



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Nanoaleaciones especiales**

*Autor: Pelayo Marín Villa*

*Tutor/es: Julio Alfonso Alonso y María José López Santodomingo*

*A Casilda y a Gonzalo, con todo mi cariño.*

## Resumen.

Existen algunas situaciones en las que dos metales inmiscibles en la fase macroscópica (*bulk*) forman, sorprendentemente, algunos agregados atómicos bimetalicos muy estables. En este trabajo el objetivo investigaremos la razón de esta miscibilidad que ocurre en la escala nanométrica, para así diseñar criterios de miscibilidad que permitan la síntesis de nuevas nanoaleaciones con propiedades especiales. Este tipo de agregados binarios es muy adecuado para constituir la unidad elemental de materiales nanoestructurados ya que, modificando su forma, tamaño y composición, permite alcanzar una gran versatilidad en las propiedades finales. Un ejemplo perfecto de este tipo de agregados es el  $\text{CoAg}_{10}^+$ , del cual se ha encontrado evidencia experimental de su extraordinaria estabilidad, por lo que centrará nuestra atención una vez hallamos realizado un estudio de los sistemas de entre uno y seis constituyentes de plata y cobalto, cuya finalidad no es otra sino familiarizarse con los *clusters*. La metodología de cálculo que se empleará para llevar a cabo este estudio es el Formalismo del Funcional de la Densidad (DFT), basado en la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas de muchas partículas, que aúna precisión y versatilidad.

## **Abstract.**

There are some situations in which two immiscible metals in the bulk constitute, strikingly, some incredibly stable bimetallic clusters. In this piece of work we shall investigate the reason behind the appearance of the miscibility in the nanometric scale so as to design new criteria which allow the design of brand new nano-alloys of remarkable properties. This specific type of binary alloys can be modified its shape, size and composition, allowing scientists to work on wide range of properties, which is why they are likely to compose the elementary unit of future nano-structured materials. A perfect example is the cluster  $\text{CoAg}_{10}^+$ , whose extraordinary stability has already been found experimentally although it requires a deeper look, which is why we will face it once we have gained familiarity with these clusters by running experiments on systems from one to six components. The methodology primarily includes the Density Functional Theory (DFT), a formalism based on the application of Quantum Mechanics to multi-particle systems that combines high accuracy and extreme adaptability.

## Agradecimientos.

Quiero agradecer en primer lugar a María José y a Julio Alfonso su labor como *guías* de este joven estudiante en su primera incursión por el fascinante mundo de la nanotecnología y de las simulaciones con DFT. Son de alabar su paciencia infinita y su buen hacer con cualquiera de las dudas que se les fueron planteadas a lo largo de los meses en los que se llevó acabo esta pequeña investigación.

También quiero reconocer la labor de los profesores de los que he recibido numerosísimas y valiosísimas lecciones, que llevaron el entusiasmo por bandera y abrieron ventanales en mi futuro, como María Jesús Rodríguez y Seni del Valle. Quiero mencionar asimismo a doña Carmen Barrientos por haberme abierto las puertas de su grupo de investigación para realizar las prácticas de empresa sin ser un alumno de Químicas.

Reconocer asimismo a mi familia, a Cantia y a mis amigos la gran labor que han realizado apoyándome a lo largo de algunos momentos especialmente delicados.

# Índice

<b>1. De lo <i>macro</i> a lo <i>micro</i>. Introducción.</b>	<b>7</b>
1.1. Un poco de contexto. . . . .	7
1.2. Los <i>clusters</i> . . . . .	9
1.3. Motivación para nuestro trabajo. . . . .	10
1.3.1. Objetivos e investigaciones precedentes. . . . .	10
1.3.2. La inmiscibilidad plata-cobalto a nivel macroscópico. . . . .	11
<b>2. Teoría del funcional de la densidad, la llave teórica del mundo nanométrico.</b>	<b>14</b>
2.1. Preelementales: aproximación de Born-Oppenheimer. . . . .	14
2.2. Funcionales y cálculo de variaciones. . . . .	15
2.3. Potencial químico. . . . .	16
2.4. Energías de correlación y de intercambio. Densidad electrónica. . . . .	17
2.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn. Representabilidad de las densidades electrónicas. . . . .	19
2.6. Método de Kohn-Sham. . . . .	20
2.7. Implementación computacional de las ecuaciones de Kohn-Sham. Rango de validez y extensión a temperaturas finitas. . . . .	22
<b>3. El manual de instrucciones. Metodología</b>	<b>26</b>
3.1. Detalles acerca del procedimiento. . . . .	26
3.1.1. Razón vs. Imaginación. . . . .	27
3.2. Algo más sobre DACAPO. . . . .	28
3.3. ¿Qué entendemos por miscibilidad? . . . . .	28
3.3.1. Energías cohesiva, de mezcla y de sustitución. . . . .	29
3.3.2. Estabilidad química: gap HOMO-LUMO. . . . .	30
<b>4. Resultados de las simulaciones.</b>	<b>32</b>
4.1. Clusters 1-6 átomos. . . . .	32
4.1.1. Geometrías de los <i>clusters</i> . . . . .	32
4.1.2. Distancias de enlace. . . . .	35
4.1.3. Energías. . . . .	36
4.1.4. Momentos magnéticos y diferencia de densidades de espín. . . . .	41
4.2. Clusters de diez y once átomos. . . . .	46
4.2.1. Geometrías. . . . .	46
4.2.2. Distancias de enlace. . . . .	55
4.2.3. Energías. . . . .	56
4.2.4. Momentos magnéticos y diferencia de densidades de spin. . . . .	60
<b>5. Discusión final.</b>	<b>64</b>
<b>Referencias</b>	<b>66</b>

A. Apéndice 1. Tabla completa de energías y momentos magnéticos. 68

# 1. De lo *macro* a lo *micro*. Introducción.

## 1.1. Un poco de contexto.

Como habrá podido comprobar el lector en los preeliminares, este es un trabajo sobre simulaciones de estructuras nanométricas. Para alguien familiarizado con la investigación científica actual, el creciente interés suscitado por la materia no le resultará chocante ni novedoso. Sin embargo, cualquiera ajeno a este grupo puede llegar a considerar el objetivo de este trabajo como un ejercicio de pura imaginación sin ningún interés más allá del académico. A lo largo de la presente sección trataremos de probar cuán importantes son ahora y pueden llegar a ser los desarrollos en el campo de la nanociencia y cómo está ésta llamada a cambiar nuestro mundo.

Centrémonos: ¿qué entendemos por **nanociencia**? Aunque *nano-* es un prefijo proveniente del griego clásico cuyo significado no es ni más ni menos que aquello a lo que evoca: *enano*. Ergo, la ciencia de lo enano. Pero, ¿qué entendemos por enano? ¿Un grano de arena? ¿Un aerosol? ¿Una célula eucariota? Menor que todo lo anterior. *Pequeño* para nosotros será aquel material que posea al menos una dimensión del tamaño de unos pocos átomos. En esa escala se desarrolla todo el campo de la nanociencia. Debemos, en consecuencia, abandonar nuestra escala macroscópica y zambullirnos en este mundo diminuto.

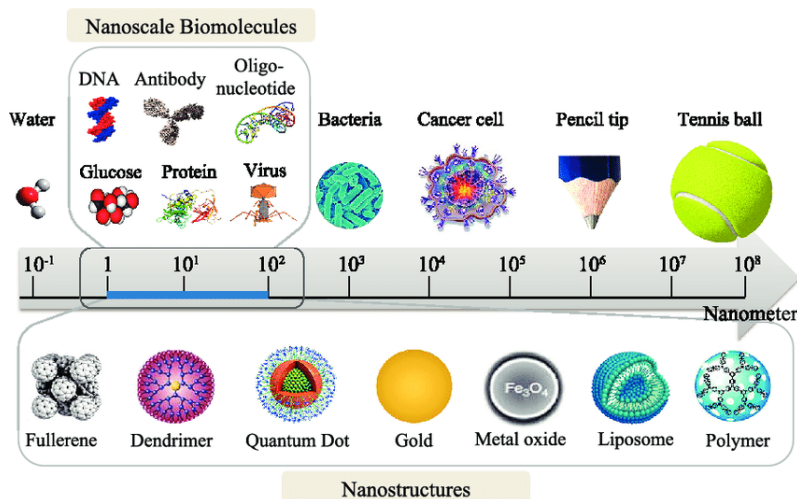


Figura 1: Representación del cambio de escala entre el mundo macroscópico y el nanométrico. [1]

El interés que ha levantado este área se entiende porque una vez comenzó a ser explorada en los tres ámbitos (teórica, experimental y computacionalmente)



se comprobó que existían estructuras nanométricas con propiedades diametralmente opuestas a las de sus familiares macroscópicos o bien que exhibían algunos comportamientos de gran aplicabilidad para determinadas tareas, como el *drug-delivery*. A partir de los años 90, la investigación se intensificó debido a los descubrimientos de algunas de las primeras propiedades excepcionales y se inició un flujo migratorio de científicos, mayoritariamente físicos y químicos, desde sus respectivos campos hacia el estudio de los agregados nanométricos.

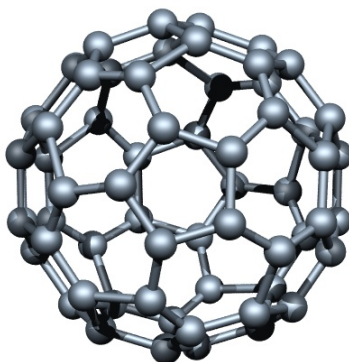


Figura 2: Fullerenos,  $C_{60}$ , paradigma de estructura nanométrica. [2]

A día de hoy, el conocimiento extenso acerca de algunos de los sistemas nanométricos ha permitido el desarrollo de técnicas eficientes para la creación y el control de los mismos. En cuanto a la creación, hablamos de materiales *top-bottom* si se partió de estructuras microcristalinas que sufrieron fragmentaciones hasta el estado final o de materiales *bottom-up* si surgen de la unión de componentes menores, como átomos o moléculas de menor peso. Respecto del control, podemos mencionar la especialización de la espectrometría de masas a esta escala.

Hemos mencionado que la presencia de ciertas propiedades únicas de la escala nanométrica es uno de los motores principales de la investigación. Dentro de estas propiedades, podemos diferenciar según su naturaleza dos tipos: simples y emergentes. Dicho de otra manera, el todo como la suma de las partes o como más que eso. Pero aún no hemos concretado *dónde* reside el origen de estas propiedades frente a sus homólogos de  $10^{23}$  constituyentes.

El nombre técnico es **quantum size effect**, efecto cuántico de tamaño. Por el mero hecho de reducir sus dimensiones, los sistemas presentan diferencias teóricas que se manifiestan por medio de una propiedades que presentan en la fase macroscópica. La primera de estas aberraciones apareció en el efecto Hall (veáse para más información el efecto Hall cuántico en [3]), y posteriormente se encontraron otras muchas relacionadas con otras áreas. Para explicarlo en el

formalismo de la Física del Estado Sólido se recurre a las densidades de estados, localizadas en el espacio recíproco: su modificación debido a la reducción de las dimensiones (condiciones de contorno matemáticas) se manifiesta en diferencias de comportamiento respecto del agregado macroscópico. Equivalentemente puede verse como un resultado de la modificación de la estadística de los constituyentes debido al cambio de escala.

Resulta conveniente clasificar a la manera de [4] los nanomateriales en:

- **2D**: estructuras con una dimensión mucho más reducida que las otras dos y de escala nanométrica. También llamados pozos cuánticos, son los que tienen una aplicación más comercial debido al gran control existente sobre su diseño y fabricación. Destaca su presencia en diodos láser así como el material de reciente desarrollo conocido como grafeno.
- **1D**: estructuras en las cuales dos de sus dimensiones pertenecen a la escala nanométrica, dejando una única en un rango de órdenes de magnitud mayor. En este grupo se incluyen los nanotubos o nanohilos.
- **0D**: están aquí incluidos los *quantum dots*, agregados nanométricos de semiconductores, o nuestras aleaciones de CoAg. Todas sus dimensiones son del orden nanométrico, por lo que son el caso extremo de las dos anteriores.

Huelga decir que esta agrupación no es única pero sí da buena cuenta de la importancia del fenómeno de tamaño antes mencionado.

## 1.2. Los *clusters*.

**Los agregados atómicos de hasta miles de átomos reciben el nombre de *clusters*.** Sus propiedades vienen determinadas no sólo por el número de constituyentes atómicos sino por sus distintas conformaciones espaciales, lo que genera una diversidad de estructuras sólo comparable en riqueza a la del panorama molecular. No existe ningún tipo de restricción más allá de las físico-químicas en cuanto a la presencia de distintos elementos en estos sistemas, disponiendo en la actualidad de *clusters* tanto inorgánicos como orgánicos [5].

En los últimos años, las investigaciones teórico-computacionales han estado enfocadas hacia el establecimiento de reglas que sugieran las tendencias de comportamiento de cada familia para poder establecer un gran catálogo. Un hecho nada sorprendente para los físicos fue encontrar que existen para cada familia determinados números de constituyentes que producen agregados muy estables, por lo que recuperaron el término *números mágicos* para referirse a ellos. Su interpretación teórica es análoga a la del modelo de capas propio de la física nuclear.

Atendiendo a las interacciones interatómicas de los *clusters*, es conveniente realizar la siguiente clasificación:

- **Van der Waals:** incluyen los gases inertes o moléculas covalentes. Puntos de fusión y ebullición muy bajos ocasionados por la debilidad de los enlaces.
- **Iónicos:** más sencillos de modelar sus potenciales efectivos gracias a sus capas atómicas cerradas. Las fuerzas electrostáticas provocan que las energías de ligadura sean mayores debido a que estabilizan mucho la estructura.
- **De red:** los enlaces covalentes son aquí los protagonistas. Como ocurre en las moléculas, proporcionan gran estabilidad. Un ejemplo son los fullerenos.
- **Metálicos:** los que nos interesan, en especial las aleaciones. Esto es porque la variedad en cuanto a su composición aporta un nuevo parámetro con el que jugar buscando aquel especialmente estable o ideal para una determinada tarea.

Un aspecto clave del estudio de estos sistemas es su tendencia a crecer. Denominamos así a la predisposición de estas estructuras a incorporar constituyentes para volverse más estables.

### 1.3. Motivación para nuestro trabajo.

#### 1.3.1. Objetivos e investigaciones precedentes.

Una vez introducidas de manera breve las características de la nanociencia y sus objetivos, es hora de que presentemos el estudio que realizamos en este trabajo: discutir la miscibilidad de las especies de plata ( $5s^1$ ) y cobalto ( $3d^7$ ) en la nanoescala. Para ello debemos encontrar las estructuras de mínima energía de un grupo de *clusters* puros y distintas aleaciones con el objetivo de calcular ciertas magnitudes relativas a la miscibilidad que se explicarán en la sección 3.3. Utilizamos la modelización computacional para el diseño de las mismas y el cálculo DFT para su optimización.

El primer artículo científico dedicado al estudio de esta nanoaleación data de 2005, cuando E. Janssens, S. Neukermans et al. [6] publicaron sus resultados del estudio compu-experimental del *quenching* del momento magnético inducido por *clusters* de plata sobre metales de transición que actuaban como dopantes. En particular, observaron una gran estabilidad del  $\text{CoAg}_{10}^+$  con una capa electrónica cerrada de 18 electrones debido a la hibridación de los 5s de la plata y los 3d del cobalto. Su geometría de caja cerrada con el cobalto en el centro, perteneciente (casi) al grupo puntual de simetrías  $D_{4d}$ , traía consigo distancias de enlace relativamente bajas y la distancia de 1.43 eV entre los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO) y los desocupados más bajos (LUMO) como indicio numérico de la estabilidad del sistema. Más resultados sobre este sistema se extrajeron en [7], aunque allí la modelización se llevó acabo con el método de Metropolis Montecarlo. Otro agregado con un sólo dopante,  $\text{CoAg}_5$  ha sido objeto de investigación en trabajos más generales [8] [9]. Los

*clusters* puros de cobalto y de plata también poseen estudios computacionales DFT previos que usaremos como comparativa. Los sistemas de Ag pura entre dos y diez átomos fueron explorados en [10], mientras que los de Co puro entre dos y veinte átomos se trataron en [11].

En todos los casos se utilizaron funcionales de intercambio-correlación diferentes al nuestro (veremos posteriormente la importancia de este concepto) por lo que las comparativas deben ser cuidadosas.

### 1.3.2. La inmiscibilidad plata-cobalto a nivel macroscópico.

La herramienta gráfica fundamental que proporciona la termodinámica en el estudio de la miscibilidad se denomina **diagrama de fases**. El que podemos observar en la Figura 3 corresponde a nuestros dos metales de transición y marca de manera clara la imposibilidad de crear mezclas estables a temperaturas bajas.

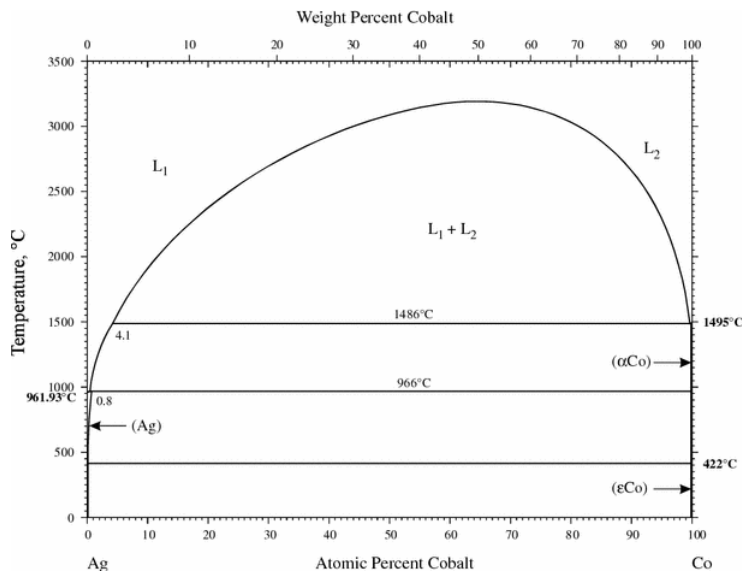


Figura 3: Diagrama de fases de la aleación Co-Ag en fase macroscópica [13].

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 sus estructuras geométrica y electrónica son completamente diferentes. Es por esto que estudiamos computacionalmente numerosas configuraciones que contienen un número variable de nuestras especies atómicas.

Un aspecto a resaltar es que todos los *cluster* simulados serán neutros eléctricamente, al contrario de los que se usaron en los experimentos que expusimos en 1.3.1 para facilitar su detección. A la hora de analizar y comparar resultados debemos estar prevenidos ante posibles diferencias.

En la Universidad de Valladolid ya se publicó un trabajo fin de grado que analizaba la miscibilidad en la escala nanométrica de dos especies inmiscibles en la fase *bulk*. [12] versa sobre qué ocurre en *clusters* de aluminio y estaño de manera similar a la que pretendemos seguir, con la excepción de que nosotros nos centraremos algo más en el momento dipolar magnético de los *clusters* porque el cobalto proporciona una mayor riqueza a esta magnitud. Se demostró que existen ciertos agregados nanométricos en los que ambas especies son miscibles, al contrario de lo que sucede en los sistemas macroscópicos. Está por ver si este trabajo que nos ocupa consigue probar algo similar en agregados de plata y cobalto.



## 2. Teoría del funcional de la densidad, la llave teórica del mundo nanométrico.

Puesto que este trabajo se trata de un acercamiento teórico-computacional, debemos contar con una herramienta lo suficientemente accesible y precisa como para poder considerarla estándar. Ésta debe no sólo recuperar resultados del área experimental sino prever características físicas de agregados que no se hayan podido sintetizar en el laboratorio. Otro aspecto de vital importancia es el coste computacional de las operaciones, que depende directamente del hardware disponible y del tiempo físico del que disponemos para este trabajo.

La llamada *teoría del funcional de la densidad*, abreviada como DFT, satisface estos requisitos desde el punto de vista matemático y operacional. En este apartado del trabajo expondremos los conceptos matemáticos clave de esta teoría cuántica no relativista y alcanzaremos a comprender mejor por qué este formalismo está tan extendido en el campo de las simulaciones, tanto físicas como de otras índoles.

Por último, indicar que el interés de nuestro trabajo está en conocer las energías y distribuciones espaciales a temperatura nula, 0 K. De no ser así, el paso de buscar un hamiltoniano adecuado se volvería poco más que imposible (y más si cabe en caso de tratar con estados no puros).

### 2.1. Preliminares: aproximación de Born-Oppenheimer.

Hemos definido los *clusters* como agregados de átomos, en nuestro caso plata y cobalto, de composición variable. A la hora de simularlos debemos encontrar las configuraciones espaciales de los distintos componentes, algo que viene directamente determinado por la distribución de las cargas eléctricas presentes en la estructura; esto es, las densidades de carga. Asimismo, los efectos más puramente clásicos como puede ser la inercia también juegan un papel relevante. Por tener los núcleos una masa, suponemos por simplicidad de una sola especie,  $M$  mucho mayor que la de los electrones  $m$ , su inercia será mayor y, en consecuencia, su movimiento será significativamente más *lento* que el de los electrones del sistema; el baile de unos no afecta al de los otros. A efectos prácticos, podría decirse que **los movimientos de los núcleos y de los electrones son independientes**. Esta es la idea física detrás de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Podría parecer una simplificación excesivamente burda, pero nada más lejos de la realidad. El éxito a la hora de predecir el comportamiento de muchos sistemas con esta aproximación es tal que rara es la aplicación para la que se tenga que desechar (existen casos muy concretos, como en los estados de transición de las reacciones químicas o la mecánica cuántica relativista). Gracias a esta separación de los movimientos, tratamos con dos ecuaciones de Schrödinger

simplificadas: una proporciona los autovalores energéticos de los núcleos y otro de los electrones. Esto es porque la función de onda total del sistema se puede factorizar como el producto de las funciones de onda nuclear  $\chi$  y electrónica  $\phi$ :

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \chi(\mathbf{R}_k)\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) \quad (1 \leq i \leq A \quad 1 \leq k \leq N)$$

Las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}_k$  se convierten en parámetros de nuestro sistema. Partiendo de un Hamiltoniano completo no relativista como el que sigue (en unidades atómicas):

$$H = \sum_{k=1}^A \frac{-1}{2M} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,k=1}^{N,A} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j<k}^A \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|}$$

llegamos a dos independientes correspondientes al movimiento nuclear y electrónico respectivamente. Los términos primero y segundo están asociados a la energía cinética de los núcleos y los electrones, respectivamente; el tercero a la interacción coulombiana atractiva entre los núcleos y los electrones. El cuarto y el quinto representan la repulsión coulombiana entre las cargas del mismo signo: electrón-electrón y núcleo-núcleo. El hamiltoniano en el que estamos interesados es el electrónico:

$$H_e^{BO} = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,k=1}^{N,A} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

Los avances con esta simplificación son cuantiosos en la economía de cálculo porque agiliza de manera notable la simulación sin perder, en nuestros sistemas, ni un ápice de validez. Reducimos con ello un problema de  $3(N + A)$  variables en derivadas parciales de segundo orden a uno de  $3N$ .

Para un seguimiento más profundo del mismo, recomiendo seguir el razonamiento mostrado en [14].

## 2.2. Funcionales y cálculo de variaciones.

Centrados ya exclusivamente en el problema electrónico, se presentan ante nosotros un interrogante: ¿cómo debemos tratar matemáticamente la disposición de los electrones en nuestro sistema? La respuesta más adecuada a día de hoy la encontraron los impulsores principales de la teoría DFT en un concepto matemático llamado funcional, una sutil evolución del concepto de función. Funcionales hay infinitos, pero todos comparten una definición como la que sigue:

**Definición 2.1** *Sea  $\mathbf{E}$  un espacio de funciones y  $\mathbb{R}$  el espacio de los reales. Un **funcional**  $S$  es toda aplicación  $S: \mathbf{E}^m \rightarrow \mathbb{R}$ .*

$S$  toma  $m$  funciones de  $\mathbf{E}$  y les asocia a cada una un número real. En general, nos interesan espacios de funciones con norma no degenerada y definida



positiva, como espacios de Banach (espacio vectorial normado con métrica completa). Por herencia clásica lagrangiana, nos interesa que nuestro funcional tenga unas buenas cualidades que le permitan estar sujeto a un principio variacional, para lo que requerimos de un aparatoso andamiaje matemático en el que se incluyen las derivadas funcionales. Sugerimos un vistazo al Apéndice 1 de [15] para una mejor comprensión del asunto, especialmente del concepto de *funcional débilmente no degenerado*. Aquí nos limitaremos a presentar el siguiente resultado:

**Lema 2.1** *Sea  $S$  un funcional débilmente no degenerado y  $\frac{\delta S}{\delta \phi_i}$  su derivada funcional respecto de la función  $\phi_i$ . El funcional se dice que es extremal cuando se verifica:*

$$\frac{\delta S}{\delta \phi_i} = 0 \quad (2)$$

Es posible ir un paso más allá, reescribiendo la condición para un caso en el que el funcional cuenta con una densidad bien definida, a la manera de la acción  $S$  y la densidad lagrangiana  $\mathcal{L}$ . En ese caso, si  $x^\alpha$  son un conjunto de coordenadas:

$$\frac{\delta S}{\delta \phi_i} = \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{i,\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_i} = 0 \quad (3)$$

¿Familiar? Son *casi* las ecuaciones de Euler-Lagrange, ya que para recuperar las ecuaciones clásicas deberíamos involucrar al tiempo y las coordenadas espaciales. La idea clave es: **necesitamos que los funcionales con los que trabajemos sean compatibles con la ecuación 2.**

Veamos una última definición como asiento de algunos conceptos profundos sobre los que se apoya la DFT:

**Definición 2.2** *Sea  $X$  un espacio vectorial sobre  $\mathbb{R}$  o  $\mathbb{C}$ . Se dice que  $X$  es un **espacio de Hilbert** si, además de converger en él toda sucesión de Cauchy, se verifica que su norma interna es la distancia euclídea entre dos elementos  $(x, y)$  del mismo:*

$$d(x, y) = \sqrt{\langle x - y | x - y \rangle}$$

*Dos ejemplos de espacios de Hilbert especialmente útiles en física son  $L^2(\mathbb{R})$  y  $L^2(\mathbb{C})$ , funciones reales y complejas de cuadrado integrable en las que estamos especialmente interesados en mecánica cuántica.*

### 2.3. Potencial químico.

El concepto fue introducido de forma primeriza por el célebre J.W. Gibbs para el estudio de sistemas heterogéneos constituidos inicialmente por partes homogéneas a una temperatura  $T$ , como bien se explica en [16]. Sabiendo que el cambio en energía interna  $dU$  en cada parte debe ser proporcional a los

cambios de masas de las distintas sustancias, en términos de sus respectivos moles  $dN_1 \dots dN_n$ , se tiene que la ecuación de Gibbs del sistema es:

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

donde  $dS$  hace referencia al cambio en la entropía del sistema,  $p$  a la presión y  $dV$  a la modificación del volumen. Podemos concluir lo siguiente:

**Definición 2.3** Llamamos **potencial químico** de una especie al coeficiente termoestadístico que marca el cambio en energía interna respecto del intercambio de materia a  $S$ ,  $V$  y  $N_j \neq N_k$  constantes:

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{j \neq k}}$$

La energía de Fermi,  $\epsilon_F$ , es su límite en 0 K. Otras expresiones analíticas se pueden extraer realizando distintas transformadas de Legendre. Para ver algunas interesantísimas propiedades del potencial químico en el contexto de la DFT, dirigimos al lector a los capítulos 4 y 5 de [17].

## 2.4. Energías de correlación y de intercambio. Densidad electrónica.

En los años 30 del siglo XX la colaboración entre Douglas Hartree y Vladimir Fock produjo un método de campo autoconsistente de obtención de funciones de onda electrónicas de estados estacionarios en sistemas cuánticos de más de dos cuerpos. La elegancia del algoritmo hizo que rápidamente comenzase a ser implementado en los primeros centros científicos de computación con el objetivo de reproducir los estados de los átomos más sencillos y de las moléculas más simples. Los investigadores hallaron funciones de onda exactas para estados fundamentales acompañadas de autovalores, energías, ligeramente distintas de las conocidas experimentalmente con alta precisión. En global, la diferencia entre ambas, si bien en valor absoluto puede ser más bien pequeña (del orden del 1 % de la energía total), localmente puede tener valores absurdamente abultados.

**Definición 2.4** Sea  $E$  la energía de un sistema cuántico y  $E_{HF}$  el valor de la energía de un estado estacionario proporcionado por el método de Hartree-Fock (HF). Llamamos **energía de correlación**  $E_{corr}$  a:

$$E_{corr} = E - E_{HF} < 0 \tag{4}$$

Usualmente denominadas en plural como *correlaciones*, sobre la base de HF se ha explorado mucho en este aspecto con técnicas de los más variopintas, desde combinación de millones de determinantes a teoría de perturbaciones en sistemas de muchos cuerpos (capítulos 4 y 6 de [18]). Estas energías se conservan, en general, bajo cambios moleculares o atómicos que no modifiquen ni el número

ni el tipo de de enlaces covalentes (las densidades electrónicas solapen significativamente) y suelen cambiar drásticamente cuando estos parámetros se ven modificados, como indica [17], en 20 o 30 miles de  $\frac{kcal}{mol}$ .

Existe otro concepto que hace referencia a la interferencia entre distintos estados cuánticos de los electrones en un sistema en tanto establece una correlación entre las variables orbitales y el espín. Puesto que los electrones pueden ser entendidos como ondas con una densidad de probabilidad asociada, resulta natural preguntarse si es posible que existan interferencias entre electrones pertenecientes a distintos estados. La magnitud que nos informa de este fenómeno es:

**Definición 2.5** *Sea un sistema cuántico multielectrónico, que por simplicidad tomaremos de dos electrones. Establecemos la **energía de intercambio** como:*

$$E_{inter} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5)$$

El signo de la integral suele ser positivo<sup>1</sup>. Para que esta cantidad sea significativa, el solapamiento entre las funciones de onda ha de ser razonable para la integral resultante posea cierta relevancia numérica. Los estados muy localizados en distintas regiones del espacio apenas contribuyen, mientras que los deslocalizados pueden resultar interesantes [3].

Llegamos a la primera letra de la DFT: *densidad*. En 2.1 conseguimos desligar el problema total que se nos planteaba en dos cometiendo un error muy poco significativo (o eso esperamos a estas alturas) y decidimos centrarnos en el aspecto electrónico. Entonces:

**Definición 2.6** *Sea  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  la función de onda de un estado estacionario no degenerado obtenida como autofunción del mismo hamiltoniano y definida en  $L^2(\mathbb{C})$  o en un producto tensorial de ese espacio por sí mismo. Llamamos **densidad electrónica**  $n(\mathbf{r})$  a:*

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (6)$$

Obviamente  $\int_V n(\mathbf{r}) dn(\mathbf{r}) = N$ . La extensión a sistemas con degeneración es sencilla y no presenta nueva física. No debemos preocuparnos por la convergencia de la integral 6 debido a que  $\Psi$  así definida (pertenece a  $L^2(\mathbb{C})$ ) tiene un valor finito en todos los puntos del espacio como no podía ser de otra manera. Llegados a este punto, el lector más ávido puede haberse percatado de que no hemos mencionado para nada el espín, ese extraño acompañante. En efecto, la suma a todos los espines del sistema está implícita en la integral de la definición 2.6.

<sup>1</sup>El integrando cuando  $\mathbf{r}_1 \simeq \mathbf{r}_2$  se transforma en el producto de dos módulos al cuadrado por una cantidad positiva.

## 2.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn. Representabilidad de las densidades electrónicas.

A partir de estas líneas comenzará a vislumbrarse la verdadera potencia del método del que pasito a pasito hemos ido desgranando sus ideas básicas.

Ha quedado claro que tanto  $n(\mathbf{r})$  como  $Z$  son magnitudes fundamentales en los sistemas electrónicos. De hecho, un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  determina completamente un hamiltoniano, y con él las propiedades del estado fundamental (GS a partir de ahora). ¿Es su recíproco correcto? De serlo, nos ahorraría una gran labor de buscar potenciales que ajustasen los estados electrónicos de los sistemas. En 1964 llegó la ansiada respuesta.

**Primer teorema de Hohenberg-Kohn 2.1** *El potencial externo  $v(\mathbf{r})$  queda determinado, salvo por una constante aditiva, por la densidad electrónica del sistema  $n(\mathbf{r})$ .*

**Corolario 2.1.1** *La densidad electrónica  $n_0(\mathbf{r})$  es suficiente para caracterizar el GS y las propiedades electrónicas del sistema.*

La demostración del primer teorema es una reducción al absurdo: asumir que existen dos potenciales que determinan una densidad electrónica y, aplicar la idea de que el GS es aquel con la menor energía. Se muestra en el capítulo 3 de [17]. Lo que verdaderamente nos importa es la ventana de posibilidades que abre su corolario: **no perdemos información del sistema (no generamos entropía) si dejamos de considerar la función de onda con  $3N$  variables y pasamos a usar un funcional de sólo 3**. Esto es ya un avance notabilísimo debido a que parece reducir sustancialmente nuestro tiempo de cálculo. Sólo cabe preguntarnos si las condiciones que hemos impuesto, postulado de simetrización para  $\Psi$  y no degeneración del GS, son las que fuerzan este teorema o no. Un estudio más detallado permite concluir que es un resultado general para todos los GS no degenerados.

Si el teorema 2.1 es cierto, entonces las distintas energías cinética,  $T$ , potencial,  $V$ , y total,  $E$ , dependerán funcionalmente de  $n(\mathbf{r})$ . La energía total del sistema será:

$$E = E_v[n] = T[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n]$$

La energía potencial electrónica se puede demostrar, incluso con HF se llega a un análogo, que tiene la forma  $V_{ee} = J[n] + K$ , donde  $J[n]$  es la repulsión coulombiana asociada con cargas del mismo signo y  $K$  es el llamado término cuántico de intercambio visto en 2.5. Es de suma importancia porque es la mayor contribución de las correlaciones 2.4. A continuación, agrupando  $F_{HK} = T[n] + V_{ee}[n]$  y reescribiendo  $V_{ne}$  llegamos a:

$$E_v[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK} \quad (7)$$

Apuntamos que puesto que  $F_{HK}$  depende *única y exclusivamente* de  $n(\mathbf{r})$ , se dice que es un *funcional universal* de  $n(\mathbf{r})$ . Estamos listos para el segundo y potente teorema:

**Segundo teorema de Hohenberg-Kohn 2.1** *Sea  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  una densidad electrónica de prueba definida como en 2.6. Sea  $E_0$  la energía del GS. Entonces, se cumple la siguiente relación:*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] \quad (8)$$

Este principio variacional nos da **una cota inferior al resultado de la energía que obtengamos con una densidad electrónica**. La demostración tampoco es excesivamente compleja y está presente, de nuevo, en el capítulo 3 de [17]. La gracia reside en realizar el cálculo con el método de multiplicadores de Lagrange para el GS para producir, via lema 2:

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (9)$$

Establecemos así la relación entre el potencial químico y las variaciones. Si conociéramos perfectamente  $F_{HK}$ , podríamos determinar unívocamente  $E_v$ . 9 es la ecuación termodinámica básica de trabajo de la DFT.

Vamos a introducir muy brevemente dos conceptos más que van a resultar importantes a la hora de encontrar la densidad electrónica del GS de nuestros sistemas.

**Definición 2.7** *Sea  $n(\mathbf{r})$  una densidad electrónica definida como en 6. Se dice que es **v-representable** si es la densidad asociada con la función de onda antisimétrica que es función propia del hamiltoniano 1 con algún potencial externo  $v(\mathbf{r})$ .*

No todas las densidades pertenecen a este conjunto, y es una cuestión peliaguda para nuestro método porque todas aquellas que no lo hagan deberíamos descartarlas como prueba en 8. Para una discusión sobre esta representabilidad en redes cuánticas, consultar [19]. Afortunadamente, se encontró otra condición que sí es satisfecha por todas:

**Definición 2.8** *Sea  $n(\mathbf{r})$  una densidad electrónica definida como en 6. Se dice que es **N-representable** si posible obtenerla de alguna función de onda antisimétrica.*

## 2.6. Método de Kohn-Sham.

Los físicos teóricos Walter Kohn y Lu Sham inventaron un ingenioso acercamiento al funcional de la energía cinética  $T[n]$  que permitió de manera definitiva la implementación de la DFT en programas de cálculo debido a que reduce los errores que producían las aproximaciones drásticas de los modelos antiguos (Thomas-Fermi y sus derivados) y cuenta con un algoritmo más eficiente. Conviene remarcar que estamos tratando con sistemas sin la presencia

de campos magnéticos externos, que requiere de un formalismo algo distinto del que veremos en esta sección.

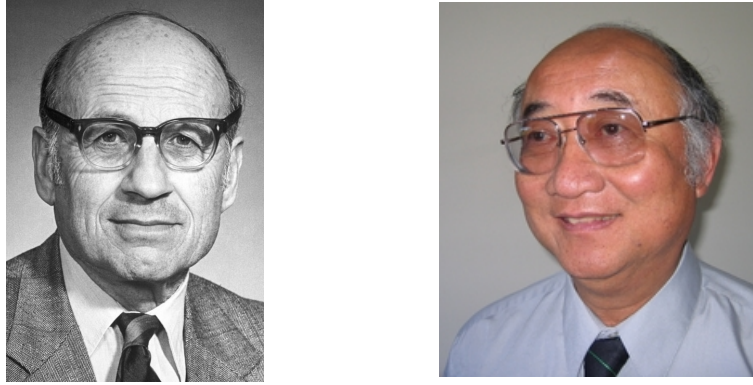


Figura 4: Walter Kohn y Lu Sham [20] y [21].

Su propuesta consiste en definir unos *orbitales ficticios* que permiten computar  $T[n]$  de manera rápida, dejando un pequeño error para ser tratado por separado. Tenemos un hamiltoniano  $H_s$  de un sistema de referencia sin repulsión:

$$H_s = \sum_i^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \quad (10)$$

para el cual la densidad electrónica del GS es exacta. Podemos formar su función de onda a la manera de HF con un determinante de Slater:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \cdots \psi_N] \quad (11)$$

donde las funciones  $\psi_i$  son las  $N$  autofunciones de menor energía de la ecuación de autovalores del  $H_s$  previamente definido. El funcional de energía cinética  $T_s[n]$  queda como:

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | \sum_i^N -\frac{\nabla_i^2}{2} | \Psi_s \rangle = - \sum_i^N \langle \psi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle \quad (12)$$

La densidad electrónica es de la forma:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i|^2 \quad (13)$$

Llegados a este punto podría pensarse que siguiéramos constriñidos por la v-representabilidad de la densidad. Sin embargo nos vamos a aprovechar de que, como apuntamos previamente, basta que se cumpla únicamente el criterio de la

N-representabilidad. Ahora bien, 12 aún no es el funcional de energía cinética que definimos en las páginas anteriores. Reescribimos  $F_{HK} = T[n] + V_{ee}[n]$  como:

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n]$$

con la llamada **energía de intercambio-correlación**, una evolución de los conceptos 2.4 y 2.5 que introduce de manera decisiva la DFT:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - J[n] \quad (14)$$

La ecuación 9 aparece transformada en:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (15)$$

Donde:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \quad (16)$$

Resolviendo de manera autoconsistente el hamiltoniano 10 junto con 16 podemos obtener la densidad electrónica del GS de nuestro sistema y el potencial efectivo que experimenta. **Estas son las ecuaciones de Kohn-Sham (KS)**. La energía total del sistema electrónico es:

$$E[n] = \sum_i^Z \epsilon_i + E_{xc}[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (17)$$

con  $\epsilon_i = -\sum_i^N \langle \psi_i | \frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle = T_s[n] + \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Queda claro que, al igual que en el método de HF, **NO es la suma de autovalores**.

## 2.7. Implementación computacional de las ecuaciones de Kohn-Sham. Rango de validez y extensión a temperaturas finitas.

Abandonamos en este apartado todo el formulario que hemos provisto la DFT y nos centramos en los aspectos puramente prácticos.

¿Cuál es el algoritmo de KS? En todos los códigos que siguen la teoría desarrollada anteriormente aparece el siguiente **proceso autoconsistente**:

- 1.- Tomamos una densidad electrónica  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  que sea N-representable. Ciertamente es que, aunque toda función de este conjunto nos valdría, existen ciertas funciones de prueba que suelen ser mejores en cuanto al tiempo de cálculo necesario para converger partiendo de ellas.
- 2.- Calculamos 16 para esa densidad y con él los autovalores y autofunciones de 10.

- 3.- Obtenemos la densidad electrónica  $\tilde{n}'(\mathbf{r})$  asociada con los orbitales ficticios 13 y compararla con la de prueba. Si coinciden, dentro de un rango razonable definido por el programador o el usuario, se termina el proceso. Si no...
- 4.- Diseñar una nueva  $\tilde{n}''(\mathbf{r})$  a partir de  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  y  $\tilde{n}'(\mathbf{r})$  para volver al paso 2.

Un programa como nuestro DACAPO es capaz de realizar miles de iteraciones de este proceso hasta conseguir encontrar la densidad adecuada y el valor de energía electrónica asociado.

El funcional 14 es el principal causante de que el DFT no sea, comparativamente hablando, un método exacto. Su construcción es aproximada porque no se conoce la expresión matemática exacta del mismo, lo que da juego a una enorme variedad de diversos acercamientos. Existen tres tipos fundamentales:

- **LDA (Local Density Approximation):** modela el funcional como un gas de electrones uniforme con el valor de la densidad que corresponda en cada punto.
- **GGA (Generalized Gradient Approximation):** modela el funcional como un gas de electrones en el que tiene en cuenta tanto el valor de la densidad como el módulo de su gradiente. El funcional utilizado en este trabajo, PW91, pertenece a esta categoría [24].
- **Híbridos:** combina los dos anteriores.

Dentro de todo el conjunto de funcionales existentes, algunos fueron diseñados atendiendo a datos fenomenológicos, como el famoso B3LYP, y otros simplemente como herramientas de cálculo.

Antes de dar por zanjada esta sección, deberíamos dejar claro qué hemos ganado recorriendo este camino. Repetimos que la gran novedad de la DFT consiste en incorporar el funcional de intercambio-correlación como término completo en lugar de uno de correlación y otro de intercambio. En los métodos de Hartree y HF, esto no sucede así, ya que obvian o bien ambos fenómenos o bien uno (la correlación), restringiendo la validez de los resultados. A nivel computacional, no obstante, la introducción de este nuevo funcional nos lleva directos a la resolución costosísima, a priori, de ecuaciones integro-diferenciales. La experiencia dicta que, con una ligera aproximación en el término de intercambio muy alejada del orden de magnitud del problema habitual, podemos bordear el problema del coste de cálculo de manera sin perder apenas precisión en los resultados [22].

El problema nuclear planteado en la sección 2.1 nunca llegamos a resolverlo computacionalmente, sino que imponemos unas coordenadas nucleares iniciales que determinan un potencial y, a partir de ahí, dejamos que el programa resuelva la parte electrónica y que pueda ajustar a conveniencia las posiciones nucleares



buscando mínimos en el funcional 17 para distintas configuraciones.

En cuanto a temperaturas finitas, el problema requiere trabajar con el conjunto gran-canónico. Así, en un sistema multipartículas con una temperatura  $\theta$  y un potencial químico  $\mu$ , el potencial gran-canónico es un funcional de  $n[\mathbf{r}]$  y presenta un mínimo absoluto en la densidad electrónica de equilibrio. No vamos a profundizar en esta idea, altamente interesante, que se puede encontrar en [17] y [22].

Como último apunte, el espín de nuestros sistemas experimentales no va a ser nulo (ni lo vamos a forzar puesto que de ello depende parte de nuestro trabajo). Esto significa que la teoría expuesta previamente es incompleta. La extensión, sin embargo, no presenta nuevos conceptos que debieran mencionarse, motivo por el cual optamos por presentar lo anterior. Nos remitimos por última vez a [17] y [22].



### 3. El manual de instrucciones. Metodología

Consideramos a todas luces necesario dedicar unas páginas a describir el funcionamiento del software de implementación de DFT ya mencionado (DACAPO), así como los aspectos y procedimientos prácticos tenidos en cuenta durante la realización de los cálculos necesarios y la interpretación de los resultados, de manera que incluso el lector novato pueda, así esperamos, retener una idea acerca de los entresijos computacionales y físicos que aparecen en la siguiente sección.

#### 3.1. Detalles acerca del procedimiento.

Hemos de recordar que se establecieron nuestros objetivos en el apartado 1.3. Este trabajo versa acerca del análisis de hasta ochenta y cinco estructuras diferentes, dentro de los límites que nos impusimos, simuladas sobre el hardware del *cluster LARISA* del Grupo de investigación reconocido (GIR) *Física de nanoestructuras* asociado al departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica (FTAO).

El código *python* DACAPO ya hemos mencionado que se nos plantea como una precisa herramienta computacional para tratar con nanoestructuras simuladas debido a que incorpora las ecuaciones de KS. Evidentemente, esto es tan sólo el corazón de una gran estructura de capas, con lo que trataremos de resumir algunas de sus otras características. El usuario proporciona las posiciones iniciales de los átomos<sup>2</sup> que conforman el sistema que quiere analizar. El código las lee y establece lo que se ha venido a llamar superficie de energía, una representación matemática de la distribución de la energía del sistema en función de la posición sus componentes. Una vez establecida, DACAPO trabaja hasta encontrar unas posiciones que constituyan, según el modelo DFT, un mínimo local de la energía del sistema. Este método precisa generalmente de varias iteraciones y como no tenemos ninguna garantía, a priori, de que el resultado final sea el punto de mínima energía, debemos probar con varias disposiciones iniciales para cada caso dentro de los límites de la razón y la medida. Cuánto mejor sea el método de búsqueda, mayor será nuestra seguridad de estar cerca del mínimo absoluto.

Para comenzar las simulaciones se precisa de un archivo con extensión `.csh` que interprete los parámetros de simulación recogidos en otro archivo `.py` y ejecute el programa. Se generan nuevos archivos, entre los que destacan:

- `.nc` binario que contiene toda la información sobre la densidad electrónica en cada iteración de código.
- `.txt` 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.

---

<sup>2</sup> Están caracterizados formalmente por pseudopotenciales. Más en la siguiente página.

En particular, gracias a este último podemos representar la geometría del cluster en cada iteración a través del programa XMakeMol.

Mencionamos previamente el uso de los llamados pseudopotenciales para implementar computacionalmente las especies atómicas. Presicémoslo: *realmente* no simulamos todos los electrones de los átomos sino que tan sólo se tienen en cuenta sus electrones más externos: uno para la plata ( $4d^{10}5s^1$ ) y tres para el cobalto ( $3d^74s^2$ ). Incluso con esto en mente, no podemos simplemente olvidarnos de los electrones del llamado *core*, cuya influencia se incorpora mediante los pseudopotenciales *ultrasoft* de D. Vanderbilt [23]. Esto implica que los electrones simulados no se mueven en el potencial coulombiano generado por los núcleos atómicos, sino que se mueven en el potencial conjunto generado por núcleos y capas internas. Podemos entender ahora por qué el valor de la energía final dado por el código no es el correspondiente a la expresión 17 sino a otro desplazado una cierta cantidad real. Sin embargo **para diferentes geometrías de un mismo cluster las diferencias de energía sí son las reales.**

¿De dónde viene la necesidad de utilizarlos? Recordamos que necesitamos obtener de manera autoconsistente los autovalores y las autofunciones del hamiltoniano 10. Los autovalores son números reales ( $H_s$  es hermítico) y las autofunciones deben ser expresadas de manera conveniente en una base. En el mundo de las simulaciones DFT, dos grandes conjuntos de bases están disponibles: las gaussianas, más utilizadas en química-física, y las ondas planas. Nosotros utilizamos las segundas porque nuestro programa funciona gracias a algunas ideas de la física de la materia condensada, como se expondrá en el apartado siguiente, donde las ondas planas son fundamentales al poder expandir las funciones de ondas electrónicas en los puntos  $k$  de la red recíproca del cristal. El uso de estas bases requiere de pseudopotenciales debido a que al eliminar la simulación del núcleo y los electrones del *core* se requieren menos ondas planas para expandir de manera satisfactoria la función de onda electrónica, reduciéndose el coste computacional sin perder precisión en trabajos como el presente.

### 3.1.1. Razón vs. Imaginación.

En lugar de maquinar exóticas posibilidades relativas a la disposición de los átomos en las estructuras conviene tener claro algunos aspectos acerca de las tendencias de las especies atómicas que se traten. Para lo que nos atañe, la plata tiende a estructuras planas mientras que el cobalto a ganar volumen. Este ha de ser nuestro punto de partida a la hora de preparar los distintos ficheros de cálculo. Hay que tener cuidado también con no repetir simulaciones con geometrías iniciales relacionadas con otras ya realizadas por transformaciones de simetría. Evidentemente, el número de posibles configuraciones aumenta con el número de átomos, si bien es cierto que tratando los de once átomos nos fijaremos en algunas estructuras características de ese tamaño con una fuerte simetría.

Cada vez que DACAPO termina un proceso de optimización llega el turno

de comprobar si 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 puede deparar números de ocupación fraccionarios si la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO es minúscula a la temperatura de simulación. En caso de quedar números alejados de la unidad o cero 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) o con un umbral convergencia más estricta (el usado por nosotros es de 0.01). El problema aparece en los casos con un número impar de electrones y los orbitales HOMO y LUMO se corresponden con estados de energía prácticamente igual pero espín opuesto. En nuestro dímero de cobalto este suceso cobra una vital importancia, dificultando tremendamente la convergencia.

### 3.2. Algo más sobre DACAPO.

Se trata de un programa inspirado en los métodos de la física de la materia condensada, como ejemplifica la utilización de una base de ondas planas antes mencionada. 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, definidos en 2.7. En la sección anterior fueron introducidas algunas de las consideraciones pero queremos ir un poco más allá.

Dado que un programa no puede usar un conjunto base infinito de ondas planas, es necesario imponer las denominadas *condiciones de contorno cíclicas* a las ecuaciones de Kohn-Sham, que eliminan los efectos de superficie. DACAPO simula una celdilla, que se conoce como supercelda, de un sólido cristalino infinito. Para no perder el carácter individual del *cluster* que simulamos en cada una, las superceldas deben ser notablemente mayores que el cluster. En todos nuestros cálculos, la supercelda utilizada tiene unas dimensiones de  $15\text{\AA} \times 15\text{\AA} \times 15\text{\AA}$ . Hay que especificar asimismo, como característica fundamental, el potencial de intercambio y correlación 14 utilizado. En nuestro caso utilizamos el potencial **Perdew-Wang 91 GGA (PW91)**. Más información sobre el funcional utilizado puede encontrarse en [24].

### 3.3. ¿Qué entendemos por miscibilidad?

Una experiencia científica que muchos presenciamos a edades tempranas consiste en verter sobre un mismo recipiente una cantidad indefinida de agua y de aceite de cocina y observar que el estado final, al contrario de lo que sucede con otros líquidos, no se corresponde a una mezcla homogénea sino a una heterogénea donde ambos productos se muestran bien diferenciados. Todas los líquidos que experimentan este fenómeno se dice que son *inmiscibles*.



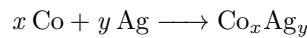
Figura 5: Ejemplo de inmiscibilidad macroscópica.

Podemos estudiar la miscibilidad no sólo de líquidos sino de metales también, nuestro caso, porque indica cuáles pueden formar aleaciones. Ya indicamos en 1.3.2 que en la fase macroscópica la plata y el cobalto eran inmiscibles y vamos a tratar de demostrar con nuestros resultados que existe al menos un agregado microscópico para el cual esta regla se rompe. ¿Cómo?

Calcularemos la estabilidad de los sistemas, tomando el GS más favorable de entre todos los isómeros calculados en cada caso, como si tratáramos con una reacción química y quisiéramos obtener el balance energético. La regla de oro será la misma: **si la energía del sistema final es menor que la inicial, entonces el producto será favorable, deduciéndose lo opuesto en caso contrario**. De todos modos, no existe una única energía que calcular en estos procesos, sino que nos daremos unas definiciones convenientes que nos ayudarán en la tarea de la miscibilidad.

### 3.3.1. Energías cohesiva, de mezcla y de sustitución.

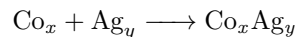
La primera y más evidente es la energía de formación a partir de los átomos libres. Sea la reacción siguiente:



Denotamos como **energía cohesiva** a la cantidad:

$$E_c(\text{Co}_x\text{Ag}_y) = E(\text{Co}_x\text{Ag}_y) - xE(\text{Co}) - yE(\text{Ag}) \quad (18)$$

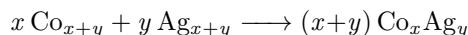
Otra opción consiste en partir de clusters ya formados y terminar en una combinación:



Definimos la **energía de mezcla 1** como:

$$E_1(\text{Co}_x\text{Ag}_y) = E(\text{Co}_x\text{Ag}_y) - E(\text{Co}_x) - E(\text{Ag}_y) \quad (19)$$

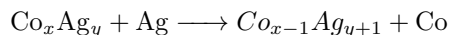
En los dos casos anteriores, el número de átomos que formaba cada agrupación al inicio era menor que el número de átomos del estadio final. Por tanto, si queremos comparar el balance energético entre *clusters* del mismo tamaño en una situación como:



debemos atender a la **energía de mezcla 2**:

$$E_2(\text{Co}_x \text{Ag}_y) = E(\text{Co}_x \text{Ag}_y) - \frac{x}{x+y} E(\text{Co}_x) - \frac{y}{x+y} E(\text{Ag}) \quad (20)$$

Asimismo, otra cantidad que nos ayuda es conocer el balance en la sustitución de un átomo de una especie por otra en un *cluster*:



llamamos **energía de sustitución de Co por Ag** a:

$$E_{\text{Co} \rightarrow \text{Ag}}(\text{Co}_x \text{Ag}_y) = E(\text{Co}_{x-1} \text{Ag}_{y+1}) + E(\text{Co}) - E(\text{Ag}) - E(\text{Co}_x \text{Ag}_y) \quad (21)$$

Se puede definir análogamente la **energía de sustitución de Ag por Co**:

$$E_{\text{Ag} \rightarrow \text{Co}}(\text{Co}_x \text{Ag}_y) = E(\text{Co}_{x+1} \text{Ag}_{y-1}) + E(\text{Ag}) - E(\text{Co}) - E(\text{Co}_x \text{Ag}_y) \quad (22)$$

A lo largo del trabajo tendremos que ir comparando las distintas energías para extraer resultados concluyentes. Cada una de ellas por separado no nos dirá *toda la verdad* sobre el *cluster* pero todas juntas contribuirán, especialmente en 4.2, a estudiar la miscibilidad de las dos especies a escala nanométrica.

### 3.3.2. Estabilidad química: gap HOMO-LUMO.

El otro aspecto que debemos analizar es la diferencia de energías entre el orbital molecular ocupado más energético y el menor desocupado como una medida de la estabilidad química del sistema (visto en 1.3.1). **La distancia entre estos dos orbitales es la menor altura que debiera saltar un electrón para poder participar de una reacción que produjera nuevas estructuras.** Por lo tanto, un gap elevado es propio de sustancias poco reactivas y muy estables.

El código de DACAPO trabaja con un número de *puntos*  $k$  debido a la herencia de la física del estado sólido a la hora de simular la supercelda. El usuario es quien los determina a su gusto; nosotros escogimos dos en la dirección X y dos en la Y<sup>3</sup>, aunque debido a la simetría de nuestro 'cristal' solo habrá dos independientes. En el archivo `.txt` de salida, las energías de los electrones vienen especificadas según el punto  $k$ , con lo que para cada agregado existen dos gaps. Decidimos quedarnos con el menor de ambos.

---

<sup>3</sup>Contamos asimismo con un punto irrelevante en la dirección Z.





## 4. Resultados de las simulaciones.

Llega el momento de entrar en los resultados obtenidos por los cálculos realizados por DACAPO. Comenzamos por presentar las estructuras calculadas para luego examinar las magnitudes que introdujimos en 1.3.2. En todas las imágenes se mantiene el siguiente código atómico: gris es plata y rojo es cobalto.

Las estructuras de plata estudiadas en [10] se simularon con una gran variedad de funcionales de intercambio-correlación. Puesto que las magnitudes energéticas de este trabajo no coinciden con aquellas en las que nosotros hemos incidido en la sección 1.3.2, tan sólo nos fijaremos en las geometrías y en la distancia interatómica que proporcionan los autores. Sólo haremos una excepción al tratar de la separación entre platas en el dímero porque para él utilizaron el funcional MPW1PW91, surgido de ciertas modificaciones realizadas sobre nuestro PW91. La proximidad teórica entre ambos hace que tomemos esta decisión. El artículo del cobalto por su parte, [11], utiliza el funcional Perdew-Bruke-Ernzerhof (PBE) para todas las simulaciones. Proporciona información sobre el momento magnético que será comparada debidamente con nuestros cálculos y las geometrías de mínima energía .

### 4.1. Clusters 1-6 átomos.

#### 4.1.1. Geometrías de los *clusters*.

Los dímeros son los más sencillos puesto que se componen exclusivamente de dos átomos y el único parámetro disponible que permite diferenciarlos es la distancia entre los elementos (objeto de discusión del siguiente apartado). Hemos de resaltar que, a pesar de lo anterior, el dímero de cobalto no resulta sencillo de simular sino todo lo contrario debido a que la separación entre dos orbitales críticos es mínima. Esto provoca que el algoritmo explicado en 3.2 entre en bucles infinitos a las temperaturas ínfimas en las que simulamos por la rigidez de la distribución de Fermi-Dirac. Este problema se soluciona simulando a una T mayor, de 0.5 K. Pueden visualizarse en la figura 6.

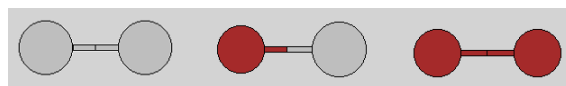


Figura 6: Dímeros de plata y cobalto.

En 7 observamos a los integrantes de la familia de tres átomos. Todos los miembros de esta familia mantienen la linealidad, si bien el  $\text{CoAg}_2$  tiene una silueta arqueada. La geometría de  $\text{Ag}_3$  coincide con la obtenida en [10] para el anión con el funcional SVWN5 pero discrepa con el neutro, para el que encuentran un triángulo. Exactamente lo mismo sucede en [11] con el  $\text{Co}_3$ .

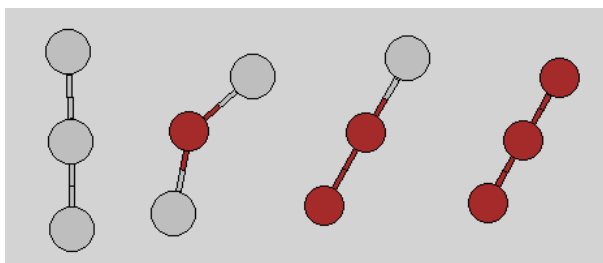


Figura 7: Agregados de tres átomos de plata y cobalto.

Para los *clusters* de cuatro átomos observamos una diferencia incipiente en la tendencia geométrica de las dos especies: mientras que la plata prefiere entornos planos, coincide la simetría  $D_{2h}$  con la de [10], el cobalto tiende hacia estructuras que no lo son. El efecto de la plata domina en  $\text{CoAg}_3$  y  $\text{Co}_2\text{Ag}_2$  y el del cobalto en  $\text{Co}_3\text{Ag}$  (ver 8), haciendo aparecer las denominadas estructuras de *alas de mariposa*. El *cluster* más estable de  $\text{Co}_4$  encontrado en [11] posee, en contraposición, una estructura piramidal.

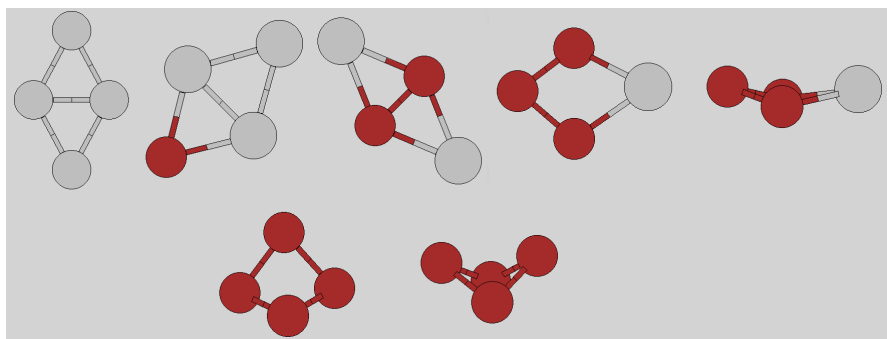


Figura 8: Agregados de cuatro átomos de plata y cobalto.

Las mismas tendencias espaciales se mantienen en las estructuras de cinco átomos, aunque es necesario que aparezcan cuatro átomos de cobalto para que los sistemas tridimensionales aparezcan, como puede comprobarse en 9.  $\text{Ag}_5$  es  $C_{2v}$  tanto aquí como en [10]. Los resultados de [11] siguen en desacuerdo con los nuestros aunque esta vez coincidimos en el carácter tridimensional de la aleación. En ese trabajo se obtiene como estructura de mínimo una bipirámide triangular.

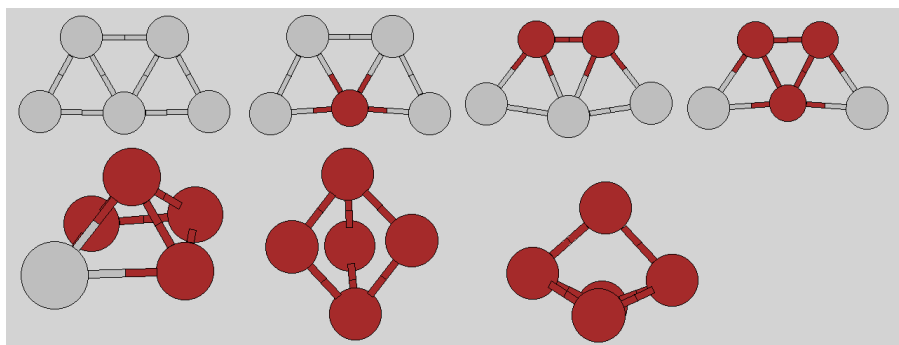


Figura 9: Agregados de cinco átomos de plata y cobalto.

Finalmente, los miembros de seis átomos mantienen la idiosincrasia. La plata adopta una estructura triangular equilátera  $C_{2v}$  añadiendo de manera conveniente el nuevo átomo a la trapezoidal anteriormente mencionada. El cobalto puro se organiza en un octaedro  $O_h$ . Los *clusters* mezcla varían tanto sus geometrías como el componente miscible: las especies prefieren permanecer juntas salvo en  $\text{Co}_2\text{Ag}_4$ . Ver figura 10 para más detalles. Se invierte sin embargo la tendencia en el acorde de los puros con los trabajos previos: coincide el octaedro del  $\text{Co}_6$  con [7] y [11] a la vez que según [10] la plata, realmente su anión, ganaría una tridimensionalidad que aquí no aparece.

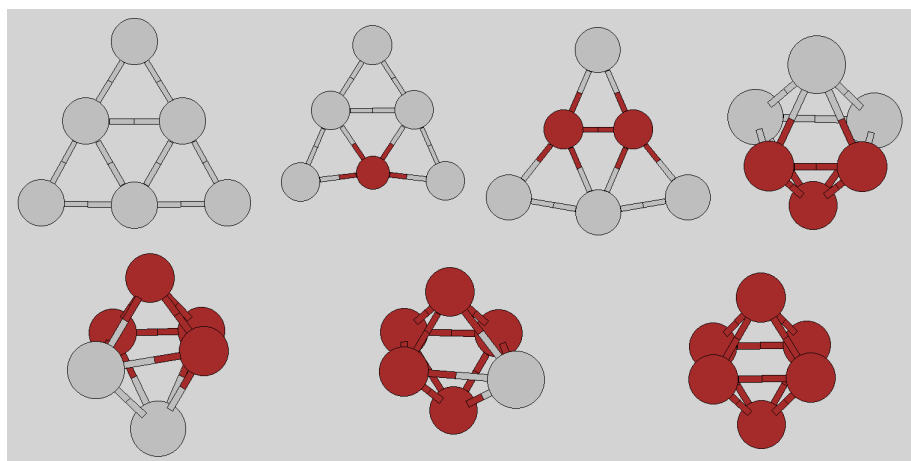


Figura 10: Agregados de seis átomos de plata y cobalto.

Nos surgen dos preguntas:

- 1.- ¿Podemos observar ya algunas evidencias de la inmiscibilidad? **SÍ.** En varias de las estructuras antes presentadas comprobamos que la relación

entre la plata y el cobalto es análoga a la del agua y el aceite para los sistemas más estables: átomos de la misma especie tienden a juntarse. Existen algunas excepciones ( $\text{Co}_2\text{Ag}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{Ag}_2$  y  $\text{Co}_2\text{Ag}_4$ ) pero la tendencia global es verdadera.

- 2.- ¿Son estos cálculos suficientes para extrapolar el razonamiento para tamaños mayores? Por muy desilusionante que pueda suponer, **NO**. Deberíamos estudiar muchos más tamaños antes de poder hacer cualquier afirmación sobre la mezcla. De hecho, en este mismo trabajo exploraremos las familia de once átomos de plata y cobalto y tendremos tiempo de dilucidar si alguna de las tendencias apuntadas se mantiene o si sucede todo lo contrario.

#### 4.1.2. Distancias de enlace.

Procedemos a representar gráficamente y discutir de manera breve acerca de las distancias interatómicas de esos *clusters*. Tenemos en la figura 11 todas las distancias medias para cada agregado: tanto entre dos átomos cualesquiera como entre dos especies determinadas. A primera vista puede parecer poco clarificador, pero tratemos de extraer alguna conclusión de esa telaraña multicolor. Las líneas azules unen distancias promedio globales de cada estructura, mientras que la grisácea, la negra y la roja hacen lo propio referidas únicamente a plata-plata, plata-cobalto y cobalto-cobalto respectivamente.

La **distancia promedio entre dos átomos vecinos dentro de cada familia del mismo número de componentes es máxima entre platas puras y mínima entre cobaltos puros**. En los sistemas de composición intermedia el promedio está acotado entre los valores superior de la plata pura e inferior del cobalto puro para cada familia, salvando el  $\text{CoAg}_2$  y el  $\text{Co}_2\text{Ag}_4$ . En el caso de **dos átomos de plata, existe una fuerte dependencia respecto del número de átomos de cobalto** que cohabiten la estructura: si no existe ninguno, mantiene una distancia de unos 2.7 Å para los sistemas de más de tres átomos. La presencia de un conjunto de cobaltos modifica este valor notablemente ( $\text{Co}_3\text{Ag}_3$  y  $\text{Co}_4\text{Ag}_2$  como casos más representativos). Una **situación equivalente es la que tiene lugar con la distancia entre cobaltos**, sólo que sigue una tendencia ascendente hasta acercarse a los 2.3 Å. Los valores de referencia para la distancia macroscópica mínima entre dos primeros vecinos son de 2.51 Å en el caso de cobaltos puros según la red HCP que adopta, mientras que la mínima entre platas es 2.89 Å en una FCC [25]. La **separación entre cobalto y plata vecinos presenta unos valores intermedios** como podría intuirse ingenuamente y es la que presenta una tendencia más clara a aumentar con el tamaño, acercándose mucho a la distancia entre platas en los sistemas de seis átomos.

La simulación del anión  $\text{Ag}_2^-$  en [10] proporciona una separación entre platas de 2.59 Å frente a los 2.55 Å que obtenemos nosotros. Hay un buen acorde.

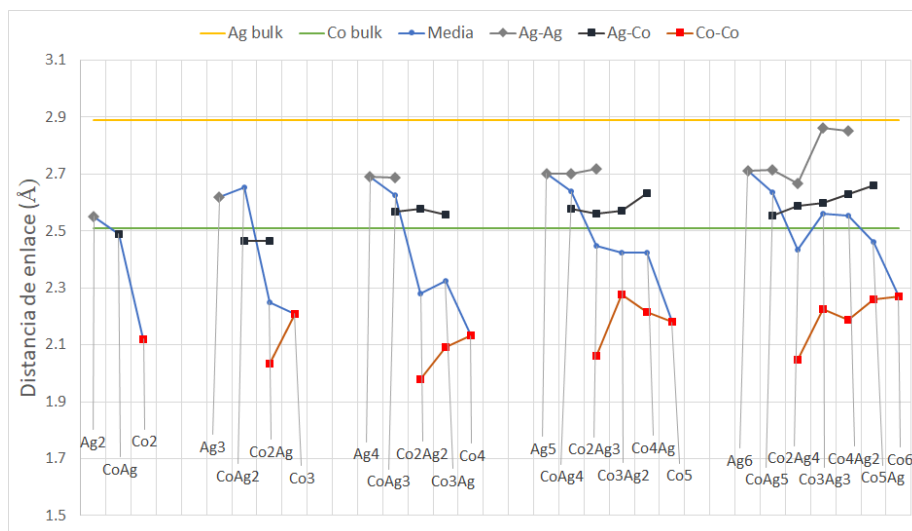


Figura 11: Distancias entre átomos contiguos en *clusters* de dos a seis átomos.

#### 4.1.3. Energías.

Tanto la plata como el cobalto en su fase sólida macroscópica, *bulk*, tienen una energía cohesiva  $E_c$  con unos valores bien conocidos: -2.96 eV para la primera y -4.387 eV para el segundo. En la siguiente figura, representamos estos valores y los comparamos con los encontrados en nuestras estructuras de mínima energía.

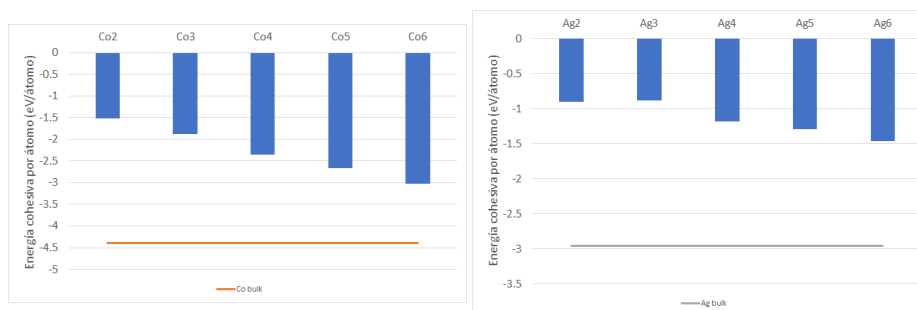


Figura 12: Energía cohesiva por átomo en *clusters* puros de dos a seis átomos.

Esta magnitud y las energías de mezcla aparecen expresadas por átomo y no por *cluster* por tratarse de lo habitual (tomar los valores dados al aplicar las fórmulas de 3.3.1 y dividirlos por el número de átomos que tenga el agregado final). Se denota de la gráfica la tendencia sensata por parte de ambas sustancias a aproximarse al valor macroscópico a medida que crece el tamaño de los

sistemas. En el estadio final de seis átomos, ambas especies distan aproximadamente 1.5 eV del límite, si bien esta distancia es ligeramente menor en el cobalto (-1.358) que en la plata (-1.492).

Abandonamos los agregados puros y consideramos todos hasta seis átomos. Esta figura permite visualizar una tendencia oculta en el caso previo como es el hecho de que la sustitución de un átomo de Ag por uno de Co aumenta la energía

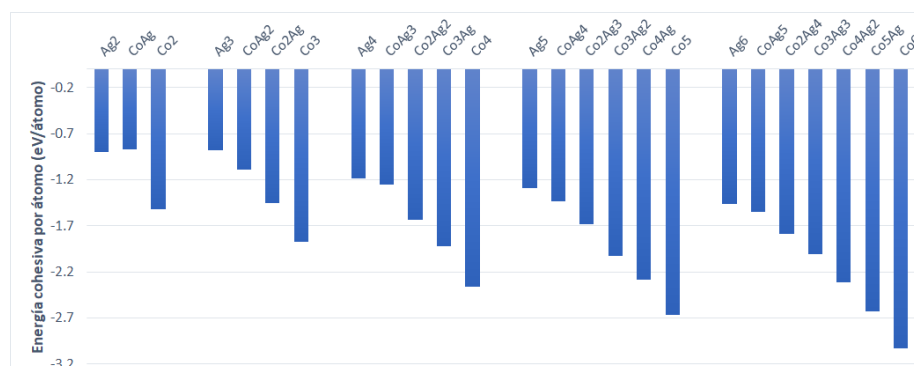


Figura 13: Energía cohesiva por átomo en *clusters* de uno a seis átomos.

cohesiva en todos los casos, salvo en el paso de Ag2 a CoAg, se vuelve más negativa, hasta llegar al límite de cada familia situado en el agregado puro de Co. ¿Hay alguna relación entre esto y las distancias de enlace? Salvo en (Co2Ag2 y Co4Ag2), el aumento de energía cohesiva viene acompañado de una disminución de la separación media entre átomos. Puesto que todas son negativas, podemos afirmar que **los *clusters* son más estables que el conjunto de átomos individuales.**

Discutamos ahora las energías de mezcla, disponibles en la figuras 14 y 15.  $E_1$  es negativa para todos los agregados, al igual que  $E_c$ , proporcionando un indicador inequívoco de que **la estabilidad de las estructuras tipo  $Co_xAg_y$  es mayor que sus constituyentes puros.** Destacamos el caso del CoAg, el más estable de todos. Esto ayuda en nuestra búsqueda de los agregados especiales ya mencionados de plata con un cobalto, ya que de no haber resultado favorable este resultado se reducirían nuestras esperanzas de encontrarlos (repetimos que estos resultados no anticipan de manera segura nada de lo que veremos con los mayores).

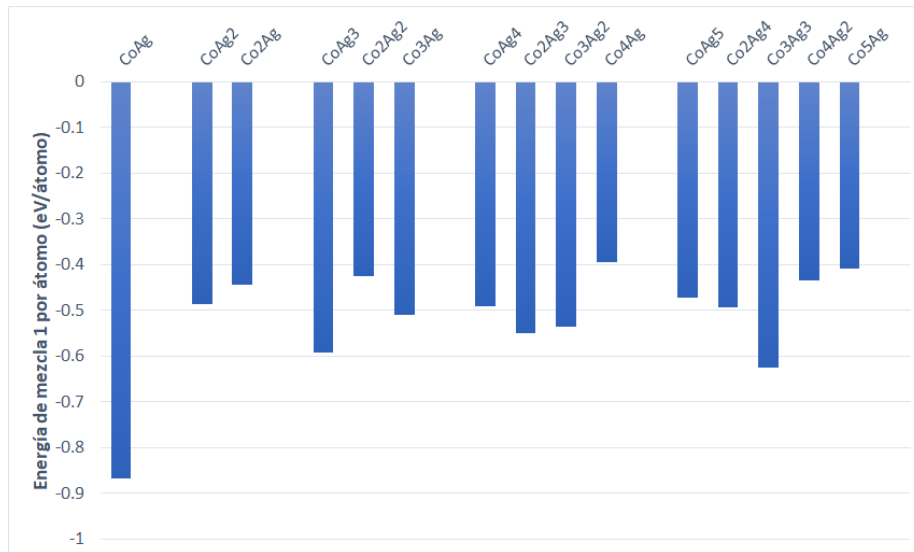


Figura 14: Energía de mezcla 1 por átomo en *clusters* de dos a seis átomos.

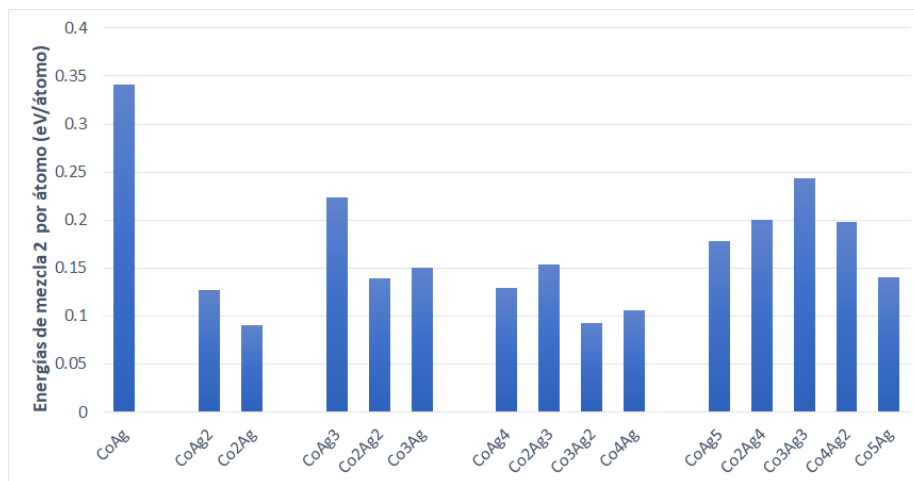


Figura 15: Energía de mezcla 2 por átomo en *clusters* de dos a seis átomos.

$E_2$  es, en cambio, positiva para todos los agregados. Extraemos que **cualquier conjunto de  $x + y$  agregados  $\text{Co}_x\text{Ag}_y$  será menos estable que la combinación de  $x$  *clusters* de  $\text{Co}_{x+y}$  con  $y$  de  $\text{Ag}_{x+y}$** . ¿Entra en conflicto con lo dicho sobre  $E_1$ ? Como dijimos anteriormente, estos valores no proporcionan por sí solas una medida absoluta de la miscibilidad de las dos especies sino

que tendremos que adecuarlos al contexto.  $E_1$  nos habla en esencia del efecto de la formación de enlaces, pues partimos de una situación de *clusters* menores y terminamos en otra donde sus constituyentes encuentran formando una estructura organizada mayor, mientras que  $E_2$  elimina ese efecto de tamaño y nos informa exclusivamente del balance energético de la mezcla de cobalto y plata. Como a 0K el proceso de formación de enlaces es favorable energéticamente, el crecimiento es favorable. Resulta ser también mayor que el de la mezcla porque  $|E_1| > |E_2|$ , en consonancia con lo que explicamos en 1.2. Observamos que existe una relación directa entre los valores de ambas, tan solo roto en  $\text{Co}_3\text{Ag}_2$ : allí donde  $E_1$  es más negativa,  $E_2$  es más positiva.

Por último, inspeccionemos las energías de sustitución. Vimos que había dos definiciones disponibles según el elemento que reemplazáramos del sistema, conque debemos trabajar con ambas. No hay más que ver las figuras 16 y 17 para observar que ¡son simétricas! En efecto:

$$E_{\text{Co} \rightarrow \text{Ag}}(\text{Co}_x\text{Ag}_y) = -E_{\text{Ag} \rightarrow \text{Co}}(\text{Co}_{x-1}\text{Ag}_{y+1})$$

Recordamos que  $E_{\text{Co} \rightarrow \text{Ag}}$  se lee: energía de sustitución de un átomo de cobalto por otro de plata (21).

Queda claro que **añadir cobalto en el lugar de una plata siempre es favorable, al contrario que añadir plata en el lugar de un cobalto**. Este es un buen indicador de que el cobalto es una buena impureza para la plata, al menos hasta 6 átomos. Los valores extremos para cada familia se encuentran en los cobaltos puros, es decir  $\text{Co}_{x-1}\text{Ag} \rightarrow \text{Co}_x$  en sistemas de  $x$  átomos.

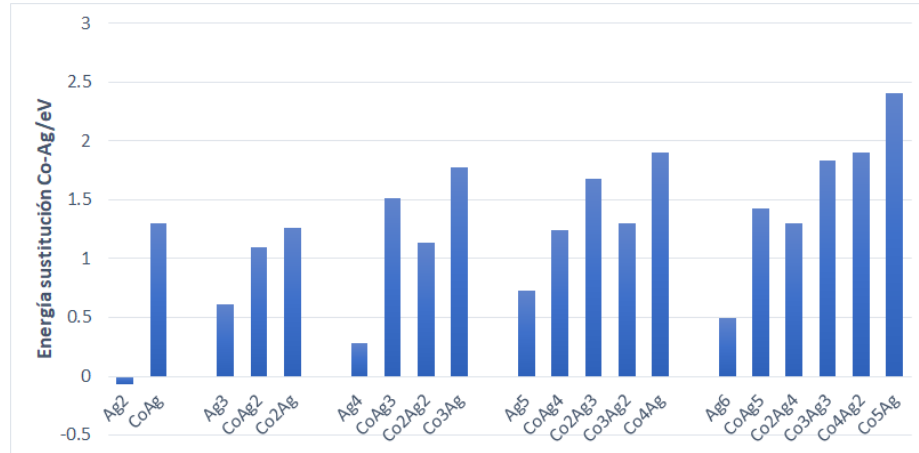


Figura 16: Energía de sustitución de Co por Ag en *clusters* de dos a seis átomos. Los nombres hacen referencia a los sistemas de llegada.



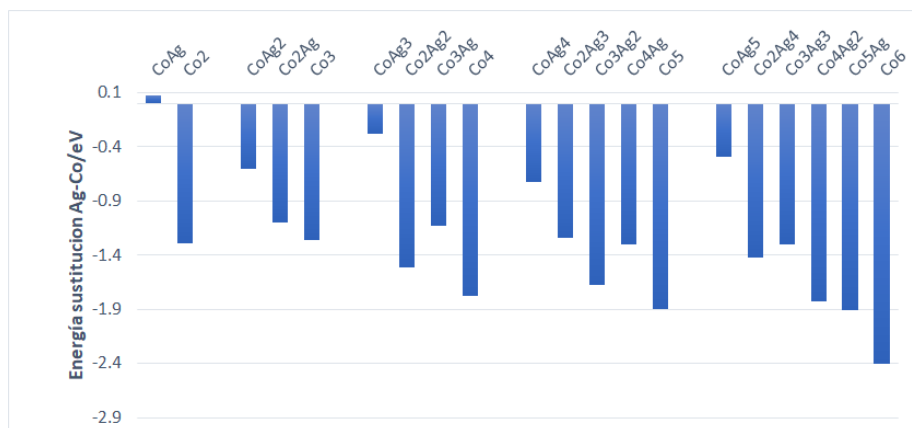


Figura 17: Energía de sustitución de Ag por Co en *clusters* de dos a seis átomos. Los nombres hacen referencia a los sistemas de llegada.

Abandonamos las energías dispuestas hasta ahora y abordamos el estudio del gap HOMO-LUMO como medida de la estabilidad de las estructuras, como explicamos en 3.3.2. A continuación se muestran los resultados obtenidos para

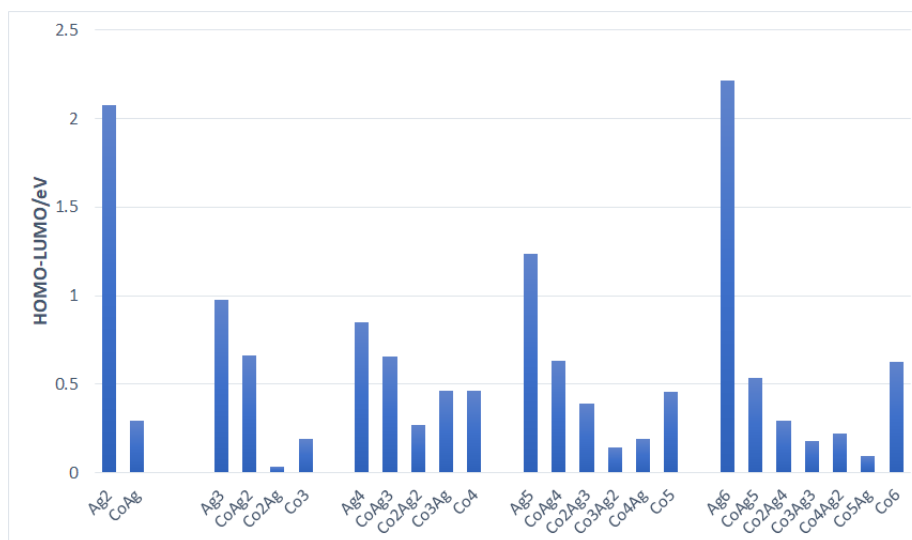


Figura 18: Gap HOMO-LUMO en *clusters* de dos a seis átomos.

las estructuras que estamos discutiendo. Ambos metales en fase macroscópica no tienen dicho salto energético puesto que son conductores. Los *clusters* analizados presentan una clara diferencia en este aspecto al presentar todos va-

lores considerables del gap, muy en especial  $\text{Ag}_2$  y  $\text{Ag}_6$ . En consecuencia, **estos sistemas son químicamente inactivos**. Para el  $\text{Co}_2$  no hemos conseguido definir esta magnitud debido a su particular configuración electrónica (discutido en 4.1.1). La tendencia extraída de la figura 18 indica que, aproximadamente, **los agregados más inestables químicamente son aquellos con la mitad de átomos de ambas especies**.

#### 4.1.4. Momentos magnéticos y diferencia de densidades de espín.

La respuesta magnética de los *clusters* es una característica que permite clasificar a estos sistemas y proporciona información sobre la estructura electrónica de los mismos.

Uno de los primeros experimentos cruciales de la física cuántica puso de manifiesto que los electrones poseen una interacción cuantizada en presencia de campo magnético. Otto Stern y Walter Gerlach lograron que esta propiedad se pusiera de manifiesto al comprobar que el haz de esas partículas que atravesaba un campo magnético inhomogéneo era desviado en tan solo 2 direcciones. Mucho se ha investigado desde hace un siglo, pero en aquel momento quedó patente que **espín y magnetismo estaban íntimamente ligados**.

Ahora sabemos que el espín es una propiedad intrínseca de los electrones cuyo tratamiento matemático y dimensional coincide con el de un momento angular. Lo más importante para nosotros es que la relación entre el momento dipolar magnético y el espín  $S = \frac{1}{2}$  de un electrón es de proporcionalidad. En módulo:

$$\mu = g_s \frac{1}{2} \mu_B \quad (23)$$

Recordamos asimismo que hemos venido utilizando unidades atómicas. 23 incluye dos constantes no mencionadas anteriormente:  $g_s$  es la constante giro-magnética y  $\mu_B$  el llamado *magnetón de Bohr*. Es usual en esta escala tratar el momento dipolar magnético en unidades de magnetones de Bohr y así lo haremos<sup>4</sup>. A efectos de este apartado, **los electrones son minúsculos imanes que se distribuyen por los sistemas buscando una orientación satisfactoria (de mínima energía) y esto puede generar la presencia de un momento magnético total no nulo**.

Presentamos la distribución de momentos dipolares magnéticos de los sistemas simulados de hasta seis átomos (ver 19). Reconocemos que el valor más elevado dentro de cada familia corresponde a los *clusters* puros de cobalto. En el extremo opuesto se sitúan las aleaciones que contienen plata exclusivamente, con los momentos más bajos. El motivo nos es bien conocido si recordamos las estructuras electrónicas que presentamos en 1.3.1: el cobalto tiene más electrones fuera de las capas internas que la plata, lo que se traduce en un mayor

<sup>4</sup>La ventaja operativa reside en que así el momento magnético coincide con la diferencia de electrones *up* y *down*.

momento magnético. El momento magnético aumenta de manera lineal, en primera aproximación, si añadimos átomos de cobalto a los *clusters*.

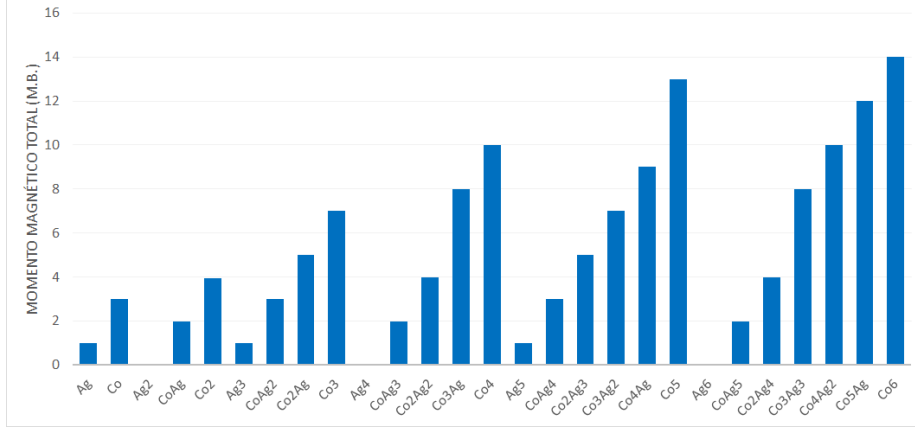


Figura 19: Momento magnético total de los *clusters* de uno a seis átomos.

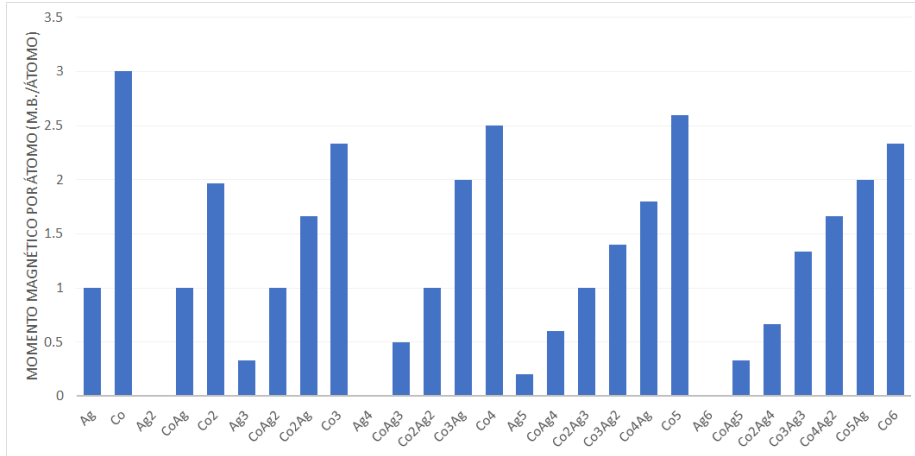


Figura 20: Momento magnético por átomo de los *clusters* de uno a seis átomos.

En los agregados aparece de igual manera el efecto del **quenching** del momento magnético. Para explicar en qué consiste debemos ir más allá de lo establecido en 23 y obtener la relación existente en los átomos entre el momento magnético y el momento angular total  $J$ , que incluye tanto el espín como el momento orbital  $L$  [26]:

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (24)$$

La presencia de ligandos en las estructuras rebaja la magnitud del momento angular orbital respecto del caso de átomos libres, con lo que disminuye el valor que se debería esperar de la suma directa de los momentos magnéticos de los átomos independientes. Los valores absolutos para los *clusters* concuerdan numéricamente con los resultados de [11] salvo en el caso del  $\text{Co}_3$ : para nosotros son  $7 \mu_B$  y en el otro trabajo resultan  $5 \mu_B$ .

Nuestros recursos computacionales nos permiten conocer asimismo la distribución espacial de los electrones *up* y *down*. Estas representaciones no aportan nada desde el punto de vista numérico pero sí permiten visualizar de manera clara las zonas donde se localizan dichos fermiones. Centraremos la atención en los *clusters* que contienen un único dopante de cobalto por comodidad y porque son dos sistemas de este tipo,  $\text{CoAg}_5$  y  $\text{CoAg}_{10}$ , los que motivan esta investigación. La densidad de espín la definimos como la diferencia entre el número de electrones *up* por unidad de volumen y el número de electrones *down* por unidad de volumen en nuestra estructura de estudio. Todas las superficies se han dibujado con un valor de diferencia mínima de densidades de espín entre ellas de  $\pm 0.01 \text{ \AA}^{-3}$ .

En primer lugar, la figura 21 muestra el dímero mezcla. Según indica 19 posee un momento magnético de  $+2 \mu_B$ , pero gracias a la nueva ilustración descubrimos que toda la densidad de spin envuelve al cobalto y deja desnuda a la plata. Recordamos que la plata es el átomo gris y el cobalto el rojo.

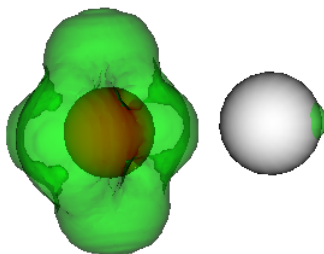


Figura 21: Diferencia de densidad de espín en el  $\text{CoAg}$ .

El  $\text{CoAg}_2$  presenta un valor de momento dipolar de  $+3 \mu_B$ . Éste se encuentra mucho más repartido que en el caso anterior, abrazando casi toda la estructura aunque se concentre en torno al cobalto. Se aprecian incluso dos zonas separadas, una en cada plata, de tamaño mucho menor. Puede observarse claramente en la figura 22.

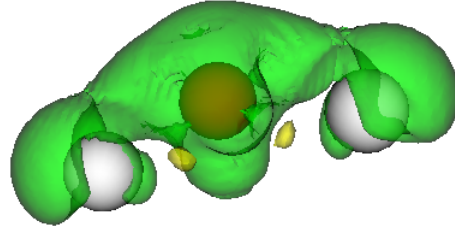


Figura 22: Diferencia de densidad de espín en el  $\text{CoAg}_2$ .

El momento magnético de siguiente estructura,  $\text{CoAg}_3$ , presenta unas características espaciales muy similares al anterior: se concentra mayoritariamente en las proximidades del átomo de cobalto pero se logra extenderse hasta los átomos de plata más cercanos (ver figura 23). En estos últimos existen también zonas de momento magnético exclusivas de ambos. El valor de la magnitud global es de  $+2 \mu_B$ .

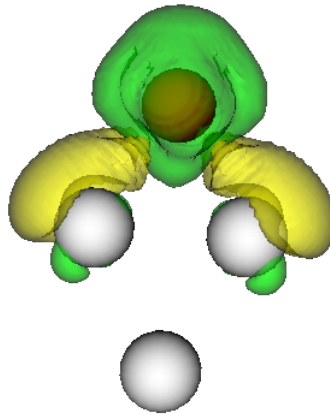


Figura 23: Diferencia de densidad de espín en el  $\text{CoAg}_3$ .

El sistema  $\text{CoAg}_4$  tiene la distribución más interesante de todas. Existen dos zonas mayoritarias donde se concentra el momento magnético: en el cobalto y entre dos platas situadas en el lado paralelo del trapecio (ver figura 24). Esto es algo novedoso con respecto a anteriores agregados y destaca nuevamente que **la plata no rechaza zonas con una cantidad de momento magnético considerable cuando está con cobalto**. Aparecen de igual manera pequeños

lóbulos individuales en todas las platas, siendo los de mayor tamaño aquellos asociados a los primeros vecinos del dopante. Su momento magnético total es  $+3 \mu_B$ .

El  $\text{CoAg}_5$ , cuyo momento es de  $+2 \mu_B$ , presenta una distribución mucho más simple en la que el cobalto retiene la práctica totalidad de la magnitud, como en  $\text{CoAg}$ . Ver figura 25 para más detalles.

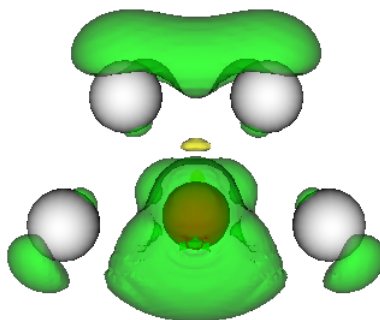


Figura 24: Diferencia de densidad de espín en el  $\text{CoAg}_4$ .

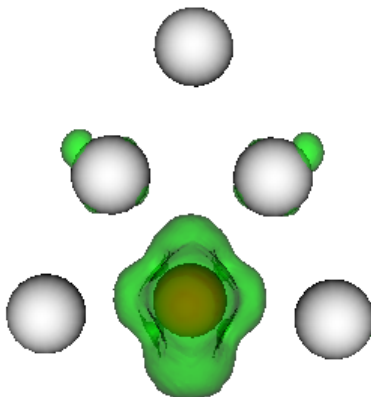


Figura 25: Diferencia de densidad de espín en el  $\text{CoAg}_5$ .

## 4.2. Clusters de diez y once átomos.

El principal atractivo de este capítulo será, por fin, el  $\text{CoAg}_{10}$ . Nuestro objetivo es confirmar que este sistema particular merece una atención especial dentro de la familia de aleaciones  $\text{Co}_x\text{Ag}_y$  debido a sus características miscibles. Para ello, como vimos en las páginas previas, no basta solamente con simular diversos isómeros de  $\text{CoAg}_{10}$  sino que hemos de buscar las estructuras de mínima energía de otros sistemas para evaluar la estabilidad y la miscibilidad con el gap HOMO-LUMO y las ecuaciones 18, 19, 20, 21 y 22. Los *clusters* que estudiamos por este motivo son  $\text{Ag}_{11}$ ,  $\text{Co}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}$  y  $\text{Co}_{10}$ . Incluimos el caso del  $\text{Co}_{10}\text{Ag}$  por ser el extremo opuesto de la mezcla que nos interesa, de manera que podamos comparar ambas situaciones límite.

### 4.2.1. Geometrías.

Mencionábamos en 3.1.1 que las limitaciones de tiempo de cálculo eran un factor determinante a la hora de escoger las posibles disposiciones espaciales iniciales de los átomos en nuestros *clusters*. Si ese motivo ya era reseñable en la sección anterior, en la presente se vuelve crítico. Las posibilidades geométricas aumentan de sobremanera con el número de átomos, así como el tiempo de cálculo, y es impensable simular todas las estructuras en el tiempo razonable de nuestro trabajo. Es por ello que elegimos como punto de partida estructuras con una simetría considerable para luego identificar características comunes en aquellas de menor energía.

#### **Ag<sub>10</sub>**

El *cluster* puro de diez átomos de plata presenta una estructura de mínimo plana prosiguiendo la tendencia de los sistemas menores. La disposición de los átomos evoca el corte de una red FCC por el plano cristalográfico (1 1 1). Esto está en acuerdo con lo que sabemos del *bulk* como ya indicamos en 4.1.2 aunque difiere de lo encontrado en [10]. Allí se determina que el  $\text{Ag}_{10}^-$  tiene simetría  $C_s$ . Los autores utilizan en este caso una combinación lineal de contribuciones energéticas de distintas procedencias (Slater, HF, etc.) como funcional para trabajar. En la figura 26 puede verse la distancia energética entre los isómeros calculados y el más estable, que aparece en la figura 27.

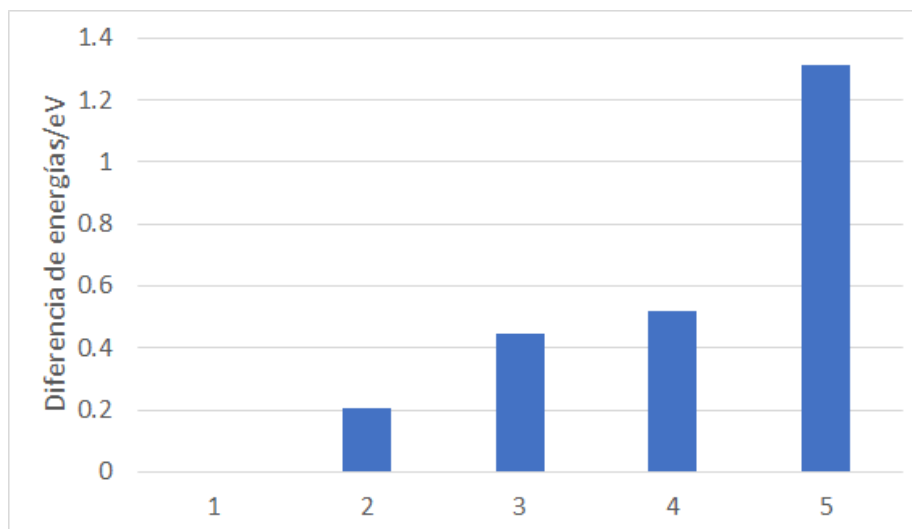


Figura 26: Distancia energética entre el estado fundamental de  $\text{Ag}_{10}$  y las demás geometrías convergidas.

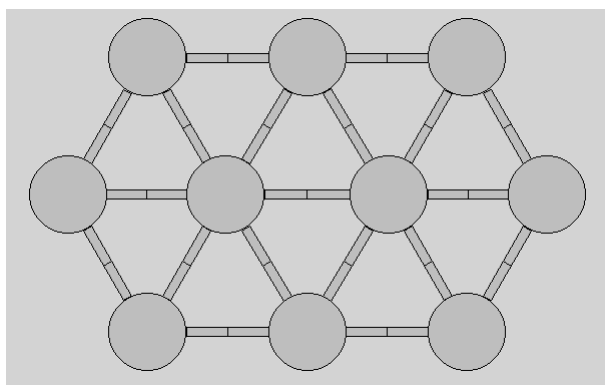


Figura 27: Estructura de mínima energía encontrada para  $\text{Ag}_{10}$ . Se observa claramente su simetría puntual  $C_{6v}$ .

### $\text{Co}_{10}$

El análogo de diez átomos de cobalto se manifiesta con una geometría tridimensional con el mismo grupo puntual de simetría ( $C_{6v}$ ) que no guarda semejanza con la red HCP del *bulk*. El artículo [11] expone que la estructura de mínimo es una bipirámide pentagonal tri-cappeada (TCPBP). Las figuras 28 y 29 muestran la geometría del estado fundamental y la distancia energética entre



los demás isómeros intentados y el mínimo.

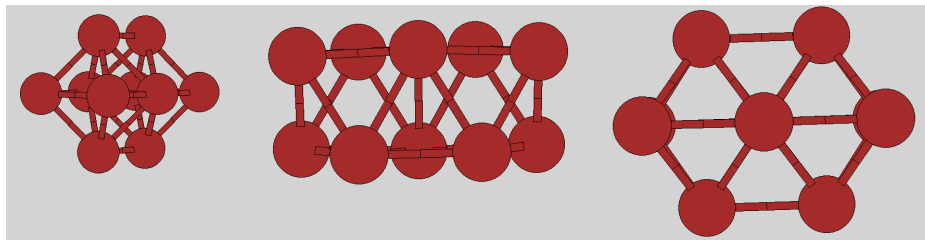


Figura 28: Distintas vistas de la estructura de mínima energía encontrada de Co<sub>10</sub>.

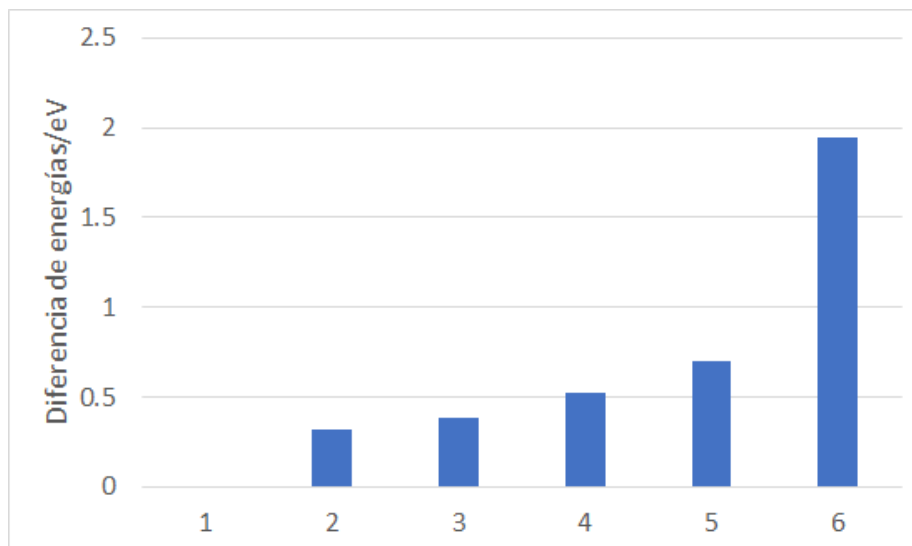


Figura 29: Distancia energética entre el estado fundamental de Co<sub>10</sub> y las demás geometrías convergidas.

### Ag<sub>11</sub>

Llegamos al tamaño máximo que simulamos en este trabajo. Como dijimos previamente, el CoAg<sub>10</sub> proviene de la sustitución de un átomo de plata por uno de cobalto de una estructura de este tipo, motivo por el cual será muy interesante observar si existen o no cambios en la geometría de este *cluster* para 'acomodar' al dopante. Lo primero que podría interesarnos del Ag<sub>11</sub> es conocer si la plata pura continúa siendo plana o si por el contrario comienza a ganar volumen. En la figura 29 se puede visualizar la respuesta: abandona el plano

para formar una estructura puramente tridimensional con simetría  $C_{2v}$ . En la figura 30 se muestra la distancia energética entre la estructura de 31 y las demás que fueron probadas. Hay que remarcar que el isómero más cercano es plano y se encuentra a 0.281 eV (ver figura 32).

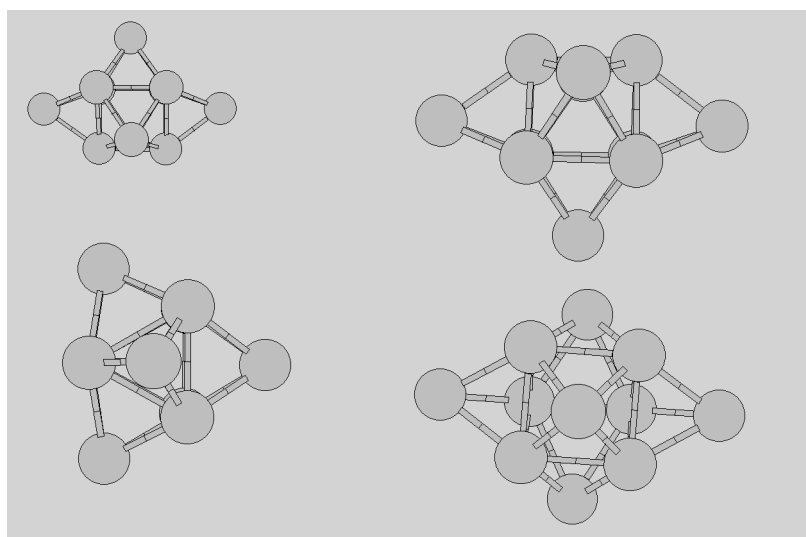


Figura 30: Distintas vistas de la estructura de mínima energía encontrada de  $Ag_{11}$ .

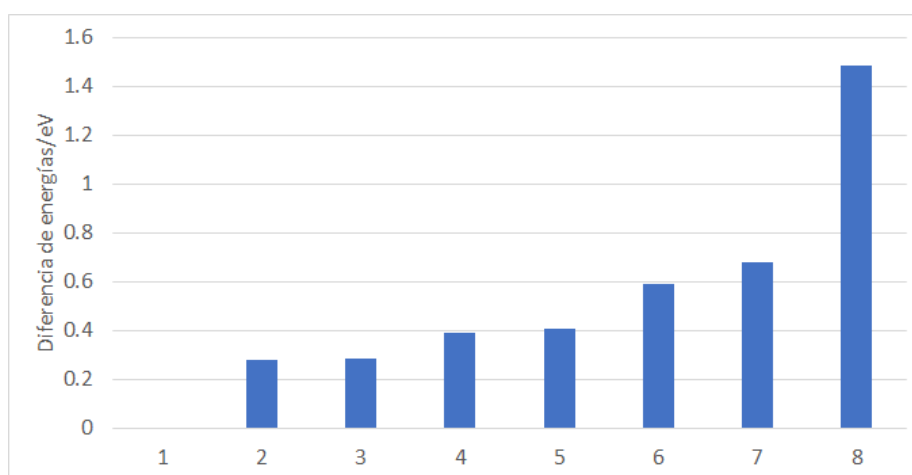


Figura 31: Distancia energética entre el estado fundamental de  $Ag_{11}$  y las demás geometrías convergidas.

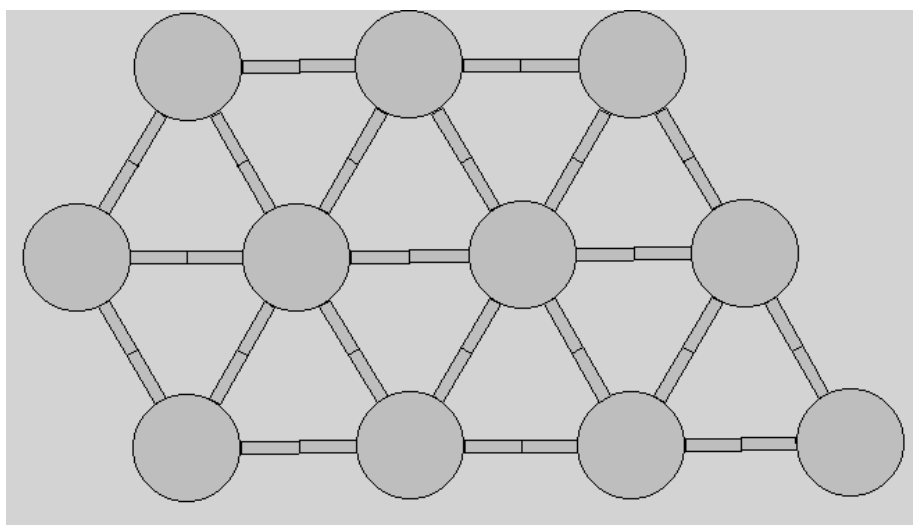


Figura 32: Isómero más cercano en energía al estado fundamental de Ag<sub>11</sub>.

### CoAg<sub>10</sub>

Se trata de la principal motivación de esta investigación. La geometría de mínimo de este *cluster* se encuentra en la figura 32.

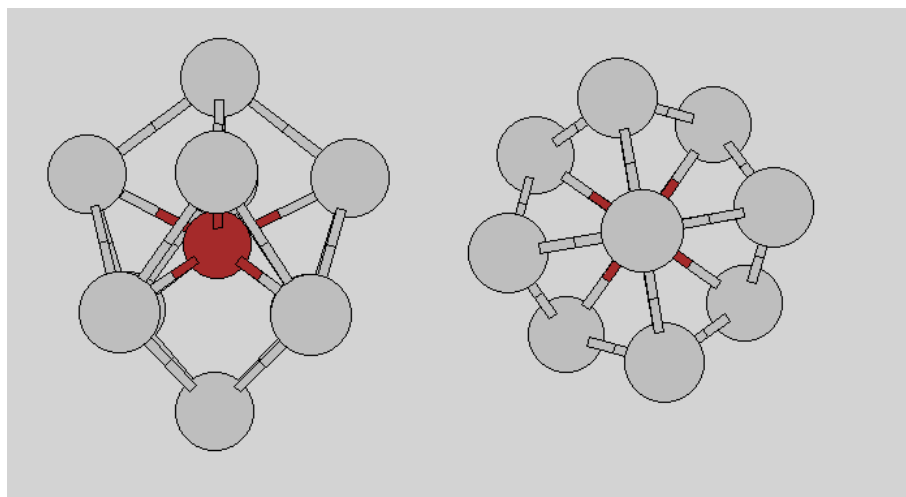


Figura 33: Distintas vistas de la estructura de mínima energía encontrada de CoAg<sub>10</sub>.

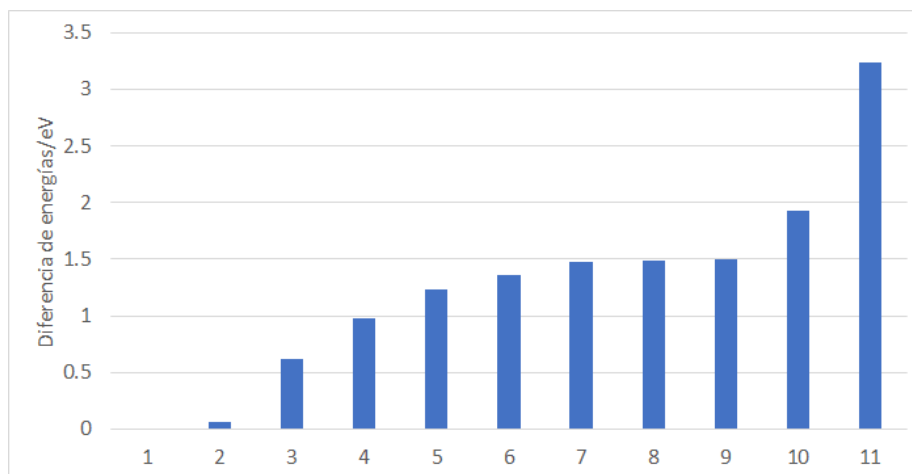


Figura 34: Distancia energética entre el estado fundamental de  $\text{CoAg}_{10}$  y las demás geometrías convergidas.

Observamos no tan sólo que es tridimensional sino que la plata encapsula al átomo de cobalto en el interior de una 'caja'. Si añadimos un cobalto a  $\text{Ag}_{11}$ , **los átomos de plata modifican su disposición espacial para encerrar al dopante, lo que supone un indicio notable de la miscibilidad de las especies en este sistema.** Este aspecto concuerda con lo esperable por ser el cobalto un elemento más ligero que la plata y refrenda, en parte, lo hallado en la simulación del sistema cargado negativamente en [6]. Aquel trabajo con el

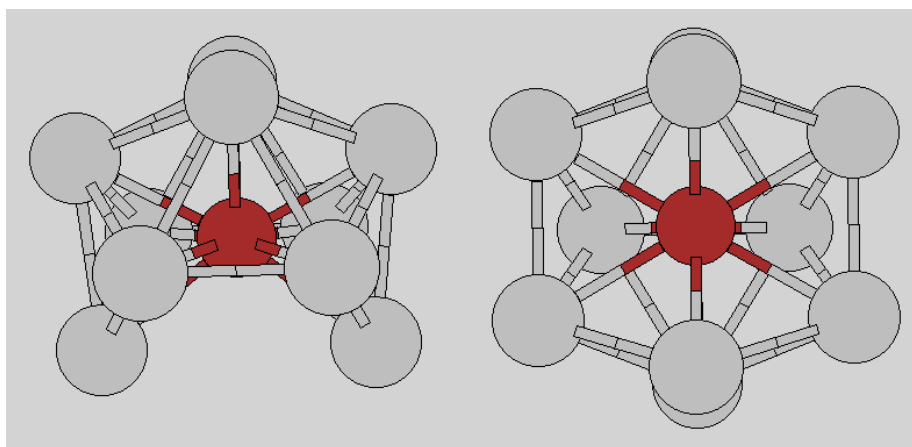


Figura 35: Isómero más cercano en energía al estado fundamental de  $\text{CoAg}_{10}$ .

funcional BP86 le otorga una simetría  $C_s$  que no concuerda con nuestra

$D_{4d}$  pero sí con lo de . Puede que esta diferencia se deba al electrón adicional que tienen nuestras simulaciones. La figura 34 nos llama la atención sobre un isómero particularmente cercano en energía, tan sólo 0.063 eV por encima del que mostramos en la imagen anterior. Dicha estructura se encuentra en la figura 35). La plata trata de encapsular al cobalto como en la de mínimo aunque aquí no lo logra completamente.

### Co<sub>11</sub>

El último de los agregados puros continúa la tendencia tridimensional del cobalto sin sobresaltos. Adopta una estructura con diversos planos donde se colocan los átomos siguiendo las distintas formas que se pueden ver en 36. Al igual que pasaba con sus antecesores, existen otros isómeros separados de él por 0.064, 0.122 y 0.147 eV respectivamente que exponemos en las figuras 38, 39 y 40. La diferencia de energías respecto del estado fundamental se encuentra en 37. Ninguna de estas geometrías corresponde a la dada por [11].

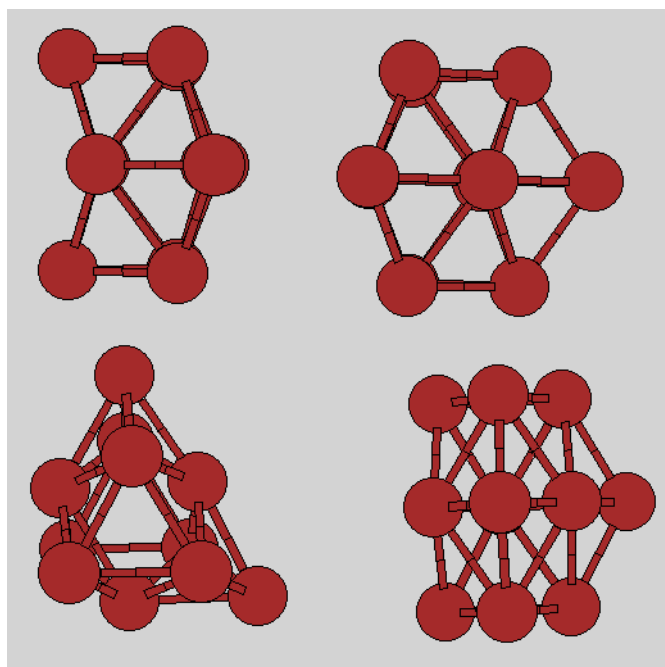


Figura 36: Distintas vistas de la estructura de mínima energía encontrada de Co<sub>11</sub>.

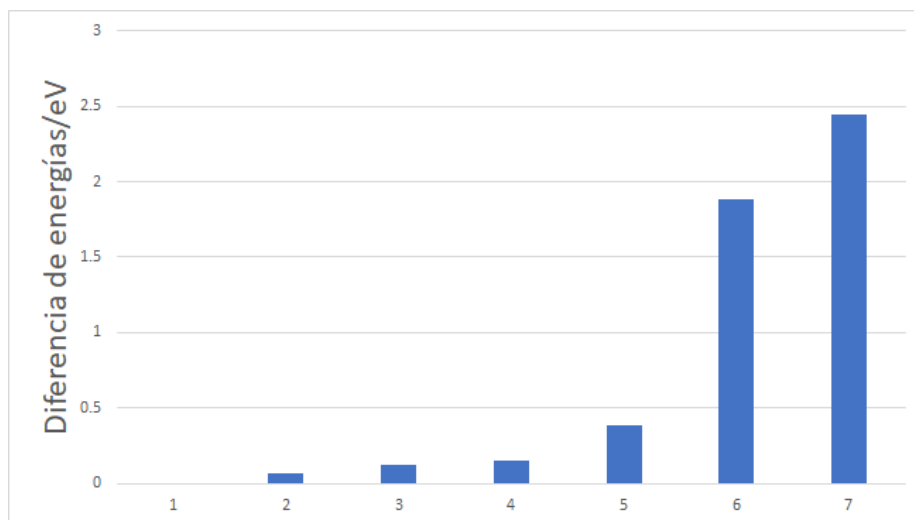


Figura 37: Distancia energética entre el estado fundamental de  $\text{Co}_{11}$  y las demás geometrías convergidas.

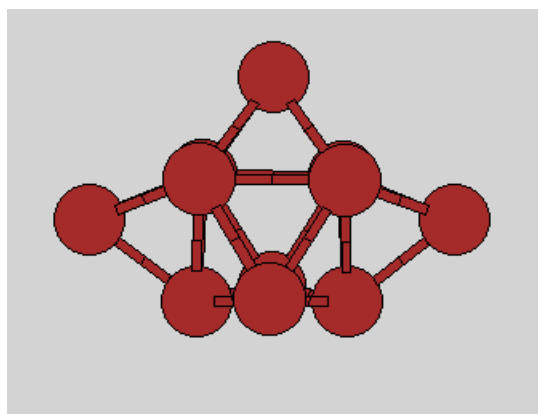


Figura 38: Isómero más cercano en energía al estado fundamental de  $\text{Co}_{11}$ .

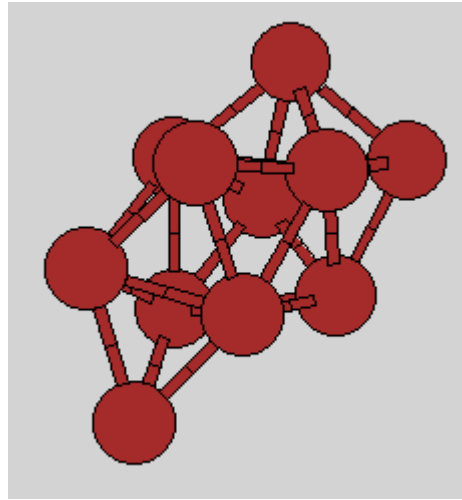


Figura 39: Segundo isómero más cercano en energía al estado fundamental de  $\text{Co}_{11}$ .

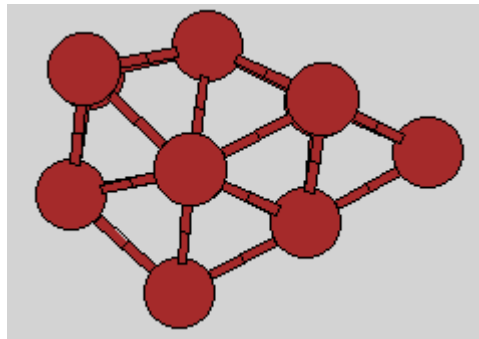


Figura 40: Tercer isómero más cercano en energía al estado fundamental de  $\text{Co}_{11}$ .

### $\text{Co}_{10}\text{Ag}$

El límite opuesto de mezcla del  $\text{CoAg}_{10}$  presenta unas características radicalmente distintas. El dopante, la plata, no logra modificar en exceso la estructura vista con anterioridad para el  $\text{Co}_{11}$ . La diferencia principal con el  $\text{CoAg}_{10}$  reside en la localización del átomo de plata: aquí se sitúa sobre la superficie del *cluster*, el cobalto no lo encierra, y a una distancia algo mayor de sus vecinos más inmediatos entre sí. Posee simetría  $C_s$  (ver figura 41). Para este sistema no hemos podido incorporar un estudio más detallado por limitación temporal.

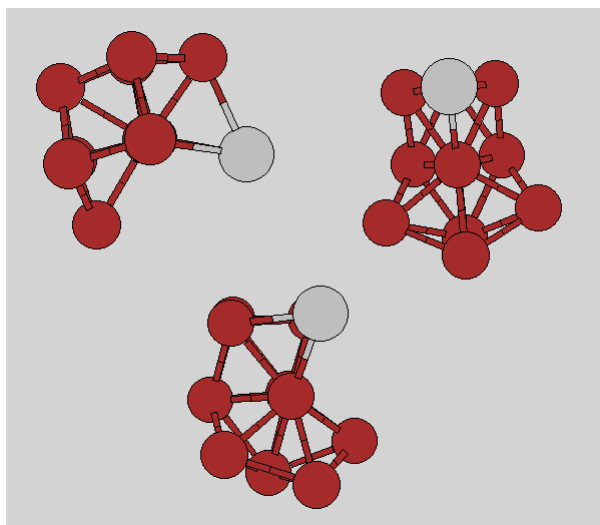


Figura 41: Distintas vistas de la estructura de mínima energía encontrada de  $\text{CoAg}_{10}$ .

#### 4.2.2. Distancias de enlace.

La figura 42 se trata de una ampliación de la figura 11 vista en el apartado 4.1.2. Analicemos la nueva información aportada por los *clusters* mayores.

**La distancia entre platas se sitúa muy próxima a la del *bulk*.** Esto entraba claramente en nuestras sospechas después de lo visto en 4.1.2 y constituye un refuerzo a la idea de que cuanto mayores son los agregados más nos acercamos a los valores macroscópicos. **La distancia entre cobaltos también se acerca suavemente a la del *bulk* aunque se queda a una distancia mayor de éste que las platas de su límite.** La tendencia de la separación **entre átomos de distinta especie** sufre en este caso un pequeño cambio con respecto a lo visto en los sistemas pequeños, ya que en los dos extremos de mezcla de once átomos **se encuentra mucho más equidistante de las distancias Ag-Ag y Co-Co.** Recordemos que habíamos llamado la atención cuando hablábamos de los sistemas pequeños de que siempre se localizaba mucho más cerca de la separación entre platas. La distancia media global continúa con la misma tendencia dentro de cada familia, con el máximo en las platas y el mínimo en los cobaltos.



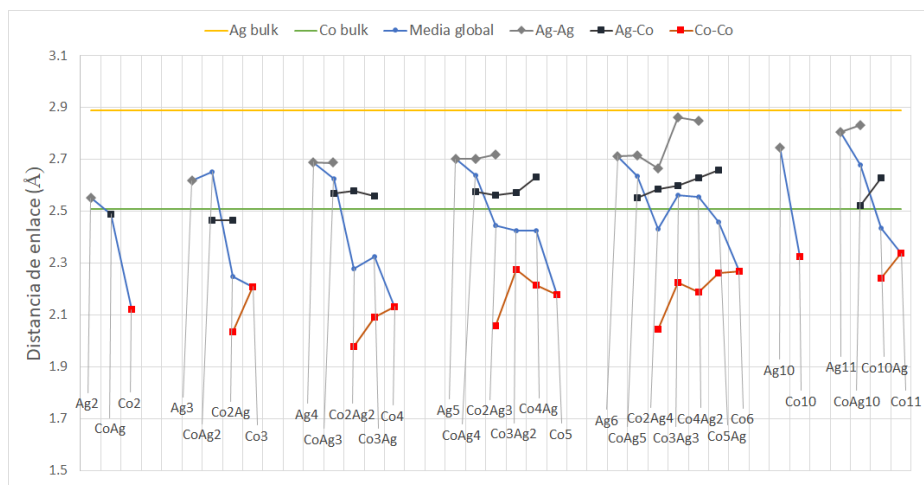


Figura 42: Distancias entre átomos contiguos en los *clusters* de dos a once átomos.

### 4.2.3. Energías.

Incorporamos los resultados de los agregados de mayor tamaño a lo visto en 4.1.3.

Seguimos con la definición de la ecuación 18. La figura 43 muestra sólo los sistemas puros pero nos aporta una idea novedosa: **los *clusters* de diez átomos tienen la misma energía cohesiva por átomo que los de once**. Hasta ahora, un aumento de átomos venía acompañado de un incremento notable de esta magnitud. ¿Debe llamarnos la atención? Para nada. Este comportamiento en magnitudes como esta es totalmente normal y surge como consecuencia del efecto de tamaño expuesto en la introducción. Es de esperar que se establezca en sistemas mayores. Nótese que tanto el cobalto como la plata, con valores de -1.606 y -3.292 eV, continúan lejos del nivel de *bulk*.

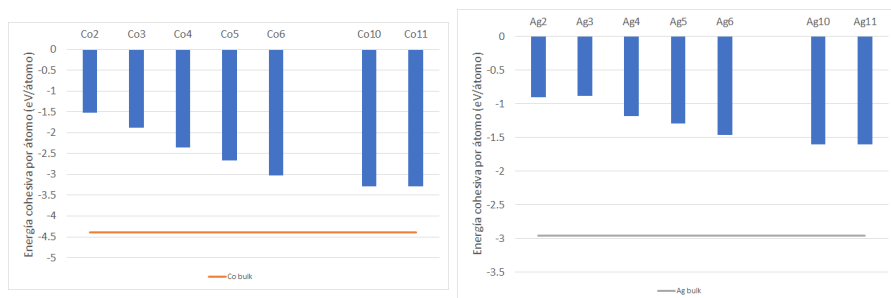


Figura 43: Energía cohesiva por átomo en *clusters* puros de dos a once átomos.

El estudio completo de energías cohesivas corrobora las tendencias que se discutieron en 4.1.3: la magnitud se vuelve más negativa cuanto más cobalto hay en la estructura. **Confirmamos que los agregados son más estables que la suma de átomos individuales en todas los sistemas estudiados.** En particular, obtenemos que la energía cohesiva del  $\text{CoAg}_{10}$  es bastante menor en valor absoluto que la del  $\text{Co}_{10}\text{Ag}$ . Esto no debe preocuparnos ni hacernos cambiar de pensamiento entorno a la miscibilidad puesto que una sola energía no aporta todo el sentido. Por el momento, sabemos que el  $\text{CoAg}_{10}$  es más estable que los constituyentes individuales, lo cual es un buen primer paso.

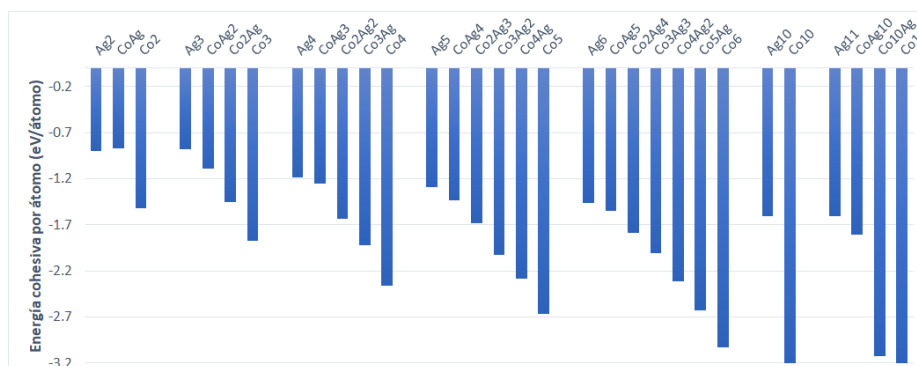


Figura 44: Energía cohesiva por átomo en *clusters* de dos a once átomos.

Llegamos a la primera energía de mezcla,  $E_1$  (ecuación 19). **Comprobamos que existe una mayor estabilidad para los sistemas mezclados que para las estructuras puras por separado**, como venía sucediendo en los pequeños. Sí debemos percatarnos de que el valor absoluto de esta magnitud parece llevar una tendencia ligeramente decreciente, desde luego bastante alejada del  $\text{CoAg}$  en los dos nuevos casos. No obstante, sigue siendo favorable y especialmente al  $\text{CoAg}_{10}$  dentro de la familia de once átomos. Pueden verse todas en 45.

Como avanzamos en 4.1.3 hablando de la energía de mezcla 2,  $E_2$ , se trata de un indicador bastante bueno de miscibilidad porque elimina los efectos de tamaño al considerar solamente *clusters* del mismo tamaño que el final (ver 20). La figura 15 mostraba que todos los conjuntos de  $x + y$  agregados pequeños  $\text{Co}_x\text{Ag}_y$  eran menos favorables que la combinación de  $x$  *clusters* de  $\text{Co}_{x+y}$  con  $y$  de  $\text{Ag}_{x+y}$ . La figura 46 cuenta una historia bien distinta para el **CoAg<sub>10</sub>**: **es el único agregado para el que miscibilidad entre plata y cobalto, eliminados los efectos de tamaño, es favorable.** Cabe decir que el valor que alcanza  $E_2$  no es nada desdeñable, de -1.876 eV por átomo. La noticia supone un refuerzo en nuestra búsqueda de la explicación razonada de los resultados que sugerían los distintos artículos publicados sobre este sistema.

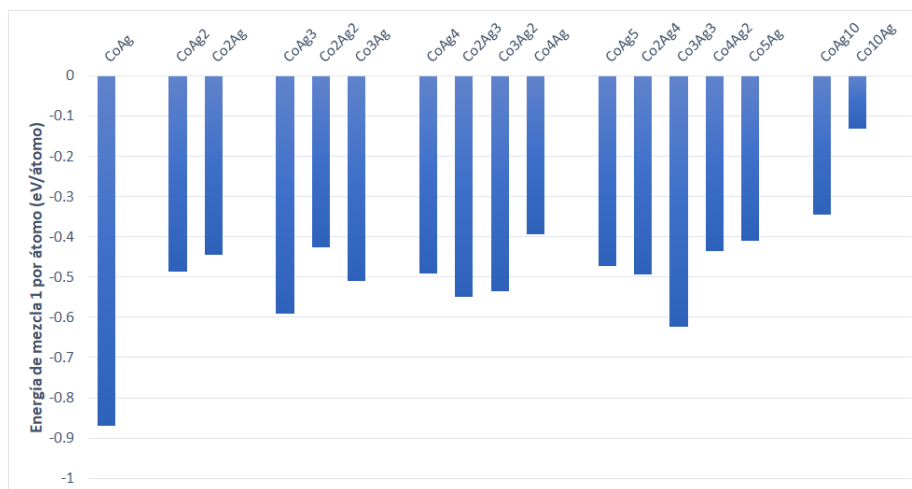


Figura 45: Energía de mezcla 1 por átomo en *clusters* de dos a once átomos.

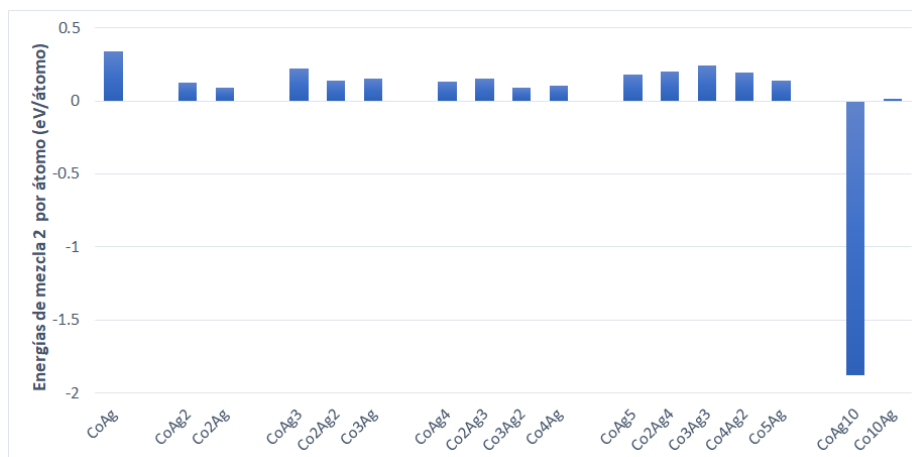


Figura 46: Energía de mezcla 2 por átomo en *clusters* de dos a once átomos.

La última de las magnitudes relativas a la miscibilidad es la energía de sustitución. **La sustitución de una plata por un cobalto resulta favorable en todos los sistemas analizados** (ver figura 47). Recordamos que las etiquetas de los agregados de esa figura muestran los estados finales después de intercambiar los átomos. **El *cluster* Ag<sub>11</sub> es receptivo a cambiar uno de sus átomos por uno de cobalto para formar CoAg<sub>10</sub>, tal y como habíamos dicho que se obtenía este sistema.** El valor es máximo dentro de la familia de su mismo tamaño. En la figura 48 se encuentra la energía de sustitución de

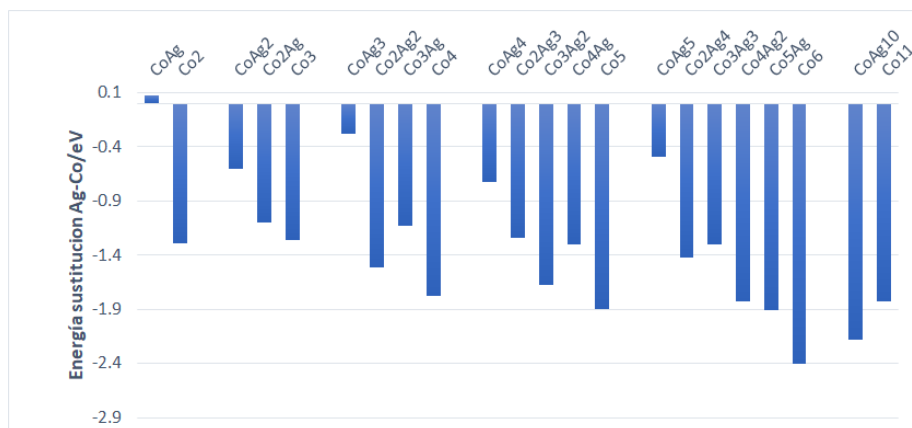


Figura 47: Energía de sustitución de plata por cobalto en *clusters* de dos a once átomos. Los nombres hacen referencia a los sistemas de llegada.

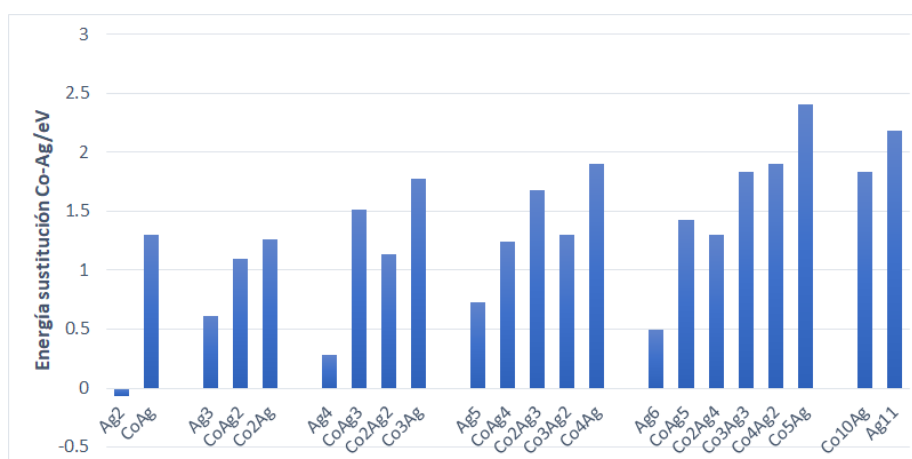


Figura 48: Energía de sustitución de cobalto por plata en *clusters* de dos a once átomos. Los nombres hacen referencia a los sistemas de llegada.

cobalto por plata, que prosigue la tendencia vista hasta seis átomos y de la que podemos concluir que **la sustitución de un cobalto por una plata es desfavorable en todos los sistemas analizados.**

Volvemos al gap HOMO-LUMO como medida de la estabilidad de los *clusters* analizados. La figura 49 muestra la medida de esta magnitud en todos nuestros sistemas. Salta a la vista que **los valores han disminuido notablemente para los agregados puros respecto de sus análogos de menor tamaño.**

Tan solo  $\text{Ag}_{10}$  mantiene un valor elevado, siendo el tercer sistema con mayor gap. La tendencia general sí puede explicarse porque, como habíamos dicho en 4.1.3, en el *bulk* estos elementos son conductores eléctricos, luego carecen de distancia energética entre sus bandas de valencia y conducción. Es previsible que en sistemas mayores los valores continúen decreciendo (puede haber alguna oscilación por efectos de tamaño). **La aleación especial  $\text{CoAg}_{10}$  posee el valor más alto dentro de los *clusters* analizados de once átomos y supera a la plata pura de ese tamaño, algo que no sucedía en el resto de tamaños estudiados previamente.** A pesar de ello, se encuentra lejos del dato de 1.43 eV que le otorgaba el artículo [6].

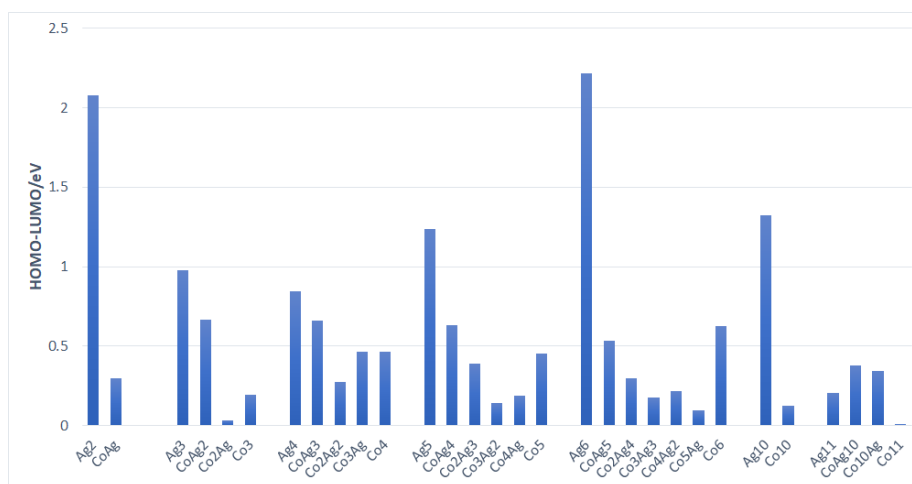


Figura 49: Gap HOMO-LUMO en *clusters* de dos a once átomos.

#### 4.2.4. Momentos magnéticos y diferencia de densidades de spin.

Completamos la información de 4.1.4 añadiendo los sistemas mayores (ver figuras 50 y 51). Los *clusters* puros no presentan ninguna anomalía: la plata sigue teniendo un momento de 1 ó 0  $\mu_B$  según tenga un número de átomos impar o par y el cobalto gana hasta hasta los 21  $\mu_B$  de acuerdo con la tendencia vista en los pequeños. Este último dato está de acuerdo con lo que simularon los autores de [11] pero, como ahí, se encuentra lejos de los  $2.42 \pm 0.09 \frac{\mu_B}{\text{átomo}}$  hallados experimentalmente en [27] (el nuestro contiene  $1.91 \frac{\mu_B}{\text{átomo}}$ ). El acorde con este experimento no debe preocuparnos demasiado porque éste se realizó entre 54 y 150 K, temperaturas muy superiores al rango de nuestra simulación.

Hemos de llamar la atención nuevamente sobre la aleación  **$\text{CoAg}_{10}$**  porque vuelve a presentar un comportamiento singular. **Se observa que la tendencia a crecer el momento magnético al añadir cobalto es interrumpida en este sistema (ver figuras 46 y 47):** la magnitud se mantiene constante al

añadir un cobalto a la  $Ag_{11}$ . Podemos hablar de *quenching* de la plata a la especie dopante, no asociado a la reducción de momento angular orbital de los cobaltos, y confirmar lo expuesto en [6]. A ello ayuda la estructura en forma de caja vista en 4.2.1 para la aleación.

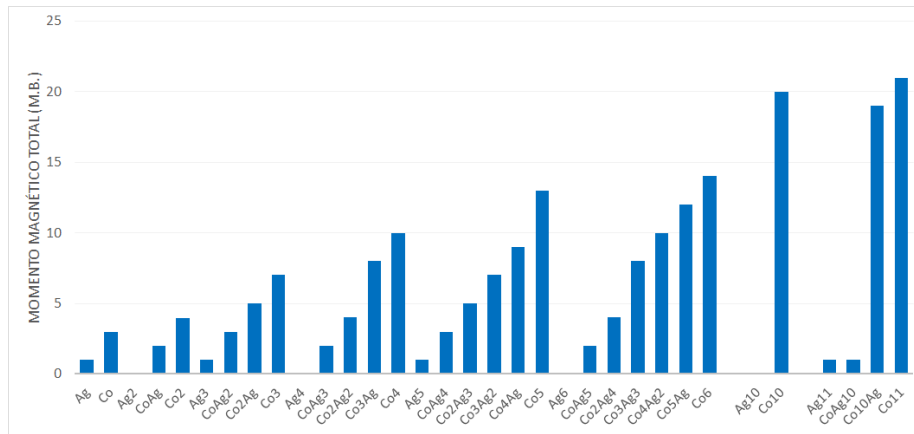


Figura 50: Momento magnético total de los *clusters* de uno a once átomos.

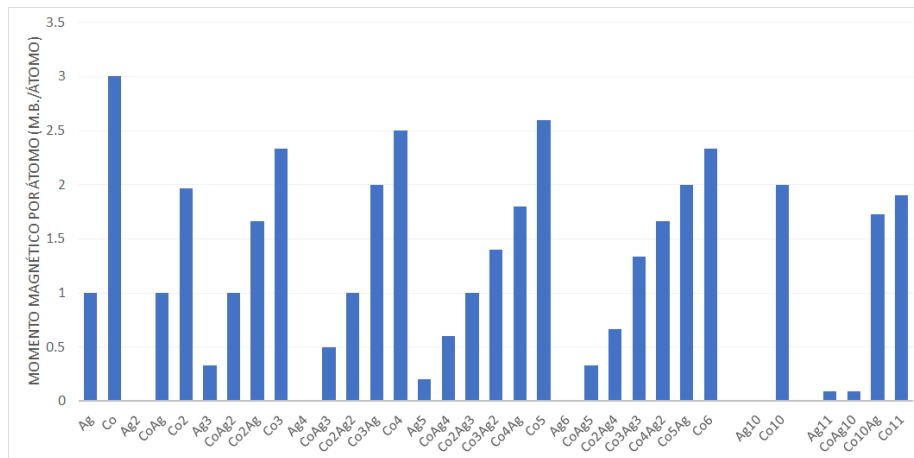


Figura 51: Momento magnético por átomo de los *clusters* de uno a once átomos.

En la figura 52 se representa la diferencia de densidades de espín de la aleación especial para comprender mejor como se distribuye el momento magnético. En torno al átomo de cobalto se localiza una parte importante del momento magnético, de igual manera que en los pequeños que analizamos en 4.1.4, y observamos que aparecen dos zonas que, como en el caso del  $CoAg_4$ , corroboran

que la plata pueda acomodar una cantidad importante de dicha magnitud. En el límite opuesto de mezcla, figura 53, la inmensa mayoría de momento magnético se localiza en la región de cobalto, quedando una cantidad pequeña aunque no despreciable en la plata. Todas las superficies se han dibujado con un valor de diferencia mínima de densidades de espín entre ellas de  $\pm 0.01 \text{ \AA}^{-3}$ .

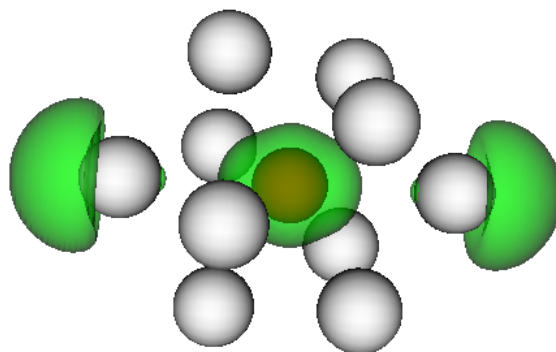


Figura 52: Representación de la diferencia de densidades de espín para la aleación CoAg<sub>10</sub>.

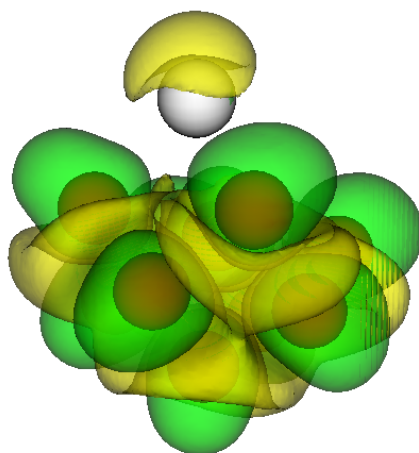


Figura 53: Representación de la diferencia de densidades de espín para la aleación Co<sub>10</sub>Ag.





## 5. Discusión final.

Trataremos de hacer un breve repaso a todo lo que hemos presentado en las páginas precedentes.

Primeramente nos situamos en el contexto de la nanociencia. Obtuvimos algunas nociones básicas que nos resultarían fundamentales con posterioridad, como el *quantum size effect* y los tipos de *clusters*. También fijamos el objetivo de nuestra investigación luego de detallar su motivación en 1.3.

La teoría del funcional de la densidad se nos presentó como una herramienta de trabajo de gran calado porque aunaba precisión en los cálculos y ahorro computacional. Después de repasar algunos conceptos físicos y matemáticos, presentamos los fundamentales teoremas de Hohenberg y Kohn, que nos permitían abandonar las autofunciones de los hamiltonianos como 1 y comenzar a utilizar densidades electrónicas como elementos fundamentales para conocer los sistemas cuánticos. El método que utilizamos para calcularlas es un proceso autoconsistente desarrollado por Walter Kohn y Lu Sham que lleva su nombre e iba implementado en el código de nuestro programa. Su idea básica se resume en utilizar un hamiltoniano de partículas libres con un potencial efectivo como 16 para obtener unas nuevas autofunciones (**NO SON LAS DEL HAMILTONIANO TOTAL**) que permitan computar la densidad como en 13.

En la siguiente sección fueron discutidos algunos aspectos técnicos del código utilizado en las simulaciones y de la miscibilidad. Expusimos una serie de criterios energéticos que, en nuestras condiciones de simulación, son suficientes para estudiar la miscibilidad de las especies atómicas de plata y cobalto y la estabilidad de los *clusters*.

Los resultados de las simulaciones se adjuntaron en el apartado siguiente, trayendo consigo resultados concluyentes. El estudio de las distancias entre átomos en los agregados arrojó que la mayor separación era entre platas, seguida de la plata-cobalto y con el mínimo entre cobaltos. Quedó claro los sistemas hasta seis átomos eran más estables que la suma de sus constituyentes por separado porque sus energías cohesivas eran todas negativas. En cuanto a las energías de mezcla, la  $E_1$  resultó ser negativa siempre, por lo que era favorable obtener *clusters* del tipo  $\text{Co}_x\text{Ag}_y$  a partir de sus constituyentes puros  $\text{Co}_x$  y  $\text{Ag}_y$ .  $E_2$ , que eliminaba efectos de tamaño, obtuvo valores positivos para todos los agregados, de manera que cualquier conjunto de  $x + y$  agregados del tipo  $\text{Co}_x\text{Ag}_y$  era menos estable que  $x$  *clusters* de  $\text{Co}_{x+y}$  junto con  $y$  sistemas  $\text{Ag}_{x+y}$ . El gap HOMO-LUMO resultó tomar valores particularmente grandes en agregados con plata exclusivamente.

Los sistemas de mayor tamaño, de hasta once átomos requerían de un mayor coste computacional y, por límite de tiempo, debíamos ahorrar lo máximo posible sin perder validez. Encontramos que el agregado que motivó este trabajo, el

CoAg<sub>10</sub>, presenta una estructura en la que la plata rodea y encierra al cobalto en una estructura tipo celda como no habíamos encontrado en ningún otro *cluster*. Además de cumplir con como los demás en la energía cohesiva y en  $E_1$  negativas, obtuvimos nuevos resultados: esa aleación presenta la única  $E_2 < 0$  de todas las estudiadas, tiene un gap HOMO-LUMO más elevado que el de la Ag<sub>11</sub> cuando hasta entonces las platas puras eran las de mayor gap y los átomos de plata logran *quenchear* el momento magnético del cobalto encapsulado. Como la sustitución de plata por cobalto para pasar de Ag<sub>11</sub> a CoAg<sub>10</sub> también resultó energéticamente favorable, teníamos sobre la suficientes indicios para asegurar que se trataba de una aleación especial en la que la miscibilidad de la plata y el cobalto era real.

Finalmente, la relevancia práctica de la nanoaleación CoAg<sub>10</sub> quedará para un futuro quizás no demasiado lejano, pero lo que está claro a la vista de esta investigación es que sin duda hablamos de un sistema particular dentro de su familia y que, como dijimos en el resumen inicial, puede ser un candidato para constituir el elemento fundamental de construcción de materiales nanoensamblados. Evidentemente, su investigación no termina aquí. Creo que pueden realizarse nuevos cálculos tratando de buscar un gap HOMO-LUMO bastante mayor que el encontrado en este trabajo, incluso probando otros métodos como el *coupled-cluster* de [6]. Podría resultar interesante llevar acabo una investigación a temperaturas mayores a fin de observar el acorde de los momentos magnéticos con los del trabajo [27]. Sería asimismo interesante continuar probando nuevas geometrías en la aleación Co<sub>10</sub>Ag para ampliar su estudio. En definitiva, en nanociencia aún hay mucho por investigarse.

## Referencias

- [1] S.Saallah, W. Lenggoro. *Nanoparticles Carrying Biological Molecules: Recent Advances and Applications*. Powder and particle, 35. 2018.
- [2] Nanografi,  
<https://nanografi.com/blog/general-information-about-fullerene-c60-also-known-as-buckyballs/>
- [3] J. R. Hook, H. E. Hall. *Solid State Physics*. John Wiley & Sons (The Manchester Physics Series). 2010.
- [4] Julio A. Alonso. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Press. 2005.
- [5] P. Jena, S. N. Kahnna, B.K. Rao, *Clusters and nano-assemblies. Physical and Biological Systems*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [6] E. Janssens, S. Neukermans et al. *Quenching of the Magnetic Moment of a Transition Metal Dopant in Silver Clusters*. Physical Review Letters, volumen 94. 2005.
- [7] E. Janssens, T. Van Hoof et al. *Mass spectrometric and modeling investigations of bimetallic silver-cobalt clusters*. International Journal of Mass Spectrometry, volumen 252. 2006.
- [8] E. Janssens, Xin Juan Hou et al. *The geometric, electronic, and magnetic properties of  $Ag_5X^+$  ( $X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni$ ) clusters*. The Journal of Chemical Physics, volumen 124. 2006.
- [9] Xin Juan Hou, E. Janssens et al. *Theoretical study of the geometric and electronic structure of neutral and anionic doped silver clusters,  $Ag_5X^{0,-}$ , with  $X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni$* . Chemical Physics, volumen 330. 2006.
- [10] V. Matulis, O. A. Ivashkevich, V. S. Gurin. *DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters*. Journal of Molecular Structure 664-665. 2003.
- [11] S.Datta, M. Kabir et al. *Structure, bonding and magnetism in cobalt clusters*. Phys. Rev. B 76, 014429. 2007.
- [12] A. Donís Vela. *Nanoaleaciones especiales*. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Valladolid. 2018.
- [13] H. Okamoto. *Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Co, Ag-Er, Ag-Pd, B-Ce, Bi-La, Bi-Mn, Cu-Ge, Cu-Tm, Er-Y, Gd-Tl, H-La, and Hg-Te*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, volumen 36. 2014.

- [14] W. Demtröder. *Molecular Physics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2005.
- [15] Á. Romaniega. *Sistemas superintegrables en mecánica clásica y en mecánica cuántica*. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Valladolid. 2016.
- [16] I. Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines To Dissipative Structures*. John Wiley & Sons. 1998.
- [17] R. G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. 1988.
- [18] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Intro to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. 1996.
- [19] J. T. Chayes. L. Chayes. M. B. Ruskai. *Density functional approach to quantum lattice systems*. Journal of Statistical Physics, volumen 38. 1985.
- [20] Nobel Prize, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/facts/>. Visitado el 13 de mayo de 2019.
- [21] Lamba Award, <http://www.lambaward.org/2004/2004-sham.html>. Visitado el 13 de mayo de 2019.
- [22] S. Lundqvist, N.H. March. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer (Science+Business Media New York). 1983.
- [23] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B 41, R7892. 1990.
- [24] J. P. Perdew, Y. Wang. *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy*. Physical Review B, volumen 45. 1992.
- [25] Wiley Online Library, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527633296.app5>. Consultado el 20 de junio de 2019.
- [26] R. J. D. Tilley. *Understanding Solids*. John Wiley and Sons. 2004.
- [27] M. B. Knickelbein, *Magnetic moments of bare and benzene-capped cobalt clusters*. J. Chem. Phys. 125, 044308. 2006.

## A. Apéndice 1. Tabla completa de energías y momentos magnéticos.

Cluster	Estado fundamental (eV)	$E_{coh}/\text{át}$ (eV/át)	$E_1/\text{át}$ (eV/át)	$E_2/\text{át}$ (eV/át)	$E_{Co \rightarrow Ag}$ (eV)	$E_{Ag \rightarrow Co}$ (eV)	HOMO-LUMO	Momento/át ( $\mu_B/\text{át}$ )
Ag	-1291.599047							1
Co	-1088.5296							3
Ag <sub>2</sub>	-2585.002869	-0.9023875				0.067805	2.07787787	0
CoAg	-2381.865617	-0.868485	-0.868485	0.34090525	-0.067805	-1.295816	0.294586844	1
Co <sub>2</sub>	-2180.091986	-1.516393				1.295816		1.965159667
Ag <sub>3</sub>	-3877.466857	-0.885513				-0.610342	0.978374629	0.333333333
CoAg <sub>2</sub>	-3674.994575	-1.088960333	-0.487368667	0.126701778	0.610342	-1.100417	0.664539886	1
Co <sub>2</sub> Ag	-3473.025545	-1.455766	-0.444837333	0.090045222	1.100417	-1.260583	0.031781568	1.666666667
Co <sub>3</sub>	-3271.216681	-1.875960333				1.260583	0.19213554	2.333333333
Ag <sub>4</sub>	-5171.134024	-1.184459				-0.285707	0.847342563	0
CoAg <sub>3</sub>	-4968.350284	-1.25588575	-0.591751	0.223007563	0.285707	-1.514118	0.658702198	0.5
Co <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub>	-4766.794955	-1.63441525	-0.425025	0.138912375	1.514118	-1.131209	0.271439101	1
Co <sub>3</sub> Ag	-4564.856717	-1.9172175	-0.51024725	0.150544438	1.131209	-1.779915	0.465558135	2
Co <sub>4</sub>	-4363.567185	-2.36219625				1.779915	0.4647589	2.5
Ag <sub>5</sub>	-6464.462144	-1.2933818				-0.723155	1.238740031	0.2
CoAg <sub>4</sub>	-6262.115852	-1.4380128	-0.4904456	0.12925472	0.723155	-1.2466	0.629355927	0.6
Co <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub>	-6060.293005	-1.6873328	-0.5494678	0.15382044	1.2466	-1.677847	0.390071823	1
Co <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>	-5858.901405	-2.0229022	-0.536371	0.09213676	1.677847	-1.302212	0.141998487	1.4
Co <sub>4</sub> Ag	-5657.13417	-2.2833446	-0.3935876	0.10558008	1.302212	-1.897329	0.189526821	1.8
Co <sub>5</sub>	-5455.962052	-2.6628104				1.897329	0.454033198	2.6
Ag <sub>6</sub>	-7758.399534	-1.467542				-0.492575	2.216648981	0
CoAg <sub>5</sub>	-7555.822662	-1.549637833	-0.471819667	0.178106889	0.492575	-1.429604	0.536009834	0.333333333
Co <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub>	-7354.182819	-1.787905167	-0.4928015	0.200042278	1.429604	-1.302093	0.295212396	0.666666667
Co <sub>3</sub> Ag <sub>3</sub>	-7152.415465	-2.004920667	-0.624184	0.2432295	1.302093	-1.833639	0.178491527	1.333333333
Co <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	-6951.179657	-2.310527167	-0.434933833	0.197825722	1.833639	-1.904758	0.219238071	1.666666667
Co <sub>5</sub> Ag	-6750.014968	-2.627986833	-0.408978167	0.140568778	1.904758	-2.404629	0.093882917	2
Co <sub>6</sub>	-6549.35015	-3.028758333				2.404629	0.624096183	2.333333333
Ag <sub>10</sub>	-12932.05538	-1.6064911					1.320706418	6.46E-16
Co <sub>10</sub>	-10918.18345	-3.2887451					0.12174907	2
Ag <sub>11</sub>	-14225.26555	-1.606912455				-2.179867	0.205307175	0.090909091
CoAg <sub>10</sub>	-14024.37597	-1.805082182	-0.344635727	-1.876086609	2.179867		0.377087241	0.090909091
Co <sub>10</sub> Ag	-12211.23633	-3.121934636	-0.132166364	0.013786909		-1.833346	0.345377139	1.727272727
Co <sub>11</sub>	-12010.06453	-3.294447727				1.833346	0.007409279	1.906179846