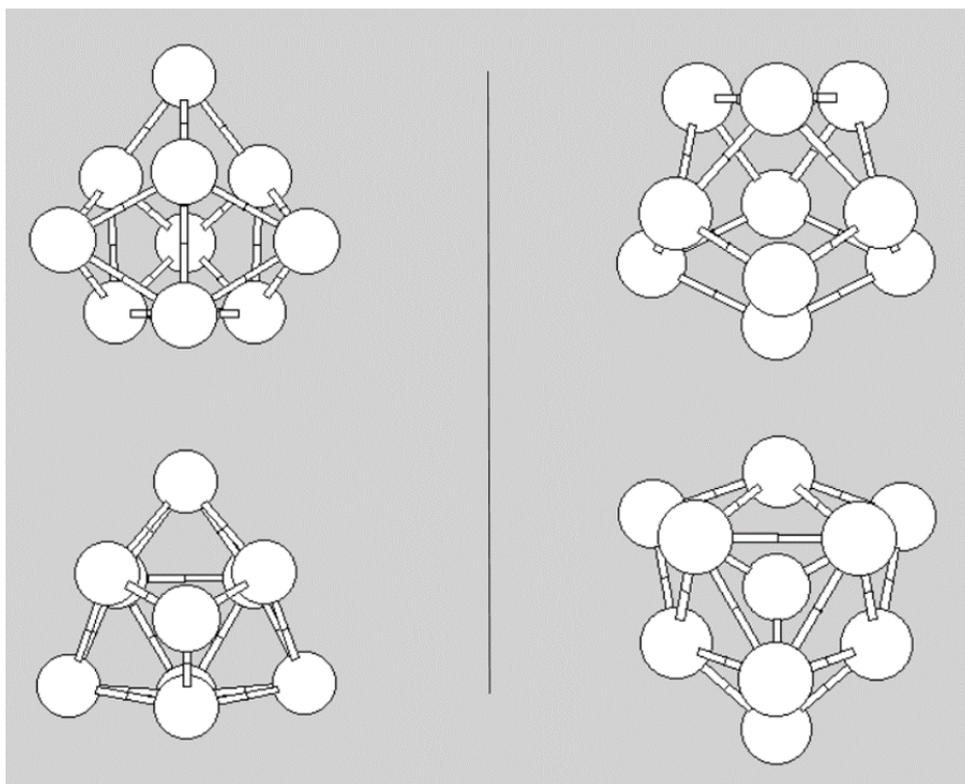


Figura 4.24: Estructuras del Sn_{10} de energía de mínima (izquierda) y segunda menor (derecha).

En cuanto a estas estructuras, podemos decir que tienen simetría C_{3v} . La media de las distancias de los 18 enlaces marcados en la figura en la primera estructura es 3.0269 Å. El resto de estructuras obtenidas se representan en la figura A.1.

En la figura 4.25 se representa la energía de estos isómeros respecto de la del de mínima energía. Allí se ilustra claramente la proximidad en energía de las diferentes estructuras, en concreto, la segunda estructura de 4.24 tiene una energía tan solo 0.085 eV superior (ver cuadro B.2).

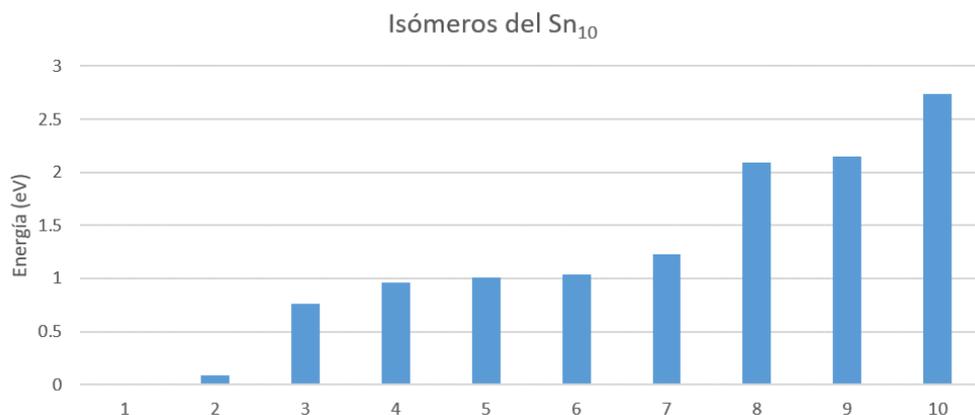


Figura 4.25: Energía de las estructuras del Sn₁₀ obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.24 y A.1

Sn₁₁

Pasemos a estudiar las geometrías obtenidas para el Sn₁₁. En total se realizaron los cálculos para 11 geometrías iniciales. Tres de ellas dieron como resultado la estructura de mínima energía expuesta en [21], con simetría C_{2v} y longitud de enlace media de 3.087 Å (figura 4.26).

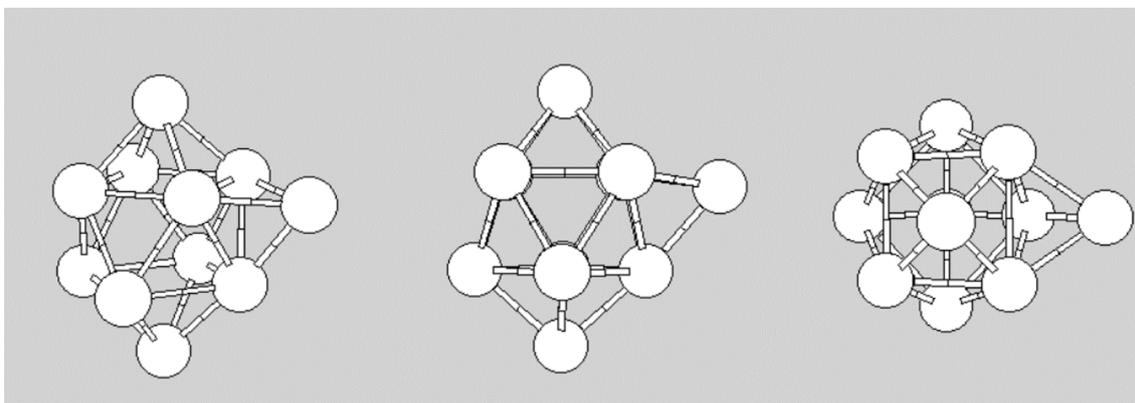


Figura 4.26: Diferentes vistas de la estructura de mínima energía del Sn₁₁. También dada en [21].

Otras dos geometrías iniciales dieron lugar a la siguiente estructura de menor energía, que coincide con la dada en [20], también con simetría C_{2v} (y con la de tercera menor energía de [21]) (figura 4.27).

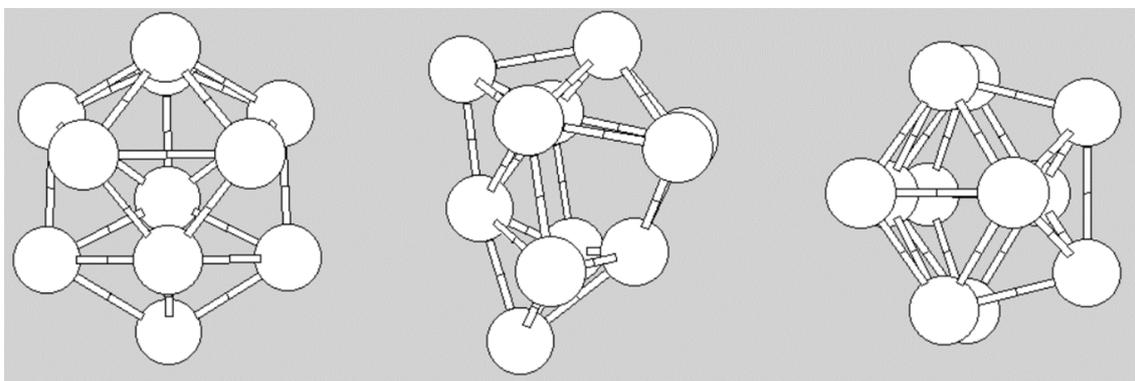


Figura 4.27: Diferentes vistas de la segunda estructura de menor energía del Sn_{11} . También dada en [20].

No encontramos la estructura dada por [19] hasta el quinto lugar. Esta se muestra (arriba a la derecha) junto con el resto de estructuras obtenidas en la figura A.2. Conviene prestar atención a la primera estructura de dicha figura, ya que es muy similar a la de mínima energía del AlSn_{10} como se verá más adelante.

En la figura 4.28 se muestran las energías de los isómeros encontrados respecto de la del de mínima energía. Se observa que la segunda estructura de menor energía, se encuentra 0.086 eV por encima de la mínima.

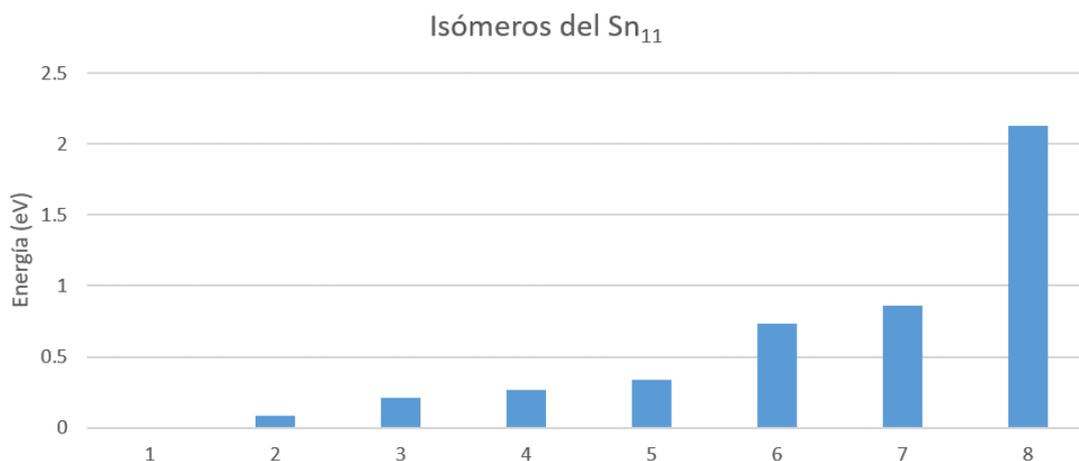


Figura 4.28: Energía de las estructuras del Sn_{11} obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.26, 4.27 y A.2.

AlSn₁₀

Ahora podemos pasar al estudio de la geometría del cluster que motiva este trabajo, el AlSn₁₀. En la figura 4.29 se muestra la estructura de energía mínima. Como ya anunciábamos anteriormente, su geometría es similar a las de la cuarta y sexta estructuras de la figura A.1 y la primera de la A.2. La presencia del átomo de aluminio modifica algunas distancias de forma que se llega a perder la simetría de reflexión presente en las anteriores, pasando de tener un grupo puntual de simetría C_{2v} a simplemente C_2 . La distancia media de los enlaces Al-Sn es 2.86Å, mientras que la de los Sn-Sn es 3.20Å, y la media total 3.09Å. Este resultado concuerda con el comportamiento general de clusters bimetálicos ya que, según [2], en este tipo de clusters el elemento más ligero tiende a colocarse en el interior del cluster.

Una vez vista esta estructura, conviene recurrir a [5] y comparar resultados. Se puede comprobar que la estructura obtenida no se corresponde con ninguna de las que aparecen en la publicación para el AlPb₁₀⁺. Esto concuerda con lo discutido en 1.3.1. Aunque sería de esperar que el AlSn₁₀ tuviera una estructura como la del AlPb₁₀, como estamos estudiando el cluster neutro, el electrón de más que tiene nuestro sistema modifica drásticamente la estructura.

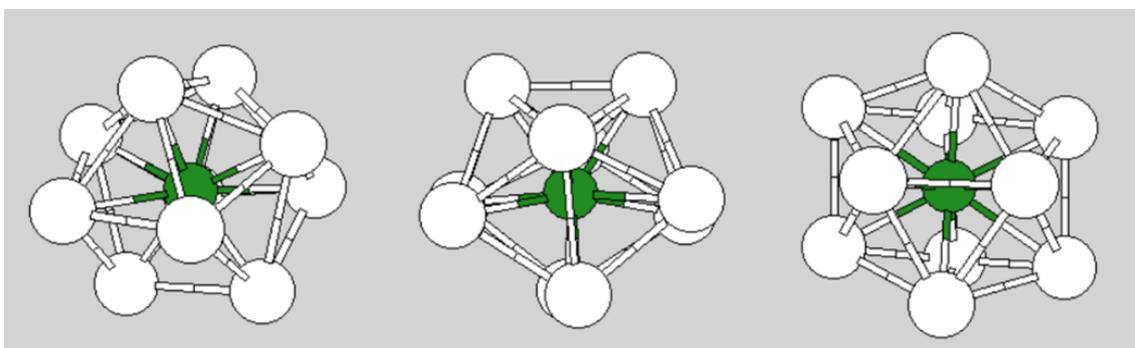


Figura 4.29: Diferentes vistas de la estructura del AlSn₁₀ de energía de mínima.

Otras estructuras obtenidas se muestran en la figura A.3 en orden creciente de energía. La primera imagen tiene la misma energía que la de mínima, y su estructura es muy parecida, pero hay un detalle que las diferencia. Si intentamos superponer los clusters, no es posible hacer que todos los átomos coincidan. Esto es porque ambas estructuras son la imagen especular de la otra, es decir, estamos ante un cluster quiral. 0.001 eV por encima de estas, encontramos una estructura muy similar pero que sí tiene simetría de reflexión, esto nos hace ver que la deformación del cluster (con la consecuente disminución de simetría) hace que este sea más estable.

En cuarto lugar (tercera imagen de A.3), 0.014 eV por encima de la energía mínima encontramos una estructura con forma de bipirámide giroelongada que coincide con la del AlPb_{10}^+ dada en [5]. El gap HOMO-LUMO obtenido es de 0.230 eV, que contrasta con el de valor de 2.63 eV dado para la misma geometría del AlPb_{10}^+ en [5]. Por supuesto, el hecho de trabajar con Sn en lugar de Pb influye en esta diferencia, pero la mayor parte del efecto se debe al electrón extra de nuestro cluster, que se coloca en una capa nueva.

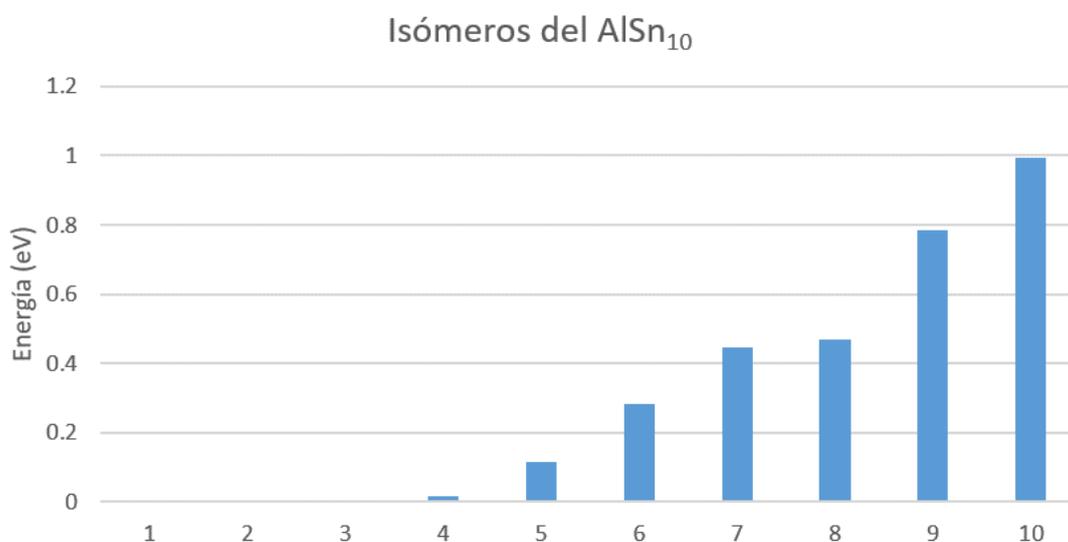


Figura 4.30: Energía de las estructuras del AlSn_{10} obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.29 y A.3.

Al_{10}

En extremo opuesto en cuanto a composición, tenemos los clusters de Al_{10} , Al_{11} y Al_{10}Sn . Comencemos hablando del primero. La estructura de mínima energía obtenida para el Al_{10} es la representada en la figura 4.31, con simetría C_2 y longitud media de enlace de 2.72Å. Lo más interesante de la imagen es que el cluster puede construirse a partir de la estructura plana de mínimo del Al_5 (ver figura 4.4). Para ello basta con colocar dos de dichas estructuras en planos paralelos algo separados y rotar ligeramente uno de ellos respecto al eje perpendicular a dichos planos. En realidad estas dos subestructuras no son exactamente iguales a la del Al_5 , están un poco deformadas, pero salta a la vista que son muy similares. Este ejemplo ilustra cómo la estructura de mínima energía de un cluster grande puede obtenerse a partir de subestructuras estables conocidas. Cabe señalar que

en ningún caso se obtuvo la estructura de [17]. El resto de estructuras encontra-

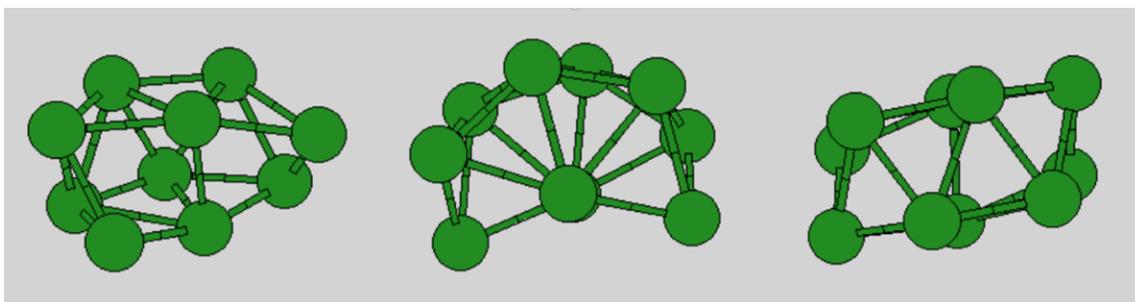


Figura 4.31: Diferentes vistas de la estructura del Al_{10} de energía de mínima.

das son las de la figura A.4. Si observamos las primeras, que son las siguientes en energía, también pueden construirse a partir de el Al_5 . Sus correspondientes energías están representadas en la figura 4.32. La segunda estructura de menor energía está 0.092 eV por encima.

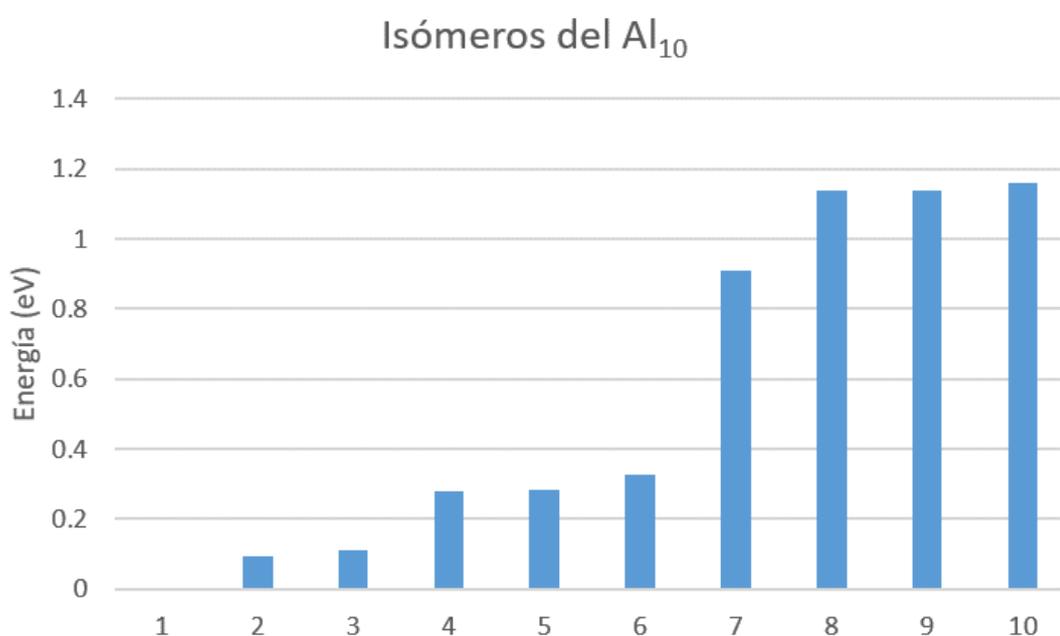


Figura 4.32: Energía de las estructuras del Al_{10} obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.31 y A.4.

Al₁₁

Pasemos a estudiar el Al₁₁. La estructura de mínima energía obtenida es la de la figura 4.33. Dicha estructura esta vez sí coincide con la dada en [17], tiene simetría C_5 y la longitud media de sus enlaces es 2.77 Å. En la figura A.5 aparecen las siguientes estructuras de menor energía, la primera de las cuales se sitúa 0.154 eV por encima de la mínima.

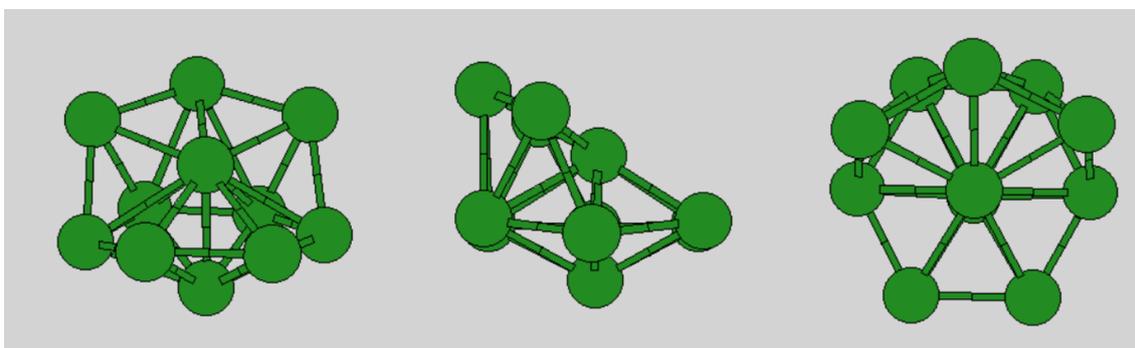


Figura 4.33: Diferentes vistas de la estructura del Al₁₁ de energía de mínima.

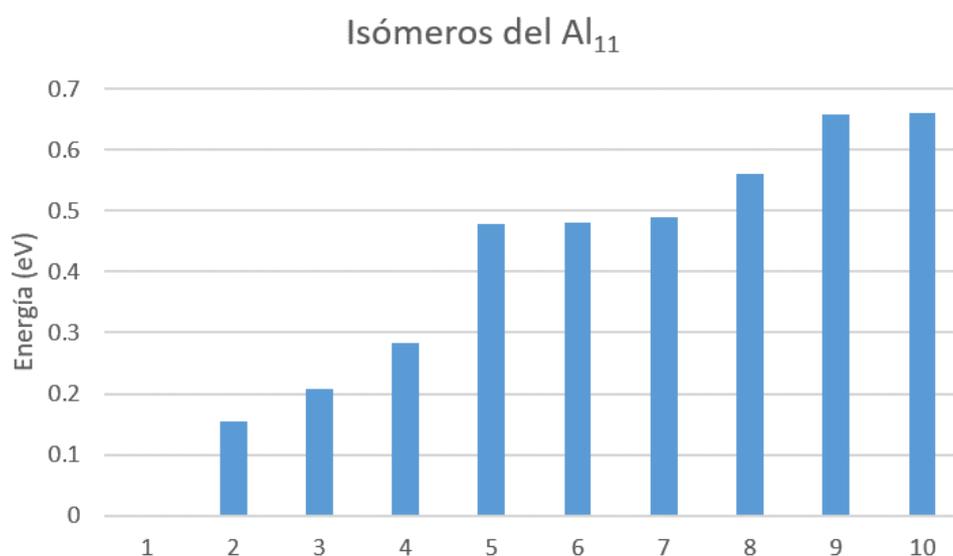


Figura 4.34: Energía de las estructuras del Al₁₁ obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.33 y A.5.

Al₁₀Sn

Para terminar, exponemos los resultados relativos al Al₁₀Sn. En la figura 4.35 se presenta la estructura de mínima energía obtenida. Dicha geometría tiene (casi) simetría C_5 , y la distancia media de enlace es 2.78 Å, siendo la de los enlaces Al-Sn de 2.87 Å, y la de los enlaces Al-Al de 2.76 Å. Vemos que el estaño se coloca en el exterior del cluster y enlazado a más distancia que el resto de átomos entre sí. Esto es una manifestación de la inmiscibilidad de ambos elementos. De nuevo esto concuerda con lo expuesto en el capítulo 7 de [2]. Allí se exponen varios casos de clusters bimetálicos en los que los átomos del elemento más pesado tienden a colocarse en el exterior del cluster.

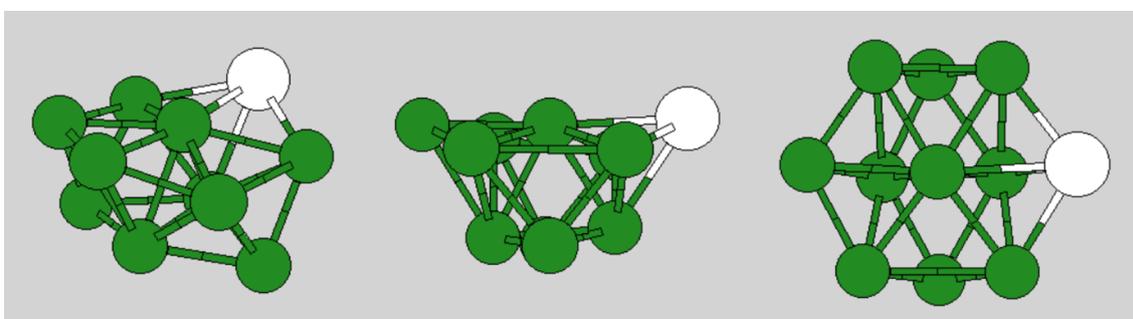


Figura 4.35: Diferentes vistas de la estructura de energía de mínima del Al₁₀Sn.

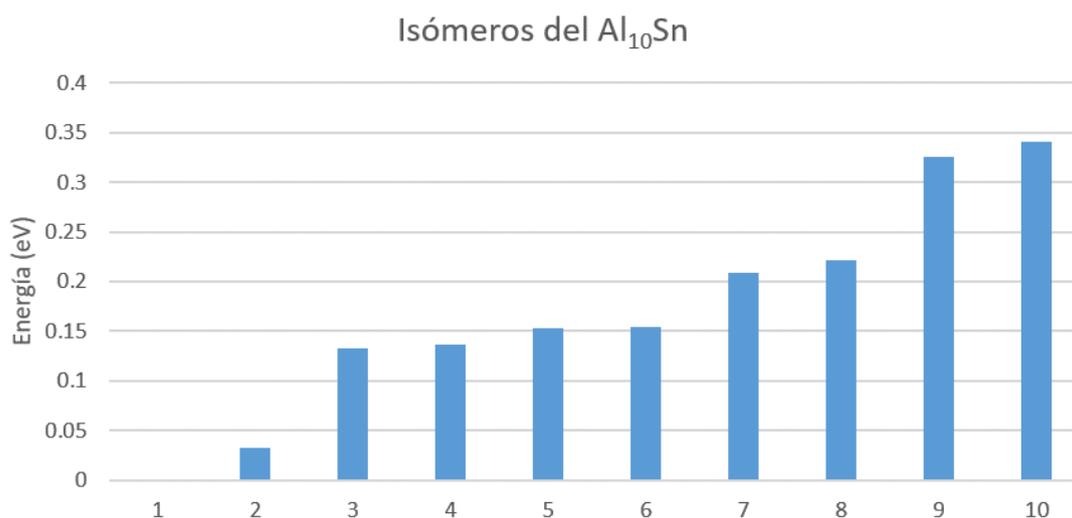


Figura 4.36: Energía de las estructuras del Al₁₀Sn obtenidas respecto de la de mínima energía. Mismo orden que en las figuras 4.35 y A.6.

La siguiente estructura de menor energía es la primera de la figura A.6 y está 0.033 eV por encima. Es destacable que varias geometrías se obtienen de la de la figura 4.35 cambiando el átomo de estaño de sitio y deformando ligeramente la estructura. De la misma manera, hay que remarcar que varias estructuras son iguales que la de mínima energía del Al_{11} donde se ha sustituido uno de los átomos por un estaño.

4.2.2. Geometrías

Dedicamos este apartado a poner en un contexto más general los resultados obtenidos en cuanto a las geometrías de las estructuras de mínima energía de los clusters de Sn_{10} , Sn_{11} , AlSn_{10} , Al_{10} , Al_{11} y Al_{10}Sn .

En la figura 4.37, se reexponen juntas las estructuras de mínima energía de los clusters de 10 átomos: Al_{10} y Sn_{10} . Como era de esperar, ambas estructuras no

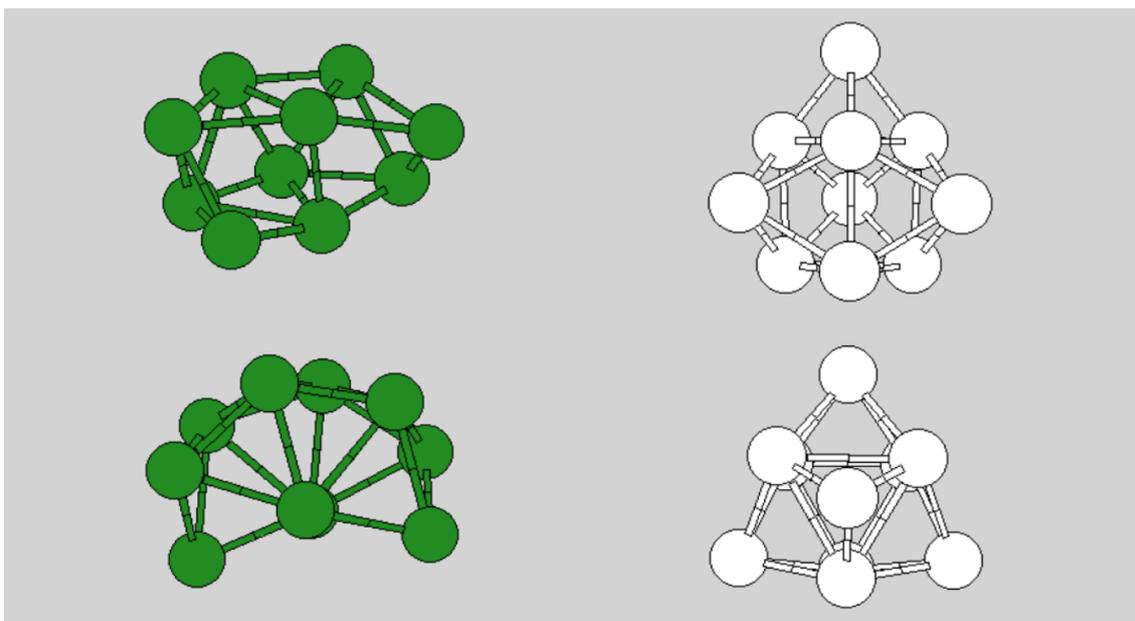


Figura 4.37: Estructuras de mínima energía de clusters de diez átomos: Al_{10} y Sn_{10} . Se muestran alzado y planta de cada una.

tienen nada que ver, la estructura del Al_{10} se compone de dos trapecios paralelos y girados, mientras que el Sn_{10} consiste en un prisma triangular (deformado) con las tres caras laterales y una base capeadas. Las geometrías tienen simetrías C_2 y C_{3v} respectivamente.

En la figura 4.38 se muestran las geometrías de mínima energía de los clusters de 11 átomos: Sn_{11} , AlSn_{10} , Al_{11} y Al_{10}Sn . De nuevo, las geometrías de los clusters

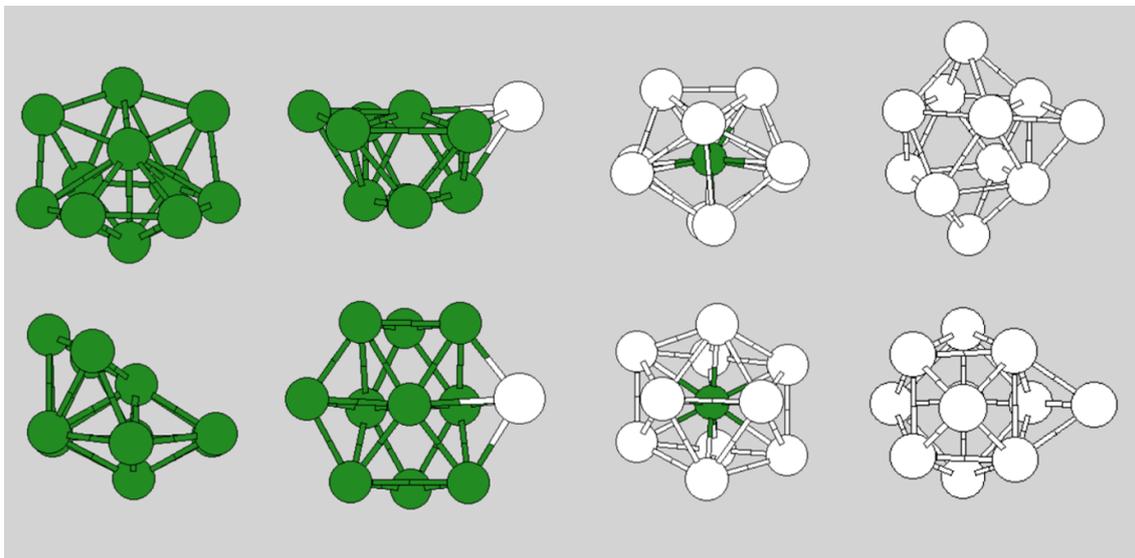


Figura 4.38: Estructuras de mínima energía de clusters de once átomos: Al_{11} (alzado y perfil), Al_{10}Sn , Al_{10}Sn y Sn_{11} (alzado y planta).

puros no tienen nada que ver entre sí. Entre los dos centrales, llama la atención que, mientras que el Sn se coloca en el exterior del Al_{10}Sn , el Al se coloca dentro del AlSn_{10} . Las simetrías de los clusters son C_5 , C_5 , C_2 y C_5 respectivamente.

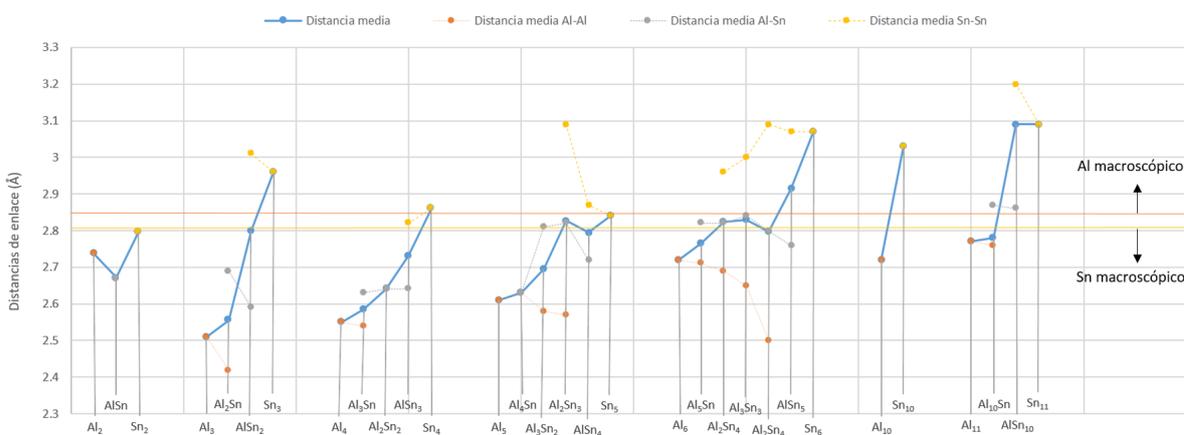


Figura 4.39: Distancias de enlace para todos los clusters.

Comparando estos seis clusters con los de la primera sección de este capítulo, vemos que la simetría ha disminuido. Además, podemos completar la figura 4.6 con las distancias de enlace de estos clusters. Como vemos, la tendencia de los datos añadidos no cambia respecto a los anteriores. Se confirma que la longitud del enlace Al-Al es menor que el Al-Sn, que a su vez es menor que el Sn-Sn, a excepción de los diatómicos. Si nos fijamos en la serie de color naranja, se observa cómo a medida que aumenta el tamaño del cluster, la longitud de enlace Al-Al se aproxima al valor que le corresponde en fase macroscópica. Además parece que, para un tamaño de cluster determinado, la longitud de enlace Al-Al tiende a disminuir con la fracción de estaño.

4.2.3. Energías

Este apartado está dedicado a completar las discusiones de 4.1.2 incluyendo los resultados de los clusters de 10 y 11 átomos. En primer lugar, en la figura 4.40 se muestra la tendencia de la energía cohesiva por átomo para clusters puros. Se observa que los valores de dicha energía se siguen aproximando hacia los del sólido macroscópico, pero a menor ritmo. Hay una excepción, el valor absoluto de E_{coh} correspondiente al Sn₁₀ es mayor que el del Sn₁₁. Este comportamiento oscilante es común a la mayoría de propiedades de los clusters en función del tamaño (recordar 1.2), y es de esperar que se estabilice para tamaños grandes.

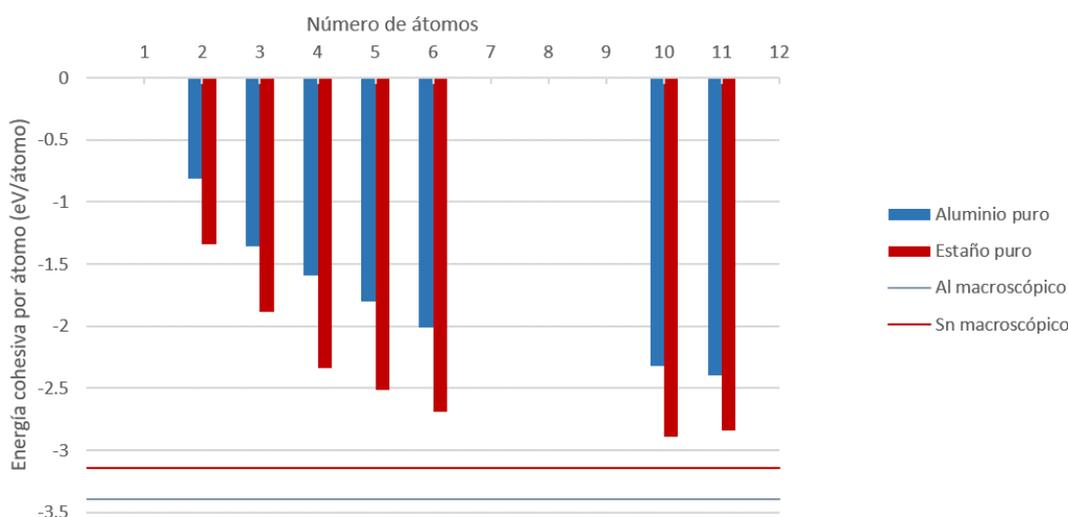


Figura 4.40: Energía cohesiva por átomo para los clusters puros.

Por otra parte, conviene representar la misma magnitud para todos los clusters. Si nos fijamos en el grupo de clusters de once átomos de la figura 4.41, llama la atención que $|E_{coh}[AlSn_{10}]| > |E_{coh}[Sn_{11}]|$, es decir, el cluster de $AlSn_{10}$ rompe la tendencia creciente de E_{coh} con la fracción de estaño. Esto es un primer indicio de que el $AlSn_{10}$ es una mezcla especialmente estable.

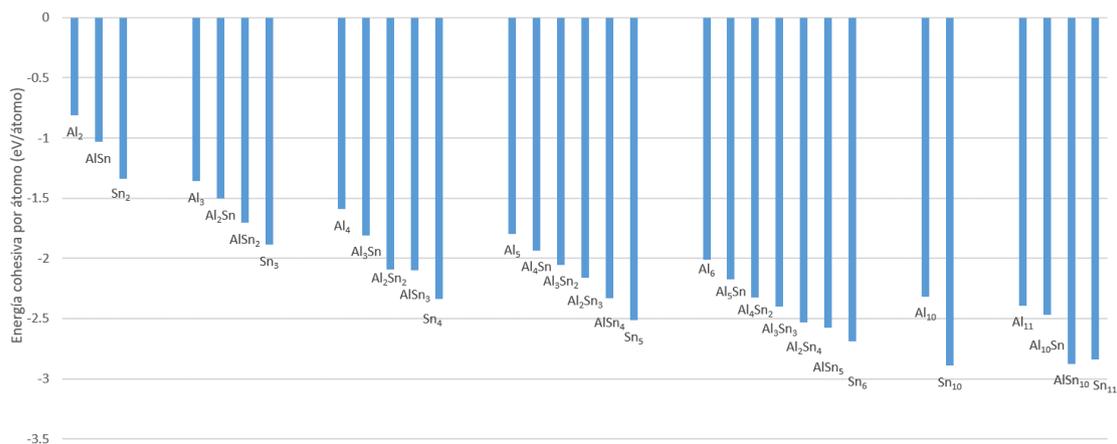


Figura 4.41: Energía cohesiva por átomo para todos los clusters.

Para comprobarlo, hay que analizar el resto de energías definidas. Las siguientes que tratamos son las energías de mezcla. Si nos fijamos en la gráfica de la energía de mezcla 1 (figura 4.42), vemos que los dos nuevos clusters añadidos no muestran ningún comportamiento remarcable. Ahora bien, si observamos la figura 4.43, es destacable que ambos clusters, $Al_{10}Sn$ y $Al_{10}Sn$, son más estables que los clusters puros de 11 átomos. En especial llama la atención que el $AlSn_{10}$ tiene el valor más alto (en valor absoluto) de todos los clusters estudiados en este trabajo.

Tal y como se ha explicado anteriormente, esta energía E_2 es la mejor indicadora de la tendencia a mezclarse de dos elementos debido a que elimina el efecto de crecimiento del cluster. Además, es interesante observar la figura 4.44, donde se comprueba a simple vista que para el $AlSn_{10}$, el valor de E_1 es considerable frente al de E_2 . Esto quiere decir que el efecto debido puramente a la mezcla tiene un peso especialmente alto en la estabilidad de este cluster, en detrimento del efecto de crecimiento.

En este punto podemos decir que tenemos argumentos para justificar los resultados publicados en [5] relativos a la detección experimental del cluster de $AlSn_{10}$. De los clusters estudiados en este trabajo, este es el que muestra una ma-

yor tendencia a formarse mezclando Al y Sn. Es cierto que no hemos estudiado exhaustivamente todos los clusters posibles, pero los valores obtenidos apoyan este razonamiento.

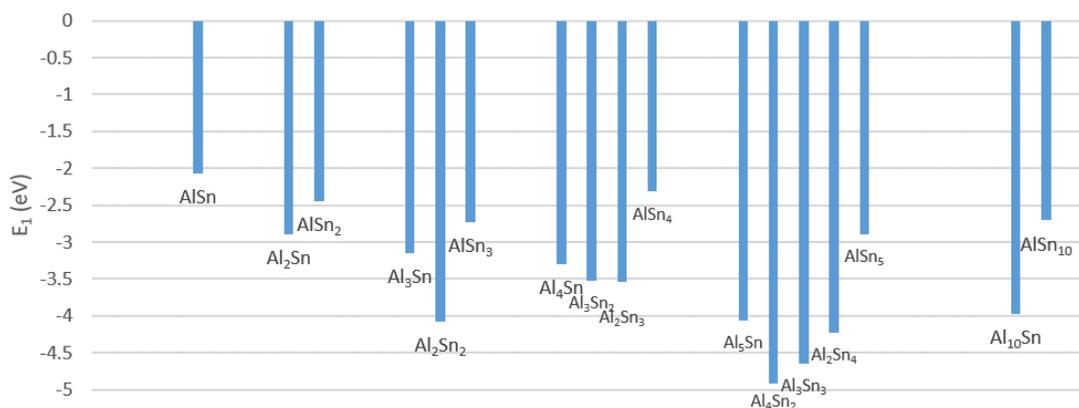


Figura 4.42: Energía de mezcla 1 (para todos los clusters no puros).

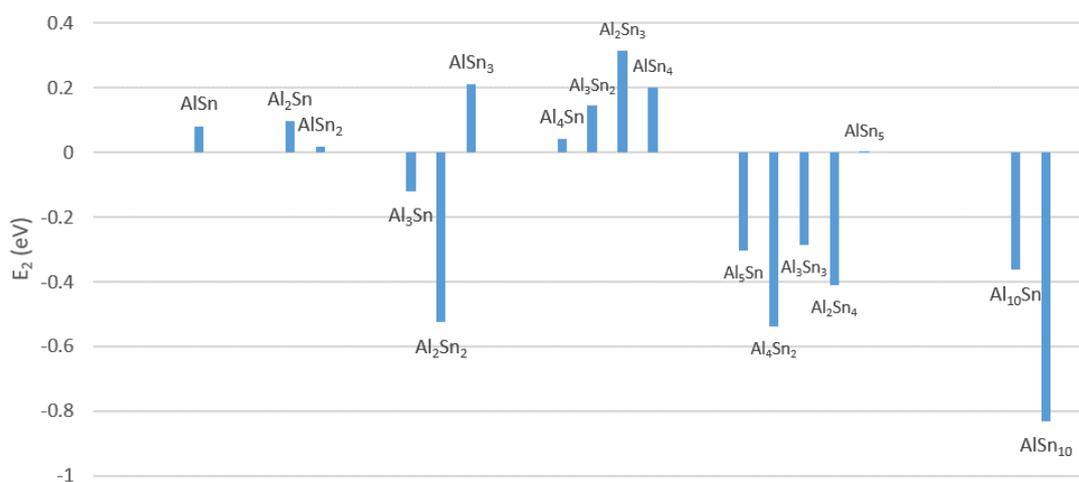


Figura 4.43: Energía de mezcla 2 (para todos los clusters no puros).

Además, no podemos olvidar que nuestro cluster es neutro y tiene un electrón más que el estudiado en la publicación, lo que quiere decir que podría ser que quitando un electrón la estabilidad aumentara aún más.

Por otra parte, podemos completar las gráficas relativas a la sustitución de átomos. Esto se muestra en las figuras 4.45, 4.46 y 4.47. En estas gráficas salta a la

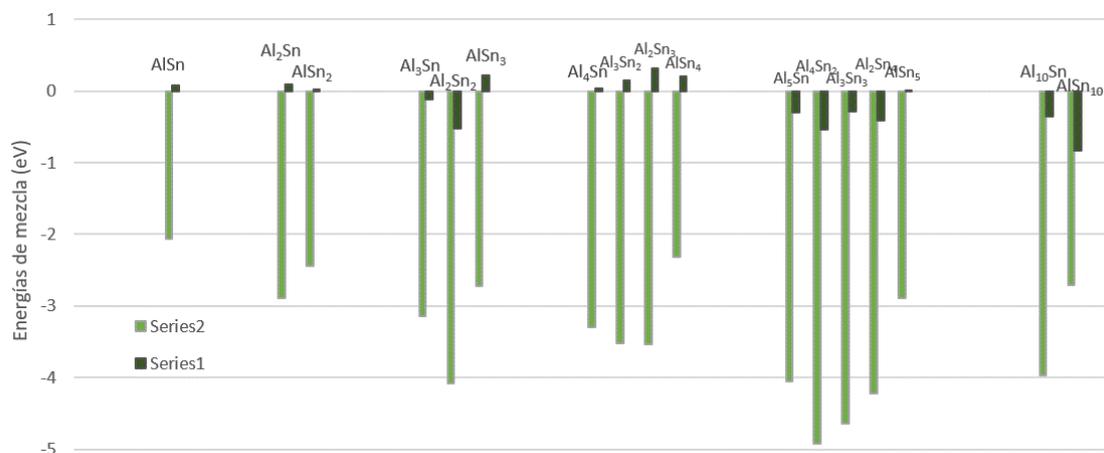


Figura 4.44: Energías de mezcla en un sólo gráfico.

vista que el cluster en el que se centra este trabajo es un caso excepcional entre los estudiados. La sustitución de uno de los estaños del Sn_{11} por un aluminio es la única favorable de este tipo. No olvidemos que en dicha sustitución, la forma del cluster cambia drásticamente, quedando el Al encerrado en una jaula formada por los átomos de Sn (ver figura 4.38).

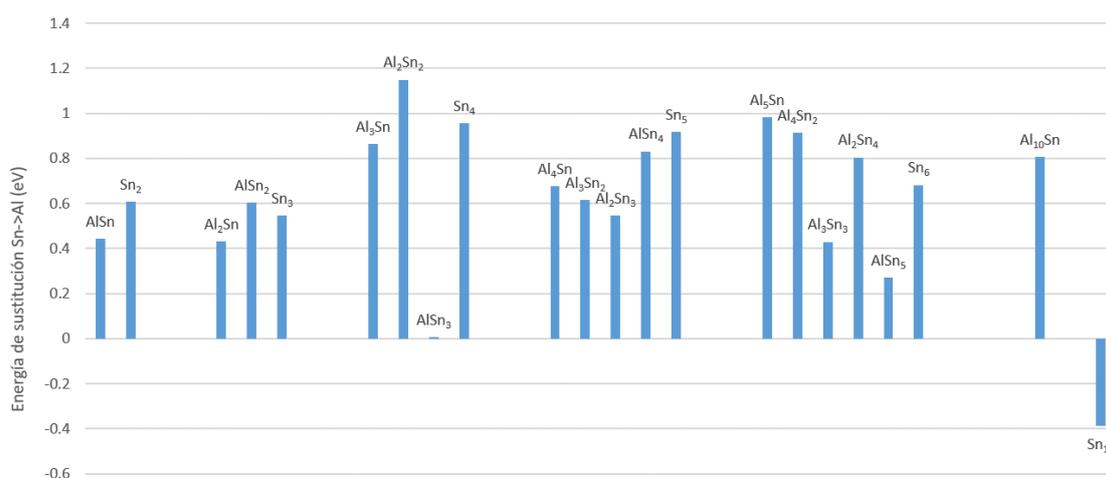


Figura 4.45: Energía de sustitución de un estaño por un aluminio $E_{\text{Sn} \rightarrow \text{Al}}$.

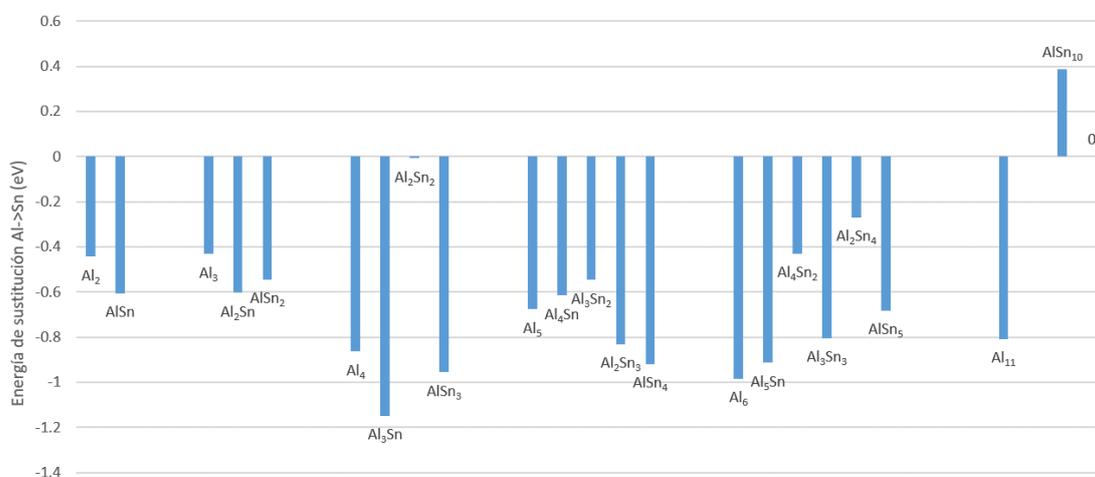


Figura 4.46: Energía de sustitución de un aluminio por un estaño $E_{Al \rightarrow Sn}$.

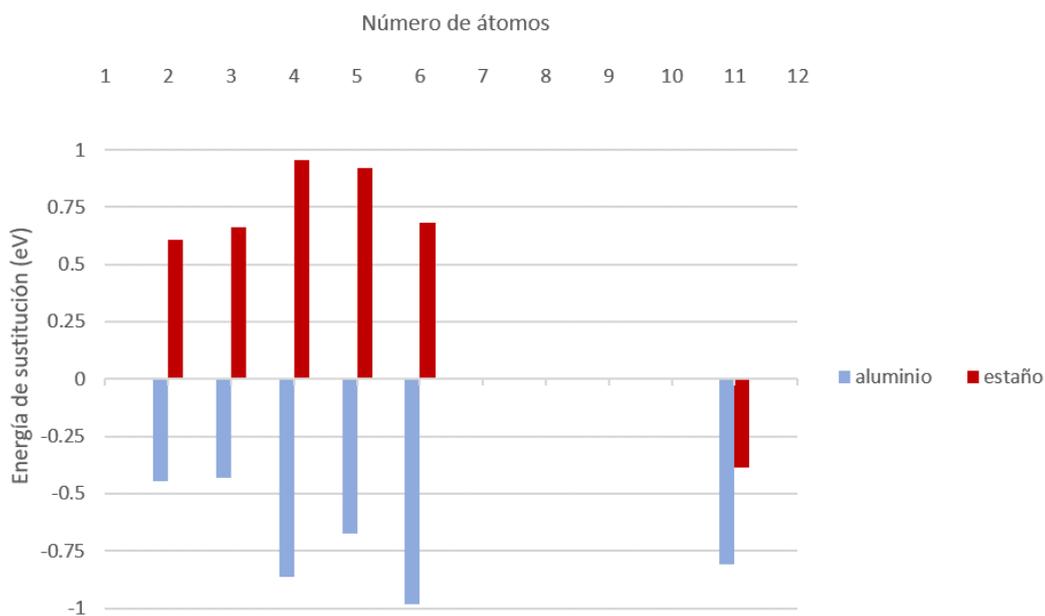


Figura 4.47: Energía de sustitución para los clusters puros.

Por último, en la figura 4.48 se exponen los valores del gap HOMO-LUMO actualizados con los datos de los clusters de 10 y 11 átomos. Como puede verse, la tendencia de los clusters de aluminio puros se mantiene oscilante, y la de los

puros de estaño, que hasta seis átomos era creciente pierde esa regularidad. En contraposición a lo que sucede con las energías de mezcla y sustitución, el AlSn_{10} no destaca por un valor inusual de su gap HOMO-LUMO.

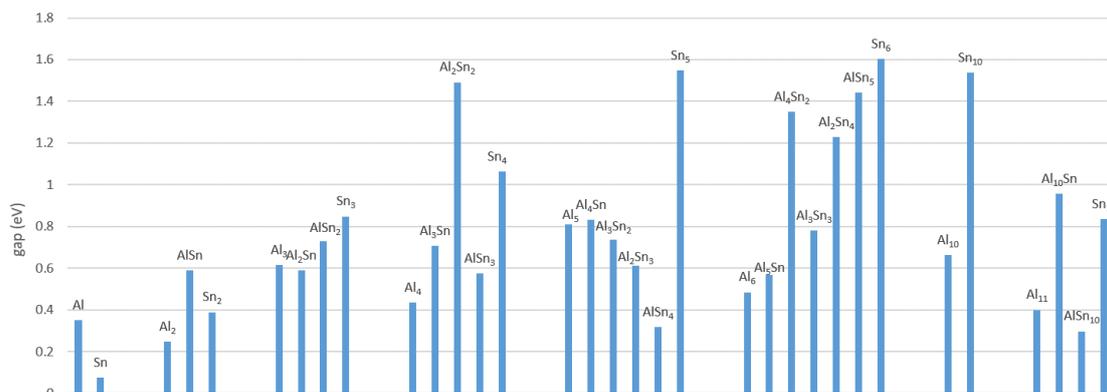


Figura 4.48: Energía del gap HOMO-LUMO para todos los clusters.

4.2.4. Densidades de carga y de espín

En este apartado completamos el análisis llevado a cabo en 4.1.3 añadiendo las diferencias de densidad electrónica y espín de los dos nuevos clusters no puros que tenemos: Al_{10}Sn y AlSn_{10} .

En la figura 4.49, se muestra la diferencia de densidad electrónica para el AlSn_{10} . El valor en las superficies es especialmente alto, $Q = \pm 0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$, y aún así las nubes de carga aparecen con un tamaño considerable. Esto indica que el enlace distorsiona mucho la densidad electrónica en torno al átomo de aluminio. Como puede verse, hay un trasvase de electrones desde la parte superior del cluster que pasan a colocarse debajo del átomo de aluminio. No se observa que la diferencia de densidad electrónica mantenga la simetría del cluster.

Por otra parte, el espín del cluster es $1 \mu_B$ debido al electrón impar que aporta el aluminio. En la figura 4.50, se representa la diferencia de densidades de espín. Puede verse que no se concentra entorno al átomo de aluminio y que conserva la simetría C_2 del cluster.

Finalmente, en la figura 4.51 se representa la diferencia de densidad electrónica para el Al_{10}Sn . Observamos que es el estaño el que aporta los electrones para

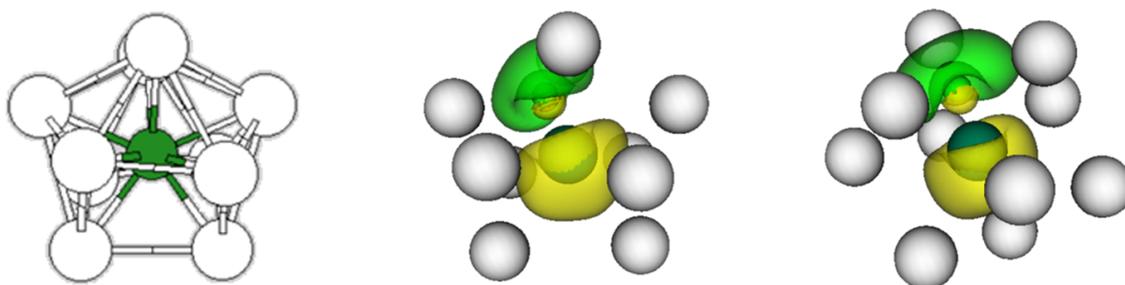


Figura 4.49: Diferencia de densidad electrónica para el AlSn_{10} . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

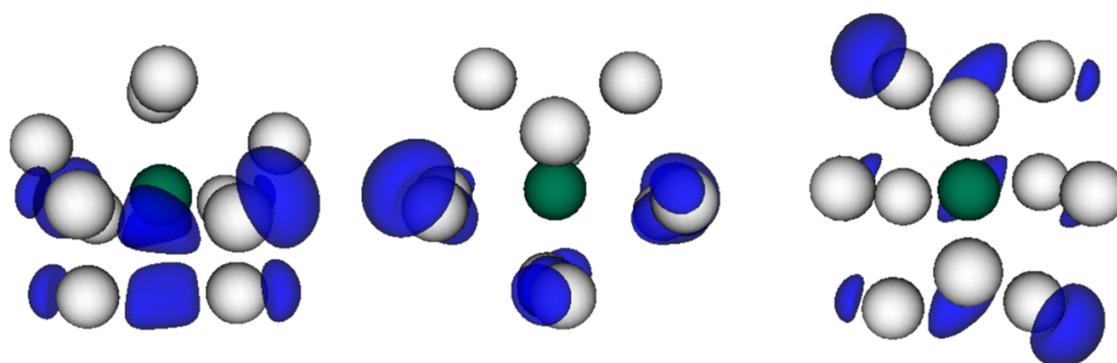


Figura 4.50: Diferencia de densidad de espín para el AlSn_{10} . Valor en la superficie: $S = 0,017 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

formar el enlace con los dos aluminios que están a sus lados. Su momento magnético es nulo y el espín está compensado en todos los puntos del espacio.

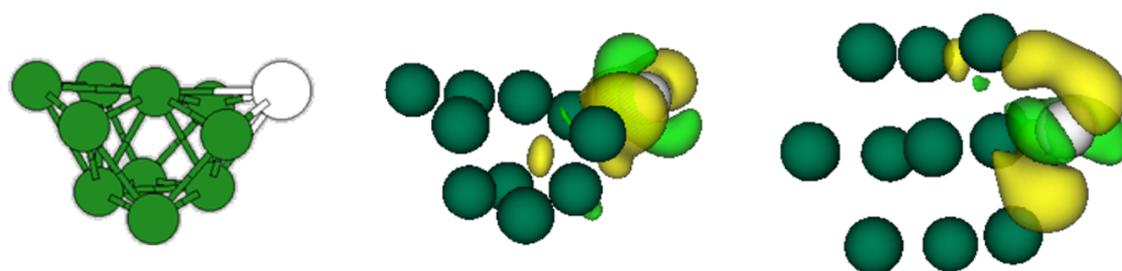


Figura 4.51: Diferencia de densidad electrónica para el Al_{10}Sn . Valor en las superficies: $Q = \pm 0,025 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

4.3. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han presentado y analizado con profundidad varios aspectos relativos a los clusters estudiados. En esta sección se resumen los más llamativos y especialmente los referentes al cluster de AlSn_{10} , que se compararán con los de [5].

A partir de las geometrías de mínima energía obtenidas, hemos calculado las longitudes medias de los enlaces Al-Al, Al-Sn y Sn-Sn (figura 4.39). Exceptuando los diatómicos, para todos los tamaños de cluster, la longitud de enlace Al-Al es menor o igual que la Al-Sn, que a su vez es menor o igual que la Sn-Sn. Para un tamaño determinado, la longitud del enlace Al-Al tiende a disminuir al aumentar el contenido en estaño, es decir, a medida que añadimos estaño, los átomos de aluminio tienden a juntarse más entre ellos.

Todas estas longitudes son del orden de las distancias interatómicas en cristales macroscópicos de aluminio y de estaño. La diferencia más llamativa es que en los cristales, la longitud de enlace del estaño es menor que la del aluminio, y si prosiguiéramos el estudio a mayores tamaños las gráficas deberían cruzarse en algún punto. Lo mismo sucederá con las energías cohesivas, ya que para los clusters estudiados $|E_{coh}[Al]| < |E_{coh}[Sn]|$, al contrario que en los sólidos macroscópicos.

En cuanto a las energías de mezcla, hemos visto que la segunda es la que mejor da cuenta de la miscibilidad de aluminio y estaño. Si nos fijamos con atención, vemos que, en cada grupo, el cluster con dos átomos de estaño es especialmente estable (a excepción del el AlSn_2 , cuya estructura es trivial). Si ahora observamos las figuras correspondientes, observamos que los tres casos, Al_2Sn_2 , Al_3Sn_2 y Al_4Sn_2 , son únicos en los que los átomos de estaño se colocan separados en el cluster.

Así, vemos que cuando se van sustituyendo átomos de estaño en un cluster de aluminio, los dos primeros tienden a segregarse, se repelen y se mezclan bien con el aluminio. Pero a partir del tercero, esta tendencia de miscibilidad se rompe y los átomos de un mismo tipo tienden a colocarse todos juntos. En resumen, en los casos en los que la estructura de mínima energía permite que los átomos de distinto tipo estén separados, la mezcla es más favorable.

Además, en lo relativo al gap HOMO-LUMO, hay que indicar que los clusters con dos estaños de los que acabamos de hablar tienen valores llamativamente elevados entre su entorno. Esto significa que la estabilidad de dichos clusters se

debe no sólo a su geometría, sino también a su configuración electrónica³. Aunque nuestros resultados apoyan esta explicación, sería necesario continuar estudiando mezclas con más de una impureza para tamaños mayores.

En lo que se refiere a la densidad de electrónica, en todos los casos vistos es la impureza la que aporta los electrones para formar el enlace. La deformación de la carga es especialmente intensa en el caso del AlSn_{10} . En lo relativo a las diferencias de densidades de espín, hay que mencionar que en todos los casos mostrados esta se encuentra repartida en todo el cluster y no concentrada en un átomo.

En cuanto a las energías de sustitución, lo más destacable es que siempre es favorable quitar un aluminio y poner un estaño y desfavorable el proceso inverso, a excepción de la pareja AlSn_{10} - Sn_{11} , en el que la presencia del aluminio es preferible a la del estaño, es decir, el cluster "no quiere perder el átomo de Al".

Esto último es lo más característico del AlSn_{10} , que merece una pequeña discusión aparte. Además del signo de su energía de sustitución, hay que señalar que su energía de mezcla E_2 es la más alta de las estudiadas. Si tenemos un sistema formado por un cluster de Al_{11} y 10 clusters de Sn_{11} , la formación de once clusters de AlSn_{10} en los que el átomo de aluminio está encerrado por los de estaño es un proceso especialmente favorable energéticamente.

Como puede verse en la figura 4.48, el gap de este cluster no es especialmente grande. Es decir, la alta estabilidad no es causada por el cierre de una capa de orbitales moleculares, sino que es debida esencialmente al fuerte empaquetamiento de los átomos.

No debemos concluir sin recordar que la motivación de este trabajo se basa en [5], donde se propone una estructura para el cluster de AlPb_{10}^+ . Entre los isómeros estudiados, hemos encontrado dicha estructura, y tiene una energía 0.014 eV superior. Como ya hemos dicho a lo largo del trabajo, el principal motivo de esta diferencia es la presencia de un electrón más en nuestros cálculos.

La pregunta que busca responder este trabajo en última instancia es: ¿Son el aluminio y el estaño miscibles en la escala nanométrica? Y la respuesta que podemos dar a través de los clusters estudiados es: sí, en algunas circunstancias, como por ejemplo los clusters con dos estaños o el AlSn_{10} . Además, con este trabajo, hemos abierto una ventana de estudio y señalado el interés en seguir investigando este tipo de mezclas para comprobar las tendencias encontradas y buscar otros

³En realidad sabemos que la geometría y la configuración electrónica no son causas independientes, sino que la una depende de la otra. Al afirmar que ambos factores se unen para dar una energía menor, lo que queremos es señalar que ambas circunstancias se dan en estos clusters.

clusters especialmente interesantes, como podría serlo el AlSn_{12} .

Como vemos, su estabilidad hace del AlSn_{10} un buen candidato para constituir el elemento fundamental de construcción de materiales nanoensamblados, pero no será el único. Sin duda, durante las próximas décadas, el desarrollo de la ciencia de clusters hallará muchos otros con una gran diversidad de propiedades especiales y aplicaciones. Así, a través de este trabajo hemos visto uno de los muchos métodos que tiene la nanociencia para romper las barreras tecnológicas necesarias para superar muchos de los grandes retos a los que nos enfrentamos como sociedad.

Apéndice A

Isómeros: clusters de 10 y 11 átomos

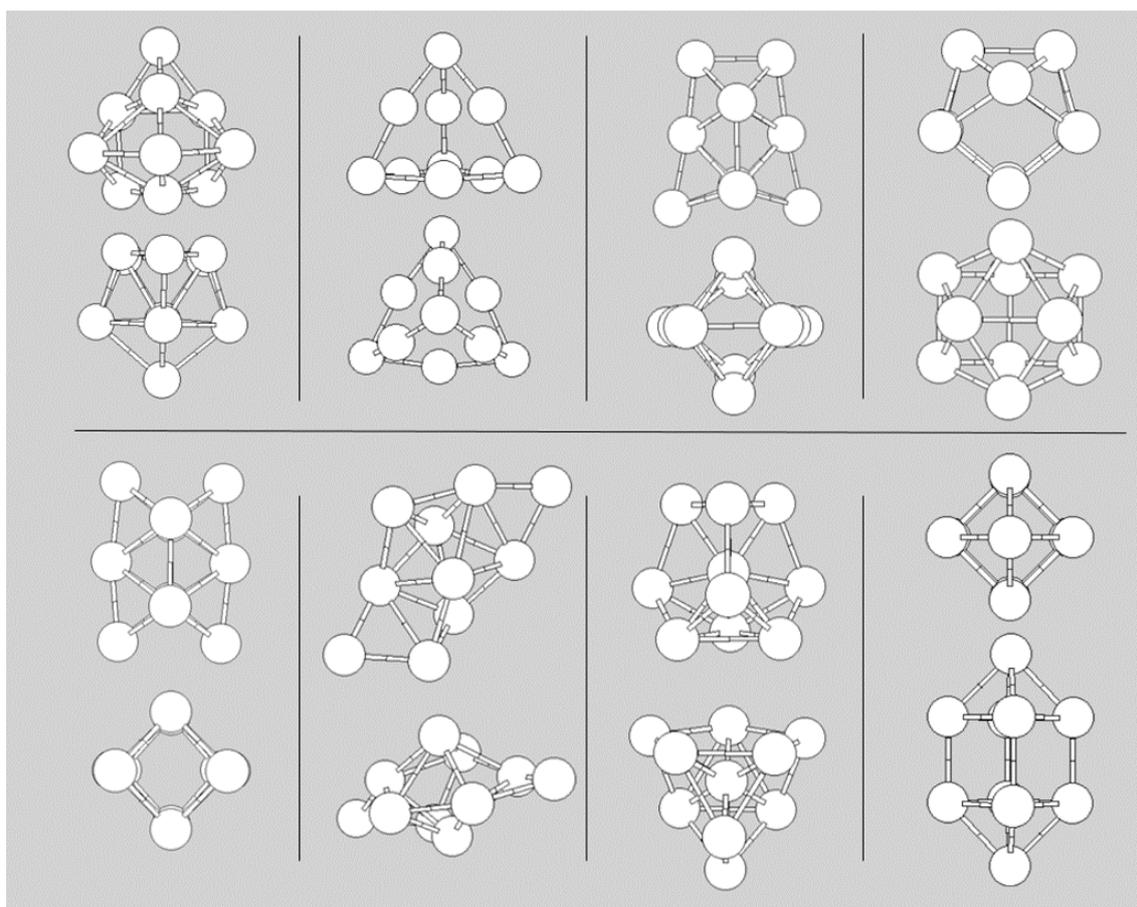


Figura A.1: Otras estructuras obtenidas para el Sn_{10} . En orden creciente de energía de izquierda a derecha y de arriba abajo.

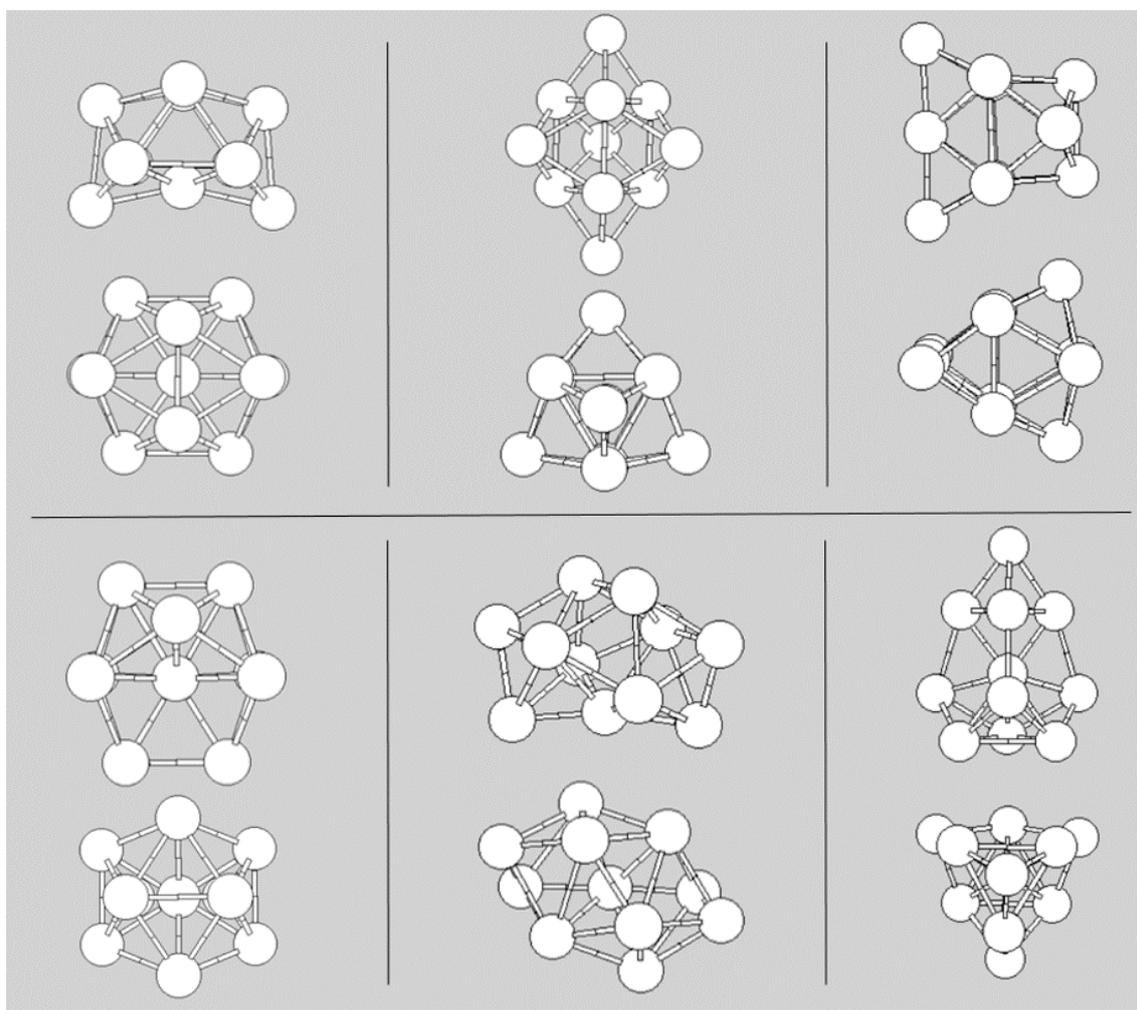


Figura A.2: Otras estructuras obtenidas para el Sn_{11} . En orden creciente de energía de izquierda a derecha y de arriba abajo.

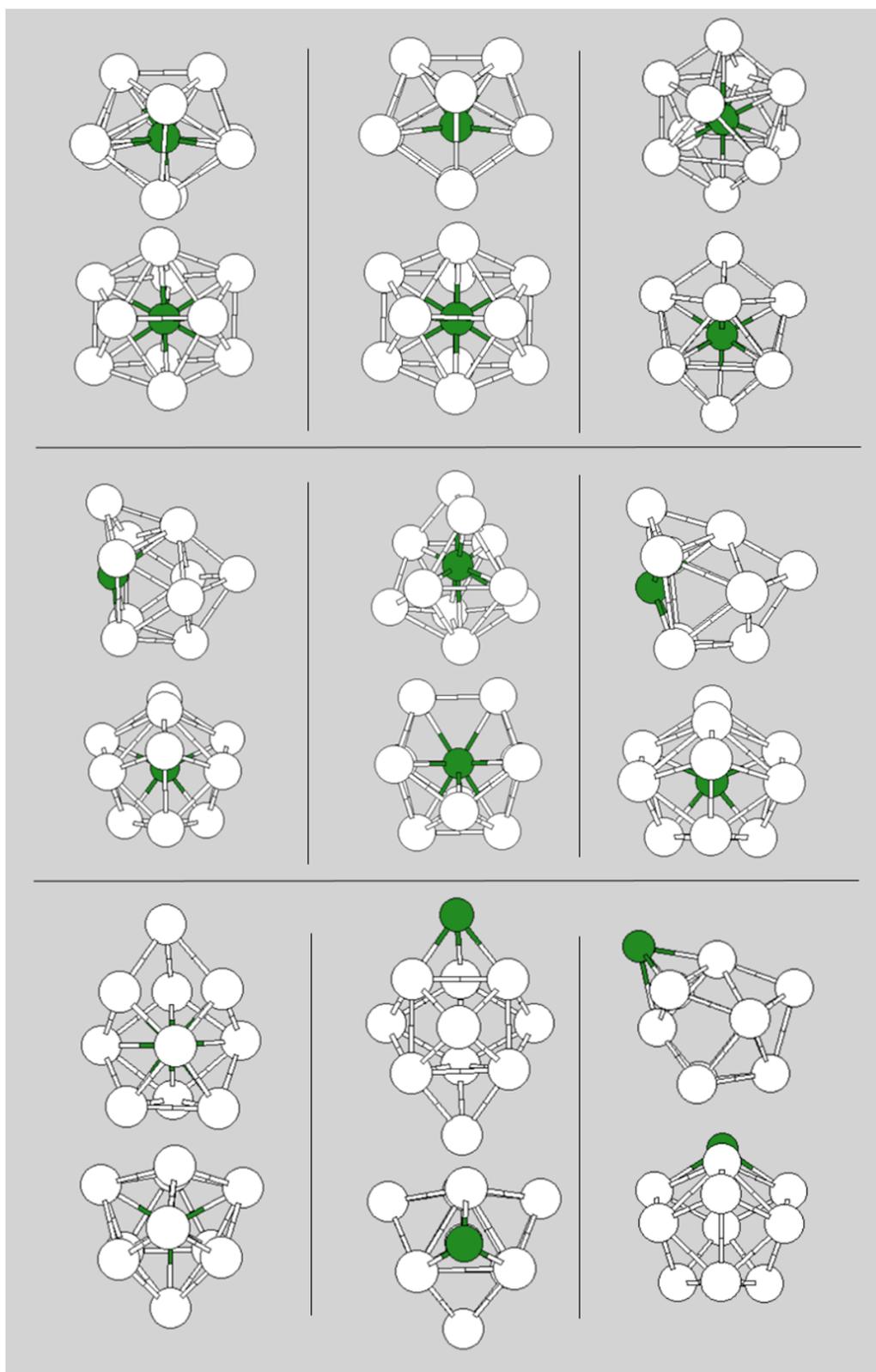


Figura A.3: Otras estructuras obtenidas para el AlSn_{10} . En orden creciente de energía de izquierda a derecha y de arriba abajo.

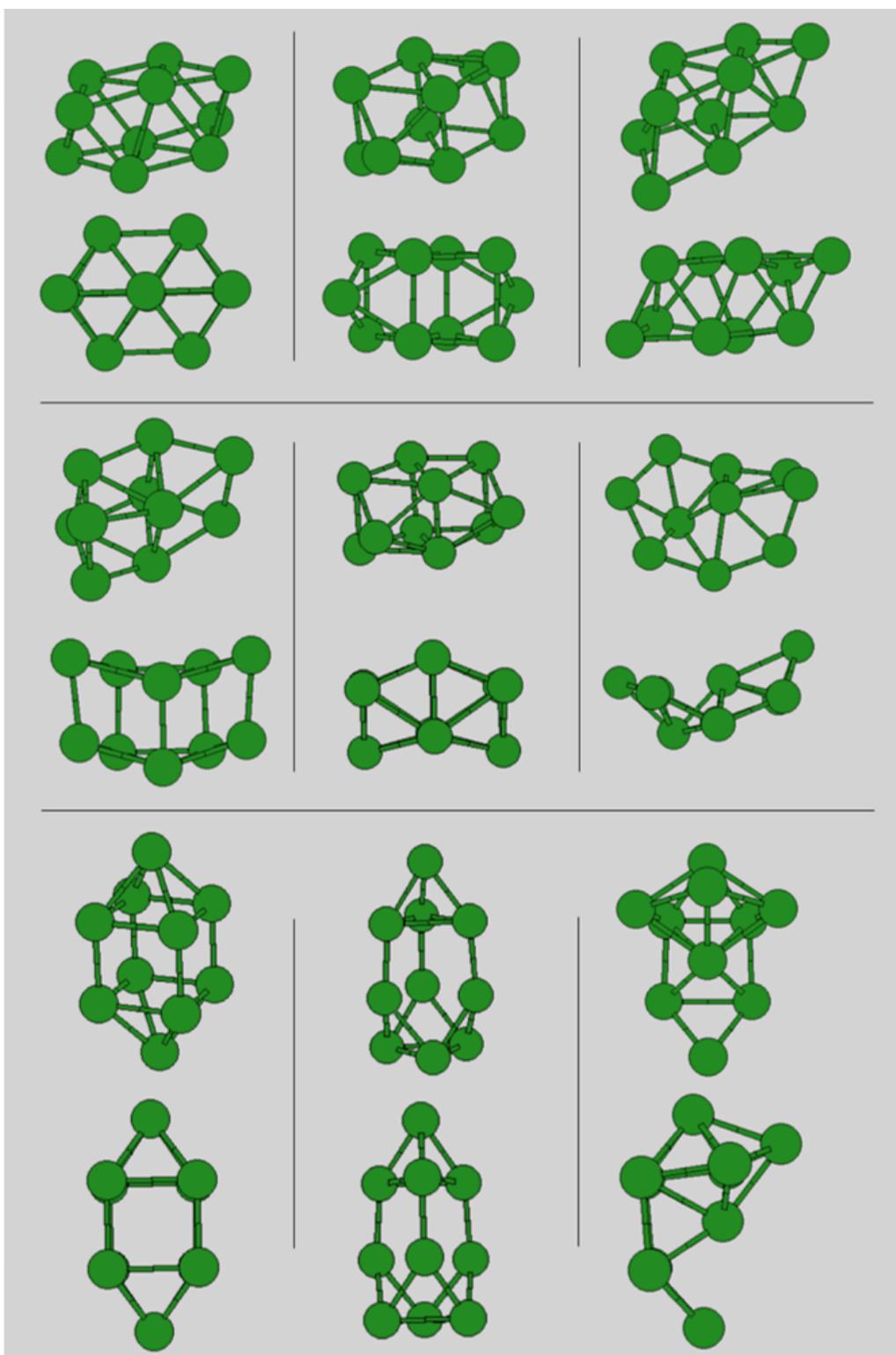


Figura A.4: Otras estructuras obtenidas del Al_{10} ordenadas por energía creciente de izquierda a derecha y de arriba a abajo.

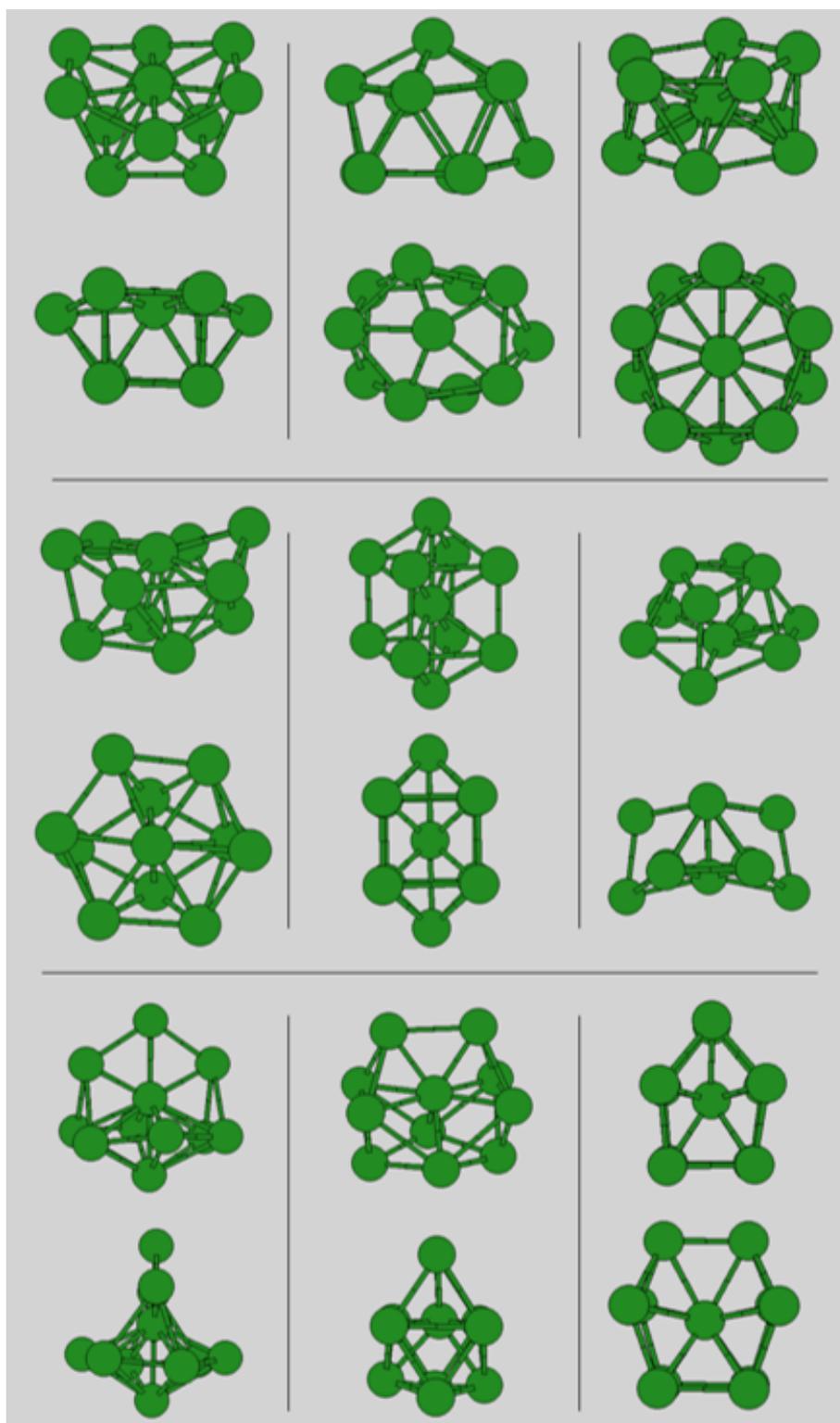


Figura A.5: Otras estructuras obtenidas del Al_{11} ordenadas por energía creciente de izquierda a derecha y de arriba a abajo.

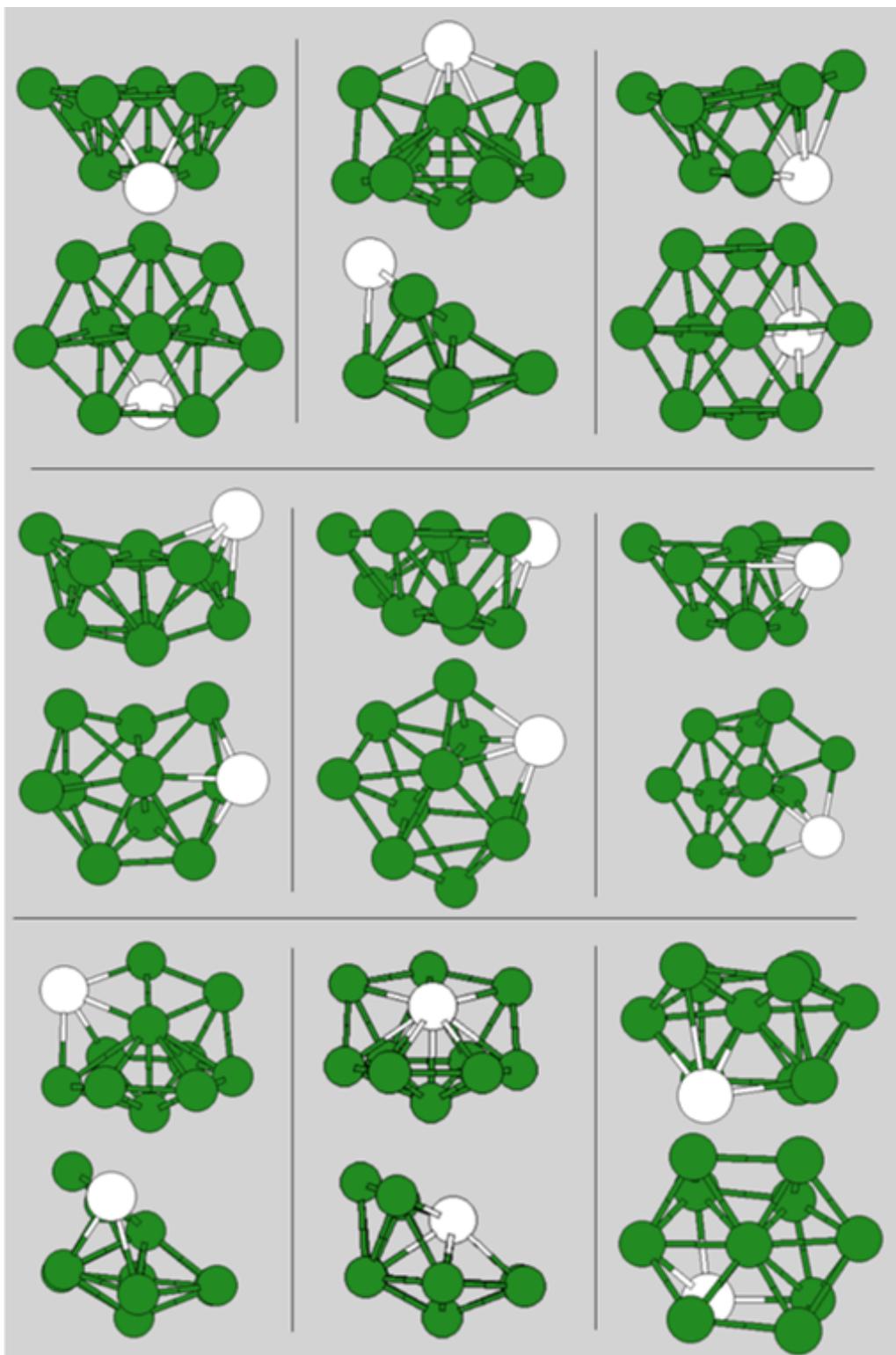


Figura A.6: Otras estructuras obtenidas del Al_{10}Sn ordenadas por energía creciente de izquierda a derecha y de arriba a abajo.

Apéndice B

Tablas de valores de energías

| Cluster | $E(\text{código})$ (eV) | E_{coh} (eV) | $E_{coh}/\text{át}$ (eV)/át | E_1 (eV) | E_2 (eV) | $E_{Sn \rightarrow Al}$ (eV) | $E_{Al \rightarrow Sn}$ (eV) | GAP (eV) |
|---------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------------|------------|------------|------------------------------|------------------------------|----------|
| Al | -53.135862 | | | | | | | 0.349462 |
| Sn | -2211.892009 | | | | | | | 0.073637 |
| Al ₂ | -107.896049 | -1.624325 | -0.812162 | | | | -0.443782 | 0.246352 |
| AlSn | -2267.095978 | -2.068107 | -1.034053 | -2.068107 | 0.081516 | 0.443782 | -0.606813 | 0.589154 |
| Sn ₂ | -4426.458938 | -2.67492 | -1.33746 | | | 0.606813 | | 0.389262 |
| Al ₃ | -163.487188 | -4.079602 | -1.359867 | | | | -0.431436 | 0.614134 |
| Al ₂ Sn | -2322.674771 | -4.511038 | -1.503679 | -2.886713 | 0.0958 | 0.431436 | -0.604523 | 0.589536 |
| AlSn ₂ | -4482.035441 | -5.115561 | -1.705187 | -2.440641 | 0.018513 | 0.604523 | -0.545749 | 0.730101 |
| Sn ₃ | -6641.337337 | -5.66131 | -1.887103 | | | 0.545749 | | 0.848401 |
| Al ₄ | -218.90634 | -6.362892 | -1.590723 | | | | -0.864367 | 0.435634 |
| Al ₃ Sn | -2378.526854 | -7.227259 | -1.806815 | -3.147657 | -0.12027 | 0.864367 | -1.149112 | 0.706882 |
| Al ₂ Sn ₂ | -4538.432113 | -8.376371 | -2.094093 | -4.077126 | -0.525285 | 1.149112 | -0.007637 | 1.491137 |
| AlSn ₃ | -6697.195897 | -8.384008 | -2.096002 | -2.722698 | 0.211175 | 0.007637 | -0.955272 | 0.575596 |
| Sn ₄ | -8856.907316 | -9.33928 | -2.33482 | | | 0.955272 | | 1.06293 |
| Al ₅ | -274.664178 | -8.984868 | -1.796974 | | | | -0.676 | 0.810216 |
| Al ₄ Sn | -2434.096325 | -9.660868 | -1.932174 | -3.297976 | 0.041312 | 0.676 | -0.614826 | 0.832489 |
| Al ₃ Sn ₂ | -4593.467298 | -10.275694 | -2.055139 | -3.521172 | 0.143798 | 0.614826 | -0.546295 | 0.736098 |
| Al ₂ Sn ₃ | -6752.76974 | -10.821989 | -2.164398 | -3.536354 | 0.314815 | 0.546295 | -0.831212 | 0.609819 |
| AlSn ₄ | -8912.357099 | -11.653201 | -2.33064 | -2.313921 | 0.200915 | 0.831212 | -0.918227 | 0.318065 |
| Sn ₅ | -11072.031473 | -12.571428 | -2.514286 | | | 0.918227 | | 1.546735 |
| Al ₆ | -330.87158 | -12.056408 | -2.009401 | | | | -0.984006 | 0.484124 |
| Al ₅ Sn | -2490.611733 | -13.040414 | -2.173402 | -4.055546 | -0.303292 | 0.984006 | -0.913994 | 0.566003 |
| Al ₄ Sn ₂ | -4650.281874 | -13.954408 | -2.325735 | -4.916596 | -0.536571 | 0.913994 | -0.429254 | 1.349666 |
| Al ₃ Sn ₃ | -6809.467275 | -14.383662 | -2.397277 | -4.64275 | -0.28511 | 0.429254 | -0.8045 | 0.779678 |
| Al ₂ Sn ₄ | -8969.027922 | -15.188162 | -2.53136 | -4.224557 | -0.408896 | 0.8045 | -0.270743 | 1.227868 |
| AlSn ₅ | -11128.054812 | -15.458905 | -2.576484 | -2.887477 | 0.001076 | 0.270743 | -0.68179 | 1.442754 |
| Sn ₆ | -13287.492749 | -16.140695 | -2.690116 | | | 0.68179 | | 1.60439 |
| Al ₁₀ | -554.533157 | -23.174537 | -2.317454 | | | | | 0.66364 |
| Sn ₁₀ | -22147.835716 | -28.915626 | -2.891563 | | | | | 1.536504 |
| Al ₁₁ | -610.832826 | -26.338344 | -2.394395 | | | | -0.80759 | 0.399865 |
| Al ₁₀ Sn | -2770.396563 | -27.145934 | -2.467812 | -3.971397 | -0.362433 | 0.80759 | | 0.955198 |
| AlSn ₁₀ | -22203.677212 | -31.62126 | -2.87466 | -2.705634 | -0.831346 | | 0.386189 | 0.296718 |
| Sn ₁₁ | -24362.04717 | -31.235071 | -2.839552 | | | -0.386189 | | 0.834036 |

Cuadro B.1: Resumen de todas las energías representadas para las correspondientes estructuras de mínima energía.

| Sn ₁₀ | | Sn ₁₁ | | AlSn ₁₀ | | Al ₁₀ | | Al ₁₁ | | Al ₁₀ Sn | |
|------------------|-------|------------------|-------|--------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|---------------------|-------|
| 1 | 0.000 | 1 | 0.000 | 1 | 0.000 | 1 | 0.000 | 1 | 0.000 | 1 | 0.000 |
| 2 | 0.084 | 2 | 0.087 | 2 | 0.000 | 2 | 0.092 | 2 | 0.154 | 2 | 0.033 |
| 3 | 0.760 | 3 | 0.209 | 3 | 0.001 | 3 | 0.113 | 3 | 0.209 | 3 | 0.133 |
| 4 | 0.963 | 4 | 0.266 | 4 | 0.014 | 4 | 0.280 | 4 | 0.284 | 4 | 0.136 |
| 5 | 1.013 | 5 | 0.336 | 5 | 0.115 | 5 | 0.284 | 5 | 0.479 | 5 | 0.153 |
| 6 | 1.032 | 6 | 0.738 | 6 | 0.283 | 6 | 0.329 | 6 | 0.480 | 6 | 0.154 |
| 7 | 1.23 | 7 | 0.860 | 7 | 0.447 | 7 | 0.910 | 7 | 0.489 | 7 | 0.209 |
| 8 | 2.095 | 8 | 2.128 | 8 | 0.470 | 8 | 1.139 | 8 | 0.562 | 8 | 0.222 |
| 9 | 2.149 | | | 9 | 0.784 | 9 | 1.140 | 9 | 0.659 | 9 | 0.326 |
| 10 | 2.740 | | | 10 | 0.993 | 10 | 1.160 | 10 | 0.661 | 10 | 0.341 |

Cuadro B.2: Valores de las energías de los isómeros de los clusters de 10 y 11 átomos representadas en las figuras 4.25, 4.28, 4.30, 4.32, 4.34 y 4.36. Cada tabla muestra las energías respecto a la estructura de mínimo (incluida) del cluster que corresponda. Cada dato coincide con una imagen.

Bibliografía

- [1] B.S. Murty, P. Shankar, Baldev Raj, B. B. Rath and James Murday. *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. Universities Press (India) Private Limited 2013.
- [2] Julio A. Alonso. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Press 2005.
- [3] V. Arivazhagan. *Investigation of quantum confinement effect in PbSn/ZnSe multiple quantum well structures prepared by thermal evaporation technique*. Tesis doctoral, Karunya Institute of Technology and Sciences. 2013.
- [4] Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno. *Clusters and nanomaterials, theory and experiment*. Springer-Verlag Heidelberg 2002.
- [5] S. Neukermans, E. Janssens et al. *Extremely stable metal-encapsulated $AlPb_{10}^+$ and $AlPb_{12}^+$ clusters: mass-spectrometric discovery and density functional theory study*. Physical Review Letters, Vol. 92, 2004.
- [6] J. A. de Saja, M.A. Rodríguez y M. L. Rodríguez. *Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones*. International Thomson Editores Spain, Paraninfo, S.A. 2005.
- [7] Wolfgang Demtröder. *Molecular Physics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.
- [8] I.M. Gelfand and S.V. Fomin. *Calculus of variations*. Prentice-Hall INC. 1963.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review Letters, Vol. 136, 1964.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham. *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review Letters, Vol. 140, 1965.
- [11] S. Lundqvist and N.H. March. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer Science+Business Media New York 1983.

- [12] Piero Ferrari Ramírez. *The role of the electronic structure on the optical absorption, reactivity and thermal radiation of small clusters in the gas phase*. Tesis doctoral, Catholic University of Leuven, 2017.
- [13] Miguel Isla García. *Estudio de la Fragmentación de Agregados Atómicos Mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo*. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 2007.
- [14] <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo> (Consultada el 12 de julio de 2018)
- [15] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition. John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [16] MatWeb, material property data. <http://www.matweb.com> (Consultada el 9 de julio de 2018).
- [17] René Fournier. *Trends in Energies and Geometric Structures of Neutral and Charged Aluminum Clusters*. J. Chem. Theory Comput. Vol. 3, 2007.
- [18] Bing Wang, L.M. Molina, M. J. López, A. Rubio, J. A. Alonso, and M. J. Stott. *Comparative ab initio studies of small tin and lead clusters* Ann. Physik, Vol. 7, 1998.
- [19] Zhong-Yi Lu, Cai-Zhuang Wang, and Kai-Ming Ho. *Structures and dynamical properties of C_n , Si_n , Ge_n , and Sn_n clusters with n up to 13*. Phys. rev. B, Vol. 61, 2000.
- [20] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. *Small clusters of tin: Atomic structures, energetics, and fragmentation behavior*. Phys. rev. B, Vol. 64, 2001.
- [21] Sascha Schäfer, Behnam Assadollahzadeh, Max Mehring, Peter Schwerdtfeger, and Rolf Schäfer. *Structure and Electric Properties of Sn_N Clusters ($N = 6-20$) from Combined Electric Deflection Experiments and Quantum Theoretical Studies*. J. Phys. Chem. A, Vol. 112, 2008.
- [22] Ann S. Cooper. *Precise Lattice Constants of Germanium, Aluminum, Gallium Arsenide, Uranium, Sulphur, Quartz and Sapphire*. Acta Cryst., Vol.15, 1962.
- [23] J. Ihm and Marvin L. Cohen. *Equilibrium properties and the phase transition of grey and white tin*. Phys. rev. B, Vol. 23, 1981.

Imágenes

- [I] V. Arivazhagan. *Investigation of quantum confinement effect in PbSn/ZnSe multiple quantum well structures prepared by thermal evaporation technique*. Tesis doctoral, Karunya Institute of Technology and Sciences. 2013.
- [II] INSCX™ Global Nanomaterials Exchange and Information Portal. <https://inscx.com>
- [III] Masatake Haruta. *Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles*. Faraday Discuss., 2011, 152, 11-32.
- [IV] Scientific Group Thermodata Europe. MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory.