



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
Y PROPIEDADES
MAGNÉTICAS DE
NANOALEACIONES DE FeNi**

Autor:

Guillermo Vinuesa Sanz

Tutor:

Dr. Andrés Vega Hierro, Catedrático de la Universidad de
Valladolid

Cotutor:

Rodrigo Humberto Aguilera del Toro, Doctorando de la
Universidad de Valladolid

Agradecimientos

Agradecer a mi tutor, el Doctor Andrés Vega, no solo la oportunidad de hacer este TFG con él, su ayuda y sus explicaciones durante todo el trabajo, sino por encima de todo su dedicación en la enseñanza de la asignatura de Física Cuántica, pues logró que me interesara genuinamente por la materia impartida.

También tengo que agradecerle a mi cotutor, Rodrigo Aguilera, su constante ayuda y consejos en la escritura de éste trabajo, pues sin él probablemente aún no habría terminado de escribirlo.

El mayor agradecimiento es para mis padres, pues sin su ejemplo nunca me habría interesado tanto por la ciencia en general, y por la física en particular, y sin su apoyo seguramente nunca habría terminado la carrera, pero sobre todo no la habría empezado en primer lugar. Mi más sincero agradecimiento a mis hermanas y a mis amigos, por sus consejos y su apoyo incondicional, tanto en la carrera como fuera de ella.

Resumen

En este trabajo se presentan cálculos de primeros principios de cluster neutros de nanoaleaciones de Hierro-Níquel Fe_xNi_y en el rango $x + y = 13$, realizados mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), en la aproximación de gradientes generalizados (GGA), para posteriormente hacer un análisis de su estructura electrónica y propiedades magnéticas.

Este trabajo está motivado por recientes resultados experimentales, que demuestran que los óxidos de aleaciones de FeNi son más convenientes para procesos catalíticos que los óxidos de Fe puro, como en reacciones de descomposición de moléculas perniciosas. Además, las aleaciones de FeNi tienen propiedades magnéticas interesantes, y son ampliamente usadas en transformadores, sensores y cabezas grabadoras. Es por esto que merece estudiar sus propiedades a escala nanométrica.

Abstract

In this work we present first principles data of Iron-Nickel neutral clusters Fe_nNi_m in the $n + m = 13$ range, calculated using the Density Functional Theory (DFT), in the generalized gradients approximation (GGA), with the aim of analyzing their electronic structure and magnetic properties.

This work is driven by recent experimental results, which demonstrate that the Iron-Nickel oxides perform better in catalytic processes than the pure Iron ones, like in decomposition reactions of maleficent molecules. Furthermore, the Iron-Nickel alloys have interesting magnetic properties, and are widely used in transformers, sensors, and head recorders. It is for this reasons, that it is interesting to study their properties at nanometric scale.

ÍNDICE

1. Introducción.

2. Modelo teórico.

2.1 Introducción

2.2 Hamiltoniano multielectrónico

2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

2.4 Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)

2.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

2.4.2 Aproximación de la densidad local (LDA)

2.4.3 Aproximación de gradientes generalizados (GGA)

2.5 Método VASP

3. Resultados y discusión.

3.1 Introducción

3.2 Propiedades estructurales y estabilidad

3.3 Propiedades electrónicas y magnéticas

4. Conclusiones.

5. Referencias.

1. Introducción

El estudio teórico de las nanopartículas tiene un gran importancia en ciencia de materiales, uno de los temas de mayor interés dentro del estudio de nanopartículas, son las nanoaleaciones de metales de transición. Al mezclar dos o más metales, podemos mejorar las propiedades magnéticas, catalíticas y de conducción, o hacer que las aleaciones obtengan propiedades que los elementos no tienen por si solos. El ejemplo más conocido es la combinación de Fe y Cr para crear acero inoxidable, cuyas propiedades pueden incluso mejorarse mediante la adición de otros elementos.

Las aplicaciones industriales de nanopartículas magnéticas cubren un amplio espectro, como sellos magnéticos en motores, tintas magnéticas para controles bancarios, medios de grabación magnéticos y aplicaciones biomédicas, como medios de contraste de resonancia magnética y agentes terapéuticos en el tratamiento del cáncer [1,2,3,4].

En el régimen macroscópico, se pueden variar los elementos constitutivos, estequiometría y condiciones de crecimiento para crear aleaciones con propiedades específicas. Por ejemplo, Mpourmpakis et al. [16] estudiaron aleaciones Fe-Co en régimen a granel, descubriendo que las aleaciones que contenían una concentración del 30 % de Co tienen el mayor momento magnético, siendo este incluso superior a los sólidos de Fe y Co puros. Así, las propiedades físicas y químicas de un material se pueden modificar drásticamente en la nanoescala, variando tanto tamaño como composición, esto es consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico, y es la razón de que la investigación de nanopartículas se haya convertido en una rama tan fascinante de la ciencia de materiales. Se puede manipular el tamaño para afinar una propiedad deseada o para lograr nuevas propiedades y funcionalidades que no existen en el régimen macroscópico, por ejemplo el magnetismo cambia mucho a nivel microscópico en comparación con el bulk.

Las nanopartículas magnéticas son buenos candidatos a bits magnéticos [5]. Se ha demostrado que los clusters de los metales de transición 3d (Fe, Co, Ni) muestran interesantes propiedades magnéticas, como acoplamientos magnéticos paralelos (ferromagnéticos), momentos magnéticos mejorados en comparación con sus equivalentes bulk (mayores y en régimen de monodominio), y estructuras compactas [6,7,8,9,10,11,12,13].

En el caso de los clusters homonucleares, sólo se puede variar su tamaño y forma para modificar el momento magnético total a través del cambio del entorno atómico, a saber, coordinación, distancias interatómicas o simetría.

Sin embargo, mezclar elementos para formar un cluster heteroatómico, que es el equivalente nanométrico de la aleación, abre la posibilidad de afinar las propiedades magnéticas, ya que tanto la composición como el orden químico entran en juego.

En este contexto, los clusters binarios de los elementos ferromagnéticos 3d Fe, Co y Ni han sido ampliamente estudiados. Zhen y sus colaboradores prepararon, mediante reducción térmica de hidrógeno, nanoaleaciones de Fe-Ni con un diámetro medio de 150 nm [14]. Los experimentos de difracción de rayos X han demostrado que las aleaciones de partículas ultrafinas de Fe-Ni tienen varias fases estructurales que dependen de la concentración de Ni [15]. Desde el punto de vista teórico, se han investigado clusters más pequeños. Mpourmpakis et al. [16] y Aguilera-Granja y Vega [17] estudiaron, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) [18], clusters de Fe-Co con menos de 6 átomos y con 13 átomos respectivamente. Además, dentro del marco DFT, Rollman et al. [19] y Nakazawa et al. [20] estudiaron clusters de Fe-Ni con menos de 6 átomos y grupos icosaédricos con 13 átomos.

Park et al. [21] descubrieron que la composición de los catalizadores de Fe-Ni puede tener un efecto dramático en la actividad de descomposición de las mezclas de CO y H₂ a 600°C. La adición de un 5% de níquel adicional a un catalizador Fe-Ni (30: 70) dio como resultado una disminución en la conversión de CO del 44.5% al 6.5%, y una disminución correspondiente en la cantidad de carbono sólido del 21% al 3%.

Hu et al. [22] demostraron que los potenciales reductores de oxígeno de la pareja electroactiva anterior a la reacción de evolución de oxígeno (OER), los potenciales de inicio de la evolución de oxígeno y el área de superficie electroquímicamente activa, dependen fuertemente del contenido de Fe dentro de los depósitos de Fe-Ni. La actividad de evolución del oxígeno de los depósitos de Fe-Ni podría predecirse generalmente por su comportamiento redox antes de la OER, gracias a la mezcla entre átomos de Fe y Ni. Estos materiales muestran un buen comportamiento bipolar para la electrólisis del agua a altas densidades de corriente, y podrían utilizarse como materiales de electrodo para los electrolizadores de agua bipolar.

Si bien es complejo crecer y caracterizar los clusters experimentalmente, gracias a los avances tecnológicos podemos realizar simulaciones computacionales, para entender mejor las observaciones experimentales, o bien para obtener una idea previa a la realización de experimentos en el laboratorio. En este trabajo estudiamos la nanoaleación de FeNi de 13 átomos en todo el rango de concentraciones, con objeto de caracterizar las propiedades magnéticas. Lo hacemos dentro del marco de la DFT en aproximación de Born-Oppenheimer

2. Modelo teórico

2.1 Introducción

En sus principios, la mecánica cuántica se restringía a encontrar soluciones para la estructura electrónica de sistemas pequeños, como el átomo de Hidrógeno o átomos no multielectrónicos, sistemas diatómicos y altamente simétricos. Sin embargo, actualmente la complejidad de los sistemas a resolver es mucho mayor, y la dificultad de los cálculos es tal, que se requiere de métodos computacionales que resuelven dichos cálculos mediante métodos numéricos.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger podemos determinar las propiedades de los materiales, pero el Hamiltoniano de nuestro sistema será más complicado conforme el número de partículas en él aumenta, y conforme tengamos más en cuenta la interacción entre estas partículas. Gracias al desarrollo de los métodos computacionales mencionados, se pueden resolver problemas físicos reales con un gran número de partículas interactuando entre ellas, con métodos numéricos en aproximaciones muy buenas.

Así, en este apartado explicaremos de forma breve la teoría funcional de la densidad (DFT en adelante), junto con las aproximaciones utilizadas y cómo se han implementado y funcionan dentro del código numérico VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), que es el software con el que se han realizado los cálculos presentados en esta memoria.

2.2 Hamiltoniano multielectrónico

En física cuántica, la función de onda ψ contiene toda la información referente a las propiedades de nuestro sistema, podemos obtenerla resolviendo la ecuación de Schrödinger[23], que para una partícula es:

$$H(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

El operador $H(\vec{r}, t)$ es conocido como Hamiltoniano (operador de energía total), por su analogía con la función homónima de la mecánica clásica, su acción en la representación de coordenadas es la siguiente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\vec{r}, t) \quad (2)$$

De tal manera que la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3)$$

La ecuación (3) describe una partícula de masa m bajo la influencia de un potencial $V(\vec{r}, t)$. En el caso particular de que este potencial externo no dependa del tiempo, la función de onda del sistema ψ se puede escribir como el producto de dos funciones de onda, esto se conoce como el método de separación de variables, de tal forma que nuestra función de onda que dependía de la posición y el tiempo, pasa a ser el producto de dos funciones de onda, cada una dependiente de una de las dos variables.

$$\psi(\vec{r}, t) = R(\vec{r})T(t) \quad (4)$$

De tal forma que podemos resolver separadamente la ecuación de Schrödinger, esto es sin la dependencia temporal, obteniendo lo que se conoce como ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (5)$$

Donde E es la energía total de la partícula.

Expresada en términos del operador Hamiltoniano, es decir, como una ecuación de valores propios:

$$H\psi = E\psi \quad (6)$$

Una ecuación de valores propios sólo se puede resolver de forma exacta para problemas de una partícula o muchas partículas no interactuantes entre sí, y sólo para potenciales sencillos, como puede ser una partícula libre $V = 0$, un pozo de potencial cuadrado infinito o el potencial del oscilador armónico.

Un caso de especial interés es la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno, y de forma más general para los átomos hidrogenoides, ya que estos sólo tienen un electrón de valencia en interacción coulombiana con un núcleo de carga Ze , donde Z es el número atómico del núcleo, así, la energía potencial depende sólo de la distancia entre el electrón y el núcleo, por lo que el Hamiltoniano tomaría la siguiente forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (7)$$

Expresión que podemos simplificar usando unidades atómicas:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (8)$$

Donde $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

No obstante, nuestro sistema va a contener más de un electrón y estos van a ser interactuantes entre sí, por lo que, asumiendo un sistema de n electrones y N núcleos, nuestro Hamiltoniano va a tener que incluir todas estas interacciones entre electrones y núcleos para ser correcto. Al considerar un Hamiltoniano para un sistema de N núcleos (masas puntuales de carga Z) y n electrones, se obtiene:

$$H = \sum_{k=1}^N -\frac{1}{2M} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k \neq l}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (9)$$

Donde $m = |e| = \hbar = 1$, y $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

A este Hamiltoniano se le conoce como Hamiltoniano multi-electrónico o molecular[24], y está compuesto por distintas partes. El primer término contiene la energía cinética de los núcleos, el segundo, la energía cinética de los electrones, el tercero la energía de interacción electrón-núcleo, el cuarto la repulsión electrón-electrón y el quinto la repulsión núcleo-núcleo. k y l son un par de núcleos e i y j un par de electrones.

Resolver la ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano de forma exacta es imposible para sistemas realistas, incluso haciendo uso de métodos computacionales, por ello deberemos hacer uso de ciertas aproximaciones.

2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

Podemos simplificar la ecuación (9) teniendo en cuenta la gran diferencia de masa entre núcleos y electrones, pues la masa de los primeros es 10^3 veces mayor que la de estos últimos, y podemos suponer que los electrones seguirán casi instantáneamente la dinámica nuclear, pues la variación en la escala temporal de los núcleos será muy lenta en comparación con el movimiento nuclear.

De esta forma, consideramos fijos a los núcleos[25], y podemos resolver la parte electrónica de la ecuación usando de nuevo el método de separación de variables, pues nuestra función de onda se podrá escribir como el producto de la función de onda electrónica $\phi(Q, q)$ y la función de onda nuclear $\chi(Q)$:

$$\psi(Q, q) = \phi(Q, q)\chi(Q) \quad (10)$$

Donde Q son las coordenadas de los núcleos, q las de los electrones y $\chi(Q)$ es una función de onda solución de la ecuación de Schrödinger nuclear.

Siendo el Hamiltoniano nuclear:

$$H_n = \left[\sum_{k=1}^N \frac{-1}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{k \neq l}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} + \epsilon_{elec}(Q) \right] \quad (11)$$

La ecuación de Schrödinger nuclear se escribe:

$$H_n \chi(Q) = E \chi(Q) \quad (12)$$

Donde la energía electrónica ϵ_{elec} actúa como un potencial efectivo dependiente de las posiciones de los núcleos, pues al ser el potencial de interacción entre los núcleos constante ($V_{n-n} = \sum_{k \neq l}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$), podemos anularlo para mayor sencillez, de tal forma que la ecuación de Schrödinger nuclear queda:

$$\left[\sum_{k=1}^N \frac{-1}{2M} \nabla_k^2 + \epsilon_{elec}(Q) \right] \chi(Q) = E \chi(Q) \quad (13)$$

Por tanto el Hamiltoniano electrónico quedará definido como:

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (14)$$

Como podemos ver, tanto la función de onda electrónica $\phi(Q, q)$ como los autovalores de este Hamiltoniano ϵ_{elec} dependen de las coordenadas nucleares, que a partir de ahora consideraremos como parámetros fijos. Por ello podremos determinar los autovalores de un estado electrónico particular $\phi(Q, q)$ para unas posiciones nucleares Q conocidas, de tal forma que sólo tendremos que resolver la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$H_{elec} \phi(Q, q) = \epsilon_{elec}(Q) \phi(Q, q) \quad (15)$$

Así, podemos hallar los autovalores de la energía electrónica como:

$$\epsilon_{elec} = \int \phi^*(Q, q) H_{elec} \phi(Q, q) d\tau_q \quad (16)$$

Donde τ_q es el elemento de volumen en el espacio de las n coordenadas electrónicas q .

Se puede comprobar que:

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} = \int \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} H_{elec} \phi d\tau_q + \int \phi^* \frac{\partial H_{elec}}{\partial Q} \phi d\tau_q + \int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q \quad (17)$$

Y como H_{elec} es hermítico:

$$\int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q = \int \frac{\partial \phi}{\partial Q} H_{elec} \phi^* d\tau_q = \epsilon_{elec} \int \frac{\partial \phi}{\partial Q} \phi^* d\tau_q \quad (18)$$

Y gracias a esto podemos afirmar:

$$\int \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} H_{elec} \phi d\tau_q + \int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q = \epsilon_{elec} \int \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial Q} \phi + \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial Q} \right) d\tau_q \quad (19)$$

$$\epsilon_{elec} \int \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial Q} \phi + \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial Q} \right) d\tau_q = \epsilon_{elec} \frac{\partial}{\partial Q} \int \phi^* \phi d\tau_q = 0 \quad (20)$$

Y finalmente:

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} = \int \phi^*(Q, q) \frac{\partial H_{elec}}{\partial Q} \phi(Q, q) d\tau_q \quad (21)$$

Este es el Teorema de Hellman-Feynman[26], que relaciona la derivada de la energía de un sistema respecto a un parámetro (en este caso las coordenadas nucleares), con la derivada del Hamiltoniano de dicho sistema respecto al mismo parámetro. Las fuerzas sobre los núcleos quedan definidas entonces como:

$$F = - \left\langle \frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} \right\rangle_{\phi(Q, q)} = - \langle \phi(Q, q) | \frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} | \phi(Q, q) \rangle \quad (22)$$

2.4 Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)

2.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

Supongamos que conocemos la función de onda correcta para el sistema multielectrónico descrito en las secciones anteriores, la energía del sistema podría describirse como:

$$E = T + V + E_{ee} \quad (23)$$

donde cada término está definido como:

$$T = \langle \psi | \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi \rangle \quad (24)$$

$$V = \langle \psi | \sum_i \sum_k -\frac{Z_k}{r_{ik}} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_i v(\vec{r}_i) | \psi \rangle \quad (25)$$

$$E_{ee} = \langle \psi | \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle \quad (26)$$

Como se puede observar, la interacción electrón-electrón está contenida en el último término que hemos llamado E_{ee} , mientras que V contiene la interacción electrón-núcleo y T es la energía cinética del sistema de electrones interactuantes.

Partiendo de estos funcionales se puede escribir V como función de la densidad electrónica:

$$V[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27)$$

Donde $\rho = |\psi|^2$

Si pudieramos expresar T y E_{ee} en términos de $\rho(\vec{r})$ podríamos escribir la energía total como un funcional unicamente dependiente de la densidad electrónica. Para un sistema con un número determinado de electrones el único término que depende de la naturaleza del sistema es el potencial de interacción electrón-núcleo, una vez definido queda determinado el Hamiltoniano y por tanto la función de onda y la energía total, que son entonces funcionales del mencionado potencial.

Esto fue demostrado por P. Hohenberg y W.Kohn[27] en 1961 y fue expresado en el siguiente teorema:

Teorema 1. *El potencial $v(\vec{r})$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ salvo por una constante aditiva. El potencial es por lo tanto un funcional de la densidad electrónica.*

Dado que el potencial determina al Hamiltoniano y por tanto la energía, la densidad electrónica determina la energía del sistema. Este es el segundo teorema de Hohenberg y Kohn:

Teorema 2. *Existe un funcional $F[\rho]$ tal, que para un potencial $v(\vec{r})$ y una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ dados, minimiza el funcional de la energía:*

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (28)$$

si además la densidad electrónica dada $\rho(\vec{r})$ es la del estado fundamental, este funcional $E[\rho]$ es el correspondiente al estado fundamental del sistema:

$$E_0[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (29)$$

Obteniendo así el valor posible más bajo de la energía.

El funcional $F[\rho]$ es aquel que contiene la energía cinética y la energía de interacción electrónica:

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (30)$$

La energía cinética del sistema de electrones interactuantes se diferencia de la del sistema de electrones no interactuantes en el efecto de las correlaciones entre electrones $T_c[\rho]$:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (31)$$

La energía electrostática E_{ee} está compuesta por dos términos:

$$E_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + U_{xc}[\rho] \quad (32)$$

Donde $E_H[\rho]$ es la energía de Hartree:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (33)$$

Que representa la interacción electrostática entre una densidad electrónica ρ . Y U_{xc} es la diferencia entre la energía electrostática real y la de Hartree, debida a fenómenos de correlación e intercambio (Ppo. de exclusión de Pauli).

A partir de esto podemos definir el funcional de la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - E_H[\rho] = T_c[\rho] + U_{xc}[\rho] \quad (34)$$

El funcional de la energía total del sistema será:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \quad (35)$$

Desarrollando las expresiones:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho] \quad (36)$$

Al minimizar este funcional respecto a la densidad electrónica obtenemos la siguiente ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc} = 0 \quad (37)$$

Donde hemos definido $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$, y $v_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r_{ij}} d\vec{r}'_j$, que es el potencial de Hartree.

Esto nos permite introducir un conjunto de ecuaciones autoconsistentes, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham[28]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (38)$$

Donde $\phi(\vec{r})$ son nuestras funciones de onda, conocidas como orbitales de Kohn-Sham, y el potencial efectivo es $v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}$.

Aún tenemos una parte del funcional $F[\rho]$ que es desconocida, el funcional de energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$, que como hemos visto en su definición, incluye la energía cinética de correlación.

2.4.2 Aproximación de la densidad local (LDA)

En su trabajo original[28], Kohn y Sham indicaron que los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo en primera aproximación. En este límite los efectos de correlación e intercambio son locales y es por eso que se propone una aproximación de la densidad local (LDA), en la cual la energía de correlación e intercambio es una integral sobre todo el espacio donde se asume que la densidad de energía de correlación e intercambio es idéntica a la de un gas electrónico homogéneo.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (39)$$

Si desarrollamos $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \left[\epsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r})) \right] d^3r \quad (40)$$

Esta aproximación es muy útil en la descripción de muchos sistemas, aún cuando su distribución electrónica es muy diferente a la de un gas de electrones homogéneo. Esto es debido a la cancelación de errores, ya que en la aproximación LDA se sobreestima el efecto del intercambio y se subestima el efecto de la correlación, obteniéndose resultados razonables para E_{xc} .

2.4.3 Aproximación de los gradientes generalizados (GGA)

Si bien esta aproximación surge de la LDA, va un paso más allá incluyendo una proporcionalidad respecto del gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\vec{r})$ en el funcional de energía de intercambio y correlación:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (41)$$

Y aquí introducimos un funcional adimensional que sea proporcional a $\nabla\rho(\vec{r})$ [29,30]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (42)$$

Donde F_{xc} es nuestro funcional adimensional, y ϵ_x es la energía de intercambio del gas electrónico homogéneo no polarizado [31]. Este nuevo funcional se dividirá a su vez en dos partes, una de intercambio y otra de correlación, que podremos definir adimensionalizando los gradientes de densidad:

$$s_i = \frac{|\nabla^i \rho|}{(2k_F)^i \rho} = \frac{|\nabla^i r_s|}{2^i (2\pi/3)^{i/3} r_s} (\rho)^{1+i/3} \quad (43)$$

s_i es la variación i -ésima de la densidad electrónica con la distancia media entre electrones r_s , y $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ es el momento de Fermi.

Así F_x [30,32] y F_c [33] quedan descritos con un desarrollo en serie:

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (44)$$

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(\rho)}{\epsilon_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0,21951 s_1^2 + \dots) \quad (45)$$

La contribución de la correlación a la energía total es mucho más pequeña que la del intercambio, además conforme el orden del gradiente de la densidad electrónica aumenta, el funcional de correlación va contribuyendo menos y acaba desapareciendo.

2.5 Método VASP

VASP, o Vienna Ab initio Simulation package[34,35,36], es un código DFT que permite la simulación de sistemas propios de la mecánica cuántica molecular usando el método PAW[37,38,39] (Projector Augmented Wave).

Las funciones de onda de los electrones de valencia tienden a realizar rápidas oscilaciones cerca de los iones del núcleo, esto es debido al requerimiento de que sean ortogonales a los estados de dicho núcleo, esto trae problemas pues requiere muchas componentes de Fourier para describir las funciones de onda correctamente.

La solución a este problema es definir un potencial para las interacciones del core, entendiendo por este al núcleo y los electrones internos. En el modelo que vamos a presentar, se consideran tan solo las interacciones de los electrones de valencia con el core, con el fin de que los cálculos se simplifiquen.

VASP hace uso del método PAW, que es una técnica usada en cálculos ab initio. Este método transforma las funciones de onda en otras más sencillas (con oscilaciones más suaves y ortogonales con el core). El cálculo entonces se simplifica ya que los electrones de valencia se tratan explícitamente, permitiendo una gran eficiencia a la hora de efectuar cálculos basados en la DFT.

Para solucionar el problema de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda cerca del núcleo, buscamos un operador T que transforme una función auxiliar $|\psi'_n\rangle$ en la función de onda de onda de Kohn-Sham $|\psi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = T|\psi'_n\rangle \quad (46)$$

Como las funciones de onda verdaderas (las de Kohn-Sham) ya oscilan de forma suave lejos del núcleo, T sólo debe modificar las funciones de onda en las regiones cercanas a los núcleos:

$$T = 1 + \sum_R T_R \quad (47)$$

Siendo T_R sólo no nulo dentro de cierta región Ω_R que contenga al átomo R .

Para cada región Ω_R , denominada *augmentation sphere* (o esfera de aumento), es útil expandir las funciones de onda en ondas parciales $|\phi\rangle$, y a estas asignarles sus correspondientes ondas parciales auxiliares $|\phi'\rangle$, así requerimos:

$$|\phi\rangle = (1 + T)|\phi'\rangle \iff T|\phi'\rangle = |\phi\rangle - |\phi'\rangle \quad (48)$$

Y expandiendo las funciones de onda auxiliares en ondas parciales obtenemos:

$$|\psi'\rangle = \sum_i |\phi'_i\rangle c_i \quad (49)$$

Debido a que el operador T es lineal, podemos escribir los coeficientes c_i como el producto de nuestras funciones auxiliares con un set de funciones de onda denominadas *projector functions*, o funciones proyector:

$$c_i = \langle p_i | \psi' \rangle \quad (50)$$

Donde el producto con cada función de onda parcial $\langle p_i | \phi'_j \rangle = \delta_{ij}$.

Las funciones de onda parciales $|\phi_i\rangle$, se eligen de tal forma que son soluciones de la ecuación de Kohn-Sham para un átomo aislado, de tal forma que el operador T , que es el que nos interesaba definir, queda definido:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi'_i\rangle) \langle p_i | \quad (51)$$

Fuera de las regiones de aumento, las funciones de onda parciales son iguales a las verdaderas (o de Kohn-Sham). Dentro de estas regiones pueden ser cualquier tipo de continuación mientras esta sea suave y no brusca, como una combinación lineal de polinomios o funciones de Bessel.

Es típico encontrar el método PAW combinado con la aproximación de núcleo congelado, en la que se asume que los estados nucleares no se ven afectados por el entorno del ion.

VASP puede utilizar diferentes aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de tipo LDA y GGA, el código permite también el uso de correcciones post-DFT, como funcionales híbridos que introducen el intercambio incorporado por Hartree-Fock, la teoría de perturbación de muchos cuerpos (many body) y correcciones dentro de la aproximación de fases aleatorias. En nuestro caso utilizaremos una aproximación de gradientes generalizados (GGA) que implementa el funcional de energía de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof[40,41,42].

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{PBE}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r \quad (52)$$

Si recordamos introducíamos un funcional adimensional:

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}^{PBE}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r \quad (53)$$

Como sabemos que la energía de correlación e intercambio se define como la suma de la energía de correlación más la de intercambio:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (54)$$

Podemos definir:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho) F_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r \quad (55)$$

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{hom}(\rho) F_c^{PBE}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r \quad (56)$$

Partiendo del límite de Lieb-Oxford[43] $|E_{xc}| \leq 2, 28 \leq |E_x^{LDA}|$, Perdew-Burke-Ernzerhof propusieron los siguientes funcionales de correlación e intercambio:

$$F_x^{PBE} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (57)$$

$$F_c^{PBE} = 1 + \frac{C}{\epsilon_c^{hom}(\rho)} \quad (58)$$

Con $\kappa = 0,804$, $\mu = 0,21951$, y donde C esta definido:

$$C = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \quad (59)$$

Con $\alpha = 0,0716$, $\beta = 0,066725$, $t = \frac{|\nabla\rho|}{2g\rho(\frac{4k_F}{\pi})^{1/2}}$, $g = \frac{[(1+\zeta)^{2/3}+(1-\zeta)^{2/3}]}{2}$ y $\zeta = \frac{(\rho^\uparrow - \rho^\downarrow)}{\rho}$

Podemos definir entonces el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof:

$$F_{xc}^{PBE} = F_x^{PBE} + \frac{\epsilon_c^{hom}(\rho)}{\epsilon_x^{hom}(\rho)} F_c^{PBE} \quad (60)$$

Que es el funcional utilizado en este trabajo para la realización de los cálculos con VASP y que ha mostrado ser muy eficiente en este tipo de sistemas.

Al contrario de muchos códigos de simulación, VASP no usa bases de funciones localizadas, sino que su base está compuesta por ondas planas[35,36]. La elección de una base de ondas planas requiere una energía de corte y la suposición de condiciones de contorno periódicas.

La principal ventaja de las bases de ondas planas, es que garantizan que la convergencia de la función de onda estudiada sea suave y monótona. Por el contrario, el uso de conjuntos de funciones de onda localizadas no siempre garantiza una convergencia monótona en los límites del conjunto, debido a los problemas que hay en estos límites con la completitud del conjunto elegido para formar la base. Otra ventaja es la simplicidad a la hora de programar las integrales y operaciones que llevará a cabo el código con funciones de onda plana comparado con los conjuntos de funciones localizadas.

Además, como en una base compuesta por ondas planas todas las funciones de la base son ortogonales entre ellas y no están asociadas a ningún átomo en particular, los conjuntos de bases de onda plana no presentan un error de superposición en la base. Sin embargo, el conjunto de bases de onda plana depende del tamaño de la celda de simulación, lo que complica la optimización del tamaño de celda. En nuestro caso usamos una celda cúbica de dimensiones $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$, suficientemente grande para despreciar la interacción entre el cluster y sus réplicas en las celdas vecinas. Solo se consideró el punto Γ ($k = 0$) al integrarse sobre la zona de Brillouin, como es habitual en los sistemas finitos.

La convergencia se llevo acabo en dos etapas. En la primera se consideró que la relajación de estructuras terminaba cuando ninguna componente de las fuerzas era superior a $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$, y se tomó un cutoff para ondas planas de 350 eV . En la segunda etapa, una vez determinadas cuales eran las estructuras mas estables en la primera, se convergieron éstas con una precisión mayor, exigiendo fuerzas inferiores a $0.005 \text{ eV}/\text{Å}$ usando un cutoff de 400 eV .

En todos los casos, utilizamos un criterio de energia de 10^{-6} para converger la parte electronica.

3. Resultados y discusión.

3.1 Introducción

En este capítulo presentaremos las diferentes características estructurales, electrónicas y magnéticas de los clusters Fe_xNi_y , en el rango $x + y = 13$. Hemos estudiado por tanto, todo el rango de concentraciones para este tamaño, pasando por los clusters puros de hierro (Fe_{13}) y níquel (Ni_{13}). Como primer paso hemos partido de los isómeros estructurales de baja energía de estos dos clusters puros y a partir de estos, hemos construido las geometrías de las subsiguientes aleaciones, tomando tanto las geometrías del estado fundamental de Fe_{13} y Ni_{13} , como los tres primeros isómeros (FIGURA 1), para construir todos los homótopos posibles (FIGURAS 3, 4 y 5; TABLAS 1 y 2).

Los diferentes homótopos corresponden al diferente ordenamiento relativo de los átomos de cada elemento, y por tanto a diferentes ordenamientos químicos dentro del cluster. Las estructuras de los clusters puros se han encontrado probando como input diferentes geometrías propuestas en la literatura para clusters de 13 átomos [10,12,44,45], y son:

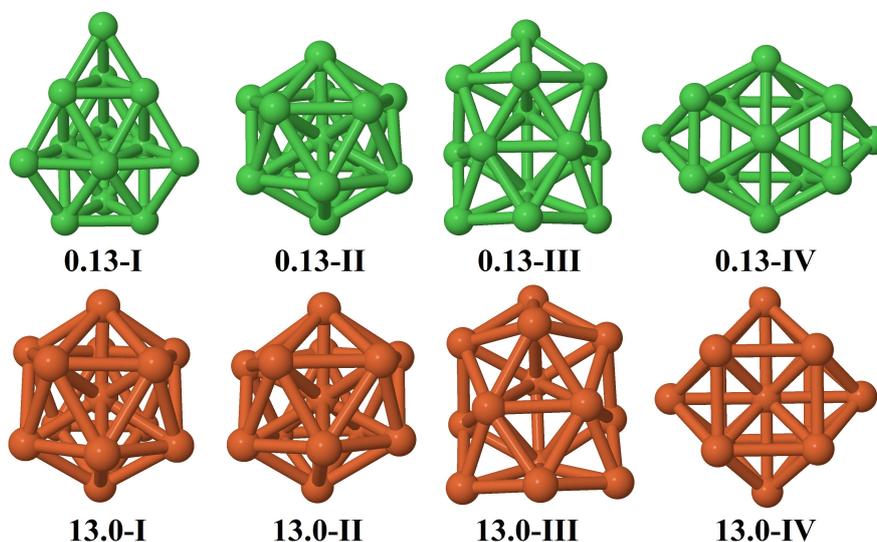


FIGURA 1: Estructuras relajadas más estables de Ni_{13} (verde) y Fe_{13} (naranja). El primer dígito corresponde al número de átomos de Fe, y el segundo a los de Ni. I hace referencia al estado fundamental y II, III y IV hacen referencia a los isómeros, ordenados de más estable a menos. Esta notación y código de colores se seguirá usando en el presente trabajo.

Para determinar la estabilidad absoluta de los clusters hemos definido la energía de enlace por átomo como:

$$E_b(x, y) = [x \times E(Ni) + y \times E(Fe) - E(x, y)]/13 \quad (61)$$

También se ha calculado la segunda diferencia de energía $\Delta_2 E$ para determinar la estabilidad relativa de las diferentes estequiometrías con respecto a sus vecinas. Esta magnitud está definida como:

$$\Delta_2 E(x, y) = E(x + 1, y - 1) + E(x - 1, y + 1) - 2 \times E(x, y) \quad (62)$$

3.2 Propiedades estructurales y estabilidad

La estructura del estado fundamental del cluster de Ni_{13} (0.13-I) es CCP (piramidal), mientras que para el Fe_{13} es icosaedral (13.0-I). El criterio utilizado para elegir inputs para las estructuras de las nanoaleaciones ha sido el siguiente, primero calculamos las geometrías de los clusters puros Ni_{13} y Fe_{13} , después elegimos sus cuatro estructuras más estables, a partir de estas familias estructurales construimos las nanoaleaciones, y determinamos las estructuras más estables de éstas después de su optimización. En total se han usado siete geometrías diferentes, y para cada geometría y estequiometría se han probado todos los homótopos posibles.

En la zona especialmente rica en níquel ($FeNi_{12}$, Fe_2Ni_{11} y Fe_3Ni_{10}) podemos observar una gran variedad de estructuras, tanto para los estados fundamentales como para los excitados, obtenemos estructuras icosaedrales, CCP, BBP (buckled biplanar) y decaedrales (FIGURA 3). Es importante notar, que pese a que la estructura del estado base de Ni_{13} es piramidal, el hecho de colocar sólo uno o dos átomos de hierro provoca que la estructura sea un icosaedro, más aún, la diferencia de energía entre las estructuras 1.12-I y 1.12-II es de más de 0.3 eV, mientras que la diferencia de energía entre estas estructuras para los clusters puros es de 0.24 eV a favor de la piramidal. La única aleación con estructura BBP es 1.12-IV, aunque se encuentra muy lejos en energía del estado fundamental (0.56 eV).

La geometría del estado fundamental de $\text{Fe}_3\text{Ni}_{10}$ es CCP (FIGURA 3), estos son los únicos estados fundamentales con esta estructura, la diferencia de energía entre la estructura CCP y la del estado fundamental incrementa conforme el número de átomos de níquel decrece.

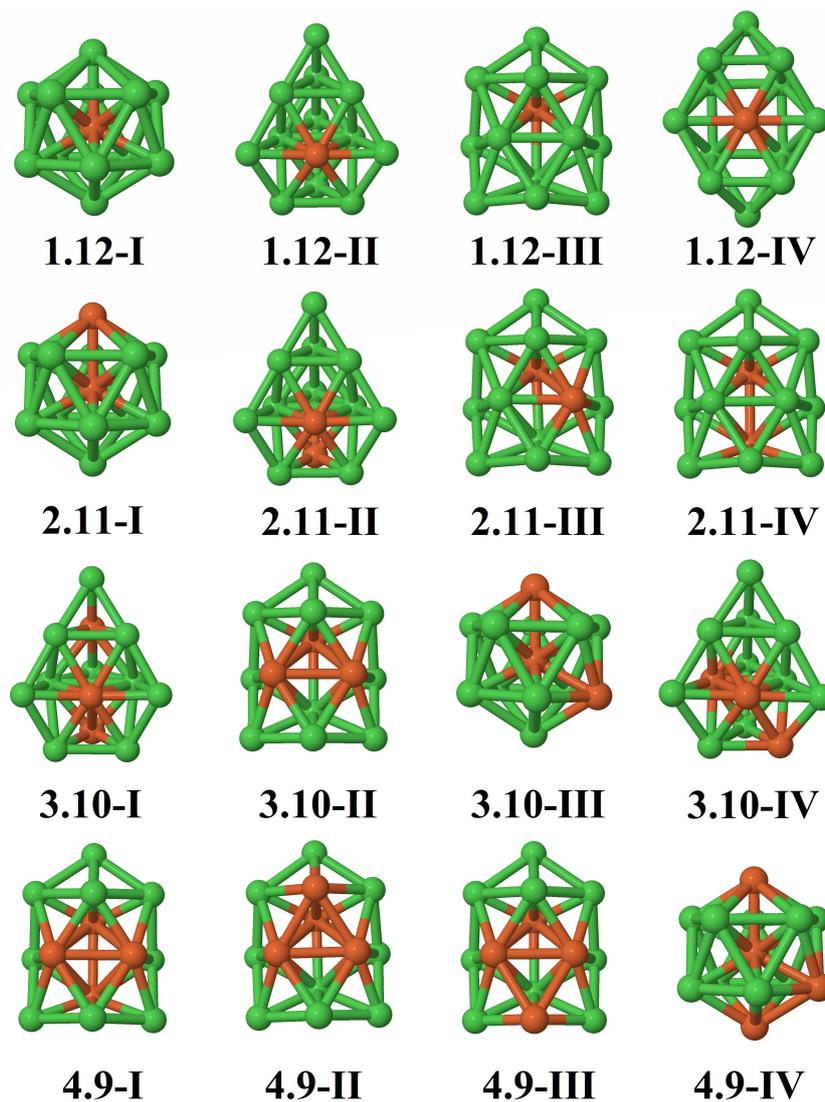


FIGURA 2: Estructuras de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$ en la fase rica en Ni.

Para la zona cercana a la composición equiatómica (Fe_4Ni_9 a Fe_9Ni_4) obtenemos sólo estructuras icosaedrales y decaedrales (exceptuando 7.6-IV, que presenta estructura piramidal). En especial es importante notar que para esta zona casi todas las estructuras halladas son decaedrales, y no sólo esto, sino que las pocas que no lo son, son siempre la cuarta estructura más estable de todas las probadas (FIGURA 4).

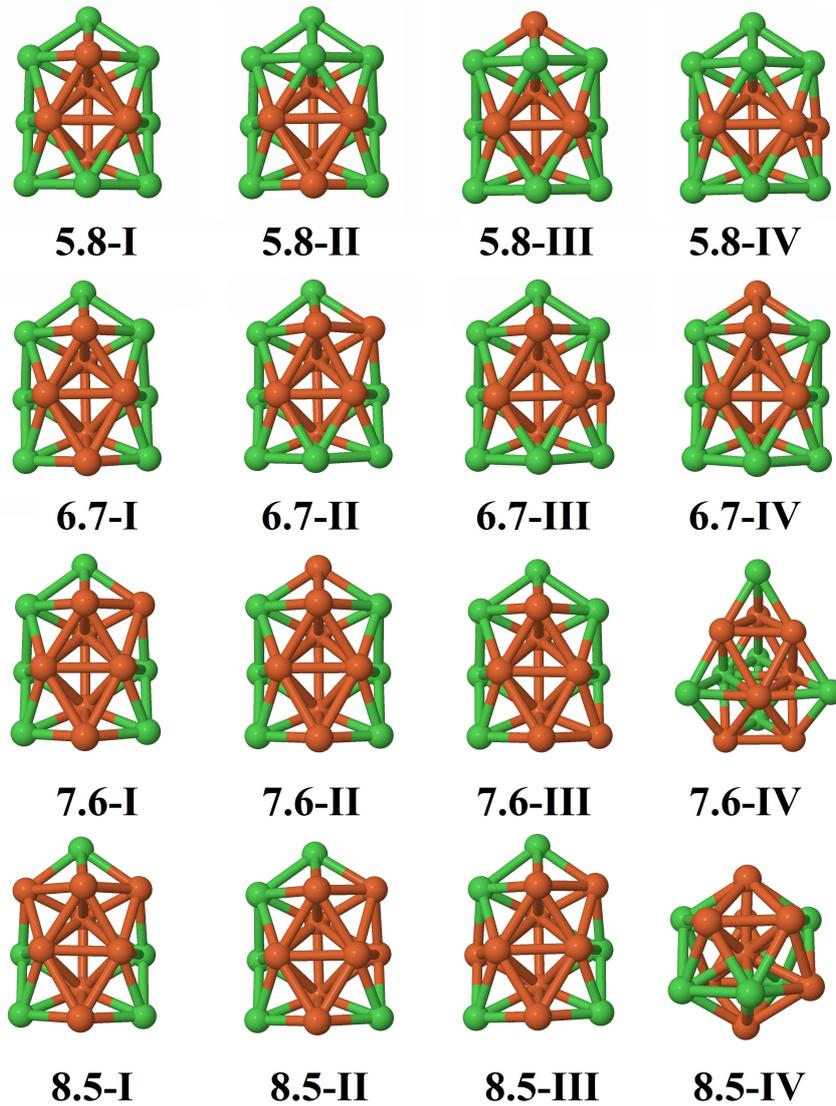


FIGURA 3: Estructuras de los clusters (Fe_xNi_y), $x + y = 13$ cerca de la composición equiatómica.

En la fase rica en hierro podemos observar un claro predominio de la estructura icosaedrales que es la que presentan los estados fundamentales de Fe_{12}Ni , $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ y $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_3$. Es interesante notar que pese a partir de diferentes geometrías, el icosaedro es la única estructura que se encuentra para $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ y $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_3$.

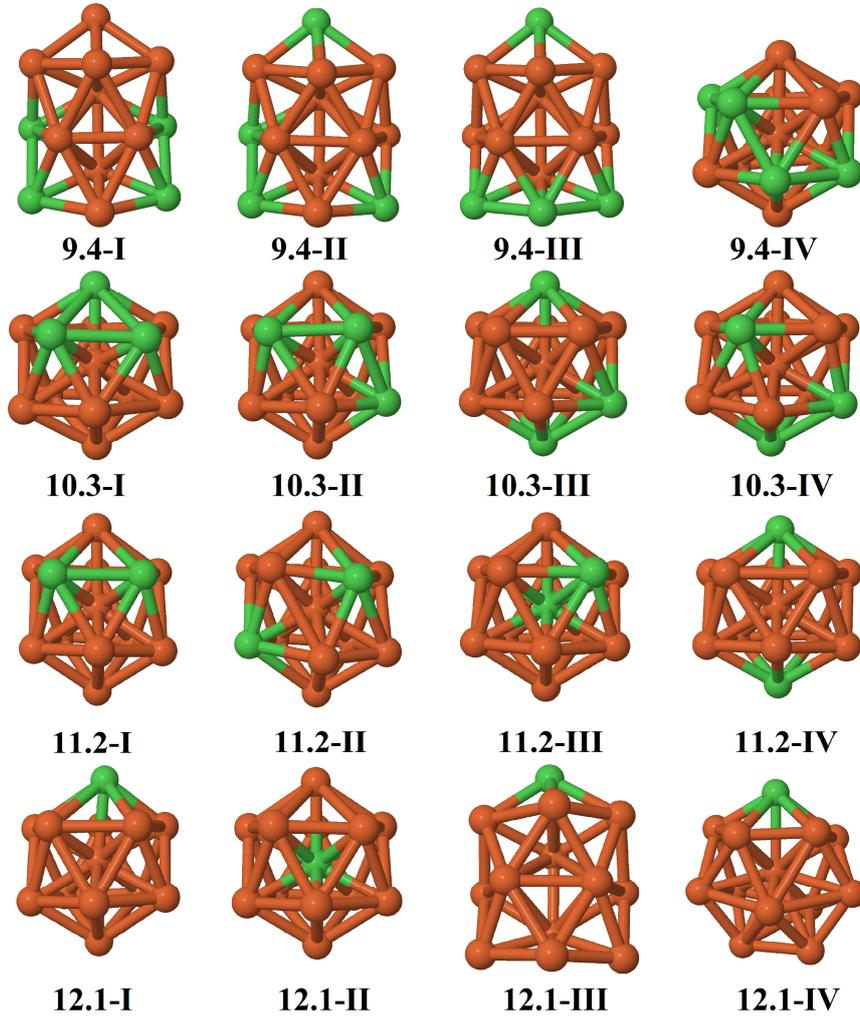


FIGURA 4: Estructuras de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$ en la fase rica en Fe.

TABLA 1: Diversas propiedades de las nanoaleaciones (Fe_xNi_y), $x + y = 13$. ΔE = Diferencia de energía con el estado fundamental (en eV); μ = Momento magnético de spin en magnetones de Bohr (en μ_B); $D(X-Y)$ = Distancia media entre átomos (primeros vecinos) (en Å); $B(x-y)$ = número de enlaces Fe-Fe, Fe-Ni o Ni-Ni.

	Sym	ΔE	μ	D(Fe-Fe)	D(Fe-Ni)	D(Ni-Ni)	B(Fe-Fe)	B(Fe-Ni)	B(Ni-Ni)
0.13-I	C_{3v}	0.00	10	—	—	2.38	—	—	36
0.13-II	I_h	0.23	8	—	—	2.38	—	—	42
0.13-III	C_s	0.35	12	—	—	2.39	—	—	38
0.13-IV	C_{2v}	0.54	10	—	—	2.37	—	—	36
1.12-I	I_h	0.00	10	—	2.32	2.44	—	12	30
1.12-II	C_s	0.31	12	—	2.39	2.37	—	8	28
1.12-III	C_s	0.56	14	—	2.40	2.39	—	9	29
1.12-IV	C_2	0.56	12	—	2.40	2.39	—	10	27
2.11-I	C_{5v}	0.00	12	2.29	2.36	2.45	1	16	25
2.11-II	C_s	0.16	14	—	2.35	2.40	—	13	23
2.11-III	C_1	0.24	16	2.68	2.41	2.38	1	15	22
2.11-IV	C_s	0.30	16	2.45	2.41	—	1	15	—
3.10-I	C_s	0.00	16	2.87	2.35	2.45	1	19	17
3.10-II	C_s	0.02	18	2.67	2.39	2.37	3	19	16
3.10-III	C_{2v}	0.07	14	2.35	2.39	2.46	2	20	20
3.10-IV	C_1	0.08	16	2.40	2.39	2.37	2	17	17
4.9-I	C_s	0.00	20	2.64	2.37	2.38	6	21	11
4.9-II	C_s	0.18	18	2.56	2.52	2.37	6	19	13
4.9-III	C_s	0.32	20	2.55	2.39	2.39	5	20	13
4.9-IV	C_s	0.25	16	2.34	2.39	2.47	4	22	16
5.8-I	C_s	0.00	22	2.56	2.37	2.38	9	21	8
5.8-II	C_s	0.09	22	2.55	2.38	2.38	9	20	9
5.8-III	C_s	0.16	22	2.54	2.38	2.41	7	23	8
5.8-IV	C_1	0.21	22	2.56	2.37	2.39	9	20	9
6.7-I	C_s	0.00	24	2.53	2.37	2.40	12	20	6
6.7-II	C_1	0.05	24	2.53	2.38	2.39	12	20	6
6.7-III	C_1	0.09	24	2.53	2.37	2.40	12	20	6
6.7-IV	C_s	0.15	24	2.49	2.38	2.40	11	21	6
7.6-I	C_1	0.00	26	2.51	2.37	2.47	15	19	4
7.6-II	C_s	0.12	26	2.49	2.38	2.45	14	20	4
7.6-III	C_1	0.19	26	2.50	2.37	2.40	15	18	5
7.6-IV	C_1	0.25	24	2.41	2.39	2.39	12	20	4
8.5-I	C_1	0.00	28	2.48	2.38	2.41	18	18	2
8.5-II	C_1	0.08	28	2.48	2.38	2.41	19	16	3
8.5-III	C_1	0.08	28	2.48	2.39	2.44	18	18	2
8.5-IV	C_s	0.41	24	2.38	2.45	2.53	15	24	3

TABLA 2: Diversas propiedades de las nanoaleaciones (Fe_xNi_y), $x + y = 13$. ΔE = Diferencia de energía con el estado fundamental (en eV); μ = Momento magnético de spin (en μ_B); D(X-Y) = Distancia media entre átomos (primeros vecinos) (en Å); B(x-y) = número de enlaces Fe-Fe, Fe-Ni o Ni-Ni.

	Sym	ΔE	μ	D(Fe-Fe)	D(Fe-Ni)	D(Ni-Ni)	B(Fe-Fe)	B(Fe-Ni)	B(Ni-Ni)
9.4-I	C_s	0.00	30	2.47	2.38	2.38	24	12	2
9.4-II	C_1	0.02	30	2.43	2.39	2.40	22	15	1
9.4-III	C_s	0.05	30	2.42	2.39	2.39	23	13	2
9.4-IV	C_2	0.20	28	2.43	2.45	2.48	21	18	3
10.3-I	C_s	0.00	32	2.47	2.42	2.61	27	12	3
10.3-II	C_1	0.06	32	2.49	2.46	2.52	26	14	2
10.3-III	C_1	0.08	32	2.47	2.47	2.49	25	16	1
10.3-IV	C_1	0.11	32	2.47	2.47	2.53	25	16	1
11.2-I	C_2	0.00	36	2.49	2.48	2.55	31	10	1
11.2-II	C_2	0.09	36	2.48	2.51	—	30	12	—
11.2-III	C_s	0.13	40	2.50	2.44	2.32	30	11	1
11.2-IV	C_1	0.14	36	2.48	2.47	—	30	12	—
12.1-I	C_s	0.00	42	2.50	2.53	—	36	6	—
12.1-II	I_h	0.02	42	2.50	2.38	—	30	12	—
12.1-III		0.40	38	2.45	2.40	—	34	4	—
12.1-IV	C_1	0.62	38	2.52	2.44	—	35	5	—
13.0-I	D_{2h}	0.00	44	2.49	—	—	42	—	—
13.0-II	C_2	0.06	42	2.50	—	—	42	—	—
13.0-III	C_s	0.92	40	2.44	—	—	38	—	—
13.0-IV	D_{4h}	1.11	38	2.51	—	—	40	—	—

La geometría fundamental del Fe_{13} es un icosaedro, que sigue siendo la más estable para la zona rica en hierro (Fe_{12}Ni , $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ y $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_3$), hasta el punto de que es la única estructura obtenida para estas configuraciones pese a partir de estructuras diferentes (FIGURA 5).

En todos los estados fundamentales, los átomos de hierro están unidos entre sí (exceptuando 3.10-I, que es el único estado fundamental con una estructura piramidal). Además, es interesante notar que en la zona rica en hierro, desde Fe_{12}Ni hasta Fe_9Ni_4 , en todas las estructuras icosaedrales el níquel tiende a situarse fuera de la estructura(FIGURA 5).

Pese a que los estados fundamentales del Ni_{13} y el Fe_{13} son BBC e icosaedral respectivamente, la mayoría de las aleaciones presentan como geometría más estable una estructura decaedral, cinco de ellos una icosaedral, y sólo una presenta una estructura piramidal (FIGURAS 3,4 y 5), lo que da idea de la diversidad de estructuras que pueden encontrarse en la nanoescala

3. Resultados y discusión.

Podemos observar una tendencia creciente de la distancia media entre átomos de Ni y Fe conforme hay más átomos de Fe en nuestro cluster (FIGURA 5-Izquierda). Además, rechazando la distancia Fe-Fe del $\text{Fe}_2\text{Ni}_{11}$ (en el que la distancia media es una única medida) podemos decir que la distancia Fe-Fe sigue una tendencia descendente que se estabiliza al final. En general, la distancia Fe-Fe es siempre mayor que la distancia Ni-Ni, lo cual es consistente con el mayor volumen atómico del Fe (TABLAS 1 y 2).

Conforme aumenta la concentración de átomos de hierro, el número de enlaces Ni-Ni decrece rápidamente y el de Fe-Fe aumenta (FIGURA 5-Derecha), además, podemos ver que, en general, los estados fundamentales corresponden a homótopos que tienden a maximizar los enlaces Fe-Fe (Excepto $\text{Fe}_3\text{Ni}_{10}$ que es el único que presenta estructura piramidal). En general, las configuraciones más estables son aquellas con un número total de 38 y 42 enlaces, aunque se observan otras.

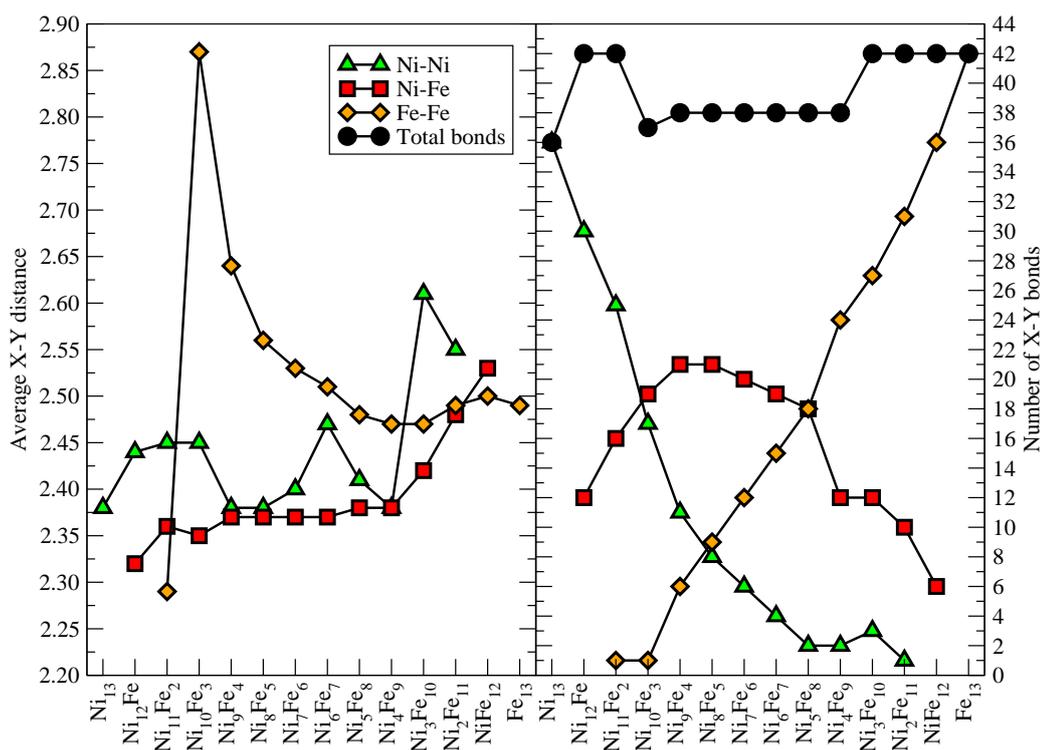


FIGURA 5: Distancias entre los diferentes átomos frente a estequiometría (izquierda). Número de enlaces entre los diferentes átomos frente a estequiometría (derecha).

3. Resultados y discusión.

La energía de enlace por átomo aumenta monótonamente desde Ni_{13} hasta Fe_{13} (FIGURA 6-Arriba), esto es consistente con el hecho de que las nanoaleaciones tiendan a maximizar el número de enlaces Fe-Fe, formando subclusters de Fe en las zonas centrales. De acuerdo con la gráfica de la segunda diferencia de energía $\Delta_2 E$ (FIGURA 6-Abajo), existen cuatro máximos, lo que implica que estas cuatro nanoaleaciones son más estables que sus vecinas en estequimetría, estos son FeNi_{12} , Fe_4Ni_9 , Fe_9Ni_4 y $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$, dos de ellas con estructura icosaedral (FeNi_{12} y $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$) y dos decaedrales capeadas (Fe_4Ni_9 y Fe_9Ni_4). Las estructuras decaedrales demuestran por tanto ser las más estables en la región central (como se ha visto en la FIGURA 5).

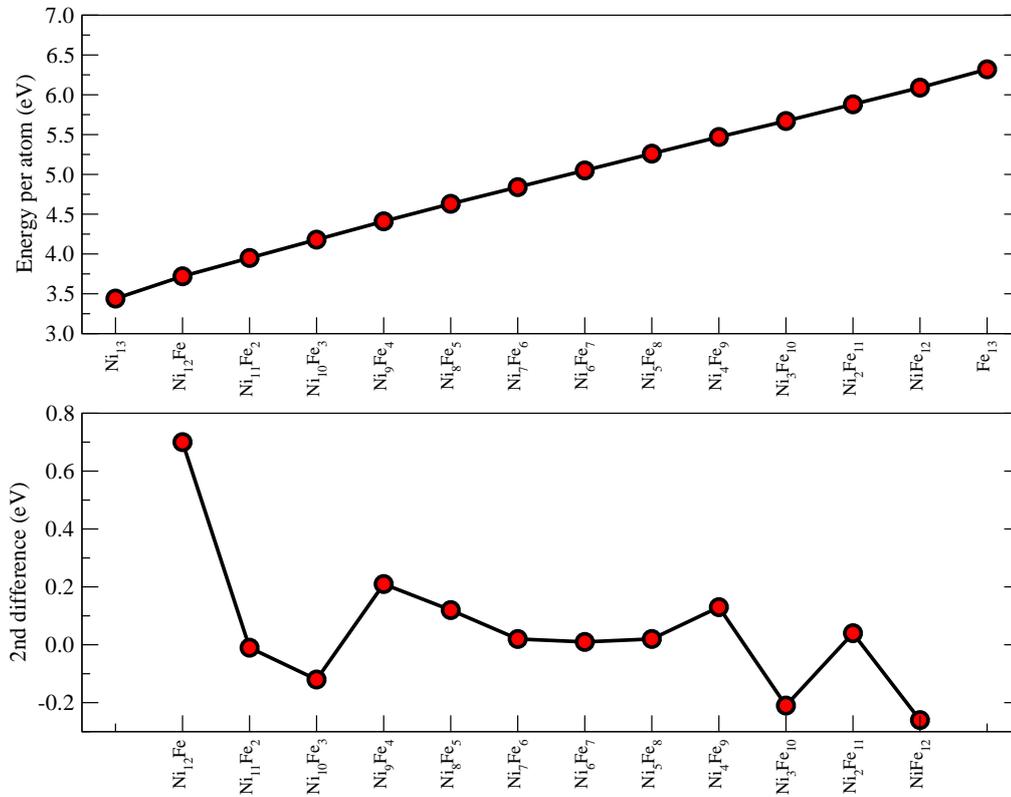


FIGURA 6: Energía de enlace por átomo frente a estequimetría (arriba). Segunda diferencia de energía frente a estequimetría (abajo).

3.3 Propiedades electrónicas y magnéticas

El aumento en el número de átomos de hierro conlleva un aumento del momento magnético de la nanoaleación (FIGURA 7). Esto es consistente con el hecho de que el hierro posee un momento magnético de 2.2 magnetones de Bohr por átomo en el bulk bcc, casi cuatro veces mayor que el momento magnético por átomo del níquel en el bulk fcc, que es solamente de 0.6 magnetones de Bohr. La misma tendencia existe en los átomos aislados teniendo en cuenta la regla de Hund.

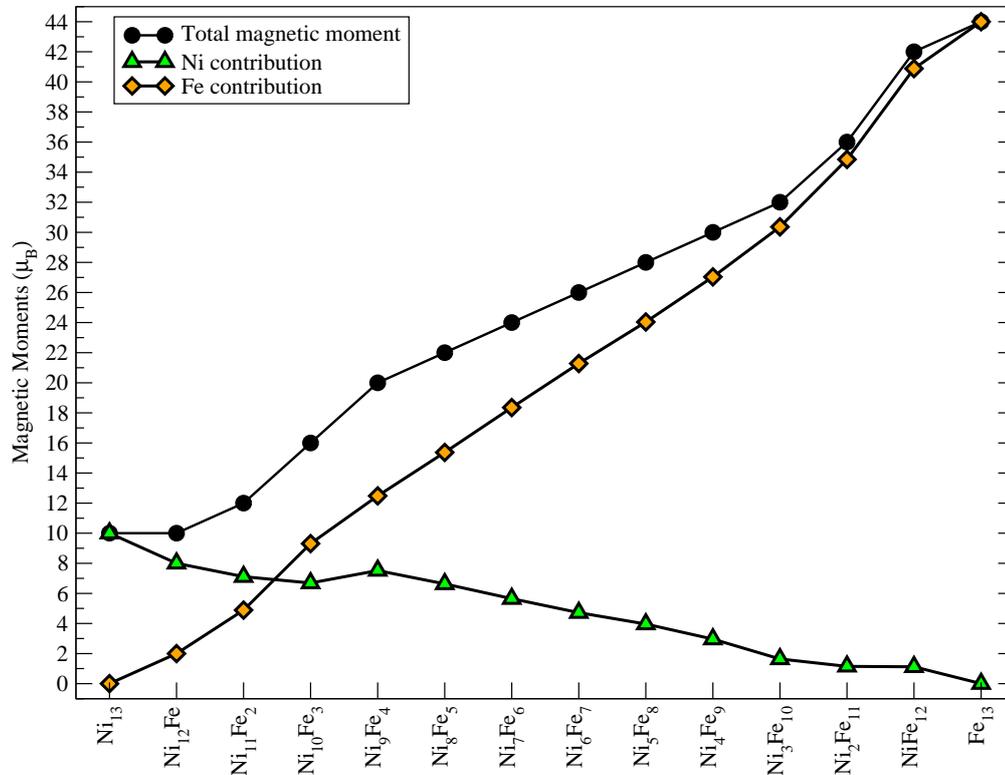


FIGURA 7: Momento magnético frente a estequiometría.

Para analizar la distribución del momento magnético dentro del cluster, asignamos un momento magnético a cada átomo, integrando la densidad de spin en volúmenes atómicos definidos con el método de Bader [46], que determina las fronteras de volúmenes con la condición de que la derivada direccional de la densidad de carga sea nula.

Haciendo un análisis de Bader de los estados fundamentales (FIGURA 8), se puede concluir algo esperable visto lo anterior, que el momento magnético se concentra en los átomos de hierro, siendo en estos incluso más del triple del obtenido en los átomos de níquel. Este momento magnético es mayor conforme la posición del átomo en la estructura es más externa, y menor conforme el átomo se encuentre más interno en ella. Esto es debido a que en los átomos superficiales están menos coordinados y sus estados d más localizados, aproximándose más al límite del átomo aislado, donde el momento de spin es máximo según la regla de Hund.

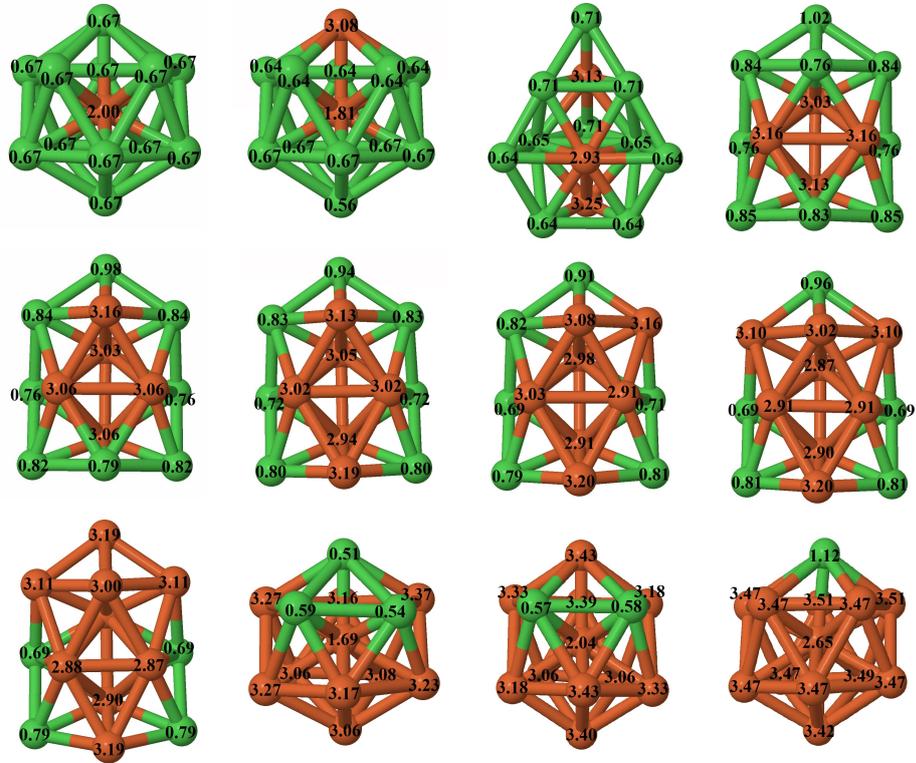


FIGURA 8: Análisis de la distribución del momento magnético (por átomo) de las estructuras más estables de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$.

Con el método de Bader, hemos realizado el mismo análisis para la densidad de carga:

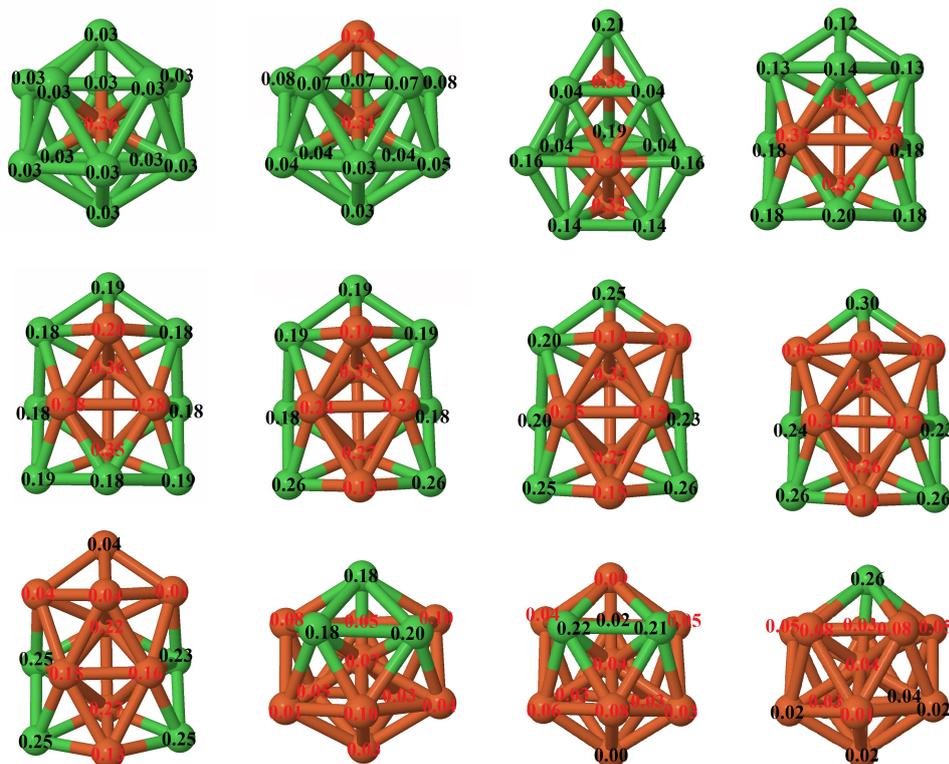


FIGURA 9: Análisis de transferencia de carga entre átomos de las estructuras más estables de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$. El color negro (rojo) indica ganancia (pérdida) de carga

Sabiendo que el hierro tiene ocho electrones de valencia y el níquel tiene diez, se ha indicado en la figura mediante un código de colores la transferencia de carga entre átomos.

Analizando la imagen (FIGURA 9) podemos observar que se produce una transferencia de carga del hierro al níquel, un enlace entre estos dos átomos provoca que el Fe transfiera carga al níquel en cualquiera de las estructuras. Sólo se observa ganancia de carga por parte del hierro cuando este no se encuentra enlazado con el níquel, siendo esta tan pequeña que se puede considerar despreciable. Por el contrario, en ningún caso se observa que el níquel ceda electrones.

La siguiente tabla contiene todos los datos de energía y momento magnético de spin para las estructuras icosaedrales, decaedrales y piramidales, que como hemos visto son la gran mayoría, y lo que es más importante, aparecen en todas las concentraciones y siempre una de ellas forma el estado fundamental.

TABLA 3: Diversas propiedades de clusters (Fe_xNi_y), $x + y = 13$. E_t = Energía total (eV); μ = Momento magnético (μ_B). Se marcan en negrita los estados fundamentales.

	PIRAMIDAL		DECAEDRO		ICOSAEDRO	
	E_t	μ	E_t	μ	E_t	μ
Ni ₁₃	51.65	10	51.30	12	51.42	8
Ni ₁₂ Fe	54.81	12	54.56	14	55.12	10
Ni ₁₁ Fe ₂	57.72	14	57.64	16	57.88	12
Ni ₁₀ Fe ₃	60.65	16	60.62	18	60.58	14
Ni ₉ Fe ₄	63.26	18	63.53	20	63.28	16
Ni ₈ Fe ₅	65.92	20	66.21	22	65.94	18
Ni ₇ Fe ₆	68.57	22	68.77	24	68.46	20
Ni ₆ Fe ₇	71.07	24	71.32	26	70.97	22
Ni ₅ Fe ₈	73.55	26	73.85	28	73.44	24
Ni ₄ Fe ₉	74.55	28	76.36	30	76.16	28
Ni ₃ Fe ₁₀	77.49	30	78.49	32	78.74	32
Ni ₂ Fe ₁₁	80.02	32	81.10	34	81.33	36
NiFe ₁₂	82.45	34	83.48	38	83.88	42
Fe ₁₃	84.41	36	85.77	40	86.69	44

A continuación se presentan las densidades de estados proyectadas (del Fe y Ni) y totales de las diferentes estructuras más estables (FIGURAS 10,11 y 12), desde FeNi_{12} hasta Fe_{12}Ni , las densidades de estados proyectadas no están normalizadas por átomo de elemento. Se ha colocado el nivel de Fermi en el cero.

Podemos ver que la nanoaleación FeNi_{12} presenta mucha degeneración energética, que se refleja en un número de picos muy reducido, de mayor altura y diferenciados entre si. Esta nanoaleación es muy simétrica, sin embargo conforme aumentamos el número de átomos de hierro la degeneración disminuye, el número de picos es cada vez mayor. La tendencia se invierte de nuevo en la fase rica en hierro, donde de nuevo el número de picos queda más reducido, pero nunca se alcanza la baja degeneración vista en el níquel. Vemos que si bien el HOMO en esta zona rica en Ni presenta carácter níquel, incluir unos pocos átomos de hierro ya cambia enormemente el carácter de la zona más baja del espectro.

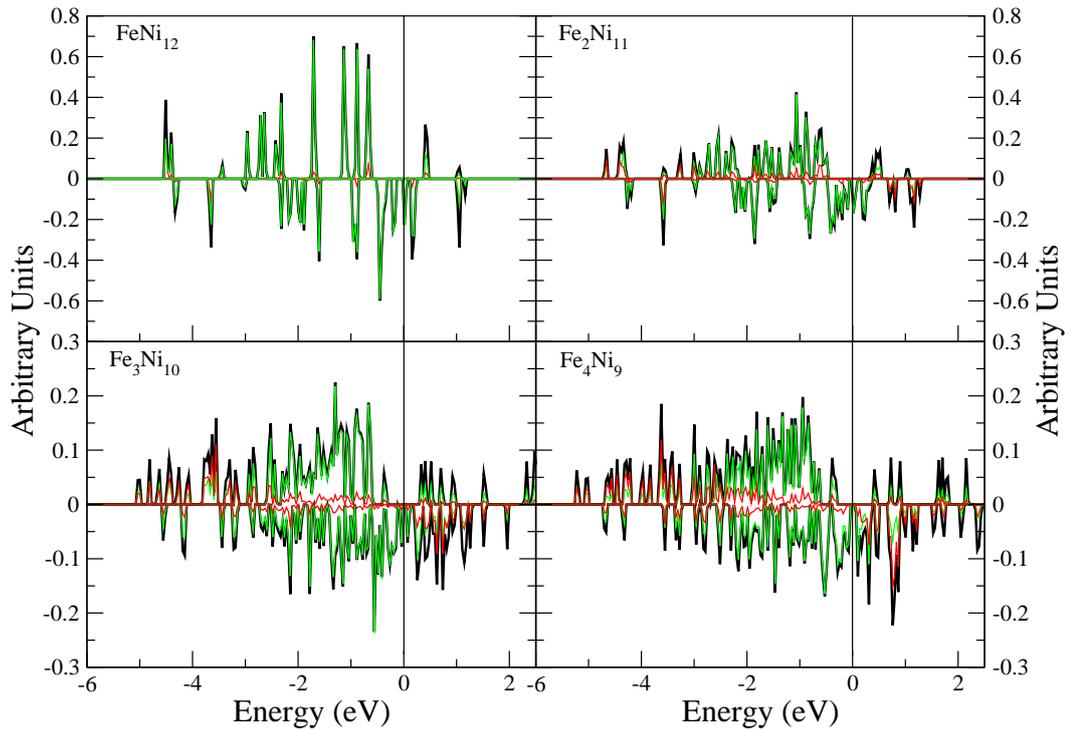


FIGURA 10: Densidad de estados de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$ en la fase rica en Ni. En verde la densidad de estados del níquel, en rojo la del hierro y en negro la densidad de estados total.

Se observa que el último nivel ocupado (HOMO), presenta carácter de spin minoritario (down) en casi todas las nanaoaleaciones, pero particularmente en la fase rica en níquel y cerca de la composición equiatómica, donde si bien cada vez el hierro ocupa mayor parte del espectro, sigue predominando el níquel en la zona cercana al nivel de Fermi. Esto permite pensar que un proceso de ionización vertical dará lugar a un aumento del momento magnético del cluster.

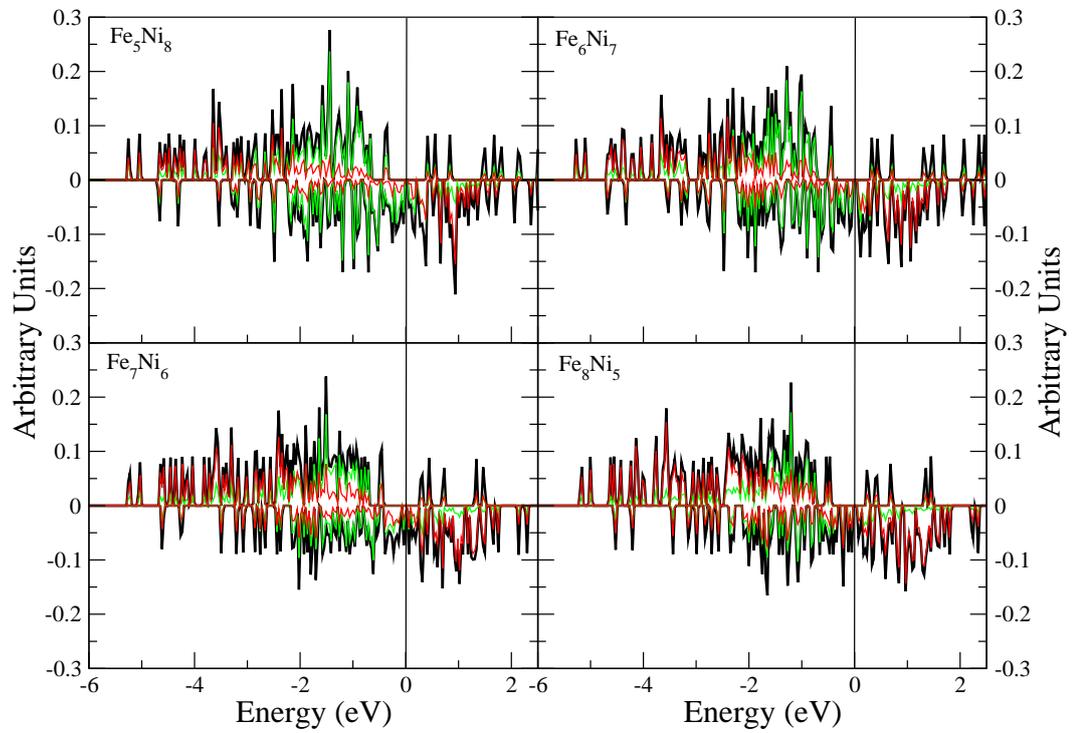


FIGURA 11: Densidad de estados de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$ cerca de la composición equiatómica. En verde la densidad de estados del níquel, en rojo la del hierro y en negro la densidad de estados total.

En la fase rica en hierro, a partir del $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_3$, vemos que el HOMO pasa a presentar spin mayoritario (up), y carácter hierro. La densidad de estados del hierro es ahora mucho mas predominante debido al mayor número de átomos de Fe frente al de Ni, pero en el HOMO siempre hay una contribución, aunque pequeña en esta zona, del níquel. Esto implica que un proceso de ionización vertical, provocaría una disminución en el momento magnético.

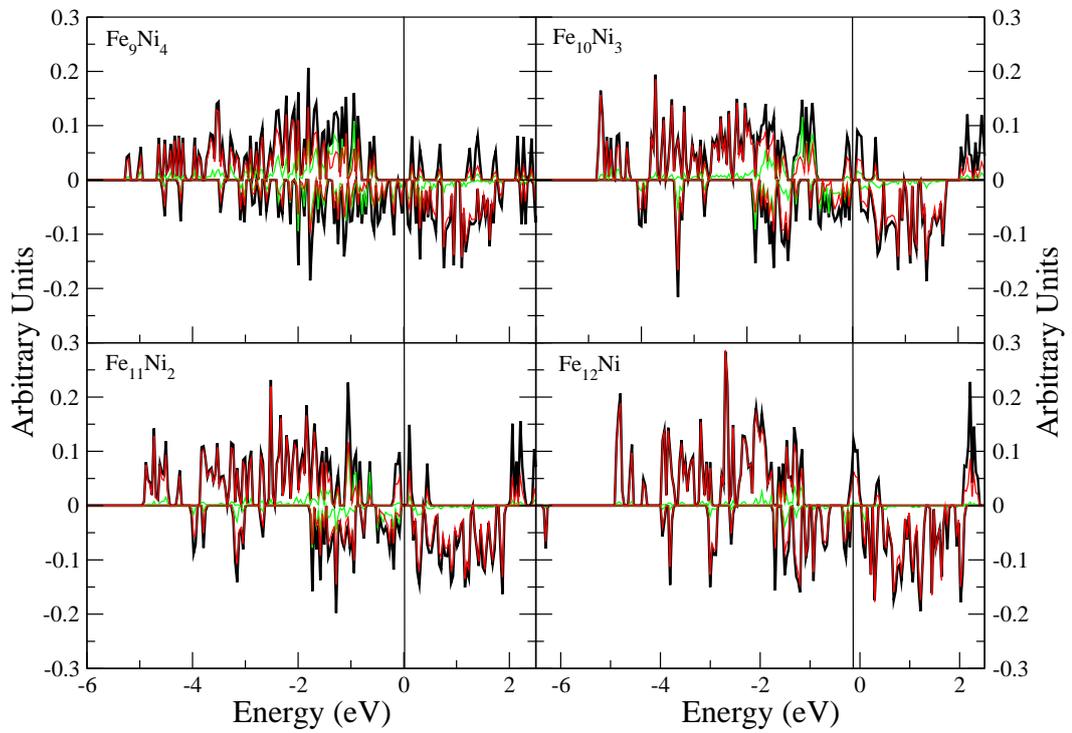


FIGURA 12: Densidad de estados de los clusters (Fe_xNi_y) , $x + y = 13$ en la fase rica en Fe. En verde la densidad de estados del níquel, en rojo la del hierro y en negro la densidad de estados total.

4. Conclusiones.

Todos los estados fundamentales de los clusters Fe_xNi_y en el rango $x+y = 13$ pueden ser clasificados en tres estructuras diferentes, piramidal, icosaedral y decaedral capeado, siendo estas dos últimas las más comunes, esto era de esperar, pues ambas pertenecen al grupo de las cuatro estructuras más estables tanto del Ni puro como del Fe puro, de entre las probadas. El hecho de que aparezca la familia estructural decaedral para muchas estequiometrías, siendo esta la geometría del tercer isómero de los clusters puros de Fe_{13} y Ni_{13} , ilustra la complejidad estructural de la nanoescala.

Las nanoaleaciones estudiadas tienden a maximizar el número de enlaces Fe-Fe, formando subclusters de Fe en las zonas cenrales. Esto es consistente con el crecimiento lineal de la energía de enlace por átomo con el número de átomos de hierro, que implica un crecimiento en la estabilidad absoluta del cluster. Mediante el estudio de la segunda diferencia de energía se han podido determinar cuatro máximos, esto es cuatro nanoaleaciones mucho más estables que sus vecinas en estequiometría, estas son FeNi_{12} , Fe_4Ni_9 , Fe_9Ni_4 y $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$.

El momento magnético total de la nanoaleación aumenta conforme se incrementa el número de átomos de hierro. En general, se puede ver una tendencia a maximizar el momento magnético en los estados fundamentales de las nanoaleaciones estudiadas, y también se observa una transferencia de carga del hierro al níquel.

5. Referencias.

- [1] B. M. Berkovsky, V. F. Medvedev and M. S. Krovov. "Magnetic Fluids: Engineering Applications"(1993)
- [2] S. W. Charles and J. Popplewell. "Properties and applications of magnetic liquids", Hand Book of Magnetic Materials vol. 2, ed K. H. J. Buschow, p. 153 (1986)
- [3] A. E. Merbach and E. Tóth, "The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging"(2001)
- [4] I. Hilbert, W. Andra, R. Bahring, A. Daum, R. Hergt and W. A. Kaiser, Invest. Radiol. 32, 705 (1997)
- [5] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Science. 287 (1989)
- [6] I. M. L. Billas, A. Chatélain, W. A. de Heer, Science. 265, 1682 (1994)
- [7] J. P. Bucher, D. C. Douglass, L. A. Bloomfield, Phys. Rev. 66, 3052 (1991)
- [8] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfield, Phys. Rev. 76, 1441 (1996)
- [9] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, L. J. Gallego, Phys. Rev. B 63, 205407 (2001)
- [10] Z. Xie, Q. M. Ma, Y. Liu, Y. C. Li, Phys. Lett. A 342, 459 (2005)
- [11] Q. M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y. C. Li, Phys. Lett. A 358, 289 (2006)

- [12] Q. M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y. C.Li, *Solid State Commun.* 142, 114 (2007)
- [13] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* 271, 133 (1997)
- [14] L. Zhen, Y. X. Gong, J. T. Jiang, W. Z. Shao, *J. Appl. Phys.* 104, 034312 (2008)
- [15] X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, *J. Magn. Matter.* 170, 339 (1997)
- [16] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* 72, 104417 (2005)
- [17] F. Aguilera-Granja, A. Vega, *Phys. Rev. B* 79, 144423 (2009)
- [18] R. G. Parr, W. Yang, "Density functional theory of atoms and molecules", Oxford University Press, New York (1989)
- [19] G. Rollmann, S. Sahoo, P. Entel, *Phys. Stat. Sol. (a)* 201, 3263 (2004)
- [20] T. Nakazawa, T. Igarashi, T. Tsuru, Y. Kaji, *CMS.* 46, 367 (2009)
- [21] 1-s2.0-S0021951797916912-main
- [22] 1-s2.0-S025405840300316X-main
- [23] E. Schrödinger. *Phys. Rev.* 28, 1049 (1926)
- [24] M. C. Payne. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992)
- [25] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Annalen der Physik.* 389, 457 (1927)

- [26] R. P. Feynman. Phys. Rev. 56, 340 (1939)
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [28] W.Kohn and L.J.Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [29] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger. Phys. Rev. 22, 807 (1969)
- [30] J. P. Perdew, K. Burke. Int. J. Quant. Chem. 57, 309 (1996)
- [31] R. M. Martin. Cambridge University Press, (2004)
- [32] P. S. Svendsen and U. von Barth. Phys. Rev. B 54, 17402 (1996)
- [33] S. Ma and K. A. Brueckner. Phys. Rev. 165, 18 (1968)
- [34] G. Kresse and J. Hafner. Phys. Rev. B 47 , 558 (1993); *ibid.* 49, 14251 (1994)
- [35] G. Kresse and J. Furthmüller. Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996)
- [36] G. Kresse and J. Furthmüller. Phys. Rev. B 54, 11169 (1996)
- [37] G. Kresse and D. Joubert. Phys. Rev. 59, 1758 (1999)
- [38] P. E. Blochl. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994)
- [39] C. Rostgaard, "The Projector Augmented-wave Method", Cond-Mat (2009)

- [40] John P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. 77, 3865 (1996)
- [41] X. Xu and W. A. Goddard. J. Chem- Phys. 121, 9 (2004)
- [42] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria. J. Chem. Phys. 110, 11 (1999)
- [43] E. H. Lieb and S. Oxford. Int. J. Quant. Chem. 19, 427 (1981)
- [44] C. Köhler, G. Seifert, T. Frauenheim. Chem. Phys. 309, 23-31 (2005)
- [45] S. Datta, A. K. Raychaudhuri and T. Saha-Dasgupta, J. Chem. Phys. 146, (2017)