



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Simulación computacional de nanoaleaciones de Zn-Mg, de interés en el campo de la corrosión

Autor: Álvaro Cano González

Tutores: Dr. Andrés Aguado Rodríguez, Pablo Álvarez Zapatero

Año 2022

Resumen

Las nanoaleaciones de ZnMg ricas en Zn se han posicionado como unas de las más prometedoras en la creación de materiales efectivos como revestimientos anti-corrosión. Este trabajo de fin de grado se centra en la simulación y el análisis del proceso de oxidación de una configuración previamente determinada de la nanoaleación de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_{8}$, para relacionarla con el fenómeno de la corrosión. Para ello, la investigación se divide en dos partes. La primera de ellas consiste en el estudio de la primera fase de la corrosión, en la que se empieza a formar la capa inicial de óxido que va a condicionar el rendimiento posterior del agregado. La búsqueda del estado fundamental se lleva a cabo mediante un método de optimización local *ab-initio*, basado en la teoría del funcional de la densidad y con el programa de simulación de dinámica molecular SIESTA. Las tendencias estructurales y energéticas de los estados fundamentales y excitados son analizadas tanto de forma cualitativa como cuantitativa, con el apoyo de distintos parámetros como el radio medio del agregado o su energía de adsorción, entre otros. La segunda parte de la investigación consiste en el análisis de la nanoaleación oxidada en fases más avanzadas. Para ello, se emplea un método de optimización global, basado en la utilización de potenciales de redes neuronales entrenados en la resolución de este tipo de problemas, y en el algoritmo computacional *basin-hopping*. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran un conjunto de tendencias positivas en la formación de la capa de óxido, y constituyen un primer paso en el estudio del comportamiento de este tipo de nanoaleaciones como protectores de la corrosión.

Abstract

Zn-rich ZnMg nanoalloys have positioned themselves as one of the most promising options in the development of effective materials as anti-corrosion coatings. This BSc thesis focuses on the oxide process simulation and analysis of a previously determined $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8$ nanoalloy configuration, in order to link it to corrosion phenomena. To that end, research is divided in two parts. The first one consists in an initial corrosion phase study, in which the first oxide layer begins to form, which can determine later cluster performance. Ground state configuration is calculated by an *ab-initio* local optimisation method, based on density functional theory and the molecular dynamic simulation program SIESTA. Structural and energetic trends of ground and excited states are qualitatively and quantitatively analysed, with the support of several parameters as cluster mean radii, adsorption energy, etc. The second part of this research consists in analysing the oxidized nanoalloy in more advanced phases. For that purpose, a global optimisation method is employed, based on neural network potentials trained to resolve this type of problems, and on the basin-hopping computational algorithm. Results achieved in this research show a positive set of tendencies related to the oxide layer formation, and constitute a first step on the efficiency study of this type of nanoalloys as corrosion protectors.

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
Índice de figuras	IX
Índice de cuadros	XI
1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	3
2.1. Introducción a los agregados atómicos	3
2.2. Teoría del funcional de la densidad	4
2.2.1. Sistema no interactuante	5
2.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	6
2.3. Energía de intercambio y correlación	7
2.3.1. Aproximaciones para la energía de intercambio y correlación	9
2.4. Pseudopotenciales	10
3. Método computacional	13
3.1. Optimización local: código SIESTA	14
3.2. Optimización global: redes neuronales y <i>basin-hopping</i>	15
3.2.1. <i>Basin-hopping</i>	16

3.2.2. Redes neuronales	17
3.2.3. Implementación en el trabajo	18
4. Resultados y discusión	19
4.1. Fases iniciales de la oxidación	20
4.1.1. Análisis estructural	21
4.1.2. Análisis energético y de forma	27
4.2. Fases avanzadas de la oxidación	31
5. Conclusiones y líneas futuras	39
Referencias	41

Índice de figuras

3.1. Método <i>basin-hopping</i>	16
4.1. Vista frontal y de planta de la nanoaleación de $Zn_{31}Mg_8$	20
4.2. Estado fundamental y primer estado excitado para $Zn_{31}Mg_8O$	21
4.3. Estado fundamental y primer estado excitado de $Zn_{31}Mg_8O_2$	23
4.4. Estado fundamental, y primer y segundo estado excitado de $Zn_{31}Mg_8O_3$	24
4.5. Estado fundamental, y primer y segundo estado excitado de $Zn_{31}Mg_8O_4$	25
4.6. Estado fundamental, y primer estado excitado de $Zn_{31}Mg_8O_5$	26
4.7. Estados muy excitados de $Zn_{31}Mg_8O_n$	27
4.8. Energía de adsorción acumulativa, radio medio y parámetro β para los estados fundamentales y excitados de $Zn_{31}Mg_8O_n$	29
4.9. Distancias promediadas de los enlaces atómicos metal-metal en la zona metálica y oxidada de los diferentes agregados $Zn_{31}Mg_8O_n$	30
4.10. Dos vistas para el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_{10}$	32
4.11. Dos vistas para el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_{15}$	33
4.12. Dos vistas para el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_{20}$	33
4.13. Dos vistas para el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_{25}$	34
4.14. Dos vistas para el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_{30}$	35
4.15. Energía de adsorción acumulativa en fases más avanzadas de $Zn_{31}Mg_8O_n$	36

Índice de cuadros

4.1. Número de enlaces Zn-O y Mg-O para los diferentes estados fundamentales y excitados en $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$	31
4.2. Número de enlaces Zn-O y Mg-O para los diferentes estados fundamentales $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$ (fase avanzada).	34

Capítulo 1

Introducción

Entre los principales problemas que afronta la humanidad en el siglo XXI se encuentran la generación de energía, su transporte y suministro a la población. Tampoco se debe olvidar la necesidad de mantenimiento de infraestructuras y medios de transporte en un mundo tan globalizado como el actual. Para todas estas cuestiones, la utilización de materiales metálicos es predominante y por lo tanto resulta fundamental un tratamiento correcto y eficiente de la corrosión [1]. Por ejemplo, los oleoductos y gaseoductos que suministran petróleo y gas natural deben ser muy resistentes a la corrosión para evitar fugas en el transporte; al igual que los reactores nucleares, de lo contrario su seguridad puede verse comprometida. Las infraestructuras como puentes y líneas ferroviarias, y transportes como aviones, barcos y automóviles también deben ser resistentes a la corrosión para asegurar una durabilidad aceptable.

El estudio de la corrosión a nivel nanométrico ha sido enormemente desarrollado en los últimos años [2-4]. En este tipo de estudios, el objetivo es la confección casi a medida de nanopartículas para crear revestimientos efectivos que protejan a los materiales del ataque de la corrosión. Estos revestimientos actúan como barrera y aíslan el metal del medio, para lo cual crean una corteza oxidada a su alrededor.

Este trabajo va a estar relacionado con el estudio del comportamiento ante la oxidación de una nanoaleación de Zn-Mg, que ha demostrado estar entre las más prometedoras para el tratamiento de la corrosión [5-8]. Este material se puede aplicar como una pintura sobre la superficie del metal que interesa proteger, de manera que se sacrifica al entrar en contacto con el agente corrosivo, formando una capa protectora oxidada (*sacrificial layer*), y evitando la penetración del mismo en capas más profundas que pudieran afectar al metal.

Concretamente, el trabajo va a estar centrado en una geometría determinada de la nanoaleación de $Zn_{31}Mg_8$. Está dividido en dos partes, siendo la primera un estudio más detallado de las primeras fases de la oxidación, con un número pequeño de oxígenos presente, mediante métodos de optimización local. La segunda parte va a consistir en la implementación de un método global de optimización mediante la utilización de redes neuronales, que a cambio de perder algo de profundidad en los resultados se obtiene una visión más general del comportamiento

de la nanoaleación ante fases más avanzadas de la oxidación. El objetivo en ambas partes será tratar de identificar y analizar ciertas características estructurales que hacen a esta nanoaleación especialmente resistente.

No obstante, hay que destacar que ambas fases constituyen un primer paso en el estudio completo del desempeño de estas partículas como revestimientos anti-corrosión. Como siguiente paso, puede ser interesante tener en cuenta el efecto de otros agentes corrosivos, como el cloro, y el comportamiento del nanoagregado en una situación algo más realista de oxidación, con multitud de oxígenos y partículas implicadas. Para completar el estudio, se debería considerar un metal recubierto con una capa superficial de esta nanoaleación oxidada, y analizar cómo de efectiva es la protección ante la situación real del ataque de agentes corrosivos como el cloro o el oxígeno.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Introducción a los agregados atómicos

La función de onda Ψ es el objeto matemático que contiene toda la información necesaria para describir el estado de un sistema mecánico-cuántico, y se obtiene tras resolver la ecuación de Schrödinger a partir del hamiltoniano H que lo describe.

Esta función de onda es clave para el estudio de sistemas materiales como moléculas o, en el caso de este trabajo, agregados atómicos. Sin embargo, su obtención de forma exacta es prácticamente imposible debido a los numerosos grados de libertad que poseen estos sistemas, por lo que es necesario introducir una serie de aproximaciones.

En primer lugar, la aproximación de Born-Oppenheimer asume que las funciones de onda de los electrones y los núcleos se pueden desacoplar a nivel dinámico. Está basado en el hecho de que las masas nucleares son mucho mayores que las electrónicas, por lo que los electrones se mueven a mucha mayor velocidad y es posible considerar las posiciones de los núcleos como parámetros externos fijos a la hora de calcular la función de onda electrónica.

Otra aproximación que se asume es el hecho de que la velocidad de los electrones de valencia es pequeña comparada con la de la luz, por lo que el tratamiento será en todo momento no relativista.

La ecuación de Schrödinger para un sistema conservativo de N electrones es la siguiente:

$$H\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.1)$$

donde H es el hamiltoniano del sistema, $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ contiene tanto la coordenada espacial de la partícula i -ésima como la orientación de su espín, y E es su energía asociada.

Más concretamente, el hamiltoniano para estos N electrones sometidos a un potencial externo

$v(\vec{r})$ es:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = T + V_{\text{ext}} + U. \quad (2.2)$$

siendo T la energía cinética de los electrones, V_{ext} el término debido al potencial externo, que contiene el potencial creado por los núcleos sobre los electrones gracias a la aproximación Born-Oppenheimer, y U el término de repulsión entre electrones.

La ecuación de Schrödinger es equivalente al principio variacional aplicado a la función de onda. Este método consiste en extremar el funcional $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ sujeto a la condición de normalización $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, o lo que es lo mismo:

$$\delta\{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle\} = \delta\{E[\Psi]\} = 0 \quad (2.3)$$

en el que E es un funcional de Ψ . El objetivo, por lo tanto, es minimizar el funcional de la energía para obtener la energía del estado fundamental del sistema.

Esta minimización se ha hecho históricamente por distintos métodos aproximados. Los más importantes, entre los que se encuentran los métodos de Hartree, Hartree-Fock y Monte Carlo, emplean la formulación de funciones de onda. Sin embargo, se ha comprobado que estos métodos son muy exigentes computacionalmente hablando, en especial cuando se trata con sistemas de muchos electrones. En su lugar, Hohenberg y Kohn [9] desarrollaron las bases de la teoría del funcional de la densidad, que pasan a exponerse en el siguiente apartado.

2.2. Teoría del funcional de la densidad

El objeto variacional básico en la teoría del funcional de la densidad (DFT) es la densidad electrónica del estado fundamental $n(\vec{r})$, en sustitución de la función de onda $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, de forma que se cambia una función multivariable por una univariable, lo que simplifica el coste computacional del problema [10-12]. Considerando un sistema de N electrones, la densidad electrónica se define como:

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.4)$$

es decir, integra sobre todas las coordenadas de espín de los electrones, y sobre todas menos una de las coordenadas espaciales. De este modo, $n(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$.

La densidad electrónica es un observable, por lo que puede ser medido experimentalmente. Además, al integrar sobre todo el espacio se obtiene el número total de electrones:

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.5)$$

Se debe encontrar una expresión para el funcional de la energía que permita minimizar su valor. Para ello, se van a aplicar los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que llevarán al desarrollo de las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham [13].

El primer teorema establece que, para un sistema de partículas en un potencial externo V_{ext} , este es un funcional unívoco de $n(\vec{r})$, la densidad electrónica del estado fundamental. Además, como V_{ext} fija el hamiltoniano del sistema, este es también un funcional de $n(\vec{r})$.

El segundo teorema afirma que $E[n]$ es el funcional de energía del estado fundamental del sistema, es decir, el de menor energía posible, si y solo si la densidad es también la del estado fundamental. Si por el contrario, se tiene cualquier otra densidad electrónica $\tilde{n}(\vec{r})$, asociada con la función de onda $\tilde{\Psi}$, la energía que se obtiene es necesariamente superior a la del estado fundamental. Esto no es más que el principio variacional aplicado a la energía.

Partiendo de la expresión del hamiltoniano (2.2), se va a buscar por lo tanto minimizar la energía.

$$\begin{aligned} E[n] &= \min_n \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_n \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{U} | \Psi \rangle \right\} = \\ &= \min_n \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \right\} = \min_n \left\{ F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\} = \min_n \{ F[n] + V[n] \} \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde en la minimización del término V_{ext} se ha aplicado el primer teorema de Kohn-Sham. Además, se ha definido el funcional $F[n]$, que, aunque no se conozca con exactitud, se sabe que es independiente del sistema que se esté estudiando:

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = T[n] + U[n] \quad (2.7)$$

Entonces, se minimiza la energía con la ecuación (2.3), teniendo en cuenta la ligadura (2.5) mediante la introducción de un multiplicador de Lagrange μ :

$$\delta \left\{ F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right\} = 0 \quad (2.8)$$

lo que conduce a la ecuación de Euler:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \mu \quad (2.9)$$

El funcional $F[n]$ es la suma del valor esperado de la energía cinética y la repulsión entre electrones en el estado fundamental; este último, a su vez, se puede dividir en dos, con una parte clásica y otra no clásica:

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + U_{xc} = U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (2.10)$$

El término clásico $U_H[n]$ hace referencia a la repulsión coulombiana asociada a una distribución de carga continua. Es la llamada energía potencial de Hartree. Por otro lado, el término no clásico $U_{xc}[n]$ incluye los efectos de intercambio y correlación, y la corrección de auto-interacción de los electrones.

2.2.1. Sistema no interactuante

Con el objetivo de enfocar mejor el problema y llegar a las ecuaciones de Kohn-Sham, se debe reagrupar el funcional $F[n]$. Para ello, Kohn y Sham propusieron minimizar el funcional $F[n]$

exacto de un sistema de partículas no interactuantes con la misma densidad electrónica que la del sistema real:

$$T_s[n] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \langle \Phi_n^{\text{mín}} | \hat{T} | \Phi_n^{\text{mín}} \rangle \quad (2.11)$$

donde el término \hat{U} de la ecuación (2.7) desaparece. Las funciones de onda $\Phi_n^{\text{mín}}$ son las del estado fundamental del sistema no interactuante. Por lo tanto, siguiendo la ecuación de Euler (2.9), se tiene:

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu \quad (2.12)$$

en el que el potencial $v_s(\vec{r})$ es el potencial externo del nuevo sistema. Si hubiese alguna diferencia entre μ y μ_s de las ecuaciones (2.9) y (2.12), puede ser absorbida por el potencial $v_s(\vec{r})$.

El funcional $F[n]$ de un sistema de partículas interactuantes quedaría descrito de la siguiente manera:

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.13)$$

donde el término $E_{xc}[n]$ es la energía de intercambio y correlación y está definido por las ecuaciones (2.13) y (2.7):

$$E_{xc}[n] \equiv (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - U_H[n]) \quad (2.14)$$

Finalmente, el funcional de la energía total es:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.15)$$

2.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Con las dos ecuaciones de Euler del sistema interactuante y no interactuante, (2.9) y (2.12), y la expresión deducida en el apartado anterior de $F[n]$, (2.13), se obtiene una expresión para el potencial $v_s(\vec{r})$:

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

donde

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.17)$$

Es decir, esta ecuación implica que la única diferencia entre la descripción de un sistema de partículas interactuantes, y el “ficticio” de partículas no interactuantes, es el potencial externo. Basta entonces con sustituir el potencial real $v(\vec{r})$ por el potencial efectivo $v_s(\vec{r})$.

Hay que destacar que hasta el momento no se ha aproximado el Hamiltoniano de ninguna forma. Por lo tanto, si se conociera la expresión de E_{xc} , se podría obtener de manera exacta la energía y la densidad electrónica en el estado fundamental del agregado atómico. Sin embargo, como esto no es posible, es necesario introducir aproximaciones.

Finalmente, las ecuaciones de Kohn-Sham son una serie de ecuaciones diferenciales acopladas por el potencial v_s y no lineales:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

Estas ecuaciones se resuelven por el método de la autoconsistencia hasta conseguir una convergencia en las soluciones. De este modo, se comienza con una densidad electrónica inicial, de la que se obtiene el potencial v_s y con él las funciones de onda de los orbitales en (2.18). Estas funciones de onda ψ_i se introducen en la ecuación (2.19) y se obtiene una densidad electrónica nueva y mejorada. Este método se repite hasta obtener la convergencia entre las densidades electrónicas de dos ciclos consecutivos.

2.3. Energía de intercambio y correlación

Como ya se ha mencionado, es necesario introducir aproximaciones para la energía del sistema (2.15). El método Kohn-Sham opta por tratar de manera exacta T_s y aproximar E_{xc} , debido a una serie de razones. En primer lugar, T_s conforma la mayor parte de la energía total del sistema, siendo mucho mayor que E_{xc} . Además, se sabe que T_s es el principal responsable de las oscilaciones en la densidad asociadas con las capas electrónicas, que queda bien descrita con el método Kohn-Sham. Por último, E_{xc} se adapta mejor a las aproximaciones locales y semi-locales que se van a realizar.

Esta energía de intercambio y correlación se puede escribir como:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.20)$$

De aquí, la energía de intercambio $E_x[n]$ y la de correlación $E_c[n]$ se definen de la siguiente manera:

$$E_x[n] = \langle \Phi_n^{\text{mín}} | \hat{U} | \Phi_n^{\text{mín}} \rangle - U_H[n] \quad (2.21)$$

$$E_c[n] = F[n] - \{T_s[n] + U_H[n] + E_x[n]\} = \langle \Psi_n^{\text{mín}} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_n^{\text{mín}} \rangle - \langle \Phi_n^{\text{mín}} | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_n^{\text{mín}} \rangle \quad (2.22)$$

Por un lado, como $\Psi_n^{\text{mín}}$ minimiza $\langle \hat{T} + \hat{U} \rangle$, siempre se va a cumplir que: $E_c[n] \leq 0$. Por otro lado, en el límite de electrones no interactuantes, donde $\hat{U} = 0$ y $\Psi_n^{\text{mín}} = \Phi_n^{\text{mín}}$, se tendrá que $E_x[n] = -U_H[n]$ y $E_c[n] = 0$. Es decir, en este límite, la energía de intercambio y correlación elimina la auto-interacción electrónica.

Para poder entender de mejor manera el significado físico de la energía de intercambio y correlación, se hace necesario introducir el concepto de la integración por la constante de acople [14]. Esta constante de acople λ , no negativa, acompañará al término U en las energías de intercambio y correlación (2.21) y (2.22).

En primer lugar, se define $\Psi_n^{\text{mín},\lambda}$ como la función de onda normalizada y antisimétrica que está asociada a $n(\vec{r})$ y que minimiza $\langle \hat{T} + \lambda \hat{U} \rangle$. De este modo, cuando $\lambda = 1$ se estará tratando con el problema real de partículas interactuantes, por lo que $\Psi_n^{\text{mín},\lambda} = \Psi_n^{\text{mín}}$, mientras que para $\lambda = 0$ se tendrá el problema no interactuante y $\Psi_n^{\text{mín},\lambda} = \Phi_n^{\text{mín}}$. Los valores de λ comprendidos entre 0 y 1 hacen referencia a sistemas con una interacción entre electrones intermedia entre el problema

real, y el de Kohn-Sham. Cabe destacar que solamente $\lambda = 1$ describe una situación real. El caso $\lambda = 0$ y los intermedios son solamente ficciones matemáticas que resultan convenientes para comprender la naturaleza de esta energía.

Así, la energía de intercambio y correlación (2.20) queda definida de la siguiente manera, para lo que se ha usado el Teorema de Hellmann-Feymann:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \langle \Psi_n^{\text{mín},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\text{mín},\lambda} \rangle \Big|_{\lambda=1} - \langle \Psi_n^{\text{mín},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\text{mín},\lambda} \rangle \Big|_{\lambda=0} - U_H[n] = \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_n^{\text{mín},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\text{mín},\lambda} \rangle - U_H[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_n^{\text{mín},\lambda} | \hat{U} | \Psi_n^{\text{mín},\lambda} \rangle - U_H[n] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Para continuar con el desarrollo, se debe entender y escribir la interacción entre electrones como el producto entre la densidad electrónica $n(\vec{r})$, y $n_2(\vec{r}, \vec{r}')$, que hace referencia a la probabilidad condicional de presencia de un segundo electrón en $d\vec{r}'$ estando el primero en $d\vec{r}$:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.24)$$

Con la definición dada de $n_2(\vec{r}, \vec{r}')$, se cumplirá lo siguiente:

$$\int d^3r' n_2(\vec{r}, \vec{r}') = N - 1 \quad (2.25)$$

Es decir, que el efecto neto es una reducción en la densidad de probabilidad de presencia de electrones en \vec{r}' debido a la existencia de un electrón en \vec{r} . A esto se le conoce como hueco de intercambio y correlación:

$$n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = n_2^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') - n(\vec{r}') \quad (2.26)$$

El hueco de intercambio y correlación cumple:

$$\int d^3r' n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad (2.27)$$

Esto indica que el efecto de intercambio y correlación produce un hueco con exactamente un electrón menos comparado con la densidad media de los electrones.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.24) y (2.10) y sustituyendo en (2.23), se llega a:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.28)$$

con $\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ la densidad del hueco de intercambio y correlación promediado a la constante de acoplo.

Según esta definición, la energía de intercambio y correlación se puede definir como la interacción electrostática entre cada uno de los electrones y el hueco de intercambio y correlación que lo rodea. El hueco está creado por tres efectos. El primero de ellos es la corrección de auto-interacción de los electrones, el segundo es el principio de exclusión de Pauli, que tiende a separar los electrones con espines paralelos, y el último es la repulsión de Coulomb, que tiende a separar los electrones. Los dos primeros efectos dan cuenta de la energía de intercambio, mientras que el último es responsable de la energía de correlación.

2.3.1. Aproximaciones para la energía de intercambio y correlación

A continuación se van a explicar de forma breve una serie de aproximaciones para la energía de intercambio y correlación que han sido utilizadas históricamente.

Aproximaciones de densidad locales

La aproximación de densidad local (*Local Density Approximation*, LDA) es la aproximación más sencilla para este funcional y consiste en considerar que este es dependiente únicamente del valor de la densidad electrónica $n(\vec{r})$ en cada punto:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r \quad (2.29)$$

donde $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones con densidad $n = n(\vec{r})$.

La aproximación LDA es exacta solamente para este gas de electrones. Por lo tanto, es lógico suponer que esta aproximación dará buenos resultados cuando la densidad electrónica del sistema varíe muy lentamente. No obstante, se ha comprobado experimentalmente que esta aproximación logra unos resultados bastante buenos para densidades que no cumplan esta condición.

Si se tiene en cuenta la polarización del espín, se obtiene la generalización de LDA, la aproximación de densidad local de espín (*Local Spin Density*, LSD):

$$E_{xc}^{LSD} = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]d^3r \quad (2.30)$$

con $n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})$.

Aproximaciones de densidad semi-locales

Si se consideran aproximaciones semi-locales, donde ε_{xc} depende, además de las densidades electrónicas, de su ritmo de variación, se tiene la aproximación de gradientes generalizados (*Generalized Gradient Approximation*, GGA):

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]d^3r \quad (2.31)$$

Que a su vez, como en la aproximación anterior, se puede generalizar para tener en cuenta la polarización de espín:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\downarrow}(\vec{r})]d^3r \quad (2.32)$$

Existen multitud de funcionales de intercambio y correlación del tipo GGA. En este trabajo se ha utilizado el propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof [15], llamados funcionales PBE.

2.4. Pseudopotenciales

La solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico como el de este trabajo resulta muy costosa de obtener computacionalmente hablando. No obstante, se puede simplificar considerablemente si se dividen los electrones en dos grupos: electrones de capas interiores o de *core* y electrones de valencia. Los primeros están muy ligados al núcleo, por lo que son poco importantes para las propiedades relacionadas con la interacción entre átomos. Van a ser los electrones de valencia los que determinen casi por completo estas propiedades.

Esto significa que los electrones de core pueden ser ignorados en muchos casos de estudio. Así, el átomo real se sustituye por un *pseudo-átomo*, donde el nuevo núcleo, o núcleo iónico, está formado por el núcleo del átomo real y los electrones de core, y los electrones son únicamente los de valencia. Por tanto, la interacción núcleo-electrones es obviamente diferente; esta interacción efectiva se llama *pseudo-potencial*. De la misma manera, las funciones de onda electrónicas del pseudo-átomo ahora son únicamente las de los electrones de valencia del átomo real, y se denominan *pseudo-funciones de onda*.

Los pseudo-potenciales pueden ser de dos tipos en función de su deducción: empíricos o *ab-initio*. Los empíricos fueron los primeros desarrollados y utilizados [16], donde se ajustan una serie de parámetros para coincidir con los resultados experimentales. Por otro lado, los pseudo-potenciales *ab-initio* son algo más modernos [17], y son derivados a partir de cálculos puramente teóricos, sin utilizar ninguna propiedad empírica del átomo.

Los pseudo-potenciales utilizados en este trabajo son del tipo *ab-initio*, más concretamente de aquellos que mantienen la norma de la función de onda original en la pseudo-función de onda, (también llamados *norm-conserving*). Se va a invertir la ecuación de Kohn-Sham para una configuración electrónica determinada del átomo, forzando a las pseudo-funciones de onda a coincidir con la verdadera función de onda más allá de una cierta distancia de corte r_c . Matemáticamente, estas dos condiciones se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} R_l^{\text{PA}}(r) &= R_{nl}^{\text{AR}}(r) && , \text{ si } r > r_l \\ \int_0^{r_l} dr |R_l^{\text{PA}}(r)|^2 r^2 &= \int_0^{r_l} dr |R_{nl}^{\text{AR}}(r)|^2 r^2, && \text{ si } r < r_l \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde $R_l(r)$ es la parte radial de la función de onda con momento angular l , y los superíndices están marcando las funciones de onda del pseudo-átomo (PA) y del átomo real (AR).

No obstante, existen más condiciones que deben cumplir las pseudo-funciones que van a ser utilizadas en este estudio. En primer lugar, no deben tener superficies nodales ya que, como se ha mencionado, se van a invertir las ecuaciones de Kohn-Sham. Además, los valores propios de la energía deben coincidir:

$$\varepsilon_l^{\text{PA}} = \varepsilon_{nl}^{\text{AR}} \quad (2.34)$$

Si cumplen todas estas condiciones, los pseudo-potenciales creados tendrán carácter semi-local y dependerán de la energía del átomo real.

El método para obtener los pseudo-potenciales es el siguiente: en primer lugar, se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para el átomo real en una configuración determinada, con el objetivo de obtener las funciones de onda y valores propios reales:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{\text{KS}}^{\text{AR}} [n^{\text{AR}}] (r) \right] r R_{nl}^{\text{AR}}(r) = \varepsilon_{nl}^{\text{AR}} r R_{nl}^{\text{AR}}(r) \quad (2.35)$$

Con esto, es posible aplicar las condiciones de (2.33) y (2.34) para obtener las pseudo-funciones de onda. La forma para $r < r_c$ no está determinada, y para asegurar un funcionamiento correcto y optimizado del método deben tener unas condiciones buenas de continuidad y diferenciabilidad, siendo lo más “suaves” posible.

De la pseudo-función de onda se pasa al pseudo-potencial invirtiendo la ecuación de Kohn-Sham, obteniendo lo siguiente:

$$w_{l,\text{scr}}(r) = \varepsilon_l^{\text{PA}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{\text{PA}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{\text{PA}}(r)] \quad (2.36)$$

Se debe tener en cuenta que este potencial aún incluye los efectos del apantallamiento producidos por los electrones de valencia. Por lo tanto, para obtener el pseudo-potencial real, se debe restar la componente de Hartree y de intercambio y correlación de los electrones de valencia:

$$w_l = w_{l,\text{scr}}(r) - v_H [n^{\text{PA}}] (r) - v_{\text{xc}} [n^{\text{PA}}] (r) \quad (2.37)$$

No obstante, aunque la parte de Hartree sí es linealmente dependiente de la densidad, el término de intercambio y correlación no lo es:

$$v_{\text{xc}} [n^{\text{AE}}] (r) \equiv v_{\text{xc}} [n^{\text{core}} + n^{\text{PA}}] (r) \neq v_{\text{xc}} [n^{\text{core}}] (r) + v_{\text{xc}} [n^{\text{PA}}] (r) \quad (2.38)$$

Por lo tanto, en la práctica el potencial desapantallado no se puede obtener mediante (2.37) y se hace necesario introducir las denominadas correcciones no lineales de *core*:

$$w_l(r) = w_{l,\text{scr}}(r) - v_H [n^{\text{PA}}] (r) - v_{\text{xc}} [\tilde{n}^{\text{core}} + n^{\text{PA}}] (r) \quad (2.39)$$

En este caso, el procedimiento para obtener \tilde{n}^{core} es análogo al utilizado para la densidad de valencia, puesto que se trata de pseudizarlo: el objetivo es que esta densidad describa bien la zona donde el *core* solapa con los electrones de valencia, no que sea fiel a su forma real en todo el espacio. Para ello, se establece otro radio de corte, coincidiendo ambos en forma más allá del mismo, y teniendo una forma “suave” en la parte interior.

Por último, cabe destacar que el grado de transferibilidad de un pseudo-potencial es su capacidad para describir correctamente sistemas de diferente naturaleza. Para ello es necesario probarlo en estos sistemas y comprobar si devuelven un buen resultado. Los pseudo-potenciales del tipo conservación de la norma se ha comprobado que son razonablemente buenos en cuanto a la transferibilidad.

Capítulo 3

Método computacional

El objetivo de este trabajo es encontrar la geometría de mínima energía de la nanoaleación de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8$ a la que se añaden sucesivos átomos de O, para poder analizar posteriormente las propiedades estructurales y energéticas de la nanopartícula oxidada y relacionarlas con el fenómeno de la corrosión. La geometría base de la nanoaleación sin oxígenos ha sido tomada de anteriores trabajos del grupo de investigación [18, 19], de modo que es un dato de partida a partir de cuál comenzar el estudio. Este agregado de N átomos se encuentra en una superficie de energía potencial de $(3N-6)$ dimensiones, una por cada grado de libertad vibracional del sistema, y donde se han descontado los grados de libertad traslacionales y rotaciones que no afectan a la energía de dicha superficie. Entonces, el mínimo de energía global en esta superficie va a corresponder con el estado fundamental del sistema, mientras que los diversos mínimos locales que se encuentran a lo largo de la misma van a ser sus isómeros excitados. No obstante, encontrar este mínimo en una superficie de potencial de tantas dimensiones es un problema demasiado costoso computacionalmente hablando como para poder resolverlo en un tiempo razonable. Por lo tanto, en la primera parte del trabajo se tratará de obtener una buena estimación de dicho mínimo global asumiendo posiciones razonables para los átomos de oxígeno sobre la superficie del agregado y realizando muchas optimizaciones locales con métodos *ab-initio* o de primeros principios.

La opción elegida en este trabajo para la búsqueda de los mínimos de energía es el de la resolución de la ecuación de Schrödinger siguiendo la teoría DFT, es decir, un método *ab-initio*, donde solamente se utilizan principios teóricos y no aparece ningún parámetro empírico. Para ello, se utilizará el código SIESTA [20] (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), que resuelve las ecuaciones iterativas de Kohn-Sham.

Para la segunda parte de este trabajo, cuando la búsqueda manual se vuelva inabarcable, se recurrirá a un método de optimización global mediante redes neuronales y la técnica *basin-hopping* (BH) [21].

3.1. Optimización local: código SIESTA

Como ya se ha dicho, el código SIESTA es la herramienta elegida para optimizar las geometrías de los diferentes isómeros. Este programa resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham para la geometría inicial proporcionada por el usuario, de manera que calcula las fuerzas que actúan sobre los átomos y los mueve hacia posiciones donde la energía del sistema disminuye, esto es, hacia el mínimo local más cercano. Este es un proceso iterativo que finaliza cuando se llega a una cierta tolerancia en las fuerzas marcada por el usuario. Precisamente esta es una de las grandes ventajas de este código: la relación entre exactitud de los cálculos y el tiempo de los mismos puede ser manipulada por el usuario con gran libertad, para llevar a cabo desde primeros cálculos que sitúan el problema en cuestión, hasta grandes y costosos cálculos para devolver resultados de gran exactitud.

El código SIESTA utiliza para los cálculos un conjunto base de orbitales atómicos localizados, lo que permite aumentar mucho la eficiencia sin perder exactitud. Este conjunto base está formado por funciones, siempre dentro de la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), con una parte angular dada por los armónicos esféricos, y una parte radial de soporte finito, que se hace estrictamente cero más allá de un radio de corte dado por el usuario. La parte radial tiene varios grados de libertad que deben ser configurados por el usuario: el tamaño de la base, que es el número de orbitales atómicos por átomo, la extensión espacial de los mismos y su forma. Esta es la mayor desventaja en la utilización de bases de orbitales atómicos localizados: no existe un método sistemático para buscar un buen conjunto base, se debe buscar en todos los casos un conjunto con el tamaño adecuado para conjugar exactitud y eficiencia.

El tamaño mínimo de la base es la denominada *single Z* (SZ), de una sola función radial con número cuántico angular l por cada subcapa distinta que ocupen los electrones de valencia del átomo. No obstante, es una base con una capacidad de descripción muy limitada, pues solo es capaz de hacer estimaciones cualitativas, pero nunca cuantitativas. Para mejorar la base, hay dos opciones de flexibilización: radial y angular. En la flexibilización radial se añaden más funciones radiales a cada orbital de valencia con el mismo momento angular l que las funciones SZ, de forma que se tendrá *double Z* (DZ) con dos funciones radiales por orbital, *triple Z* (TZ) con tres, etc. En la flexibilización angular, la estrategia va a ser añadir funciones con un momento angular orbital l mayor que el orbital del último electrón de valencia, de forma que se pueda describir correctamente la polarización del átomo. Así, se pueden combinar los dos tipos de flexibilización para dar lugar a bases DZP, TZP, etc, donde el sufijo P se añade para indicar que se ha incluido la polarización en la misma.

En la práctica, contar con una buena flexibilidad angular es clave para tener unas bases que describan el problema correctamente, más importante que tener una flexibilidad radial con múltiples funciones por orbital. Una manera de ver la importancia de estas funciones de polarización está en notar que las simetrías de los orbitales atómicos de un átomo aislado se pierden al formar un sistema molecular, donde se han creado campos eléctricos por la interacción entre los distintos átomos.

En este trabajo se han elegido funciones base DZP para describir cada uno de los tres elementos del sistema $Zn_{31}Mg_8O_n$, con n el número de oxígenos, que será distinto en cada caso. De este modo, para el zinc, con configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^2$, usar el conjunto base DZP significa usar diez funciones base para el orbital d, dos para el s, y tres funciones base adicionales para el orbital 4p, de polarización. En el caso del magnesio, con configuración electrónica $[Ne]3s^2$, con el conjunto base DZP se necesitan dos funciones base para el orbital s, y tres adicionales para los orbitales de polarización 3p. Por último, para el oxígeno, con configuración electrónica $[He]2s^22p^4$, el conjunto base DZP implica usar dos funciones base para el orbital 2s, seis para los orbitales 2p, y cinco de polarización para el orbital 3d.

Cuando se le especifica a SIESTA el tamaño de la base para cada uno de los elementos, este resuelve el problema del pseudo-átomo en un pozo de potencial con tamaño el radio de corte de la función base. De este modo, genera automáticamente las funciones base con soporte estrictamente finito. Para ello, el usuario solamente debe especificar los valores de *EnergyShift*, relacionado con el radio del pozo que confina al pseudo-átomo, y *SplitNorm*, que divide la densidad del orbital en dos partes para que cada una de ellas sea descrita por una función base diferente. Este método funciona razonablemente bien, pero si el usuario quiere un mayor control sobre los orbitales, puede introducir una serie de parámetros, previamente optimizados, para describir mejor la naturaleza de estas funciones base.

Por otro lado, los pseudo-potenciales utilizados en este trabajo han sido generados mediante un funcional PBE, del mismo tipo que el funcional de intercambio y correlación, y se introducen al programa mediante ficheros *.psf*.

Como ya se ha comentado, SIESTA realiza optimizaciones locales, y no globales, por lo que en la búsqueda de las estructuras de mínima energía de $Zn_{31}Mg_8O_n$ es esencial proporcionar un número alto de estructuras iniciales, que además sean representativas de los tipos de enlace que pueden tener lugar. En definitiva, lo que ocupará la primera parte de este trabajo es una búsqueda completa y razonada para poder dar con el mínimo de energía real o, al menos, una muy buena aproximación.

3.2. Optimización global: redes neuronales y *basin-hopping*.

El rastreo manual de las estructuras de mínima energía de entre todos los isómeros de $Zn_{31}Mg_8O_n$ resulta viable durante las fases tempranas de la oxidación, es decir, cuando el número de oxígenos no es muy elevado. Sin embargo, cuando este número crece, por ejemplo a partir de los cinco oxígenos en la nanoaleación, la búsqueda se torna demasiado compleja. El rápido crecimiento de las combinaciones en las posiciones de los oxígenos fuera del agregado $Zn_{31}Mg_8$ hace imposible realizar esta tarea manualmente.

En los últimos años, las redes neuronales se han establecido como una muy buena solución al problema mencionado [19, 22-24]. Estas son entrenadas con grandes conjuntos de datos de entrada y son capaces de reproducir las superficies multidimensionales de potencial de los nanoagregados.

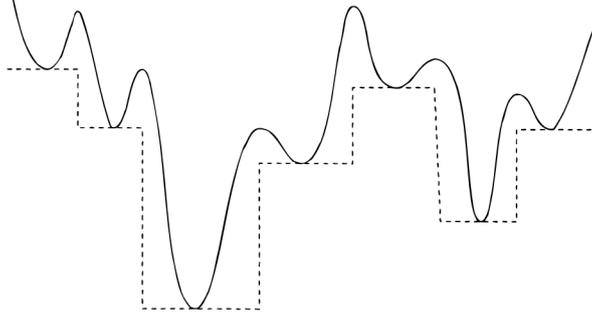


Figura 3.1: Método *basin-hopping*. En trazo continuo, la superficie de energía potencial original; en trazo discontinuo, la superficie transformada BH.

En el caso de este trabajo, la red neuronal utilizada está entrenada y especializada en representar fielmente la superficie de energía potencial del sistema ternario Zn-Mg-O, por lo que es capaz de proporcionar una energía muy exacta con poco esfuerzo computacional. Es precisamente esta reducción en el coste de cálculo lo que permite la utilización del método de optimización global BH. A continuación se pasa a explicar los fundamentos tanto de este método de optimización, como de las redes neuronales.

3.2.1. *Basin-hopping*

Todos los puntos en la superficie de energía potencial del nanoagregado están conectados con alguno de los mínimos locales mediante un camino descendente. Entonces, el método BH consiste en transformar esta superficie de energía potencial en una superficie escalonada que refleje únicamente los mínimos locales de energía (figura 3.1). Esta transformación se realiza mediante una optimización local descendente de cada uno de los puntos de la superficie original, de manera que todos los puntos conectados con el mismo mínimo local pasan a tener su valor en la superficie transformada. El nuevo potencial es una versión simplificada del original, puesto que contiene los mismos mínimos de energía, pero las barreras de potencial entre mínimos contiguos quedan eliminadas.

De esta manera, la búsqueda del mínimo global se vuelve más sencilla y rápida. La optimización se realiza mediante un método de Monte-Carlo, donde se proponen modificaciones aleatorias a la estructura del agregado para inducir movimientos entre puntos del nuevo potencial. Esta optimización utiliza el criterio de Metrópolis, que consiste en que los movimientos pueden ser aceptados o rechazados en función de si el cambio en la energía entre estructuras es menor o mayor que una energía térmica de referencia $k_B T$, con T elegido por el usuario. Si la energía disminuye con el nuevo paso, este es automáticamente aceptado. Si por el contrario la energía aumenta, la aceptación de este paso se vuelve probabilística y depende del factor de Boltzmann, de manera que cuanto mayor es la diferencia entre la energía de referencia y la de la nueva estructura, menor resulta la probabilidad de aceptación, y viceversa. Que algunos pasos que aumentan la energía sean aceptados es algo clave en el funcionamiento del método, ya que es lo que evita que la búsqueda se quede paralizada en un mínimo local rodeado de barreras de

potencial, y permite encontrar el verdadero mínimo global. Con todo esto, el método BH realiza un número de pasos previamente establecidos para devolver como salida los mínimos de energía más estables encontrados.

Del valor de T elegido por el usuario depende la cantidad de pasos que son aceptados y rechazados. Si es muy grande, se aceptarían casi todos; mientras que si es muy pequeño, la condición se volvería muy exigente y sería muy difícil remontar barreras de potencial. Lo preferible es elegir una temperatura cercana, pero por debajo, a la temperatura de fusión, ya que es lo que maximiza el rendimiento del método.

Otra variable importante en este método de optimización es la amplitud de los movimientos aleatorios de los átomos (*size step*). Este se regula de forma dinámica durante el transcurso de la simulación para asegurar que los pasos aceptados y los rechazados ocurren con la misma probabilidad, de forma que el método Metrópolis-Monte-Carlo funcione de forma óptima.

3.2.2. Redes neuronales

Existen muchos tipos de redes neuronales, pero la mayoría de ellas consisten en una capa de nodos de entrada, una de salida y varias intermedias. La principal diferencia entre los distintos tipos de redes neuronales son los tipos de conexiones entre los nodos. La red neuronal que va a ser utilizada en este trabajo es una red neuronal prealimentada (*feed-forward* en inglés, FFNN), donde la información se mueve solamente en una dirección, desde la capa de entrada a la de salida. Además, cada nodo que forma una capa está conectado a todos los nodos de la capa siguiente. Por eso, la red neuronal es de tipo FFNN plenamente conectada, y si además tiene tres o más capas intermedias, se le llamará perceptrón multicapa (*multilayer perceptrons*, MLPs).

En las redes neuronales FFNN, cada nodo sigue la ecuación (3.1):

$$y = f \left(\sum_{i=1}^n b_i + w_i x_i \right) = f(u) \quad (3.1)$$

donde y es la salida del nodo, f su función de activación, x_i cada una de las entradas, con un peso w_i y un término que ayuda a aumentar la flexibilidad de la red neuronal b_i , llamado *bias*. Las entradas x_i son las distintas salidas de la capa anterior, de modo que cada nodo las acumula y debe superar una señal umbral para devolver una salida. De lo contrario, el nodo se mantiene inactivo y la función de activación de la salida es nula. Al ir pasando a través de las distintas capas que conforman la red neuronal, se va creando una serie de funcionales anidados que contienen la información de todas las capas anteriores. De este modo, las únicas variables independientes de todo el proceso son las entradas x_i .

Estas redes FFNN son herramientas muy potentes, ya que según el *Teorema de aproximación universal*, una red neuronal FFNN con una sola capa intermedia que contenga un número finito de nodos puede aproximar una función continua multidimensional con una precisión arbitraria, siempre que la función de activación de la capa intermedia sea “no constante, acotada y

monótonamente creciente”.

Las redes neuronales aprenden mediante iteración: se les introducen de forma repetida datos de entrada para que, a través de una serie de algoritmos, encuentren patrones en los datos y ajusten w_i y b_i de la manera correcta. En el caso concreto de este trabajo, los datos de entrada van a contener información estructural acerca del entorno de cada átomo, obtenida de sus respectivas coordenadas atómicas, y la salida va a ser la energía total de la configuración.

El objetivo que debe tener una buena red neuronal es minimizar su error en los cálculos. Para ello, se define la función pérdida Γ de la siguiente manera:

$$\Gamma = \Gamma (\{w_l\}, \{b_l\}, X, Y) \quad (3.2)$$

Es decir, va a ser una función del conjunto de pesos y bias, y de las entradas y salidas. Hay muchos tipos de algoritmos que se usan para determinar el conjunto de valores que minimizan la función pérdida Γ , todos con la idea de, mediante pasos iterativos, encontrar un mínimo en el espacio de parámetros.

3.2.3. Implementación en el trabajo

La combinación del potencial generado y optimizado mediante redes neuronales [19], junto con el método BH, permiten llevar a cabo una minimización global de los nanoagregados de $Zn_{31}Mg_8O_n$ a un coste computacional reducido. Para ello, en primer lugar se debe especificar el número de átomos de oxígeno con los que se desea iniciar la búsqueda del mínimo de energía. Como ya se comentó al inicio del capítulo, este número es mayor que cinco, para cubrir las fases que no se examinaron manualmente. Mediante el algoritmo Monte-Carlo mencionado, se generan aleatoriamente distintas configuraciones de los oxígenos en la nanoaleación, y se establecen tanto la temperatura de corte para la energía, como el número de pasos BH de la optimización. Esta temperatura no debe tener un valor muy alto, puesto que en ese caso la superficie de potencial rastreada sería demasiado grande y se incluirían también configuraciones disociadas, lo que ralentizaría mucho la búsqueda; pero tampoco debe ser muy baja, ya que así se dificultaría alejarse del punto inicial para encontrar el mínimo de potencial en un tiempo razonable. Al final de la optimización, se muestran las estructuras más estables encontradas y relajadas. Tras esto, las estructuras más estables se relajan localmente con el código SIESTA, de manera que al final del proceso toda la información es *ab-initio*.

Capítulo 4

Resultados y discusión

La estructura de un nanoagregado es una de sus propiedades más importantes y va a ser determinante a la hora de evaluar la eficacia en su respuesta ante la oxidación, es decir, ante la presencia de oxígenos en su exterior. Lo idóneo para una nanopartícula eficaz como revestimiento ante la corrosión es que sea capaz de formar una capa de óxido en su exterior sin llegar a penetrar en el interior de la misma, para que posteriormente sea esta capa la que proteja al material que fue cubierto del contacto con los agentes corrosivos. Si por el contrario el oxígeno consigue penetrar al interior del agregado antes de formar la primera capa de óxido y dar lugar a tensiones inducidas muy grandes, se puede decir que el agregado no es eficaz como revestimiento ante la corrosión.

En un estudio anterior [3] se analizaron las tendencias estructurales de sistemas Zn y Mg puro, y de ZnMg en diferentes proporciones. Las nanoaleaciones de Mg puro no son efectivas, ya que los sucesivos átomos de oxígeno tienden a unirse a la nanopartícula en posiciones muy cercanas los unos de los otros. De este modo, atacan una región específica, provocando grandes deformaciones en la misma. Para aliviar las tensiones provocadas, los enlaces metálicos tienden a debilitarse y comienzan a aparecer ventanas hacia el interior del agregado, haciendo más sencillo para los siguientes oxígenos el poder penetrar al interior. Los sistemas de Zn puro, por el contrario, son mucho más eficaces, puesto que la adsorción de los oxígenos ocurre en islas separadas, induciendo mucha menos tensión en el nanoagregado y por lo tanto, dando lugar a un menor número de defectos que comprometan la estructura del mismo.

El comportamiento del sistema Zn puro se puede mejorar aún más si se le añaden átomos de Mg en pequeñas proporciones, dando lugar a sistemas ZnMg ricos en Zn. Los átomos de O tienden a unirse a átomos de Mg, por lo que si estos se encuentran distribuidos en la superficie de la nanoaleación, se tenderán a formar islas de oxidación repartidas por toda la superficie, maximizando de esta manera la tendencia a la formación de la primera capa de óxido en el sistema. Además, los enlaces Zn-Mg son los más fuertes del agregado, debido a la mayor transferencia de carga desde el Mg hacia el Zn, lo que provoca que los Mg tiendan a atraer átomos de oxígeno hacia las posiciones donde la superficie del agregado es más resistente en términos estructurales.

Es por este motivo que el agregado atómico elegido en este trabajo es el de $Zn_{31}Mg_8$, con la

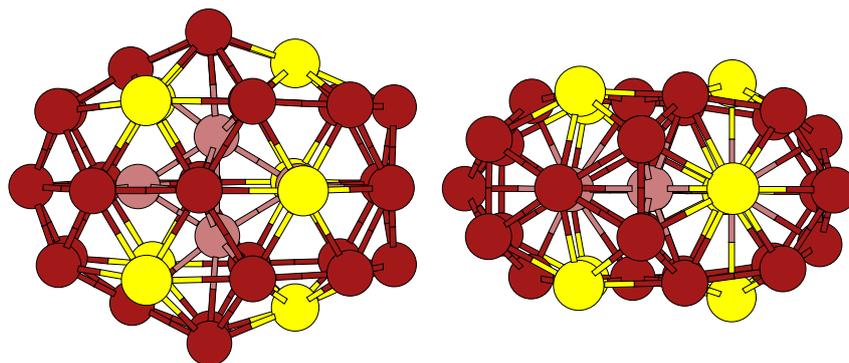


Figura 4.1: Vista frontal (izquierda) y de planta (derecha) de la nanoaleación de $Zn_{31}Mg_8$. En color amarillo los átomos Mg; en color marrón claro y oscuro, los átomos de Zn interiores y superficiales, respectivamente.

distribución que se puede ver en la figura 4.1, formado por cuatro átomos interiores de Zn y con una corteza donde se reparten los ocho átomos de Mg y el resto de átomos de Zn, dando lugar a una configuración con grupo puntual de simetría C_{2v} .

En este capítulo se van a presentar los resultados correspondientes al estudio del comportamiento de este agregado ante la oxidación. En primer lugar, se realizará un estudio detallado de las propiedades estructurales de las configuraciones encontradas mediante un rastreo manual, donde se estudiarán tanto las más estables, pertenecientes al estado fundamental del sistema o a primeros estados excitados; como las más inestables, que corresponden con las configuraciones más excitadas.

Tras esto, se estudiarán las tendencias estructurales generales cuando el nanoagregado se encuentra en fases más avanzadas de la oxidación, con hasta treinta oxígenos, viendo si realmente la geometría escogida tiene las características necesarias para potencialmente formar un buen protector contra la corrosión.

4.1. Fases iniciales de la oxidación

En esta primera parte se ha supuesto que el ritmo de oxidación ocurre de manera lenta, donde la estructura es capaz de adsorber el primer oxígeno y relajarse antes de que el siguiente sea añadido. Los agregados se optimizan mediante una relajación de las posiciones atómicas, hasta que la tolerancia en las fuerzas baja de un umbral determinado. En un primer cálculo se establece este umbral en $0,07 \text{ eV}/\text{Å}$, de manera que con poco coste computacional se puede rastrear eficientemente el mínimo de energía. Tras esto, en los estados más estables se realiza un segundo cálculo más exacto con $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ de tolerancia. Con más de 260 cálculos realizados, correspondientes con la unión de los primeros cinco oxígenos al agregado, es razonable decir que, aunque no es posible realizar la búsqueda completa de un mínimo global, se han cubierto en gran medida las distintas posibilidades existentes.

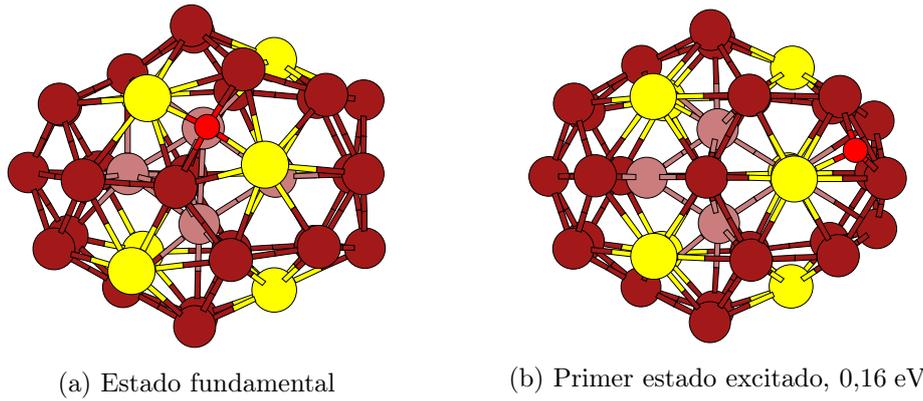


Figura 4.2: Estado fundamental y primer estado excitado para $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}$. En color rojo el átomo de oxígeno. La energía del primer estado excitado hace referencia a la diferencia con la del estado fundamental.

El estudio de las fases iniciales de la oxidación va a tener dos partes diferenciadas. En la primera se va a realizar un análisis cualitativo tanto de las estructuras pertenecientes al estado fundamental como de ciertos estados excitados que resultan representativos e interesantes, observando sus diferencias y lo que se puede deducir de ellas. En la segunda parte, se va a realizar un estudio más cuantitativo que apoya las conclusiones obtenidas mediante la observación, en forma de análisis energético, de forma y de distribución de los átomos en los distintos agregados.

4.1.1. Análisis estructural

El análisis de la adsorción del primer átomo de oxígeno debe comenzar por establecer cuáles son sus posiciones posibles. Observando la superficie de la nanoaleación, se puede considerar que el oxígeno se puede unir en tres tipos de posiciones diferentes: justo encima de un átomo, sobre el enlace entre dos átomos, o en el centro de una cara triangular formada por tres átomos. No obstante, con los cálculos realizados, se puede llegar a la conclusión de que estos últimos van a ser los más estables para los oxígenos. Probando los otros dos tipos de posiciones, o bien convergen a la posición triangular tras la relajación, o bien dan lugar a configuraciones muy excitadas. Teniendo esto en cuenta, se debe destacar que la superficie de la nanoaleación está formada únicamente por dos tipos de triángulos según los átomos que tienen en sus vértices, 3Zn o $2\text{Zn}1\text{Mg}$. Sin embargo, los cálculos realizados descartan los triángulos de Zn puro como posiciones preferibles para el oxígeno en el estado fundamental, ya que dan lugar a configuraciones en el rango de 0,9 a 1,3 eV más excitadas que el estado fundamental encontrado. Esto confirma lo comentado anteriormente: los oxígenos se enlazan preferentemente a un Mg en la superficie, lo que es positivo desde el punto de vista de la resistencia del agregado ya que evita formar una única isla de óxido que induciría grandes tensiones, y además, los oxígenos se colocan cerca de los enlaces Zn-Mg, que son los más resistentes del sistema por la mayor transferencia de carga.

A partir de la simetría del agregado, que es C_{2v} , es posible deducir el número total de triángulos $2\text{Zn}1\text{Mg}$ no equivalentes en su superficie. Tomando el eje z como el que contiene la operación

C_2 , se van a tener dos planos de simetría σ_v en los planos XZ e YZ. Esto dará lugar a tres Mg no equivalentes por simetría, con 13 triángulos diferentes en total, que constituyen las posiciones iniciales de prueba para encontrar la configuración del estado fundamental.

En la figura 4.2 se han representado las configuraciones correspondientes al estado fundamental y al primer estado excitado de la nanoaleación con un oxígeno. Podemos ver dos tendencias diferenciadas en la colocación de este átomo, que van a ser importantes para explicar la estabilidad del agregado a medida que se aumenta el número de oxígenos. En el primer estado excitado, figura 4.2b, la adsorción del átomo de oxígeno implica una ligera expansión local de los enlaces que forman el triángulo donde se ha unido. Esto induce muy poca tensión en el agregado, y por lo tanto la deformación del mismo es muy pequeña.

Aunque la tendencia anterior puede ser muy favorable para la formación de la capa de óxido sin la ruptura del agregado, se observa que en el estado fundamental, figura 4.2a, ocurre otro fenómeno. El oxígeno inicia su relajación en un triángulo 2 Zn 1 Mg, pero debido a que tiene relativamente cerca otro Mg, rompe el enlace de los dos Zn y se desplaza para unirse a él. De esta manera, el O queda unido al agregado mediante 4 enlaces, 2 Zn 2 Mg, abriendo una ventana cuadrangular en la zona de unión. La tensión inducida en el agregado es mayor que en el caso del primer estado excitado, pero la formación del cuarto enlace otorga una estabilidad al agregado que supera este hecho. Además, hay que recalcar que el O se encuentra en todo momento fuera del agregado. Entonces, el resultado que se acaba de obtener indica que, de todas las posibles posiciones triangulares que podía adoptar el O, la más estable de todas es aquella en la que el átomo de O queda cercano de un segundo Mg para producir un cuarto enlace y ganar estabilidad.

Un detalle que ambas configuraciones 4.2 comparten es el hecho de que un átomo de Zn comienza a ser desplazado de su posición en la superficie del agregado a posiciones más interiores. Esto es el comienzo de una tendencia que se va a acentuar a medida que aumente el contenido de oxígeno en el agregado, y por eso merece la pena señalarlo en este momento.

El agregado $Zn_{31}Mg_8O$ ya no tiene ningún plano de simetría, puesto que pertenece al grupo de simetría C_1 , por lo que el número de caras triangulares posibles para colocar un segundo O se vuelve mucho más grande que antes. Además, aunque parezca lógico pensar que el estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_2$ estará formado por el primer O en la configuración 4.2a, y el segundo en otra posición que fuese de bastante estabilidad en $Zn_{31}Mg_8O$, no hay nada que lo asegure. La interacción en forma de repulsión entre los O puede inducir tensiones que aumenten bruscamente la excitación del agregado, por lo que es un factor adicional que se debe tener en cuenta.

Como el número de configuraciones posibles para $Zn_{31}Mg_8O_2$ ya es considerable, se hace necesario comenzar a descartar configuraciones. Al igual que para el agregado con un O, en este se van a poder descartar las configuraciones donde uno o los dos O se unan a un triángulo 3 Zn. De las configuraciones de este tipo calculadas, la más estable es 2,58 eV más energética que el estado fundamental, lo que indica que son configuraciones realmente excitadas y que el O no se unirá en esas posiciones.

En la figura 4.3 se muestra la configuración del estado fundamental de $Zn_{31}Mg_8O_2$. Lo primero que

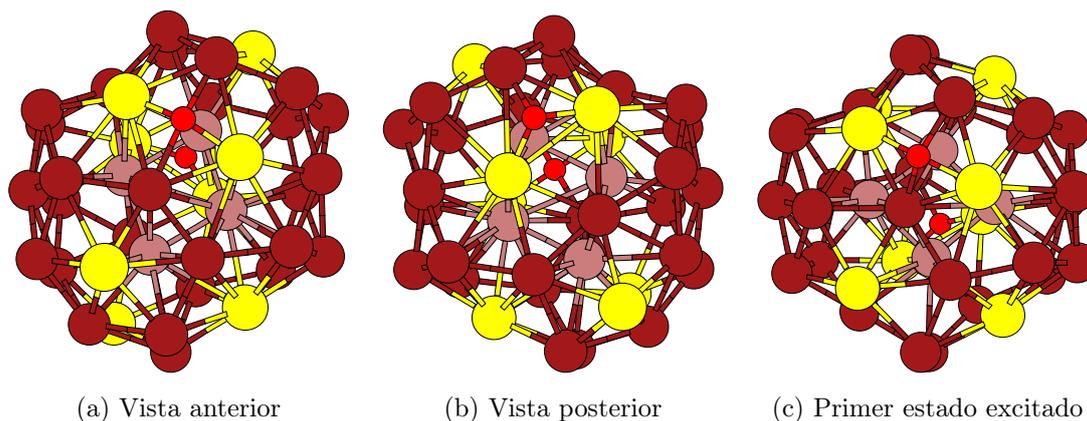


Figura 4.3: Estado fundamental, (a) y (b); primer estado excitado, (c), de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_2$.

se debe destacar es que la posición del primer oxígeno, visible en la figura 4.3a, se ha mantenido esencialmente invariante, volviendo a formar la unión $2\text{Zn}2\text{Mg}$, que es la que más estabilidad le otorga por conseguir un segundo enlace con un Mg. El segundo O va a tender a colocarse en la posición equivalente del primero, pero en la cara contraria. No obstante, como se puede observar en la figura 4.3b, este segundo átomo de oxígeno no llega a formar cuatro enlaces, si no que aleja de sí a uno de los átomos Zn que inicialmente quedaban cerca de él, para atraer un Mg y formar un triángulo $1\text{Zn}2\text{Mg}$ al que se enlaza.

A este nivel inicial del análisis se puede observar que en las configuraciones más estables de 4.3 los oxígenos se colocan en caras opuestas, o al menos tratan de no colocarse juntos y no “compartir” ningún átomo en los enlaces. Se están comenzando a formar dos islas diferentes y opuestas de óxido.

El primer estado excitado, figura 4.3c, con una energía 0,41 eV mayor que la del estado fundamental, aporta información interesante para comprender las tendencias estabilizantes en la distribución de los oxígenos. Uno de los O queda en la misma posición que el de 4.3a, pero el segundo se coloca en la parte inferior de la cara contraria, y vuelve a unirse con $1\text{Zn}2\text{Mg}$. Es decir, da lugar a la configuración de 4.3b, pero con el O en posiciones inferiores. Esto significa que, aunque el número de enlaces total metal-oxígeno es el mismo que en el estado fundamental, la deformación conjunta cambia, lo que da lugar a una mayor tensión en el agregado y a una configuración más inestable que la fundamental.

Aun así, este primer estado excitado es más estable en 0,1 eV que el segundo, formado por dos enlaces $2\text{Zn}1\text{Mg}$ análogos a 4.2b. Esto parece indicar que, en la medida de lo posible, los O van a tratar de unirse a un segundo Mg que les otorgue mayor estabilidad, siempre y cuando no dé lugar a una deformación lo suficientemente grande como para contrarrestar esta ganancia.

Por otro lado, se debe destacar que uno de los átomos de Zn al que se une O en 4.3a continúa siendo desplazado hacia el interior del agregado. Esta vez el efecto es más acusado y ya se encuentra a medio camino entre ser considerado un átomo de la superficie o el quinto átomo interior.

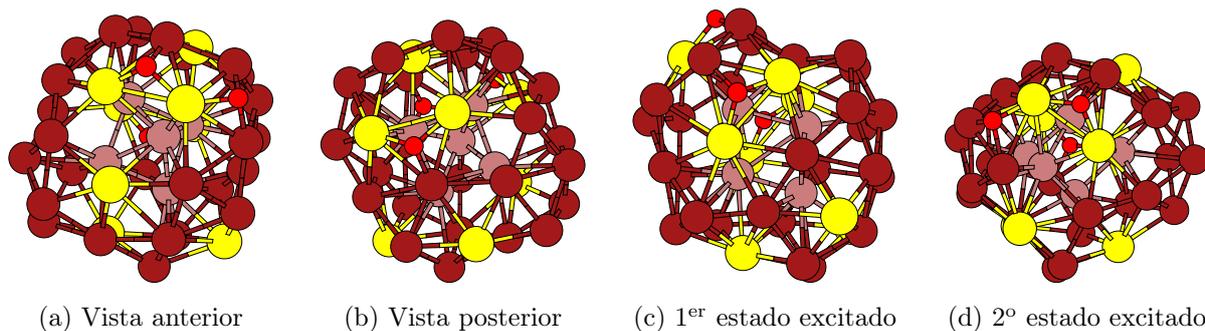


Figura 4.4: Estado fundamental, (a) y (b); primer estado excitado, (c); y segundo estado excitado, (d), de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$.

Al haber tanta diferencia de energía entre el estado fundamental y los dos primeros estados excitados de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_2$, se ha optado por centrar la búsqueda del estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$ en añadir un tercer oxígeno al estado fundamental anterior. Para comprobar que esta estrategia no está mal planteada, se ha calculado de igual forma la energía de diversos isómeros formados por los siete primeros estados excitados del agregado anterior, al que se le había añadido un tercer oxígeno. El resultado es que, tras más de 50 estructuras diferentes relajadas, las ocho más estables están formadas por el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_2$ y un tercer oxígeno.

La configuración del agregado $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$ en su estado fundamental se muestra en las figuras 4.4a y 4.4b. En él se puede ver cómo el átomo de Zn, que progresivamente había ido entrando al interior de la nanopartícula, ya está completamente dentro, por lo que se puede considerar como el quinto átomo interior. Como se aprecia en 4.4a, esto deja una ventana abierta que puede suponer una posible vía de entrada a los O al interior de agregado. También se puede ver en 4.4b cómo un átomo de Zn se ha separado de otro de Mg y comienza a formar lo que puede ser otra ventana.

Analizando la distribución de los oxígenos, cabe destacar que dos de ellos se han colocado en posiciones cercanas de la superficie del agregado, compartiendo un Mg al que se encuentran enlazados. Se podría interpretar como el crecimiento de una de las islas de óxido. Además, el O unido a cuatro enlaces deja de existir, debido a que el Zn que formaba el cuarto enlace se ha alejado demasiado, ya que es el que se ha desplazado para ser el quinto átomo interior. No obstante, se continúa viendo la afinidad del O por los Mg, ya que en 2 de ellos tenemos enlaces 1 Zn 2 Mg, mientras que en el tercero es 2 Zn 1 Mg.

El primer estado excitado, figura 4.4c, es 0,17 eV más energético que el estado fundamental. En él se observan varias similitudes y diferencias respecto a este. Por un lado, se repiten los enlaces 1 Zn 2 Mg en dos oxígenos, pero el tercero no queda cerca de ninguno de los otros dos, si no en una posición intermedia y a la misma distancia de ambos. Por lo tanto, no se expande ninguna isla de óxido ya existente, si no que se comienza a formar una tercera. Además, en este caso el átomo de Zn no solo no pasa a ser un quinto átomo interior, si no que vuelve a ser ligeramente desplazado hacia afuera del agregado para estar de nuevo en la superficie.

El segundo estado excitado está casi degenerado con el primero, 0,01 eV de diferencia. Sin

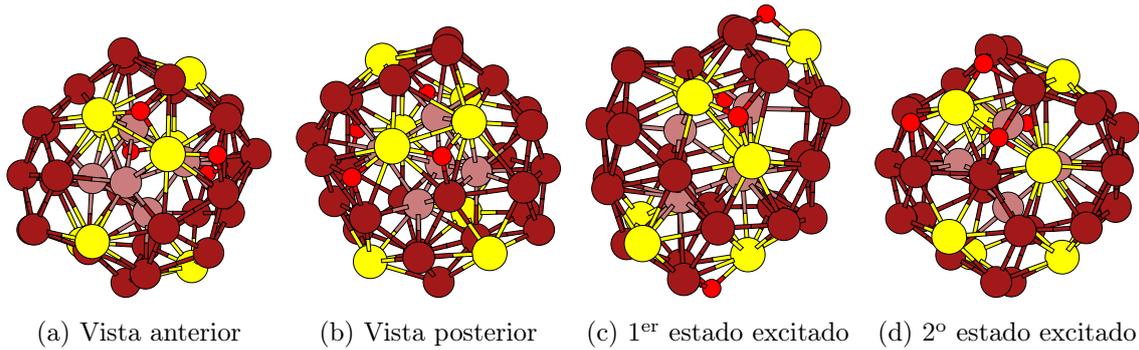


Figura 4.5: Estado fundamental, (a) y (b); primer estado excitado, (c); y segundo estado excitado, (d), de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$.

embargo, en su estructura observamos un quinto Zn en el interior, y que además dos de los oxígenos comparten un Mg en su enlace. Es una situación parecida a la del estado fundamental. Por lo tanto, es razonable concluir que ninguna de las características anteriormente mencionadas sea un factor lo suficientemente grande por sí mismo como para dar una mayor estabilidad al agregado, si no que también se debe tener en cuenta cambios más sutiles en la posición de los oxígenos.

Para continuar con el estudio, se ha partido de las cuatro configuraciones más estables de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$, situadas en una horquilla de 0,25 eV, y se ha añadido el cuarto oxígeno en posiciones diferentes. De nuevo, para evitar errores en la búsqueda del mínimo local, se han relajado también estructuras partiendo de otros estados más excitados de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$, pero se comprueba que los nuevos estados más estables están formados por el estado fundamental del anterior, más un oxígeno adicional en otra posición.

En la figura 4.5a y 4.5b se muestran dos vistas del estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$. El principal hecho a destacar es que el cuarto oxígeno tiende a colocarse cerca de aquel que estaba solo en $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$. De esta manera, se tienen dos islas de óxido formadas por dos oxígenos cada una, bien separadas y diferenciadas en la superficie del agregado.

No obstante, merece la pena analizar lo que ocurre en los dos primeros estados excitados, ya que no están muy lejanos en energía respecto del estado fundamental, a 0,05 eV y 0,09 eV, respectivamente. En el primer estado excitado, figura 4.5c, cada uno de los cuatro oxígenos se ha colocado separado del resto, dando lugar a cuatro núcleos de óxido diferentes. En el segundo estado excitado, figura 4.5d, un Mg se enlaza con tres oxígenos diferentes, dando lugar a una isla grande de óxido, mientras que el cuarto enlace se coloca en el otro extremo de la superficie. Se debe notar también que en este agregado vuelve a aparecer un oxígeno enlazado con 2 Zn 2 Mg. En cualquiera de estas configuraciones, la distribución de los oxígenos ha tendido a ser relativamente repartida por toda la superficie, y se puede comprobar como en ningún estado estable de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$ los cuatro oxígenos se han colocado formando una única isla de óxido.

Por otro lado, respecto del quinto átomo de Zn interior, en el estado fundamental sí se le puede considerar desplazado lo suficiente como para ser interior, mientras que en los dos primeros

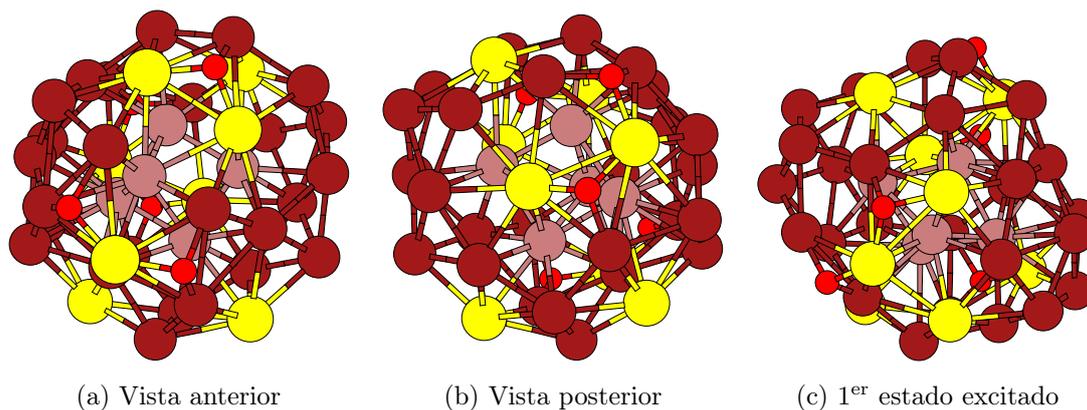


Figura 4.6: Estado fundamental, (a) y (b); y primer estado excitado, (c), de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_5$.

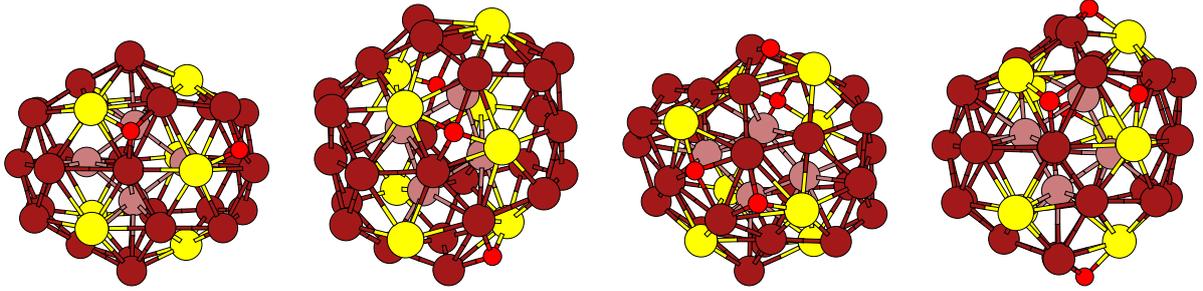
estados excitados se queda claramente en la superficie. Esta diferencia no se ve reflejada en los resultados energéticos porque hay otros factores más determinantes, como la posición de los oxígenos de la que se ha hablado anteriormente.

Para $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_5$ se vuelve a repetir el procedimiento de anteriores búsquedas, y las configuraciones más estables vuelven a ser las formadas por el estado fundamental o estados poco excitados de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$, más un quinto oxígeno. En concreto, la configuración del estado fundamental está representada en las figuras 4.6a y 4.6b, y se vuelven a observar los dos pares de oxígenos agrupados formando dos islas diferentes de óxido, con un quinto que se encuentra separado y unido a $2\text{Zn}1\text{Mg}$. Este hecho parece indicar que, aunque se haya visto para estados fundamentales anteriores que el oxígeno tiende a buscar una unión con dos átomos de Mg por su mayor afinidad, esto no va a ocurrir siempre. Si la deformación que debe realizar en el agregado es más costosa energéticamente hablando que la ganancia por esta unión, el balance no va a ser positivo y entonces el oxígeno formará una unión $2\text{Zn}1\text{Mg}$ sin necesidad de está deformación. Además, el Zn adicional vuelve a estar claramente en el interior del agregado, para formar un núcleo de 5 átomos.

En el primer estado excitado, 4.6c, a 0,2 eV del estado fundamental, la situación de los oxígenos es muy parecida al estado fundamental. Hay dos pares de oxígenos que están enlazados a un mismo Mg, y un quinto oxígeno en otra zona de la superficie, separado del resto. Además, el núcleo de cinco átomos de Zn vuelve a aparecer para este caso.

Los distintos estados fundamentales de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$, con $n = 1, \dots, 5$, han ido mostrando una serie de tendencias estructurales que pueden quedar más definidas si se comparan con estados muy excitados de los mismos, representados en la figura 4.7.

Por ejemplo, en $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_2$, figura 4.7a, se ve como el estado es muy excitado si ambos oxígenos se colocan cerca entre sí, de manera que ninguno de ellos consigue enlazar con un segundo Mg que aumentaría su estabilidad. En el estado fundamental, figura 4.3a, ocurre lo contrario, los oxígenos se colocan en caras opuestas y ambos pueden formar el segundo enlace Mg. Además, en este la deformación es algo mayor que en el estado excitado.



(a) $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_2$, 1,37 eV (b) $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$, 1,20 eV (c) $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$, 1,43 eV (d) $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_5$, 1,44 eV

Figura 4.7: Estados muy excitados de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$. La energía que acompaña a cada uno es la diferencia con el estado fundamental correspondiente.

En $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_3$, el número de enlaces O-Mg es el mismo para el estado fundamental y el estado excitado. La diferencia entre ambos se encuentra en que, mientras que para el primero todos los oxígenos se encuentran sobre triángulos 1 Zn 2 Mg, en el segundo dos oxígenos abren ventanas cuadradas en el agregado para formar enlaces 2 Zn 2 Mg. Esto parece indicar que, a igualdad de enlaces O-Mg, las posiciones preferibles para el oxígeno son caras triangulares 1 Zn 2 Mg, donde la deformación conjunta es mayor pero no se abren ventanas en el agregado que induzcan una mayor tensión.

En $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_5$ se continúan observando las mismas tendencias. En los estados más excitados las uniones O-Zn son las más predominantes, y las uniones O-Mg son mucho más reducidas; mientras tanto, en los estado fundamentales las uniones O-Mg aparecen con la misma frecuencia que las O-Zn, constituyendo un hecho relevante si se tiene en cuenta que la proporción Zn/Mg es 31 a 8. En el estado fundamental vuelve a haber una gran deformación del agregado y además el núcleo está formado por cinco Zn. En los estados excitados, por el contrario, es posible aún intuir la forma original de agregado, signo de que la deformación ha sido mucho menor y los oxígenos no han podido unirse con los Mg que les darían mayor estabilidad, y el núcleo está formado por solamente cuatro Zn.

4.1.2. Análisis energético y de forma

La corrosión es un proceso que induce grandes cambios estructurales y energéticos en los agregados bajo estudio. En este apartado se van a presentar una serie de indicadores que apoyan las tendencias observadas de manera cualitativa en el apartado anterior. En primer lugar, se define la energía de adsorción acumulativa como la energía ganada por el agregado desnudo en la adsorción de n átomos de oxígeno:

$$E_{ads}^{ac} = E(\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8) + nE(\text{O}) - E(\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n) \quad (4.1)$$

En la primera gráfica de la figura 4.8 está representada la evolución de la energía de adsorción acumulativa del agregado. La línea discontinua representa la regresión lineal de estos datos. En trabajos previos [3], donde se estudiaron nanoaleaciones similares, se observó una ligera curvatura hacia arriba a medida que aumentaba el contenido de oxígeno en el agregado. Es decir, cada átomo

de oxígeno adsorbido provocaba a su vez que el siguiente aumentara su tendencia a la adsorción. Sin embargo, en este trabajo esto no ocurre, pues los puntos se ajustan muy bien a la regresión lineal. Esto significa que, en las fases iniciales de oxidación, con presencia de pocos oxígenos, cada átomo se adhiere a la superficie del agregado con la misma intensidad, independientemente de que ya hubiera otros oxígenos. Es decir, la repulsión entre oxígenos no afecta todavía a la energía de adsorción. A medida que aumente el número de átomos de oxígeno presentes, esta tendencia cambiará, y se espera que la energía de adsorción se haga cada vez más débil.

Por otro lado, para cuantificar los cambios estructurales producidos en el agregado a causa de la corrosión, es posible analizar la evolución de su volumen y su forma en función de su contenido de oxígeno. Para ello se calculan los momentos principales de inercia del agregado, definidos de la siguiente manera [3]:

$$I_k = \frac{2}{3}r^2 \left[1 + \beta \operatorname{sen} \left(\gamma + \frac{(4k-3)\pi}{6} \right) \right] \quad (4.2)$$

donde $r = (I_1 + I_2 + I_3)/2$ indica el radio medio del agregado. El parámetro β da cuenta de la deformación cuadrupolar del agregado y γ si dicha deformación es prolata u oblata. El valor de β máximo es 0,5 para agregados oblatos y 1 para los prolatos, y cuanto más cercano sea a cero, menor será la deformación cuadrupolar y más se parecerá a una esfera. Estos parámetros se han calculado en todos los casos teniendo en cuenta solamente la estructura metálica del agregado y excluyendo a los átomos de oxígeno. Además, como el propósito no es calcular la distribución de masa del agregado, si no su distribución geométrica, no se han tenido en cuenta las diferentes masas de los átomos constituyentes. Así, el supuesto centro de masas calculado por este método corresponde con el centro geométrico del agregado, y el tensor de inercia con un tensor puramente geométrico. Solo con este tratamiento es posible obtener las cantidades del radio medio del agregado y los parámetros β y γ .

En la figura 4.8 también está representado el radio medio y el parámetro beta en función del número de átomos de oxígeno, tanto para el estado fundamental como para los estados excitados representados en la figura 4.7.

La evolución del radio atómico indica un diferente comportamiento entre el estado fundamental y los estados excitados. En el primero se produce una expansión que coincide para los dos primeros átomos de oxígeno; a partir del tercero, el agregado comienza a contraerse. Que el volumen tienda a contraerse en los estados fundamentales es positivo para la resistencia ante la corrosión, pues un agregado más compacto será necesariamente más complicado de atravesar por oxígenos, con ventanas y huecos en el interior de menor tamaño. Por el contrario, en los estados excitados se observa una tendencia al crecimiento de la nanoaleación en los cinco primeros oxígenos.

El parámetro β también aporta información interesante que está de acuerdo con lo observado en la sección 4.1.1 sobre la forma de los agregados. Tanto los estados fundamentales como los excitados tienden a volverse más esféricos cuanto mayor es la presencia de oxígeno en los mismos. Esta característica no es sencilla de asociar con el buen o mal rendimiento del agregado ante la corrosión; no obstante, se puede tender a pensar que es algo positivo porque una forma esférica minimiza el área superficial donde pueden penetrar los átomos de oxígeno.

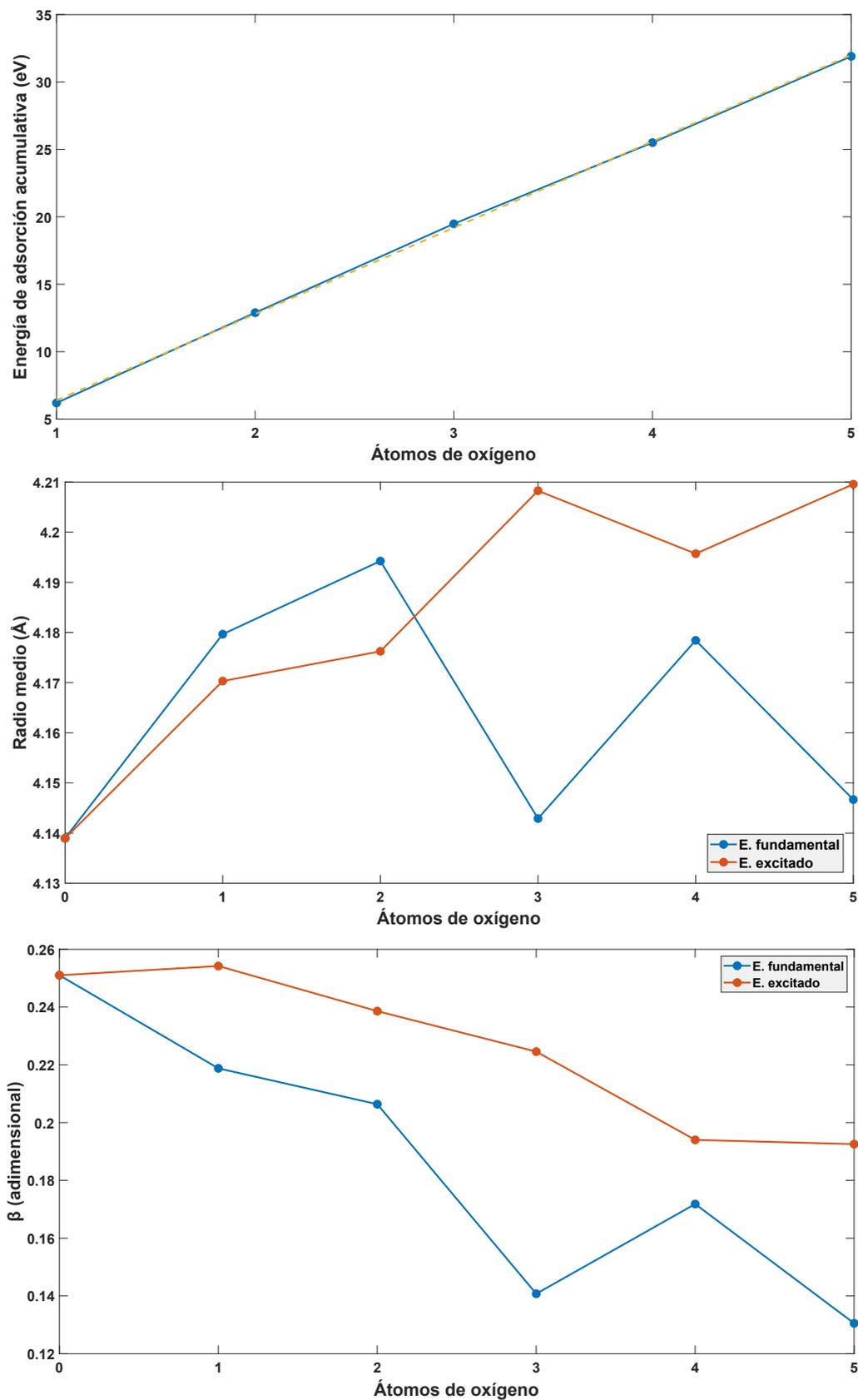


Figura 4.8: Energía de adsorción acumulativa (arriba); radio medio (medio); parámetro β (abajo) para los estados fundamentales y excitados de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$.

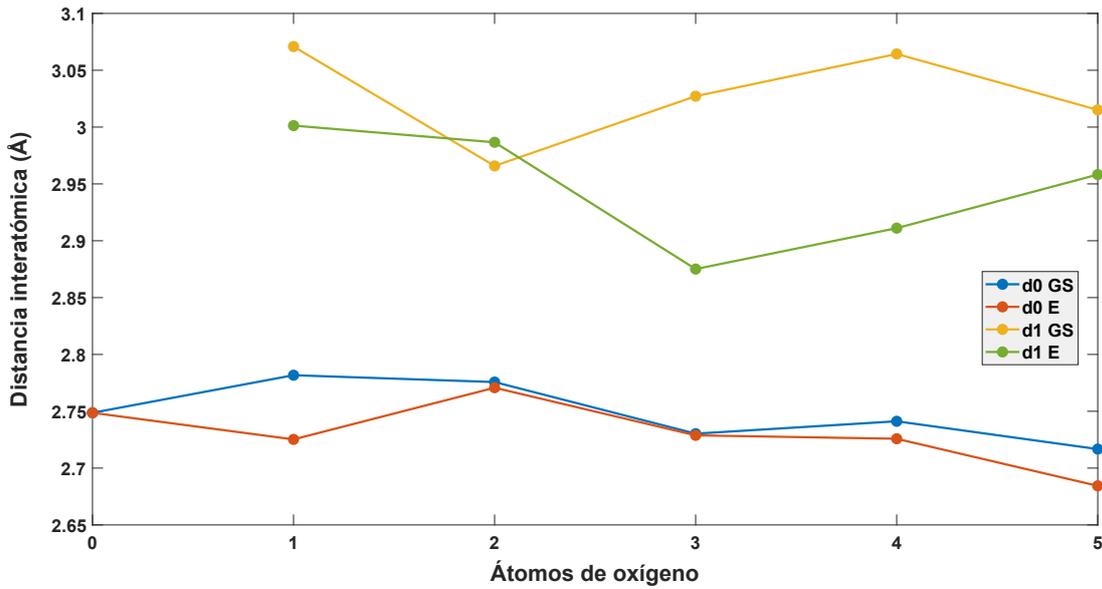


Figura 4.9: Distancias promediadas de los enlaces atómicos metal-metal en la zona metálica y oxidada de los diferentes agregados $Zn_{31}Mg_8O_n$. d_0 se refiere a los enlaces en la parte metálica del agregado, mientras que d_1 son los enlaces en la parte oxidada del mismo. El sufijo *GS* hace referencia al estado fundamental, y *E* al excitado.

Otra manera de estudiar los cambios producidos por la oxidación en el agregado es mediante el estudio de las distancias interatómicas. Para ello, se ha dividido el conjunto de átomos que lo constituyen en dos grupos. El primero de ellos está formado por todos los átomos que no están unidos directamente a un oxígeno; de este modo, d_0 es la distancia media de enlace entre átomos de este grupo, y representa la parte puramente metálica del agregado. El segundo grupo lo forman los átomos unidos con al menos un oxígeno; así, d_1 es la distancia media entre átomos Zn o Mg pertenecientes a este grupo, representando la parte oxidada del agregado. Estas dos distancias están representadas en la figura 4.9 para $Zn_{31}Mg_8O_n$ en función del contenido de oxígeno, tanto para los diferentes estados fundamentales como para los excitados representados previamente en la figura 4.7.

Esta figura 4.9 aporta información interesante. De forma clara se pueden observar, tanto para los estados fundamentales como para los excitados, unas distancias interatómicas mayores en la parte oxidada del agregado; la parte metálica, por el contrario, se mantiene en todo momento con una longitud media de enlace inferior y similar a la del agregado puro $Zn_{31}Mg_8$ (2,75 Å). Esto está indicando que el efecto de la oxidación en las distancias interatómicas afecta casi exclusivamente de manera local al agregado, aumentando las longitudes de estos enlaces en las zonas donde se ha producido la adsorción de los átomos de oxígeno.

Las diferencias entre las distancias interatómicas de enlace en la parte oxidada de los estados fundamentales y en los excitados, d_0 , se explican de la siguiente manera: a partir de $Zn_{31}Mg_8O_3$, en los estados excitados se comienzan a formar varias ventanas cuadrangulares donde se adsorben los átomos de oxígeno; esta forma provoca que los átomos metálicos se coloquen más cerca entre sí y den lugar a una mayor tensión en el agregado. Por otro lado, en los estados fundamentales a partir

Cuadro 4.1: Número de enlaces Zn-O y Mg-O para los diferentes estados fundamentales y excitados en $Zn_{31}Mg_8O_n$. El primer número es para los enlaces Mg-O, el segundo para Zn-O.

Estado/n	1	2	3	4	5
Fundamental	2/1	4/3	5/4	6/6	7/8
Excitado	1/2	2/4	5/6	5/9	6/10

de $Zn_{31}Mg_8O_3$ son predominantes la absorción de los átomos de oxígeno en caras triangulares. Esto permite una expansión local de los átomos cercanos, lo que da lugar a una mayor distancia de enlace.

También se puede notar como la evolución de la distancia de enlace en la parte metálica de los estados fundamentales y los excitados es muy similar. La tendencia en ambos casos es experimentar una ligera contracción de las distancias de enlace a medida que va aumentando el contenido en oxígeno. No obstante, este cambio en la distancia es mucho menor que en la parte oxidada del agregado. La parte metálica y la oxidada parecen actuar de manera relativamente independiente, de forma que el metal no responde a los cambios de tensión o compresión inducidos por el oxígeno, y afectan de manera casi exclusiva a la parte oxidada. Este comportamiento es muy positivo en la respuesta del agregado ante la corrosión, ya que provoca que la interacción entre cada átomo de oxígeno y la superficie metálica no cambie apreciablemente durante este proceso. Por lo tanto, la superficie metálica se mantiene igual de resistente, desde el punto de vista estructural, a lo largo de todo el proceso de formación de la corteza oxidada.

Otra forma de cuantificar las diferencias en la estructura inducida por los oxígenos en el proceso de adsorción es mediante el estudio del número de enlaces metal-óxido. En el cuadro 4.1 se enumeran todos los enlaces Zn-O y Mg-O de los estados fundamentales y excitados, correspondientes a los de la figura 4.7, desde 1 a 5 átomos de oxígeno. En ella se pueden ver claramente las diferencias entre ambos. En el estado fundamental, el número de enlaces Mg-O es en todo momento igual o superior que en el estado excitado, mientras que para los enlaces Zn-O ocurre justo lo contrario. Es decir, en los estados más estables, los enlaces Mg-O son más predominantes. Además, se puede apreciar que los estados más estables en energía comienzan teniendo más enlaces Mg-O que Zn-O, pero esta tendencia se va debilitando hasta que en $Zn_{31}Mg_8O_4$ los enlaces son los mismos, y en $Zn_{31}Mg_8O_5$ ya hay más enlaces de Zn-O. No obstante, el número de enlaces de cada tipo es parecido, lo que resulta en un hecho destacable teniendo en cuenta que los átomos de Zn son mucho más numerosos. En los estados excitados, por el contrario, en todo momento los enlaces Zn-O son más predominantes que los Mg-O.

4.2. Fases avanzadas de la oxidación

Llegados a puntos más avanzados del proceso de oxidación, se hace necesaria la utilización de los métodos de optimización global mediante potenciales de redes neuronales. En concreto, se va a emplear una red neuronal que ha sido entrenada específicamente para describir correctamente agregados de ZnMg. En esta parte de la investigación, ya no se colocan y relajan los átomos

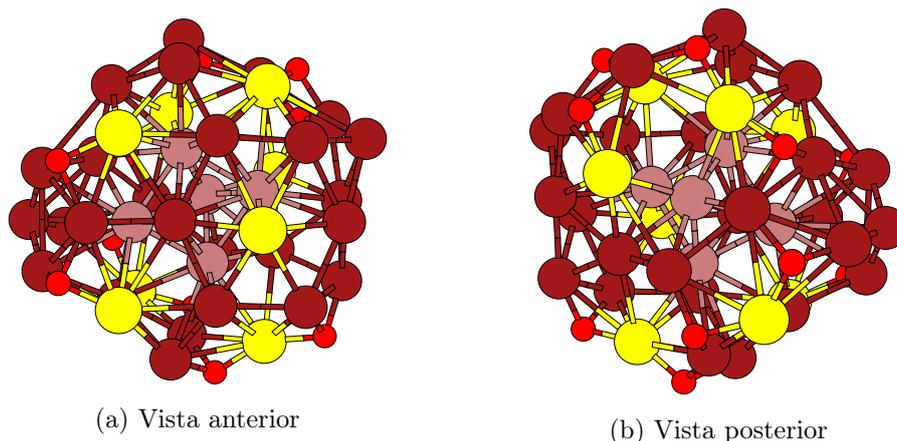


Figura 4.10: Dos vistas para el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{10}$.

de oxígeno de uno en uno, que era muy interesante desde el punto de vista del análisis de las propiedades estructurales y energéticas, pero no demasiado fiel a lo que podría ocurrir en una situación más realista. La estrategia que se va a seguir es la de colocar todos los átomos de oxígeno en posiciones aleatorias en los exteriores del agregado, para que, mediante el algoritmo BH, se pueda barrer la superficie multidimensional de potencial y encontrar los mínimos energéticos.

Los agregados estudiados mediante esta estrategia tienen 10, 15, 20, 25 y 30 átomos adheridos, de manera que se puede cubrir de forma razonable las fases más avanzadas del proceso de oxidación en esta nanoaleación. En cada caso, se ha establecido en 20000 el número de pasos BH a realizar para encontrar el mínimo de energía. Además, la temperatura se ha escogido de 0,5 eV, valor que permite encontrar de forma eficiente los mínimos en la superficie de potencial. Tras realizar todos estos pasos programados, el algoritmo almacena las diez configuraciones relajadas más estables en un archivo para su visualización, de forma ordenada por su energía. De estas, la más estable se relaja localmente con SIESTA para obtener finalmente una estructura *ab initio*, cuyas características pueden ser relacionadas y comparadas con las del apartado anterior.

En la figura 4.10 se puede ver la configuración del estado fundamental obtenida para $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{10}$. Como el procedimiento para la colocación de los oxígenos es diferente respecto de la búsqueda manual, se puede observar como los resultados obtenidos tienen algunas tendencias similares a las anteriores, pero otras diferentes. En primer lugar, destaca el hecho de que todos los oxígenos se han unido exclusivamente en caras triangulares 2Zn 1Mg. Por un lado, esto significa que al colocar simultáneamente todos los átomos de oxígeno, ninguno ha sido capaz de deformar lo suficiente la estructura del agregado para poder enlazarse con un segundo Mg. Es decir, la presencia de otros oxígenos ahora sí está condicionando su colocación y estabilidad en la superficie del agregado. No obstante, lo anterior también implica que los Mg continúan actuando como guía en la colocación de los oxígenos, puesto que ninguno se ha quedado en una cara triangular 3Zn. Respecto a la estructura interior del agregado, un átomo de Zn es desplazado de nuevo hacia el núcleo, que estará formado por cinco de ellos, como en las fases iniciales de la oxidación.

Continuando con el agregado de 15 oxígenos $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{15}$, figura 4.11, parecen mantenerse las características que se acaban de explicar. Todos los oxígenos se colocan sobre la superficie del

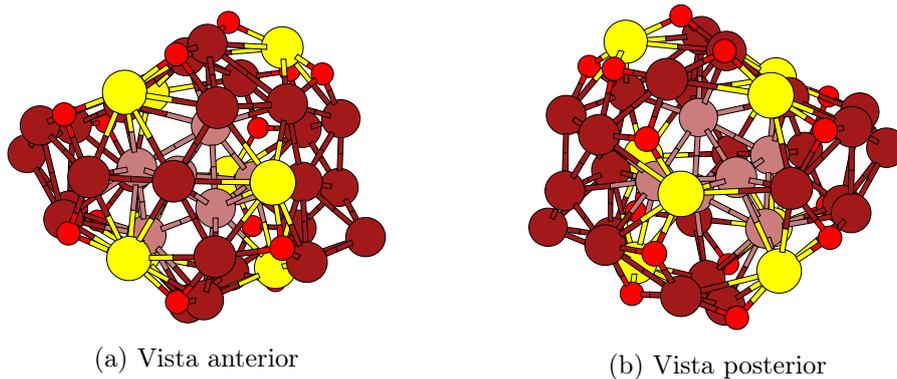


Figura 4.11: Dos vistas para el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{15}$.

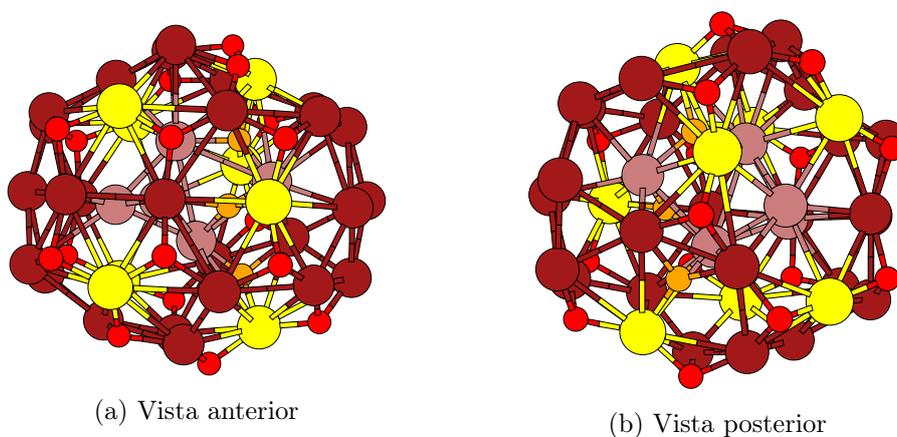


Figura 4.12: Dos vistas para el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{20}$. En color naranja los átomos de oxígeno que han penetrado al interior del agregado.

agregado, guiados por los átomos de Mg en caras triangulares $2\text{Zn}1\text{Mg}$. La primera capa de óxido ya comienza a estar bastante desarrollada en la superficie del agregado, aunque aún quedan caras triangulares sin ocupar en la superficie donde seguir expandiéndose. No obstante, la tensión inducida por los oxígenos ha provocado el debilitamiento de los enlaces de una zona localizada del agregado, como se puede apreciar en la figura 4.11b. Son dos ventanas anexas separadas únicamente por un enlace Zn-Mg, lo que implica que en futuras fases esta pueda evolucionar en una sola ventana más grande, aumentando aún más las posibilidades de convertirse en una entrada para los oxígenos hacia el núcleo del agregado. Por otro lado, se debe destacar que continúa la tendencia de ciertos átomos de Zn de ser desplazados hacia el interior del agregado. En este caso, el sexto Zn no está completamente dentro del agregado, pero sí lo suficiente como para considerarlo ya interior. Además, otro motivo para señalarlo es que, con su movimiento hacia el núcleo de la nanoaleación, este átomo está dando lugar a otra ventana de entrada para los oxígenos.

Para el agregado $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{20}$, figura 4.12, la situación cambia respecto a los casos anteriores. Se puede ver como la mayor parte de los átomos de oxígeno se han adherido a la superficie de la nanoaleación. No obstante, y a pesar de que aún quedan superficies triangulares libres, tres oxígenos han logrado penetrar al interior del agregado a través de las ventanas en su superficie.

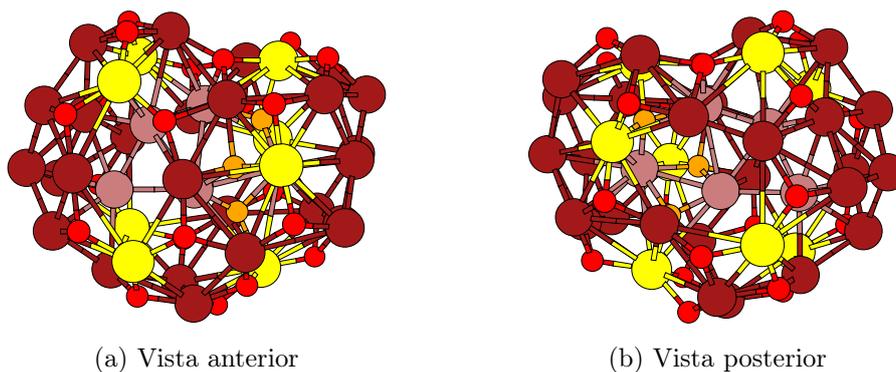


Figura 4.13: Dos vistas para el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{25}$.

Cuadro 4.2: Número de enlaces Zn-O y Mg-O para los diferentes estados fundamentales $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_n$ (continuación del cuadro 4.1). El primer número es para los enlaces Mg-O, el segundo para Zn-O

Estado/n	10	15	20	25	30
Fundamental	10/20	15/30	20/42	26/53	27/68

La posición buscada por cada uno de esos tres átomos sigue la misma tendencia que se ha estado explicando hasta ahora, pues es aquella que le permite unirse con un Mg que le aporte estabilidad. No se observa ningún O interior unido exclusivamente a átomos de Zn, si no que los Mg siguen actuando como guía. En este caso ya no pueden enlazarse a una cara triangular $2\text{Zn}1\text{Mg}$, si no que se encuentran en los intersticios entre los átomos superficiales y los Zn interiores. Precisamente la tendencia de estos Zn del núcleo también comienza a cambiar. Si anteriormente, cuando no había oxígenos interiores, el núcleo tendía a ir aumentando en número, ahora algunos Zn irán saliendo progresivamente del interior. En la figura 4.12b se puede apreciar como dos de los Zn ya no son completamente interiores como en fases anteriores, si no que comienzan a salir.

En la figura 4.13 se puede apreciar la evolución del estado fundamental del agregado en una fase un poco más avanzada, $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{25}$. Los átomos de oxígeno superficiales continúan ocupando posiciones parecidas, en caras triangulares $2\text{Zn}1\text{Mg}$ exclusivamente. El principal cambio es que las ventanas que se estaban abriendo en $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{20}$, comienzan a ser más numerosas y algunas de mayor superficie. En la vista anterior, 4.13a, se ha formado una gran abertura entre un total de seis átomos metálicos; en ella se puede observar como un átomo de O comienza a entrar al interior del agregado. En la vista posterior, figura 4.13b, se localizan otras dos ventanas de menor tamaño separadas por una unión Zn-Mg que posteriormente pueden dar lugar a otra ventana más grande. Adicionalmente, tanto en la parte superior como en la inferior del agregado se comienzan a formar otras de menor tamaño. En general, el agregado comienza a tener muchas entradas al interior y se están perdiendo parte de las caras triangulares que caracterizaban a este agregado desnudo. En este caso, vuelven a ser tres los átomos de oxígeno interiores, y están colocados de manera que enlazan siempre con un Mg.

La última fase que se va a estudiar en este trabajo es la de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{30}$, figura 4.14. El agregado se

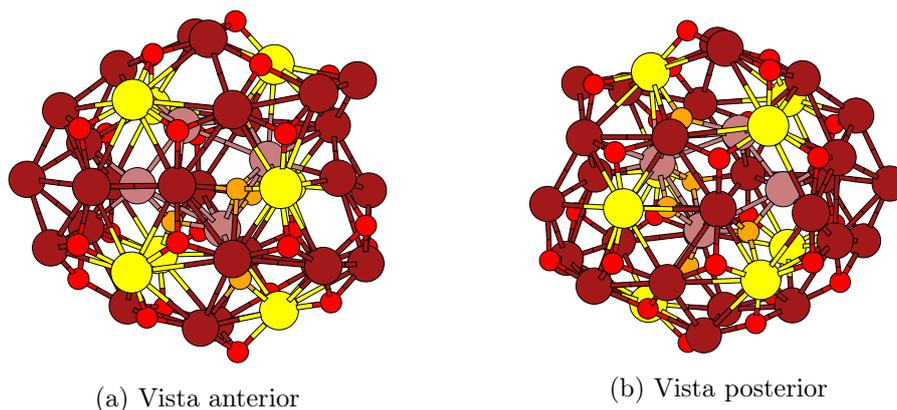


Figura 4.14: Dos vistas para el estado fundamental de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{30}$.

encuentra en una fase realmente avanzada de la oxidación. Sobre las caras triangulares $2\text{Zn}1\text{Mg}$ de la superficie vuelven a estar colocados la mayor parte de los átomos de oxígeno. Además, hay cinco oxígenos colocados en el interior, unidos con varios átomos de Zn y siempre un único Mg. El principal cambio en esta fase es que la tendencia de los oxígenos por colocarse en el interior no continúa a partir del quinto, ya que hasta tres átomos de O se han colocado en la superficie del agregado enlazados a una cara triangular 3Zn . Es la primera vez que se da este tipo de enlace en un estado fundamental desde el comienzo del estudio, haciendo evidente que es una posición individual poco estable y que solo tendrá lugar cuando el resto de posiciones más estables ya estén ocupadas.

En estos tres últimos casos ha ocurrido lo que parecía que no era deseable para una nanoaleación que fuese resistente ante la corrosión: varios átomos de oxígeno han entrado y han establecido su posición de equilibrio en el interior del agregado. No obstante, se deben destacar varios comportamientos relacionados con este hecho. En primer lugar, ocurre en agregados cuya superficie no está completamente cubierta por átomos de oxígeno; existen huecos libres, pero debido a su tendencia por enlazarse con un Mg, prefieren entrar al interior del agregado y acceder a uno de estos enlaces, que estar en la superficie sin ninguno de ellos. La presencia de estos oxígenos en el interior no es mayoritaria, pues entran muy pocos átomos respecto del total. Además, se puede observar como la distorsión inducida por estos oxígenos interiores no solo no es demasiado grande, si no que, una vez entran al interior por una de las ventanas que se han abierto, se colocan en puntos cercanos a las mismas, creando una barrera que impide a más oxígenos penetrar con facilidad al interior. Es decir, cuando un oxígeno entra al interior del agregado, no aumenta la tendencia de los siguientes a continuar entrando; es, por lo tanto, una entrada controlada de átomos al interior. Esto se hace especialmente notable en $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8\text{O}_{30}$ donde, aunque ya haya cinco átomos de oxígeno interiores, los siguientes no encuentran estabilidad en esa zona y prefieren volver a la superficie a un enlace 3Zn .

Resulta importante relacionar todas las observaciones que se acaban de mencionar con el fenómeno real a estudiar. El objetivo de estas nanoaleaciones, colocadas sobre el metal a proteger, es que creen con éxito una capa superficial de óxido sin sufrir ninguna deformación que las rompa. No obstante, en el problema real, el material eficaz contra la corrosión no va a estar formado

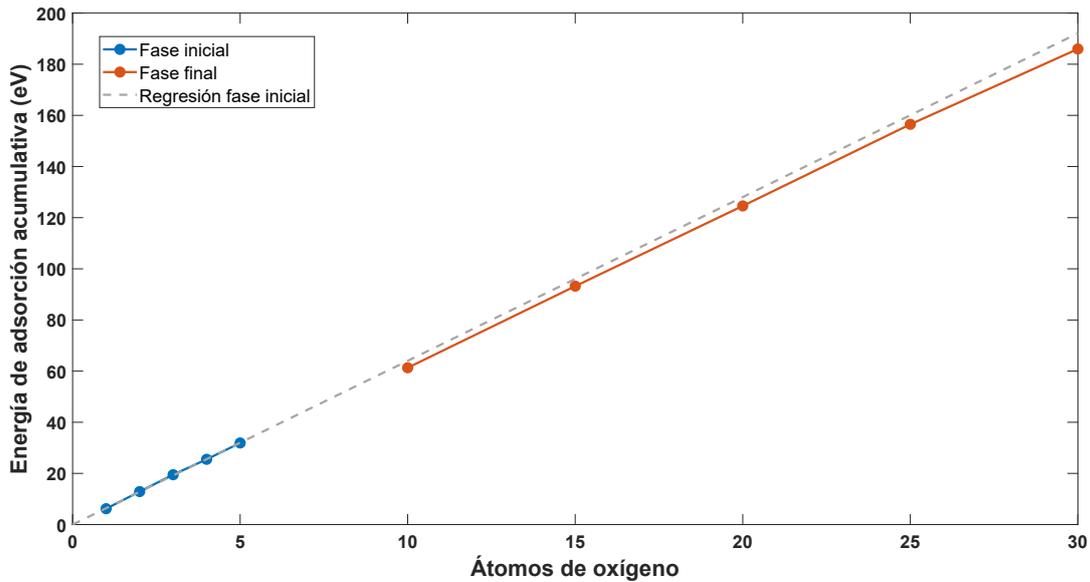


Figura 4.15: Energía de adsorción acumulativa en fases más avanzadas de $Zn_{31}Mg_8O_n$. Es la continuación de la gráfica superior de la figura 4.8.

por un único agregado, si no por un conjunto mucho más grande de ellos. Por lo tanto, aunque el oxígeno penetre en uno de ellos, si este es capaz de no deformarse tanto como para romperse, actuará igualmente como escudo y se estará formando con éxito la capa de óxido deseada.

Por otro lado, en los experimentos reales no se observa que la capa de óxido formada sea de grosor monoatómico, si no que está formada por varias capas atómicas [5-8]. Los resultados obtenidos en las fases avanzadas parecen estar de acuerdo con la experiencia real, donde comienza a haber cierta presencia de átomos de oxígeno interiores por la preferencia a enlazarse a Mg sobre una posición exterior de 3 Zn, siempre de una manera controlada. Estos átomos otorgan un cierto grosor a la capa de óxido que con los oxígenos superficiales únicamente no tendría. Otra característica interesante observada en los experimentos reales es la segregación de los átomos de Mg hacia las capas más externas del óxido [5-8], y aunque no puede ser comprobada con la nanoaleación utilizada en este trabajo por estar únicamente formada por cuatro átomos de zinc interiores, la poca estabilidad de las posiciones 3 Zn parece sugerir una explicación a este proceso.

Para apoyar las tendencias cualitativas que se han observado, se completan las figuras del número de enlaces metal-oxígeno y la energía de adsorción acumulativa de la sección anterior. El número de enlaces, representado en el cuadro 4.2, resume las características de la distribución de los oxígenos en el agregado. En primer lugar, se puede ver como para 10 y 15 oxígenos, cuando aún ninguno de ellos se ha colocado en el interior, el número de enlaces Zn-O es el doble que Mg-O, lo que indica que la totalidad de los oxígenos están adheridos en enlaces 2 Zn 1 Mg. A medida que aumentan los oxígenos esta tendencia cambia y los enlaces Zn-O se hacen algo más predominantes. Estas tendencias refuerzan los resultados obtenidos anteriormente en la fase inicial de la oxidación, donde se concluyó que los átomos de Mg son importantes como guía en la colocación de los oxígenos en el agregado.

En la figura 4.15 se han representado las energías de adsorción acumulativa tanto en la fase inicial como en la final de la oxidación. La recta de regresión es la correspondiente a los primeros cinco oxígenos, de manera que se puede comparar el ritmo de oxidación entre las distintas fases, observando como la energía de adsorción va disminuyendo progresivamente a medida que aumenta el contenido en oxígeno. Esto da una visión bastante clara del proceso progresivo de adsorción en el agregado. En las primeras fases, la energía de adsorción acumulativa crece de manera prácticamente lineal, lo que significa que la energía de adsorción se mantiene constante. Es decir, un átomo de oxígeno no disminuye la intensidad de la adsorción del resto. En las fases más avanzadas, la interacción entre los diferentes átomos de oxígeno hace menos intensa la adsorción de los mismos. La energía de adsorción acumulativa crece de manera más lenta, lo que se puede observar en la disminución de la pendiente respecto de las fases iniciales.

Capítulo 5

Conclusiones y líneas futuras

En este trabajo de fin de grado se ha llevado a cabo un estudio de las características de una configuración del agregado $Zn_{31}Mg_8$ cuando se ve sometido a un proceso de oxidación. Los materiales construidos a partir de nanoaleaciones de ZnMg han mostrado un gran rendimiento ante la corrosión, por lo que este estudio constituye un paso más en la comprensión de las propiedades de este tipo de agregados. Para ello, se han empleado diversos conocimientos adquiridos en las asignaturas del grado. Por ejemplo, en la parte teórica ha resultado fundamental la base de competencias obtenida en física cuántica, mecánica cuántica, física atómica y electromagnetismo. Para el método computacional empleado y el desarrollo experimental también han sido importantes asignaturas como física computacional y física estadística, en la utilización del sistema operativo LINUX y la comprensión del método BH y las redes neuronales.

La primera parte del estudio ha consistido en la búsqueda manual del estado fundamental en las fases iniciales de la oxidación, mediante un método de optimización local con el código SIESTA, llevándose a cabo más de 260 cálculos. La segunda parte ha incluido una búsqueda global mediante potenciales de redes neuronales y el algoritmo BH, que ha permitido una visión más general del mecanismo de oxidación en esta nanoaleación. La evolución tanto de los estados fundamentales como de los excitados a medida que aumentaba el contenido en oxígeno ha permitido llegar a una serie de conclusiones referentes a las tendencias estructurales de los agregados.

En primer lugar, se ha podido corroborar el comportamiento observado en este tipo de agregados en estudios previos: los átomos de magnesio son muy importantes en el rendimiento general de la nanopartícula, ya que en las fases iniciales actúan como guía de los átomos de oxígeno que se enlazan en la superficie. Estos siempre van a tender a unirse en zonas donde haya por lo menos un enlace con Mg disponible. Entonces, como los átomos de Mg se encuentran repartidos por toda la superficie, esto va a provocar que en ningún caso se forme una única isla de óxido, lo que daría lugar a tensiones estructurales más intensas. Además, los enlaces Zn-Mg son los más fuertes del agregado debido a la mayor transferencia de carga, por lo que cuando un oxígeno se enlaza en las proximidades de un átomo de Mg, se está enlazando también en la zona más resistente del agregado. De hecho, las tendencias observadas indican que los O van a tratar de enlazar con un segundo átomo de Mg, si para ello la deformación que deben inducir en el agregado no

es demasiado grande como para contrarrestar esta ganancia en estabilidad. De todos los casos observados, se ha visto que este enlace puede ocurrir de dos maneras, en un triángulo $2\text{Zn}1\text{Mg}$ o en un cuadrilátero $2\text{Zn}2\text{Mg}$. En fases más avanzadas, el magnesio continúa actuando como guía de los oxígenos, ya que se ha observado que a pesar de conformar únicamente algo menos del 21 % de los átomos metálicos del agregado, están presentes en alrededor del 33 % de los enlaces metal-oxígeno del mismo. Además, los enlaces 3Zn-O son muy poco significativos.

La distancia de enlace entre metales también indica una tendencia estructural del agregado en las fases iniciales. Se observa como la tensión inducida por la unión de un átomo de oxígeno es absorbida de forma casi exclusiva por los átomos metálicos que se encuentran en las cercanías, produciendo una expansión local de los enlaces atómicos entre metales. En cambio, el resto de átomos colocados en la llamada parte metálica del agregado apenas experimentan cambios por esta unión, lo que mantiene la estabilidad del sistema y tiende a hacerlo resistente ante la corrosión.

El análisis de la energía de adsorción de los estados fundamentales deja claro que, en las fases iniciales de la oxidación, la adsorción de cada átomo de oxígeno ocurre con la misma intensidad que el anterior, lo que significa que la repulsión entre oxígenos no afecta a esta energía. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido de oxígeno en el agregado, la energía de adsorción va disminuyendo, lo que indica un debilitamiento del enlace de los oxígenos.

Por otro lado, a pesar de que en fases avanzadas los oxígenos consiguen penetrar al interior del agregado, esto no significa que el sistema vaya a ser poco efectivo contra la oxidación, si no que la capa de óxido va a tener en realidad un cierto grosor, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. En un material macroscópico formado por multitud de agregados, si la primera capa consigue aguantar correctamente la tensión inducida por los oxígenos, estas nanoaleaciones cumplirán correctamente su propósito.

Este trabajo se ha centrado en estudiar el comportamiento de una nanoaleación de Zn-Mg ante la oxidación, por lo que constituye un primer paso en el estudio de un problema tan complejo como es el de la creación de materiales protectores de la corrosión. Los resultados obtenidos muestran una serie de tendencias y características que se pueden considerar positivas en la formación de la capa de óxido en el agregado de $\text{Zn}_{31}\text{Mg}_8$, y forman una buena base para continuar con el análisis de diferentes mecanismos implicados en este fenómeno. Los siguientes pasos en este estudio podrían involucrar la presencia de otros agentes corrosivos, como el cloro, así como el estudio de la nanoaleación con la presencia del material metálico que se quiere proteger, para comprobar si realmente esta bloquea el acceso de los agentes corrosivos al interior del material. También puede resultar interesante continuar la investigación con la simulación de nanopartículas de mayor tamaño formadas por un mayor número de capas atómicas. Esto permite analizar tanto el crecimiento del grosor de la capa de óxido como la segregación de los átomos de Mg en la nanoaleación. El agregado de este trabajo tiene únicamente dos capas, la superficial y la interior, por lo que no es posible comprobar si la capa de óxido continúa creciendo más allá de la segunda o si se estabiliza, ni tampoco observar la tendencia distributiva de los magnesios.

Bibliografía

- [1] R. W. Revie. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Gan Cui, Zhenxiao Bi, Ruiyu Zhang, Jianguo Liu, Xin Yu y Zili Li. “A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings”. En: *Chemical Engineering Journal* 373 (2019), págs. 104-121.
- [3] P. Álvarez-Zapatero, A. Lebon, R.H. Aguilera Del Toro, A. Aguado y A. Vega. “Why are Zn-rich Zn–Mg nanoalloys optimal protective coatings against corrosion? A first-principles study of the initial stages of the oxidation process”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.43 (2021), págs. 24685-24698.
- [4] N.A. Johari, J. Alias, A. Zanurin, N.S. Mohamed, N.A. Alang y M.Z.M. Zain. “Anti-corrosive coatings of magnesium: A review”. En: *Materials Today: Proceedings* (2021).
- [5] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle y O. Heintz. “Influence of magnesium content on the corrosion resistance of the cut-edges of Zn–Mg-coated steel”. En: *Corrosion Science* 97 (2015), págs. 100-106.
- [6] N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway y C.D. Rudd. “Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel”. En: *Corrosion science* 49.9 (2007), págs. 3669-3695.
- [7] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry y J. Serak. “Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions”. En: *Corrosion Science* 50.8 (2008), págs. 2216-2231.
- [8] E. Diler, S. Rioual, B. Lescop, D. Thierry y B. Rouvellou. “Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions”. En: *Corrosion science* 65 (2012), págs. 178-186.
- [9] P. Hohenberg y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [10] C. Fiolhais, F. Nogueira y M. AL. Marques. *A primer in density functional theory*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [11] W. Koch y M. C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory, Second Edition*. Wiley-VCH, 2001.

- [12] M. Levy. “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem”. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 76.12 (1979), págs. 6062-6065. DOI: 10.1073/pnas.76.12.6062.
- [13] W. Kohn y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [14] J. Harris y R. O. Jones. “The surface energy of a bounded electron gas”. En: *Journal of Physics F: Metal Physics* 4.8 (1974), págs. 1170-1186. DOI: 10.1088/0305-4608/4/8/013.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [16] H. Hellmann. “A new approximation method in the problem of many electrons”. En: *The Journal of Chemical Physics* 3.1 (1935), págs. 61-61.
- [17] D.R. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang. “Norm-conserving pseudopotentials”. En: *Physical Review Letters* 43.20 (1979), pág. 1494.
- [18] A. Lebon, A. Aguado y A. Vega. “Nanoscale reactivity of Zn_xMg_{20-x} investigated by structural and electronic indicators”. En: *Corrosion Science* 124 (2017), págs. 35-45.
- [19] P. Álvarez-Zapatero, A. Vega y A. Aguado. “A neural network potential for searching the atomic structures of pure and mixed nanoparticles. Application to ZnMg nanoalloys with an eye on their anticorrosive properties”. En: *Acta Materialia* 220 (2021), pág. 117341.
- [20] E. Artacho, J.M. Cella, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal y J.M. Soler. *User’s Guide SIESTA*. 2018.
- [21] D. J. Wales y J.P.K. Doye. “Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms”. En: *The Journal of Physical Chemistry A* 101.28 (1997), págs. 5111-5116.
- [22] J. A. Stende. *Constructing high-dimensional neural network potentials for molecular dynamics*. Tesis de maestría, Universidad de Oslo. 2017.
- [23] J. Behler. “Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 115.16 (2015), págs. 1032-1050.
- [24] Runhai Ouyang, Yu Xie y De-en Jiang. “Global minimization of gold clusters by combining neural network potentials and the basin-hopping method”. En: *Nanoscale* 7.36 (2015), págs. 14817-14821.
- [25] P. Álvarez-Zapatero. *Estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de cadmio*. Trabajo de fin de Grado, Universidad de Valladolid, 2016.
- [26] E. López Rojo. *Modelización de propiedades estructurales y electrónicas en nano-agregados de cobre*. Trabajo de fin de Grado, Universidad de Valladolid.