



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias  
Grado en Física

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $Co_2Au_{10}$

Autora:

SARA GARCÍA MAYO

Tutor:

ANDRÉS VEGA HIERRO

Julio 2017



---

# Índice general

<b>1. Resumen</b>	<b>5</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>7</b>
<b>3. Fundamentos teóricos</b>	<b>9</b>
3.1. Conceptos básicos . . . . .	9
3.2. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	11
3.3. Estructura en nanoaleaciones . . . . .	13
3.3.1. Modelización de la PES . . . . .	14
3.3.2. Búsqueda del mínimo global . . . . .	15
<b>4. Método teórico y computacional</b>	<b>17</b>
<b>5. Estrategia de cálculo</b>	<b>19</b>
<b>6. Resultados</b>	<b>23</b>
6.1. Propiedades estructurales . . . . .	23
6.2. Propiedades electrónicas . . . . .	30
<b>7. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>37</b>



---

# Capítulo 1

## Resumen

Hemos llevado a cabo una búsqueda del estado fundamental de la nanoaleación  $Co_2Au_{10}$ , que hemos comprobado que puede ser vista como un dímero de Co recubierto por diez átomos de Au, con vistas a encontrar un bit magnético estable en el límite de la miniaturización, y hemos estudiado sus propiedades estructurales y magnéticas desde una aproximación relativista escalar. Los cálculos se han realizado empleando el código VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package), que es una implementación eficiente de la Teoría del Funcional de la Densidad. Hemos determinado el orden energético de las distintas estructuras y hemos caracterizado en profundidad el estado fundamental y primeros isómeros de la nanoaleación, obteniendo el espectro de frecuencias vibracionales, la densidad de estados electrónicos, la distribución local de cargas y momentos magnéticos, así como el momento magnético total del cluster.

# Abstract

We performed the search of the ground state of the  $Co_2Au_{10}$  nanoalloy, which, as we proved, can be seen as a Co dimer surrounded by ten Au atoms, with the goal of finding a stable magnetic bit in the miniaturization limit. We studied as well its structural and electronic properties, within a scalar relativistic approach. The calculations were done using the VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) code, an efficient implementation of the Density Functional Theory. We determined the energetic order of the different configurations of the nanoalloy and we characterized in detail the ground state and first isomers through their frequency spectra, electronic density of states, local charges and magnetic moments and total magnetic moment.

---

## Capítulo 2

# Introducción

Uno de los campos más activos en Nanociencia desde hace dos décadas es la investigación de los efectos de tamaño finito en las propiedades magnéticas de agregados atómicos de metales de transición. El interés en este campo de estudio, tanto teórica como experimentalmente, surge de los intentos por mejorar la tecnología de almacenamiento de información mediante la creación de dominios magnéticos estables, o bits magnéticos, así como de sus múltiples aplicaciones en medicina, nanocatálisis, o del simple hecho de comprender cómo evolucionan las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas al pasar del átomo al bulk.

El estudio de las propiedades magnéticas en estos agregados viene acompañado por la complicación de que se desconocen sus estructuras geométricas, y en el caso de tratarse de agregados compuestos por varios elementos, existe también una complicación adicional que deriva del orden químico. La geometría y la estructura electrónica están estrechamente conectadas con el comportamiento magnético y otras propiedades de interés de los clusters. Esta íntima relación entre ellos hace que, en un estudio teórico, sea muy importante la determinación de ambas propiedades a ser posible simultáneamente.

Experimentalmente, el momento magnético total de las nanopartículas puede ser determinado mediante experimentos de tipo Stern-Gerlach. Recientes experimentos de espectroscopía mediante dicroísmo magnético circular de Rayos X (XMCD)<sup>[1],[2]</sup> permiten determinar, además, cuáles son las contribuciones de la parte orbital y la parte de spin al momento magnético total de nanopartículas cargadas.

La energía de anisotropía magnética (MAE) determina la facilidad con la que se reorien-

tan los momentos magnéticos del sistema, debido a fluctuaciones térmicas o a presencia de otros campos externos. La MAE de nanopartículas puras de metales de transición 3d y 4d es pequeña (del orden de pocos meV), por lo que su momento magnético está desacoplado de la estructura a temperaturas cercanas a  $T = 0 K$ . Son por ello poco útiles como dispositivos de almacenamiento de información, debido a su fácil remagnetización. Luis et. al demostraron experimentalmente<sup>[3]</sup> que la anisotropía magnética de agregados de Co de entre 1,1 y 4,5 nm sufre un incremento significativo al ser recubiertos por capas de Cu y Au. El aumento de la MAE es atribuido al enlace de los electrones 3d de los átomos superficiales de Co con las bandas de conducción del elemento del que se recubre, pero todavía no se ha realizado un estudio teórico en profundidad.

El objeto del presente trabajo es comenzar el estudio de las propiedades magnéticas del cluster  $Co_2Au_{10}$ , esperando encontrar una nanoaleación estable en el límite de la miniaturización. El estudio de esta nanoaleación se ha llevado a cabo en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), empleando el código VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package)<sup>[4]</sup>. VASP es un código de ondas planas que trata las interacciones del core en aproximación PAW (Projector Augmented Waves)<sup>[5]</sup> y permite describir configuraciones magnéticas no colineales, interacción spin-órbita y la optimización estructural del sistema junto con el cálculo de su estructura electrónica.

En esta memoria presentamos la búsqueda del estado fundamental del cluster  $Co_2Au_{10}$ , que veremos que puede interpretarse como un dímero de Co recubierto por diez átomos de Au. Estudiamos a nivel relativista escalar su estructura y sus propiedades magnéticas, así como las de sus primeros isómeros estructurales. En un futuro se podrá determinar el eje de fácil magnetización, la MAE y las contribuciones orbital y de spin para caracterizar el sistema en más detalle, teniendo en cuenta el término de interacción spin-órbita.

La memoria consta de un primer capítulo dedicado a explicar conceptos teóricos. Posteriormente se exponen la estrategia de cálculo y los resultados obtenidos. Se dedica también un capítulo a las conclusiones y perspectivas.



---

## Capítulo 3

# Fundamentos teóricos

Debido al confinamiento cuántico y a los efectos de superficie, las propiedades que presentan las nanopartículas son muy dependientes de su tamaño. En la escala nanométrica, en la que se encuentran los agregados de pocos átomos, resulta imprescindible realizar un tratamiento cuántico de estos sistemas. Dedicamos este capítulo a explicar los conceptos teóricos más relevantes en el estudio de las nanopartículas y sus propiedades.

### 3.1. Conceptos básicos

En el marco de la mecánica cuántica, el estado de un sistema atómico (y de cualquier sistema) queda completamente descrito a través de una función de onda  $\psi(\mathbf{r})$ , que contiene toda la información que es posible conocer acerca del mismo. La forma de la función de onda queda determinada mediante la ecuación de Schrödinger, que, en el caso de un sistema formado por  $N$  electrones y  $K$  núcleos, responde a la expresión:

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) \quad (3.1)$$

El Hamiltoniano del sistema expresado en unidades atómicas ( $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ) es igual a:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{k=1}^K \frac{\nabla_k^2}{2M_k} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < i'}^N \frac{1}{r_{ii'}} + \sum_{k < k'}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} \quad (3.2)$$

donde los dos primeros términos describen la energía cinética y los tres restantes representan la energía potencial electrostática debida a la atracción electrón-núcleo y a las

repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo.

La resolución exacta del Hamiltoniano resulta extremadamente complicada incluso en los casos más sencillos, por lo tanto es necesario recurrir a aproximaciones que simplifiquen el problema y reproduzcan el sistema real de la mejor manera posible.

La aproximación de Born-Oppenheimer surge de la enorme diferencia de masas que presentan el núcleo y los electrones. Este modelo considera que los núcleos se mueven mucho más despacio que los electrones debido a su gran masa, por lo que éstos se adaptan de manera casi instantánea a sus movimientos. Este tratamiento se conoce como aproximación adiabática. Como consecuencia, es posible tratar de forma separada el movimiento electrónico y el movimiento nuclear, considerando que los electrones se ven sometidos a un campo creado por los núcleos fijos y que sus posiciones no dependen de las velocidades iónicas, para cada distinta configuración nuclear.

El problema queda entonces reducido a dos ecuaciones desacopladas:

$$[T_e + V] \phi_n^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n^e(\mathbf{R}) \phi_n^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.3)$$

$$[T_N + E_n^e(\mathbf{R})] \chi_{n,i}(\mathbf{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

donde la solución global es un producto de ambas soluciones, no correlacionadas entre si:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

La primera de las ecuaciones describe el problema electrónico, mientras que la segunda resuelve el movimiento de los iones. Pero, pese a estar desacopladas, la resolución de estas ecuaciones supone también un gran reto para la mayoría de los sistemas atómicos.

Llegados a este punto, existen fundamentalmente dos vías para abordar la resolución del problema electrónico:

- Métodos semiempíricos: son cálculos que emplean parámetros ajustables a datos experimentales y modelos sencillos para el hamiltoniano. Son relevantes en el estudio de moléculas de gran tamaño, pues permiten resolver el problema en tiempos razonables.

- Métodos *ab initio* o de primeros principios: no utilizan parámetros ajustables, tan sólo el número atómico de los núcleos y los valores de las constantes fundamentales, y se derivan directamente de principios teóricos. Su precisión está determinada únicamente por lo sofisticado que sea el modelo empleado para representar la función de onda del sistema.

Métodos como el de Hartree-Fock y la DFT son ejemplos de *ab initio*, que se basan en el principio variacional. Este principio sostiene que la energía calculada como el valor esperado en un estado  $\psi$  arbitrario proporciona un límite superior a la energía del verdadero estado fundamental del sistema,  $E_0$ . La energía del estado fundamental será entonces un funcional del número de electrones y del potencial nuclear,  $E_0 = E[N, V_{ext}]$ .

El método de Hartree-Fock describe el estado cuántico del sistema como un determinante de orbitales ortonormales. Este método busca aquellos orbitales que optimizan la energía electrónica, incluyendo de manera promediada el efecto de la repulsión entre electrones. Al aplicar el principio variacional, se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock, para cada electrón:

$$f_n \phi_a(n) = \epsilon_a \phi_a(n) \quad (3.6)$$

El operador  $f_n$  se conoce como operador de Fock. Contiene todas las interacciones monoeléctricas, así como la repulsión de Coulomb entre electrones y los efectos de intercambio que surgen de la correlación de spin. La solución a estas ecuaciones se obtiene de forma iterativa y autoconsistente. A pesar de ser una buena aproximación, el método de Hartree-Fock se basa en promedios, por lo que no considera las interacciones coulombianas instantáneas ni los efectos cuánticos en la distribución de los electrones. Esto se suele resumir diciendo que Hartree-Fock no incluye correlaciones electrónicas.

## 3.2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, más conocida como DFT, es uno de los métodos de cálculo de estructuras electrónicas más potentes que existen en la actualidad. Es un método que resuelve la parte electrónica de los sistemas atómicos utilizando como objeto principal la densidad electrónica del sistema  $\rho(\mathbf{r})$ , en lugar de la función de onda, y determina a partir de ella la energía del estado fundamental. Este método va más allá del de Hartree-Fock, pues incluye efectos de correlación, y resulta computacionalmente poco

costoso.

Partimos del hamiltoniano del sistema, que tiene la forma:

$$H = T + W + \hat{H}_2 \quad (3.7)$$

donde la energía cinética total de los electrones es

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (3.8)$$

el potencial  $W$  representa la interacción de los electrones con el núcleo

$$W = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N -\frac{Z}{r_i} \quad (3.9)$$

y  $\hat{H}_2$  es la suma de interacciones de los pares de electrones. Para el estado fundamental del sistema, cuya función de onda es  $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , incluyendo todos los efectos de intercambio y correlación, la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  se define como

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (3.10)$$

En el años 1960, Hohenberg y Kohn formularon los dos teoremas básicos que fundamentan la DFT<sup>[6],[7]</sup>:

- Teorema de existencia de Hohenberg-Kohn: el potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es, salvo por una constante, una función única de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Por tanto, la energía del estado fundamental y todas sus propiedades electrónicas están determinadas de forma unívoca por la densidad electrónica.
- Teorema variacional de Kohn-Sham: para una función densidad de prueba  $\rho'(\mathbf{r})$ , la energía obtenida no puede ser menor que la energía del verdadero estado fundamental. La densidad electrónica exacta del estado fundamental del sistema minimiza su energía.

La energía del estado fundamental es entonces igual a

$$E_0[\rho] = F[\rho] + \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Sin embargo, estos teoremas no proporcionan una base para cálculos prácticos, debido a que la forma que tiene el funcional  $F[\rho]$  del que depende la energía del estado fundamental es desconocida. Su expresión satisface que

$$F[\rho] =_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + \hat{H}_2 | \phi \rangle \quad (3.12)$$

es decir, se obtiene minimizando el valor esperado de este operador cuando el estado  $\phi$  representa la densidad electrónica del sistema.

Kohn y Sham propusieron un método de resolución del problema del cálculo de  $F[\rho]$  basado en la introducción de estados de partículas independientes que describen la misma densidad electrónica que el sistema real. La energía del estado fundamental puede expresarse con esta hipótesis como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (3.13)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética del sistema de partículas independientes y el tercero da cuenta de la diferencia entre la energía del estado fundamental exacto y la suma de los dos términos anteriores con el último de 3.11.

La resolución de problemas a través de la DFT se realiza mediante cálculo variacional, minimizando la energía del sistema respecto a  $\rho$  a través de un cálculo autoconsistente de resolución de las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham que resultan de esta aproximación.

### 3.3. Estructura en nanoaleaciones

La geometría y la estructura electrónica son las propiedades más fundamentales de los nanoagregados atómicos, ya que determinan su reactividad, propiedades térmicas, ópticas, magnéticas y otras de interés. Estas propiedades dependen en gran medida del tamaño de la nanopartícula, debido a efectos de confinamiento cuántico y efectos de superficie, y difieren en general tanto de las propiedades del átomo aislado como de las del bulk. En el

caso de las nanoaleaciones entran en juego como parámetros adicionales la composición y el orden químico de los átomos que las conforman. Esto da lugar a gran variedad de comportamientos electrónicos, que pueden ser modificados para optimizar ciertas propiedades de interés, como la anisotropía magnética.

El estudio computacional de las estructuras de nanoaleaciones es pertinente, ya que proporciona predicciones fiables de la estructura y propiedades de la nanopartícula que se desea sintetizar.

Partiendo de la aproximación de Born-Oppenheimer, que desacopla la dinámica electrónica de la de los núcleos, el problema computacional requiere de dos factores para su resolución: un modelo de la superficie de energía potencial (PES) y un método computacional para localizar el mínimo global de la PES.

### 3.3.1. Modelización de la PES

Debido a la imposibilidad de calcular la función de onda multielectrónica del sistema, es necesario recurrir a métodos que modelicen la superficie de energía potencial. Como ya hemos mencionado anteriormente, se puede recurrir para ello a métodos semiempíricos o a métodos *ab initio*. La DFT es un método de primeros principios que transforma el problema electrónico de muchos cuerpos en un problema de partícula independiente mediante una aproximación de campo medio.

Para cada electrón, las ecuaciones de Kohn-Sham resultan:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

En estas ecuaciones, el primer y tercer términos describen la energía cinética e interacciones electrón-electrón, respectivamente.

El segundo término,  $V_{ext}$ , describe la interacción del electrón con el núcleo y los electrones más internos, que tratamos en una aproximación de core congelado. Para modelizar este término se estudian los electrones en un potencial efectivo, empleando para ello pseu-

dopotenciales, o la aproximación PAW que utilizamos en este trabajo.

El cuarto término es el funcional de intercambio y correlación, cuya expresión explícita no es conocida. Existen diversos tipos de aproximaciones para el mismo. La aproximación LDA (Local Density Approximation) supone que la energía  $E_{xc}$  tan sólo depende de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  en cada punto y está determinada por el potencial que crea un gas de electrones homogéneo,  $V_{xc}^{LDA}$ :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) V_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] dr \quad (3.15)$$

La LDA es una buena aproximación incluso en muchos sistemas que no tienen una distribución electrónica homogénea, pero es mejorable. La aproximación GGA (Generalized Gradient Approximation) incluye en la energía de correlación una dependencia también con el gradiente de la densidad:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) V_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] dr \quad (3.16)$$

Existen otros tipos de funcionales, como los funcionales híbridos, que proporcionan resultados más exactos para sistemas concretos o propiedades específicas, pero en general la aproximación GGA ofrece un grado de precisión muy satisfactorio.

### 3.3.2. Búsqueda del mínimo global

Una vez se ha modelizado la superficie de energía potencial, existen dos maneras de abordar la búsqueda del mínimo global: métodos de optimización global *unbiased* (imparciales) y aproximaciones *biased* (parciales):

Los métodos *biased* restringen la búsqueda estructural a una región concreta del espacio de configuraciones, basándose para ello en información obtenida a partir de fuentes externas, como resultados experimentales o cálculos independientes.

Los métodos *unbiased* realizan una búsqueda configuracional del mínimo global partiendo de un punto arbitrario del espacio de configuraciones sin tener ningún tipo de conocimiento previo sobre la estructura de la nanoaleación.

Uno de los métodos más populares de este tipo es el de los algoritmos genéticos, cuyo funcionamiento está basado en la selección natural. Permite la evolución de una población de estructuras de manera que se reproduzcan entre sí, dando lugar a una nueva generación de configuraciones, de las que sobrevivirán y seguirán reproduciéndose las más fuertes, es decir, las que tengan menor energía. Otro método popular es el de basin-hopping, que genera movimientos aleatorios en las estructuras, como desplazamientos, intercambio de átomos de distinta especie o recolocación de átomos superficiales.



---

## Capítulo 4

# Método teórico y computacional

Hemos empleado el código computacional VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package)<sup>[4]</sup> para realizar los cálculos *ab initio* de la estructura electrónica. VASP es un código mecánico-cuántico de simulación que resuelve de forma iterativa las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría del funcional de la densidad, empleando para ello bases de ondas planas y condiciones de contorno periódicas. Utiliza la aproximación PAW (Projector Augmented Wave)<sup>[5]</sup> para describir las interacciones de los electrones del core, que reproduce el potencial exacto electrónico y la densidad de carga con una base de ondas planas relativamente pequeña, lo que conlleva un coste computacional razonable.

Para describir el potencial de intercambio y correlación hemos utilizado, dentro de la aproximación de gradientes generalizados (GGA), el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE)<sup>[8]</sup>. Este es un funcional semilocal, pues su valor en un punto depende de la densidad electrónica en dicho punto (localidad) y también de su gradiente (no-localidad), y que no introduce parámetros fijados experimentalmente.

El cutoff que hemos establecido para la base de ondas planas es de 300 eV. El cluster se ha definido en el interior una caja de 25x25x25 Å, dimensiones suficientes para garantizar que las imágenes del cluster, repetidas periódicamente en el espacio, no interactuarán entre sí durante el cálculo autoconsistente.

El modelo de Bader<sup>[9]</sup>, o teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), establece una manera de definir los elementos principales de una molécula, átomos y enlaces químicos, en función de la densidad de carga electrónica. El algoritmo desarrollado por el grupo de Henkelman<sup>[10]</sup>, basado en el método de Bader, permite dividir moléculas y otros

sistemas atómicos en sus volúmenes atómicos analizando esta densidad. Típicamente en un sistema molecular, la densidad de carga electrónica alcanza un mínimo en las zonas interatómicas. Estos mínimos proporcionan una idea natural e intuitiva de los límites de cada región atómica dentro del espacio total de la molécula. El método de Bader define superficies de flujo nulo, en las que la densidad de carga alcanza una derivada nula en la dirección perpendicular a estas superficies, para delimitar cada región atómica. Empleando el algoritmo del grupo de Henkelman, hemos realizado el análisis de la distribución local de carga y momento magnético dentro de las nanopartículas.

---

## Capítulo 5

# Estrategia de cálculo

Partimos de las estructuras del estado fundamental y el primer isómero de los clusters de  $Au_{12}$  y  $Co_{12}$ , que fueron obtenidas en cálculos previos<sup>[11]</sup> muestreando la PES con un elevado número de posibles configuraciones iniciales. En la figura 5.1 se ilustran estas cuatro estructuras. La exigencia en los criterios de convergencia de las fuerzas (parte iónica) y la energía (parte electrónica) determinan la precisión con la que aceptamos un estado como mínimo. Estos parámetros varían a lo largo de la resolución del problema, afinando progresivamente en cada etapa.

Hemos realizado una serie de optimizaciones estructurales de los distintos homótopos que surgen de la sustitución de dos átomos de Au por dos de Co, o diez de Co por diez de Au, en las correspondientes estructuras de los puros. Las condiciones de convergencia exigidas en esta primera etapa fueron una precisión de  $10^{-3}$  eV en la parte electrónica y de  $0,05$  eV/Å en la relajación de las posiciones atómicas.

La formación de homótopos a partir de la estructura base y primer isómero de los clusters puros  $Au_{12}$  y  $Co_{12}$  da lugar a un total de 264 homótopos, que resultan de todas las posibles formas en que se pueden distribuir dos átomos en 12 posiciones, para cada una de las cuatro estructuras. Diferentes homótopos corresponden a diferentes órdenes químicos. De entre todos ellos hemos suprimido los que son equivalentes a otros homótopos debido las simetrías estructurales. Una vez eliminados los candidatos redundantes, nos encontramos ante un total 112 homótopos de  $Co_2Au_{10}$  no equivalentes a calcular, distribuidos de la siguiente manera: 15 provienen del estado fundamental del  $Au_{12}$ , con estructura plana; 24 del primer isómero del  $Au_{12}$ , tridimensional; 36 del estado fundamental del  $Co_{12}$  tipo BBP (*buckled biplanar*); 37 del primer isómero del  $Co_{12}$ , tipo ICO-P (*planar icosahedral*).

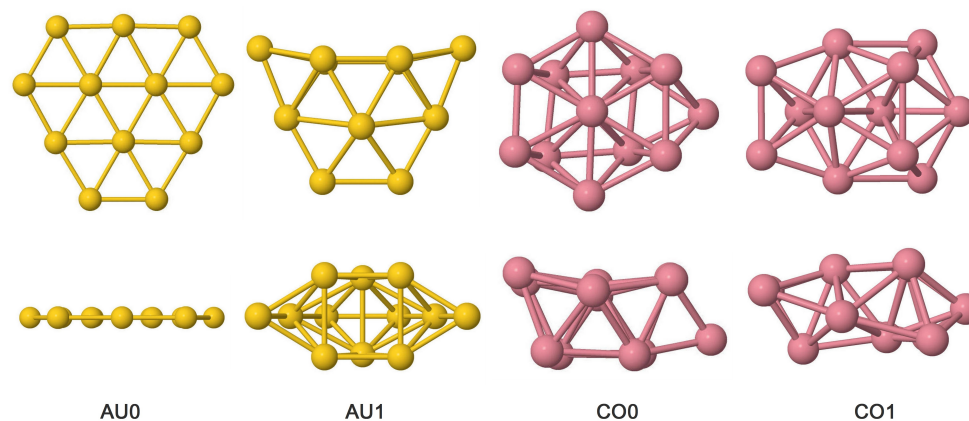


Figura 5.1: Vistas superior y lateral de los clusters iniciales considerados en este trabajo. Corresponden a los estados fundamentales (0) y primeros isómeros (1) de los clusters puros de  $Au_{12}$  (amarillo) y  $Co_{12}$  (rosa).

La nomenclatura utilizada para identificar tanto a los homótopos como a las estructuras resultantes de su optimización será la siguiente: en primer lugar se indica la familia de la que proviene, esto es, estado fundamental del  $Au_{12}$  como AU0, primer isómero como AU1, estado fundamental del  $Co_{12}$  como CO0 y primer isómero como CO1. A continuación, separado por un guión, un número que se ha asignado al homótopo al ser construido (por ejemplo, en la familia AU0, esta etiqueta va desde el 1 hasta el 15).

Tras analizar los primeros resultados que hemos ido obteniendo, encontramos que las estructuras que tienen los dos átomos de Co separados son notablemente menos estables que las que los mantienen juntos, así como aquellas que tienen los átomos de Co en la superficie del cluster respecto a las que presentan el dímero en el interior. La rotura del dímero supone un coste energético del orden de hasta 2 eV.

Esta tendencia se puede esperar a partir de diversas propiedades de los bulks de Co y Au. En primer lugar, el volumen atómico del Co (Co hcp:  $6,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) es menor que el del Au (Au fcc:  $10,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), luego los clusters serán más compactos cuando presenten los átomos de Co en el interior y los de Au en la superficie. La energía de cohesión se define como la energía requerida para formar átomos neutros separados en su estado electrónico fundamental a partir del sólido a  $0 \text{ K}$  y  $1 \text{ atm}$ . Esta magnitud es mayor para el Co (4,39

eV/at) que para el Au (3,81 eV/at)<sup>[12]</sup>, lo que indica que cuesta más romper enlaces Co-Co que Au-Au, y hace presuponer que el dímero Co-Co permanecerá unido.

Esto nos permite, con objeto de reducir el tiempo y el coste computacional empleados en la resolución del problema, descartar algunos de los homótopos que no satisfacen las tendencias que acabamos de describir y que hemos comprobado que darían lugar a peores candidatos. Hemos optimizado un total de 62 homótopos.

Una vez obtenida una primera ordenación energética de las estructuras optimizadas, hemos llevado a cabo una segunda optimización de aquellos candidatos a ser el estado fundamental del cluster  $Co_2Au_{10}$  que están contenidos en una ventana energética de 0,3 eV, con respecto al más estable de ellos, que incluye nueve configuraciones. En esta reoptimización hemos aumentado la precisión del cálculo hasta  $10^{-5}$  eV en la parte electrónica y  $10^{-3}$  eV/Å en la iónica, para asegurar que el orden energético fuera correcto y, en los casos que fuera necesario, reordenar las estructuras.

Finalizada esta búsqueda, hemos caracterizado en profundidad las estructuras el estado base, así como el primer y segundo isómeros, comenzando por un cálculo de las frecuencias vibracionales del sistema en la aproximación armónica. La ausencia de frecuencias imaginarias garantiza que el sistema se encuentra en un mínimo local para todas las direcciones de la superficie de energía potencial (PES), y no en un punto de silla o estado de transición, lo cual significaría que el cluster es inestable en la configuración hallada. Esta caracterización requiere de un primer paso en el que la estructura se converge con altísima precisión ( $10^{-6}$  eV en la parte electrónica y  $10^{-4}$  eV/Å en las fuerzas) dado que VASP realizará posteriormente pequeños desplazamientos en distintas direcciones para calcular la matriz de fuerzas que, en caso de no aplicarse a una estructura bien convergida, arrojarían resultados erróneos.

Los clusters de 12 átomos estudiados tendrán un total de  $3N - 6 = 30$  frecuencias vibracionales propias. De las 36 que proporciona VASP, aquellas seis próximas a cero corresponden a rotaciones y traslaciones globales del sistema.

Hemos optimizado los isómeros de spin más cercanos de cada estructura, con el objetivo de garantizar que el estado de polarización de spin es también un mínimo de energía para el sistema. Hemos obtenido la energía de enlace por átomo y la energía de exceso como

medidores de la estabilidad global y relativa del cluster.

La energía de enlace por átomo se define como

$$E_b(Co_2Au_{10}) = \frac{1}{12} [E(Co_2Au_{10}) - 2E(Co) - 10E(Au)] \quad (5.1)$$

donde  $E(A)$  es la energía total del sistema A.

La energía de exceso se define como:

$$E_{exc}(Co_2Au_{10}) = E(Co_2Au_{10}) - 2\frac{E(Co_{12})}{12} - 10\frac{E(Au_{12})}{12} \quad (5.2)$$

Esta magnitud se utiliza para determinar la estabilidad relativa de nanoaleaciones binarias. Un valor negativo de  $E_{exc}$  indica, generalmente, que la formación de la nanoaleación será favorable respecto a una mezcla ideal de los clusters puros.

Concluimos con la caracterización de las propiedades electrónicas de las nanopartículas. Para ello hemos realizado un estudio de cargas y momentos magnéticos locales empleando el método de Bader, de cuyo análisis podemos extraer la transferencia de carga entre especies atómicas y la ordenación o acoplamiento de los momentos magnéticos. Obtenemos finalmente la densidad de estados electrónicos en el sistema, así como su proyección sobre los átomos de Co, que permite determinar el carácter del HOMO y el grado de hibridación de los orbitales del Au con los del Co.

---

## Capítulo 6

# Resultados

En este capítulo exponemos los resultados que hemos obtenido, comenzando por los concernientes al estudio estructural y continuando con la parte electrónica y las propiedades magnéticas que de ella derivan.

### 6.1. Propiedades estructurales

Tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, hemos realizado la optimización estructural en varios pasos, aumentando progresivamente la precisión exigida.

Los 62 clusters optimizados en la primera búsqueda cubren un rango de energía de 2,462 eV entre la configuración más estable, CO1-17, y la menos estable, AU1-22. Mostramos en la figura 6.1 las configuraciones más estables para realizar un análisis de las mismas. En estas estructuras se observa claramente la tendencia del dímero de Co a permanecer unido, y ocupando por lo general un lugar interior rodeado de átomos de Au. La rotura del dímero puede llevar a incrementos de energía del orden de hasta 2 eV, como es el caso de la estructura AU0-14. Las configuraciones menos estables que se han encontrado (figura 6.2) son aquellas en las que el dímero de Co permanece en la superficie. Estas estructuras resultan mucho menos compactas que aquellas que mantienen al menos un átomo de Co en el interior, como es el caso de las estructuras AU1-22 y CO1-32, resultando en incrementos de la energía de hasta 2,5 eV.

Las cinco estructuras más estables, que están contenidas en una ventana energética de 0,15 eV, provienen de las familias CO1 y AU1. Ambas familias corresponden a los primeros

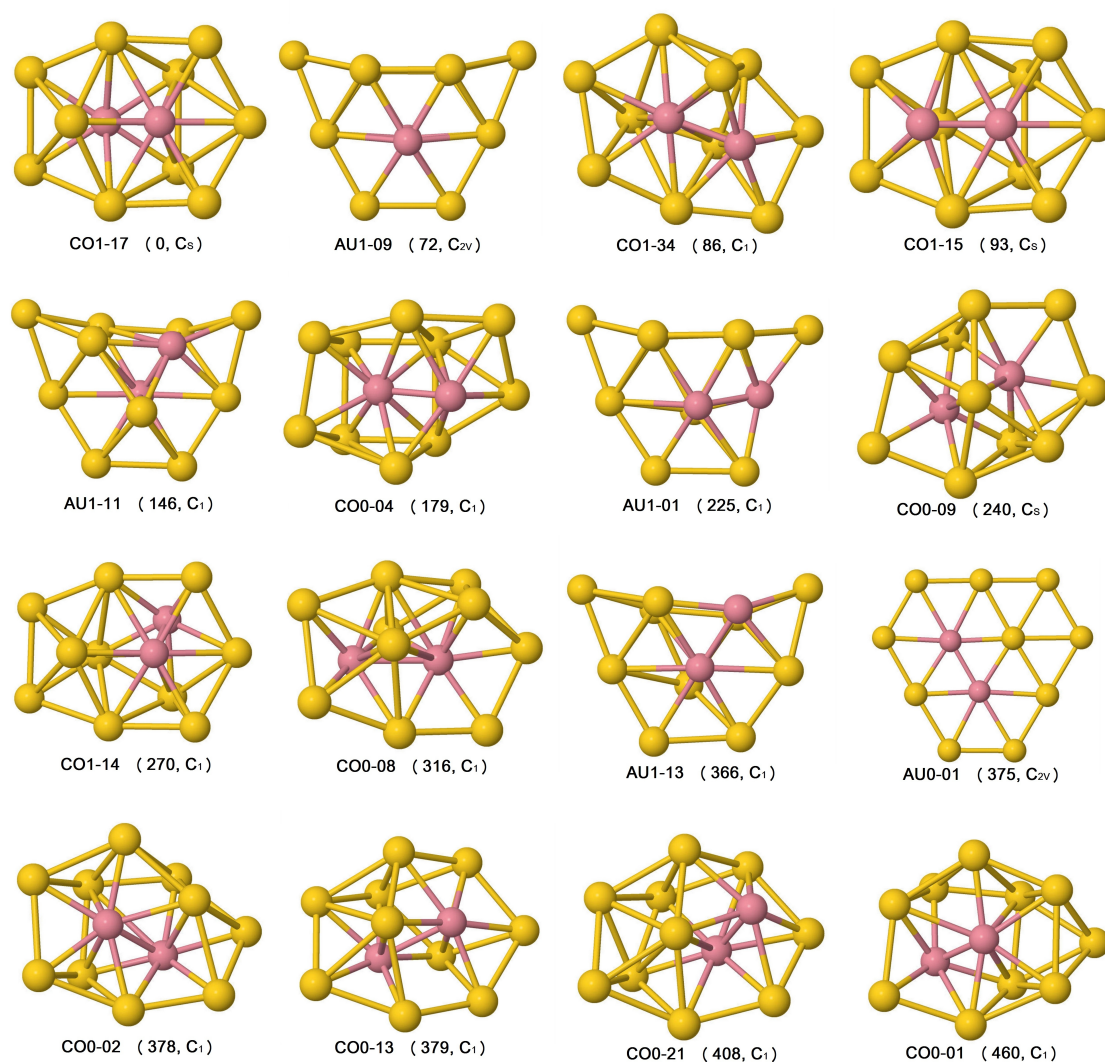


Figura 6.1: Vista de las 16 estructuras de menor energía encontradas en la primera optimización. La leyenda indica el cluster puro del que derivan (CO0, CO1, AU0, AU1). Entre paréntesis se indica la energía a la que cada isómero se encuentra del más estable expresada en meV, así como el grupo de simetría al que pertenecen.

isómeros de los sistemas puros, lo que es indicativo de que el dopado de cada cluster puro modifica sustancialmente su configuración atómica base.

Observamos que la nanoaleación  $Co_2Au_{12}$  no presenta una tendencia a mostrar estructuras planas, pues sólo aparece una configuración de la familia AU0 entre las 16 configu-



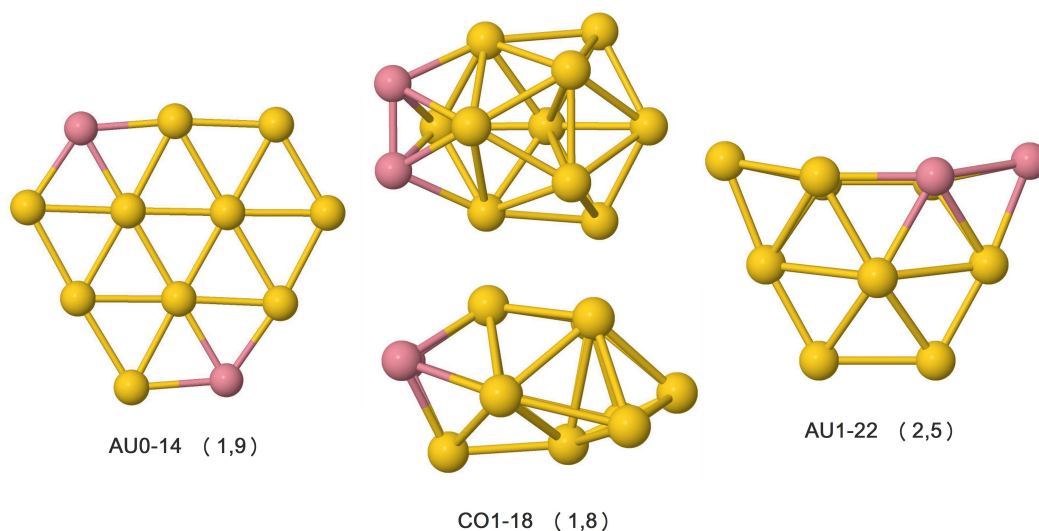


Figura 6.2: Una selección de las configuraciones menos estables encontradas. Entre paréntesis, su energía en eV respecto a la de la configuración CO1-17.

raciones más estables. De hecho, los isómeros obtenidos a partir de la configuración plana AU0 fueron, en general, los que dieron lugar a los homótopos menos estables.

Vemos también que muchas de las configuraciones mostradas provienen de las familias CO0 y CO1, con una estructura acorazada y poco angulosa que permite rodear el dímero con más facilidad. Hemos podido apreciar que varios de los candidatos de estas dos familias convergen en estructuras con apariencias similares, una de las cuales es, de hecho, el propuesto como estado fundamental de cluster.

En el segundo paso de la búsqueda, hemos reoptimizado las nueve estructuras contenidas en una ventana de energía de 0,3 eV. Las configuraciones no han sufrido cambios estructurales significativos, aunque sí en el orden de los primeros isómeros.

Hemos seleccionado para una caracterización profunda el estado fundamental CO1-17, el primer isómero CO1-34 y las estructuras AU1-11 y AU1-09, que se encuentran degeneradas en energía como segundo isómero del sistema. En la figura 6.3 se ilustran estas nanopartículas.

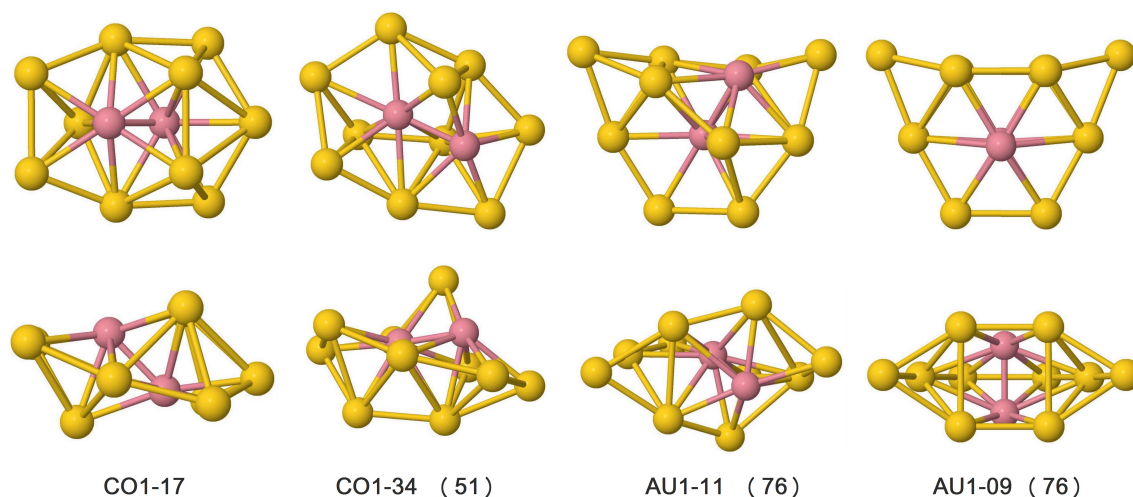


Figura 6.3: Dos vistas de las estructuras más estables tras la segunda optimización estructural. Entre paréntesis se indica la energía en meV respecto a la configuración CO1-17.

En primer lugar, buscamos las frecuencias de vibración propias de cada sistema. A la hora de exigir mayor precisión a la estructura CO1-34 hemos encontrado que no llegaba a converger tras sucesivos intentos, lo cual es probablemente un indicativo de que esta configuración no es un mínimo real en la PES del cluster  $Co_2Au_{10}$ . De hecho, esta estructura tan sólo difiere ligeramente de la postulada como estado base en la posición de uno de los átomos de Au, por lo que concluimos que esta disposición atómica no será un estado estable del sistema.

En el caso del AU1-09, el cálculo a mayor precisión deriva en un cambio apreciable en la estructura. Se produce una rotura de la simetría  $C_{2v}$  del sistema que viene acompañado de una gran estabilización del cluster, hasta el punto de distar solamente 9 meV de la estructura CO1-17, con la consiguiente reordenación energética que lo coloca en la posición de primer isómero de la nanoaleación.

En la figura 6.4 se muestran vistas de las nuevas estructuras en detalle, con su orden energético final.

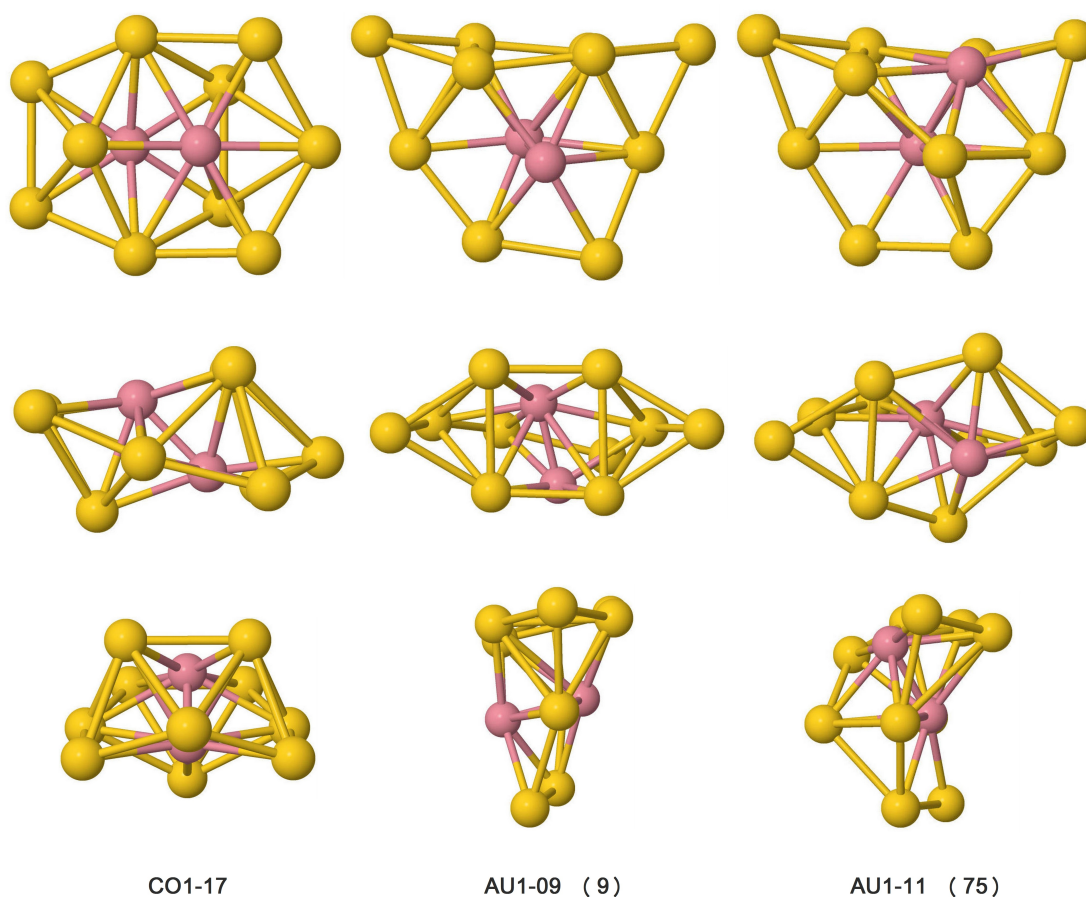


Figura 6.4: Tres vistas de las estructuras finales del estado fundamental, primer y segundo isómero, en su orden definitivo. Entre paréntesis se indica la energía en meV respecto al fundamental.

Prosiguiendo el estudio vibracional de las tres estructuras que sobreviven, los cálculos no han arrojado frecuencias imaginarias. Hemos representado las frecuencias de los modos normales de vibración en las figuras 6.5, 6.6 y 6.7. En el caso de que en un futuro se estudiase la nanoaleación  $Co_2Au_{10}$  mediante espectroscopía infrarroja (IR), estas frecuencias podrán compararse con el espectro IR.

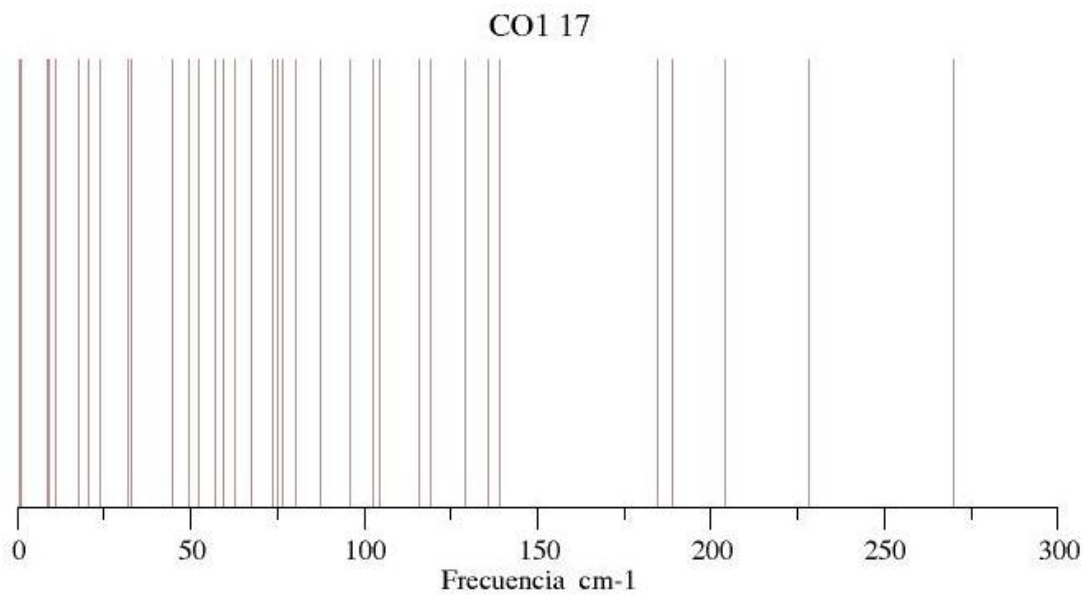


Figura 6.5: Espectro de frecuencias vibracionales del estado fundamental, CO1-17.

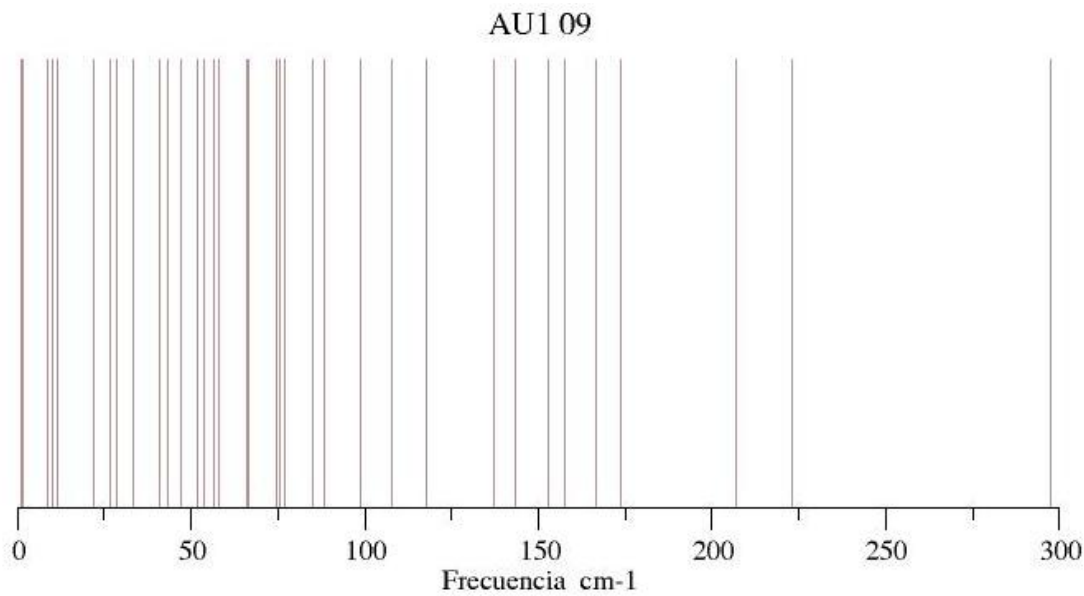


Figura 6.6: Espectro de frecuencias vibracionales del primer isómero, AU1-09.

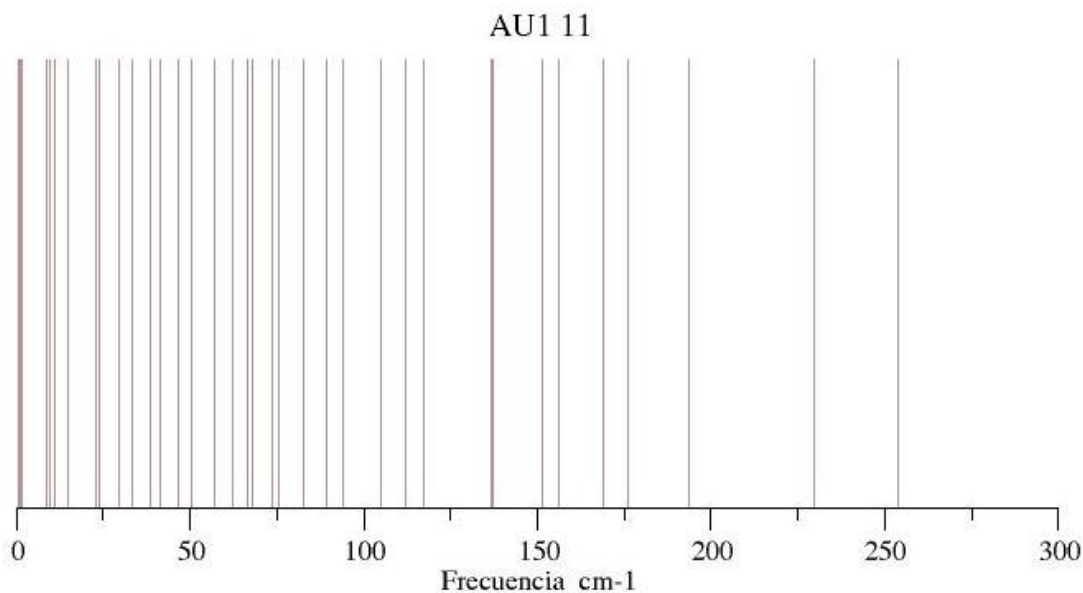


Figura 6.7: Espectro de frecuencias vibracionales del segundo isómero, AU1-11.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la energía de enlace por átomo y de la energía de exceso de cada estructura.

	CO1 17	AU1 09	AU1 11
$E_b$ (eV/át)	-2,462	-2,462	-2,456
$E_{exc}$ (eV)	-0,134	-0,125	-0,058

El valor negativo de la energía de exceso verifica la viabilidad de la formación de la nanoaleación a partir de los clusters puros.

Hemos realizado una relajación estructural del dímero de Co aislado, a fin de determinar el efecto que tiene el recubrimiento de Au sobre él. La longitud del dímero aislado es de 1,96 Å, mientras que en la nanoaleación el enlace del dímero sufre un estiramiento. Para el estado fundamental la distancia Co-Co es igual a 2,24 Å, en el primer isómero es 2,12 Å y en el segundo isómero 2,23 Å. Esto es consecuencia del enlace Co-Au, de la formación de orbitales moleculares con electrones de ambos elementos, dejando menos electrones de Co disponibles para formar el enlace Co-Co, que resulta debilitado dando lugar a una mayor distancia interatómica.

## 6.2. Propiedades electrónicas

A partir del análisis de VASP observamos que todas las estructuras optimizadas presentan un momento magnético total igual a  $4\mu_B$ , que, como veremos, proviene fundamentalmente de los cobaltos. Para garantizar que este estado de spin es un mínimo para las estructuras, hemos relajado las tres estructuras que estudiamos a fondo para sus isómeros de spin más cercanos, con momentos magnéticos iguales a  $2\mu_B$  y  $6\mu_B$ .

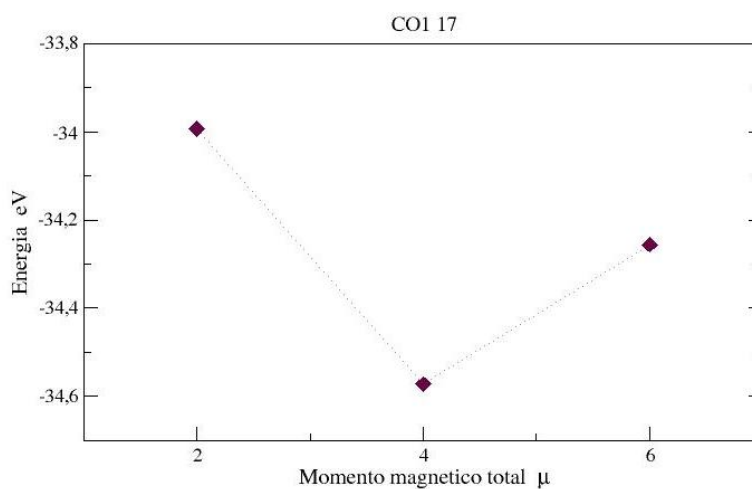


Figura 6.8: Mapa de energías de los isómeros de spin del estado fundamental, COI-17.

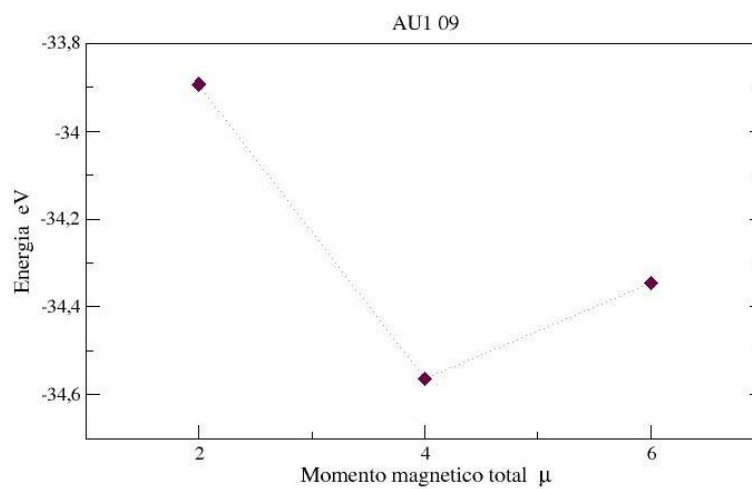


Figura 6.9: Mapa de energías de los isómeros de spin del primer isómero, AU1-09.

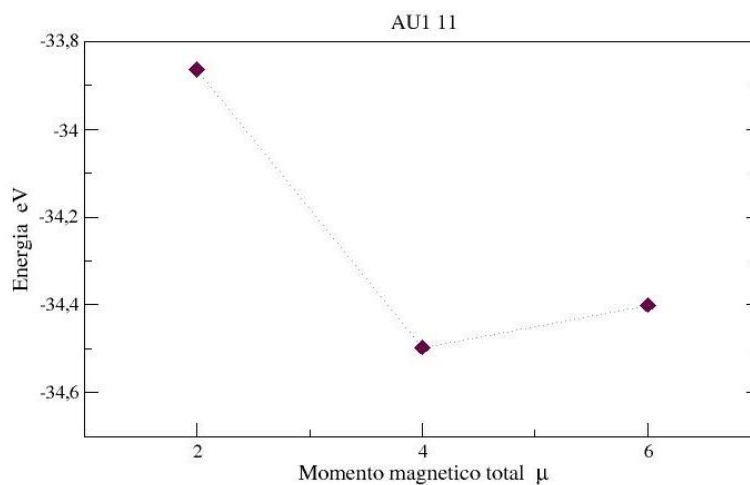


Figura 6.10: Mapa de energías de los isómeros de spin del segundo isómero, AU1-11.

Comprobamos en las figuras 6.8, 6.9 y 6.10 que, en efecto, el estado con momento magnético igual a  $4\mu_B$  es un mínimo del espacio de configuraciones de spin para todas ellas.

El análisis de Bader de los momentos magnéticos locales nos permite ver que el momen-

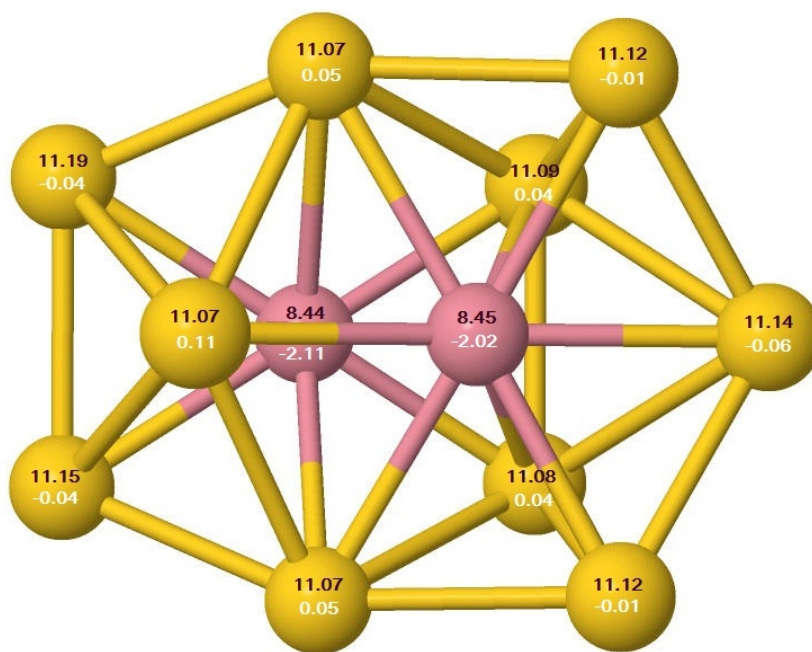


Figura 6.11: Distribución en los átomos de las cargas (negro) y de los momentos magnéticos (blanco) locales resultante del análisis de Bader de la estructura del estado fundamental (CO1-17).

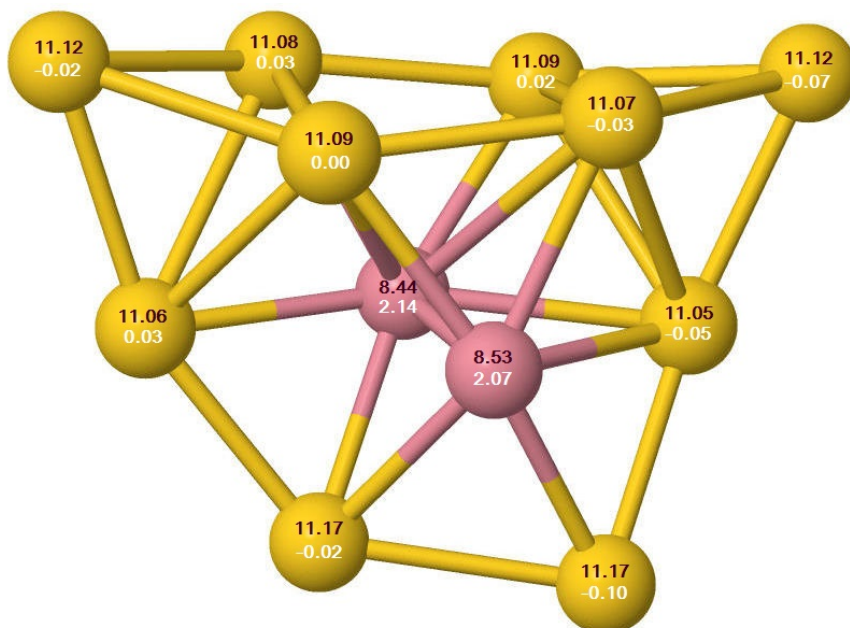


Figura 6.12: Distribución en los átomos de las cargas (negro) y de los momentos magnéticos (blanco) locales resultante del análisis de Bader de la estructura del primer isómero (AU1-09).

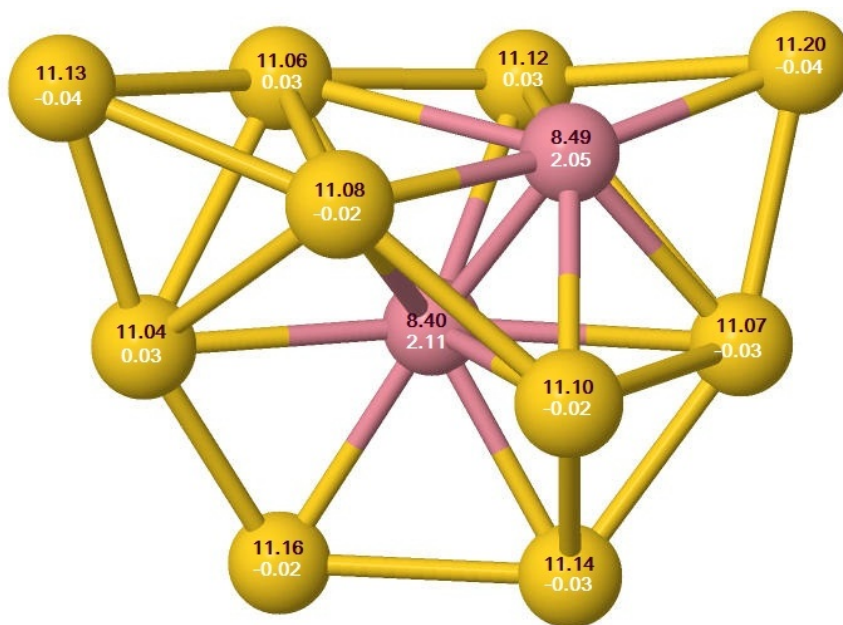


Figura 6.13: Distribución en los átomos de las cargas (negro) y de los momentos magnéticos (blanco) locales resultante del análisis de Bader de la estructura del segundo isómero (AU1-11).



to magnético total proviene fundamentalmente de los dos átomos de cobalto, y que ambos se encuentran alineados. Observamos que en los átomos de Au, que aislados no presentan momento magnético, se induce un pequeño momento como consecuencia de la hibridación con el Co. Además, el momento magnético de los Co también se ve incrementado, pues en el análisis del dímero aislado cada uno de los átomos presenta un momento igual a  $2\mu_B$ .

En el análisis de las cargas locales observamos que se produce una pequeña transferencia de carga de los átomos de Co, que en el dímero presentan cada uno una carga local igual a 9, a los átomos de Au, que tienen ahora una carga ligeramente superior a 11. Esto es un indicativo de que los electrones se han deslocalizado de los átomos para formar orbitales moleculares, hecho que contribuye a fortalecer el enlace en la nanoaleación.

Finalizamos con el estudio de la densidad de estados electrónicos (DOS). Para ello, hemos representado en las figuras 6.14, 6.15 y 6.16 las DOS totales de cada configuración (negro) y las DOS proyectadas sobre los dos átomos de Co (rojo). Los picos que se encuentran por encima del eje horizontal corresponden a estados de spin up y los que se encuentran por debajo a estados de spin down. La primera conclusión, trivial a estas alturas, es que el sistema está polarizado en spin, puesto que la DOS es distinta para cada

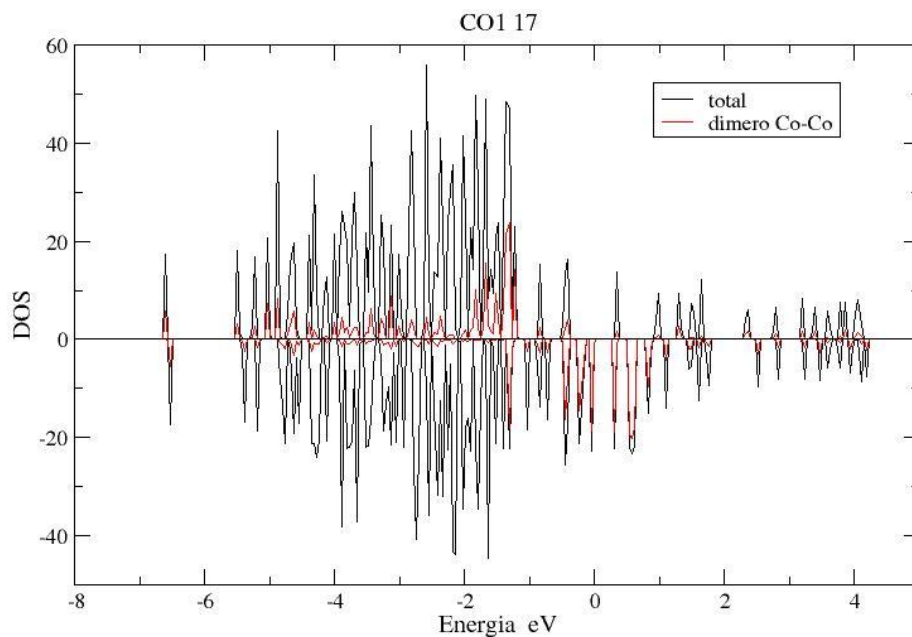


Figura 6.14: Densidad de estados electrónicos del estado fundamental CO1-17, con la energía expresada respecto al nivel de Fermi.

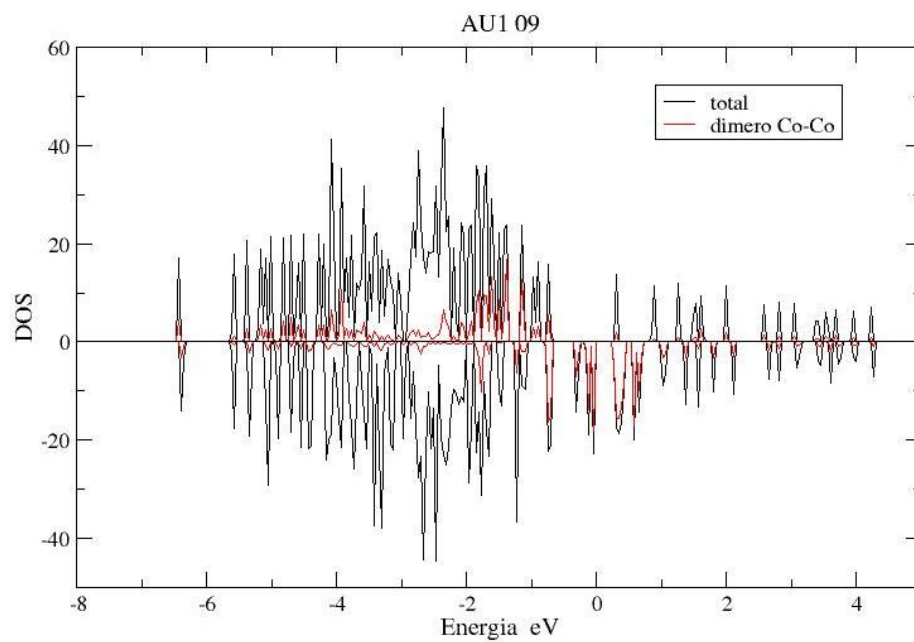


Figura 6.15: Densidad de estados electrónicos del primer isómero AU1-09, con la energía expresada respecto al nivel de Fermi.

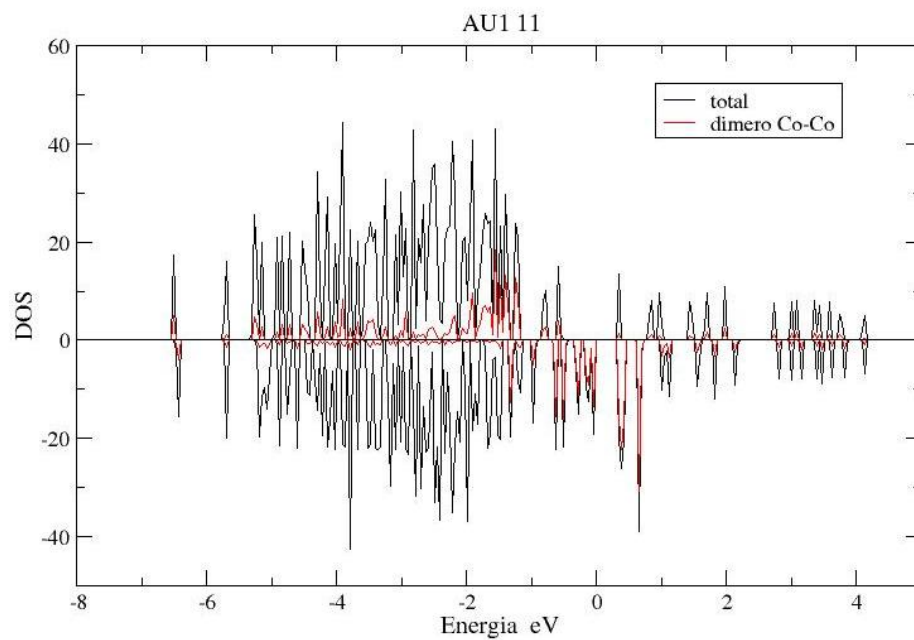


Figura 6.16: Densidad de estados electrónicos del segundo isómero AU1-11, con la energía expresada respecto al nivel de Fermi.

orientación del spin.

Hemos representado las energías respecto al nivel de Fermi. Esto quiere decir que en las gráficas aparecerá en la posición de 0 eV. El estado con energía inmediatamente inferior al nivel de Fermi es el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el inmediatamente superior es el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Observamos que, en los tres casos, el HOMO tiene carácter minoritario (esto es, orientación de spin down). Además, el pico debido a la DOS proyectada sobre el dímero es casi de igual altura que el pico total, lo que significa que el HOMO está prácticamente localizado en los orbitales de los átomos de Co. Se puede apreciar también la existencia de un gap HOMO-LUMO de 0,27 eV en el CO1-17 y en el AU1-09, con LUMO de carácter minoritario en ambos casos, y de 0,30 eV en el AU1-11, con LUMO de carácter mayoritario. En cuanto a los orbitales moleculares internos, observamos que la contribución del Co es proporcional al número de átomos, por lo que son orbitales con mucha hibridación Au-Co.

Por último, hemos representado la densidad de estados de la configuración AU1-09 simétrica (es decir, tal y como aparece en la figura 6.3, antes de estar completamente

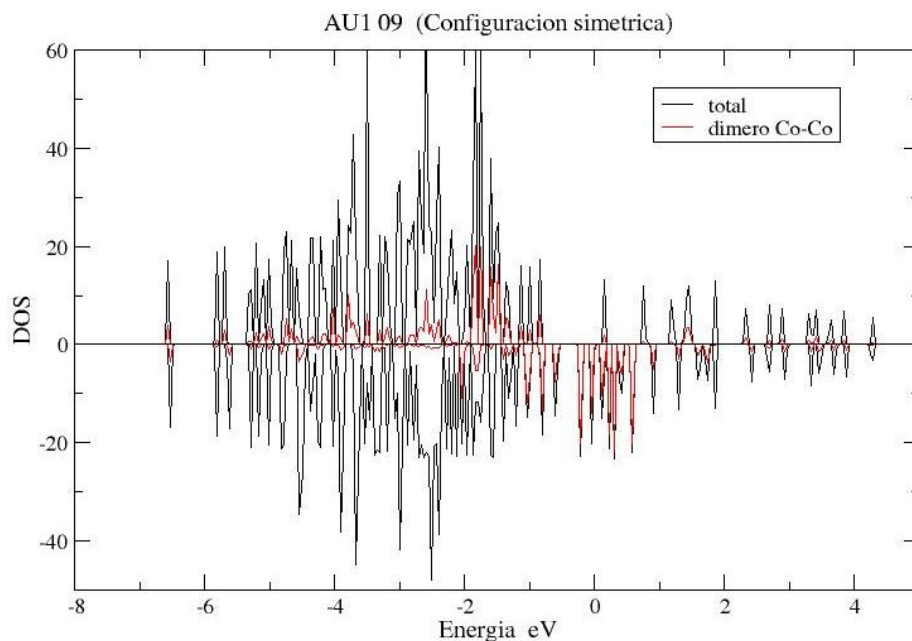


Figura 6.17: Densidad de estados electrónicos de la configuración simétrica de la estructura AU1-09, con la energía expresada respecto al nivel de Fermi.

convergida) a fin de determinar los efectos que tiene la deformación de la estructura iónica en la estructura electrónica. Esta DOS se muestra en la figura 6.17, que compararemos con la figura 6.15. Observamos que en la figura 6.17 los niveles cercanos al nivel de Fermi aparecen muy agrupados. La rotura de la simetría provoca que aparezca un gap HOMO-LUMO, que es un signo de la mayor estabilidad de la nueva estructura. En la configuración simétrica (6.17) los orbitales más internos están muy degenerados, tal y como se refleja en la gran altura de los picos, que incluso se salen de la escala que hemos utilizado en las figuras anteriores. En la configuración deformada (6.15) esta degeneración se rompe y los picos se desdoblan en estados con menor altura que se encuentran más distribuidos en energía.

---

## Capítulo 7

# Conclusiones y perspectivas

En este trabajo hemos estudiado la nanoaleación  $Co_2Au_{10}$  de forma teórica, en un marco relativista escalar, encontrando su estructura en el estado fundamental, que puede ser vista como un dímero de cobalto recubierto por diez átomos de oro, y las de su primer y segundo isómeros. Mediante la caracterización de las estructuras hemos encontrado la tendencia del dímero a no separarse y a ocupar lugares no superficiales de la nanopartícula. Hemos corroborado la viabilidad de su formación a partir de los clusters de Au y Co puros de 12 átomos mediante el cálculo de la energía de exceso, que resulta negativa en los tres casos. El estudio del dímero de Co aislado nos ha permitido determinar el efecto de alargamiento del enlace Co-Co que provoca el recubrimiento con Au, debido a que parte de los electrones que lo conforman pasan a participar en enlaces Co-Au. Esta deslocalización y transferencia de electrones entre ambas especies se puede ver en el análisis de cargas locales de Bader. Hemos obtenido también las frecuencias de los modos normales de vibración, que podrán ser comparados con su espectro si la nanoaleación se estudia mediante espectroscopía IR.

El momento magnético total obtenido para la nanopartícula es  $4\mu_B$ , debido casi por completo a los dos átomos de Co, cuyos momentos magnéticos locales se encuentran alineados. En el estudio de la densidad de estados electrónicos vemos que los electrones de valencia se encuentran en orbitales muy localizados en los orbitales, que son precisamente los responsables de que la nanoaleación tenga un alto carácter magnético.

En un futuro podrá continuarse la caracterización de la nanopartícula incluyendo el término de acoplo spin-órbita, que permitiría caracterizar las contribuciones de la parte orbital y la de spin al momento magnético, definir ejes de fácil y difícil magnetización y

calcular la MAE de la nanoaleación, esperando que se mantenga la tendencia a aumentar con respecto a la del dímero aislado, de acuerdo con el experimento que ha motivado este trabajo<sup>[3]</sup>. Debido a la cercanía en las energías del estado fundamental y el primer isómero esta mayor profundización en el análisis del cluster resulta especialmente interesante, pues el término spin-órbita podría inducir pequeñas correcciones a la energía que provoquen un cambio en el orden de los isómeros. Todo ello, así como la determinación de su temperatura de bloqueo y su comportamiento al depositarse en un sustrato, permitirán determinar si la nanoaleación resulta adecuada para su uso como bit magnético.

---

# Bibliografía

1. Langenberg, A. et al; *Phys. Rev. B* 2014, **90** 184420.
2. Zamudio-Bayer, V. et. al; *J. Chem. Phys.* 2015, **143** 244318.
3. Luis, F. et. al; *Europhys. Lett.* 2006, **76** 142.
4. Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Phys. Rev. B* 1996, **54** 11169.
5. Kresse, G.; Joubert, D.; *Phys. Rev. B* 1999, **59** 1758.
6. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* 1964, **136** 864.
7. Kohn, W.; Sham, L.; *Phys. Rev. B* 1965, **145** 561.
8. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77** 3865.
9. Bader, R.F.W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Clarendon, Oxford* (1990).
10. Henkelman, G. ; Arnaldsson, A.; Jónsson, H.; *Comput. Mater. Sci.* 2006, **36** 354.
11. Aguilera, F.; Torres, M.B.; Vega, A.; Balbás, L.C.; *J. Phys. Chem. A* 2012, **116** 9353.
12. Kittel, C.; *Introducción a la Física del Estado Sólido. Reverté, 3ª edición* (1993).