

VII Reunión Nacional de Sólidos

Gabriela F. Cabeza
Compiladora



SERIE EXTENSIÓN
COLECCIÓN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA

VII Reunión Nacional de Sólidos

Gabriela F. Cabeza, compiladora

VII Reunión Nacional de Sólidos 2017

22 al 24 de noviembre



Serie **Extensión**
Colección **Ciencias y Tecnología**

VII Reunión Nacional de Sólidos 2017/Daniel Córdoba [et al.]; compilado por Gabriela F. Cabeza. - 1a ed. - Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur. Ediuns, 2017.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-655-169-4

1. Física. 2. Educación Superior. I. Córdoba, Daniel II. Cabeza, Gabriela F., comp.
CDD 530.00711



Editorial de la Universidad Nacional del Sur |
Santiago del Estero 639 | B8000HZK Bahía Blanca | Argentina
www.ediuns.uns.edu.ar | ediuns@uns.edu.ar
Facebook: EdiUNS | Twitter: EditorialUNS



REUN Red de Editoriales de Universidades Nacionales



Libro
Universitario
Argentino

Diseño interior: Alejandro Banegas
Diseño de tapa: Fabián Luzi

Todos los contenidos del presente libro son responsabilidad exclusiva de los autores.

Queda hecho el depósito que establece la Ley n.º 11723.
Bahía Blanca, Argentina, octubre de 2017.
© 2017, Ediuns.

Autoridades

VII Reunión Nacional de Sólidos 2017

COMITÉ CIENTÍFICO

- Dr. Carlos Balseiro
Centro Atómico Bariloche
Río Negro, Argentina
- Dr. Armando Fernández Guillermet
Centro Atómico Bariloche
Río Negro, Argentina
- Dra. Ana María Llois
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología Comisión
Nacional de Energía Atómica (CNEA)
Buenos Aires, Argentina
- Dr. Francisco Sánchez
Departamento de Física, FCE, Universidad Nacional de
La Plata.
Instituto de Física de La Plata
Buenos Aires, Argentina
- Dr. Alberto Somoza
Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT)
Buenos Aires, Argentina
- Dr. Francisco Tamarit
Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la
Universidad Nacional de Córdoba
- Córdoba, Argentina

COMITÉ ORGANIZADOR

Departamento de Física (UNS) - IFISUR

- Dra. Gabriela F. Cabeza
- Dr. Norberto J. Castellani
- Dr. Leopoldo Gómez
- Dra. Estela González
- Dra. Paula Jasen
- Dr. Alfredo Juan
- Dr. Fernando Prado
- Dra. Estela Proncato
- Dr. Daniel A. Vega

COLABORADORES

- Dra. Silvia Fuente
- Lic. María Julia Jiménez
- Dra. Romina Luna
- Dra. Lorena Meier
- Dra. Cecilia Morgade
- Dra. Sol Otero
- Dr. Bruno Pascucci
- Dr. Aldo Pezzutti

El Comité Organizador desea agradecer la colaboración del Ing. Andrés Bonzani por la confección de la página web del evento y al Dr. Aldo Pezzutti por el diseño del isologotipo

VII Reunión Nacional de Sólidos

Índice

| | |
|--|----|
| Prefacio | 9 |
| Área 1: Aspectos computacionales y teóricos | |
| Caracterización estructural, electrónica y reactividad química de la nanoaleación binaria Pt-Ir Daniel Córdoba, Graciela Beatriz Díaz, María Beatriz López | 13 |
| Justificación teórica de la determinación del coeficiente de Hubbard para la representación de la titania Cecilia I. N. Morgade, Gabriela F. Cabeza | 21 |
| Efectos del solvente en la oxidación de CO sobre una lámina de β grafino. Estudio teórico Yesica C. Villagrán López, María B. López | 29 |
| Área 2: Estructura atómica y electrónica de sólidos | |
| Propiedades electrónicas y de transporte en grafeno con desorden Juan S. Ardenghi, Federico Escudero, Paula Jasen, Alfredo Juan | 39 |
| Estudio teórico de la adsorción de dopamina-zwitterion sobre grupos epoxi de óxido de grafeno Ana C. Rossi Fernández, Lorena A. Meier, Nicolás F. Domancich, Norberto J. Castellani | 47 |
| Área 3: Materiales magnéticos. Propiedades magnéticas | |
| Estudio teórico de la aleación FeRh María J. Jiménez, Gabriela F. Cabeza | 57 |
| Fases cuánticas y degeneración clásica en un antiferromagneto cuántico sobre la red de panal de abejas de dos capas Carlos A. Lamas, Marcelo Arlego | 65 |
| Área 4: Propiedades químicas, estructurales, termodinámicas, electrónicas | |
| Estudio de las propiedades físicas de nanoclusters de Pt en su transición hacia el sólido Abel S. Maldonado, Gabriela F. Cabeza, Susana B. Ramos | 73 |
| Reactividad y distorsión cristalina de la titania dopada con N y C Cecilia I. N. Morgade, Gabriela F. Cabeza | 83 |
| Área 5: Semiconductores | |
| Hidruro de Magnesio dopado con Nb como impureza: Estudio DFT Francisco Gastañaga, Romina Luna, Mario Sandoval, Alfredo Juan, Graciela Brizuela, Paula Jasen | 93 |

VII Reunión Nacional de Sólidos

Prefacio

Estimados colegas, es la primera vez que Bahía Blanca es sede de este tipo de reunión y es nuestra intención darles la bienvenida a nuestra ciudad a todos los participantes de la **VII Reunión Nacional de Sólidos**.

Sólidos 2017 tiene como primer objetivo fomentar un ambiente de discusión y colaboración entre distintos grupos de investigación que desarrollan su actividad en el país y realizar una puesta al día de los avances científicos más recientes en su especialidad, la *física de estado sólido*.

La Física del Estado Sólido es la base de la tecnología actual y permite entender la correlación entre las propiedades físicas macroscópicas y las características microscópicas de los materiales, con base en modelos y aproximaciones aplicados a los cristales. En los últimos años la física del estado sólido se ha expandido rápidamente en la implementación de nuevas teorías y creación de nuevos métodos de medición; el hallazgo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas con propiedades excepcionales para una aplicación específica, son un testimonio de los progresos en esta área.

Teniendo en cuenta que esta área de la física se dedica tanto a la investigación experimental como teórica de la estructura electrónica y atómica de los sólidos, las transiciones de fase, las propiedades eléctricas y ópticas, sistemas en nanoescala, y fuertemente correlacionados como la superconductividad, magnetismo y ferroelectricidad, es que se intentará abordar la mayor cantidad de temas invitando a especialistas.

Haciendo un poco de historia, las primeras reuniones se realizaron a principios de los años 80: Sólidos 82 (Bariloche) y Sólidos 84 (Santa Fe). Con una idea similar y retomando el espíritu de las reuniones de los años 80 se reiniciaron las reuniones en el año 2005 en San Carlos de Bariloche con I Reunión Nacional de Sólidos, luego siguió II Reunión Nacional de Sólidos (2007) en Huerta Grande, Córdoba. En esta última se decidió incentivar la participación de investigadores chilenos a esta iniciativa, así la III Reunión Nacional de Sólidos (2009) se organizó exitosamente en Valparaíso. Luego se siguió con la IV Reunión Nacional de Sólidos en Tucumán (2011), la V Reunión Nacional de Sólidos en Rosario (2013), la VI Reunión Nacional de Sólidos en La Plata (2015) y ahí se decidió como sede para la próxima reunión a Bahía Blanca. En todas las reuniones las conferencias plenarias estuvieron a cargo tanto de invitados nacionales como internacionales.

La reunión está propuesta para tres días comenzando a las 9:00 hs. Se realizarán 6 conferencias plenarias, 24 conferencias semiplenarias, una mesa redonda y un importante espacio con amplio tiempo de discusión por grupos para las comunicaciones murales de los participantes durante el tiempo que dure la reunión. Se prevé una video conferencia en conjunto entre el Dr. Neil W. Ashcroft (autor del famoso libro Solid State Physics y el premio Nobel de Química Dr. Roald Hoffmann desde Cornell University en Ithaca (USA) que serán de invaluable interés para los participantes en especial para los estudiantes asistentes.

Vale destacar nuestro interés en fomentar la participación de doctorandos y jóvenes estudiantes para los cuales se pedirá un especial apoyo a la Institución organizadora (UNS). La reunión permitiría que los jóvenes puedan interactuar con investigadores en actividad de diferentes lugares del mundo, principalmente con aquellos que tengan colaboraciones con grupos de nuestro país.

Agradecemos a las instituciones que colaboraron económica o logísticamente para la concreción de la Reunión, en especial a la Universidad Nacional del Sur que nos ha brindado además de un subsidio, sus instalaciones como sede del evento. Se suman a estos agradecimientos al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica y el Banco Patagonia.

En nombre del Comité Organizador damos a todos los participantes del evento una muy cordial bienvenida y que disfruten de la Reunión y de la estadía en nuestra ciudad.

Gabriela F. Cabeza
Septiembre, 2017

VII Reunión Nacional de Sólidos

ÁREA 1

ASPECTOS COMPUTACIONALES Y TEÓRICOS

VII Reunión Nacional de Sólidos

VII Reunión Nacional de Sólidos

Caracterización estructural, electrónica y reactividad química de la nanoaleación binaria Pt-Ir

Daniel Córdoba¹, Graciela B. Díaz¹, María B. López¹

Resumen

En el presente trabajo se presenta un estudio teórico de las nanoaleaciones binarias Pt_nX_m ($X=Ir$, $n+m=6$), como una alternativa al platino puro, de uso común como electrocatalizador en las celdas de combustibles de membrana de intercambio de protones.

Hemos utilizados cálculos en base a la teoría del funcional de la densidad bajo el formalismo del programa gaussian 09, donde la composición y la geometría del clúster puede ser controlado mediante el ajuste del nivel de interacción entre el clúster y el metal dopante, así como entre la molécula de adsorbato y el clúster, permitiendo ajustar las propiedades del material átomo por átomo y utilizarse en el diseño de nuevos materiales catalíticos eficientes.

Los resultados se analizan en términos de un análisis vibracional, principios de reactividad como polarizabilidad mínima y máxima dureza y energías de adsorción de CO.

Encontramos que cuanto más estable es el sistema menos polarizable y más dura es la nanoaleación, esto demuestra que los principios de mínima polarizabilidad y máxima dureza son adecuados para la caracterización de estos sistemas. En cuanto a la composición y el efecto del soporte promueve una mayor tolerancia al CO que los sistemas libres, debido a que se provoca una modificación en las propiedades electrónicas de los catalizadores.

Abstract

In the present work a theoretical investigation is presented of the binary nanoalloys Pt_nX_m ($X = Ir$, $n + m = 6$), as an alternative to pure platinum, commonly used as electrocatalyst in proton exchange membrane fuel cells.

We have used calculations based on the functional theory of density under the formalism of the gaussian program 09, where the composition and geometry of the cluster can be controlled by adjusting the level of interaction between the cluster and the doping metal, as well as between The adsorbate molecule and the cluster, allowing to adjust the properties of the material atom for atom and to be used in the design of new efficient catalytic materials.

¹ Centro de investigaciones fisicoquímicas teóricas y aplicadas (CIFTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina, correo electrónico: daniel-cr@outlook.com

The results are analyzed in terms of a vibrational analysis, reactivity principles such as minimum polarizability and maximum hardness and CO adsorption energies.

We find that the more stable the system is the less polarizable and the harder it is the nano-alloying, this shows that the principles of minimum polarizability and maximum hardness are adequate for the characterization of these systems. As for the composition and the effect of the support promotes a greater tolerance to the CO than the free systems, due to that causes a modification in the electronic properties of the catalysts.

Palabras Clave: Celda de combustible, PtIr clúster bimetalico, Cálculos DFT, adsorción CO

Introducción

Las celdas de combustible, actualmente son de gran interés, ya que son un elemento clave de la emergente economía del hidrógeno, donde la más prometedora es la celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), ya que son las que mejor se adaptan a las aplicaciones en el área automotriz, para la generación de energía en áreas residenciales y en general a dispositivos móviles o estacionarios de pequeño tamaño [1].

Uno de los principales problemas de las celdas de combustible de baja temperatura, es la baja eficiencia del catalizador anódico y catódico que utilizan, generalmente platino, debido al envenenamiento por monóxido de carbono (CO) y otros intermediarios producidos durante la oxidación [2].

En consecuencia, la comercialización de las tecnologías PEMFC depende, entre otros aspectos, del desarrollo de catalizadores con un bajo contenido de platino, que mejore la utilización del metal y reduzca así la cantidad necesaria de éste y, por lo tanto, los costos de esa tecnología. Por lo que la investigación teórica básica resulta de vital importancia cuando el desarrollo de nuevos materiales involucra el uso de costosos componentes o sofisticadas herramientas experimentales. Incluso, aunque se hayan desarrollado métodos simples para preparar nanoaleaciones, hoy en día el incremento en costo causado por el uso de metales nobles y de transición le dan relevancia a herramientas predictivas a través de métodos de modelados y simulación, antes que al trabajo en el laboratorio. Los métodos de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés: Density Functional Theory) son muy utilizados hoy en día para estudiar las propiedades físicas de moléculas, agregados y sólidos como así también efectos físicos relevantes en nanoaleaciones, tales como los procesos de transferencia de carga entre los átomos constituyentes [3].

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de la caracterización teórica de las nanoaleaciones binarias Pt_nIr_m ($n+m=6$), a través de sus estructuras moleculares, propiedades electrónicas, descriptores de reactividad, análisis vibracional (espectroscópico) y su tolerancia al CO a través del análisis de la energía de adsorción.

Modelo Teórico

Los cálculos se llevaron a cabo en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad implementada en el programa Gaussian 09 [4]. Se adoptó el funcional Becke-3 para el intercambio y Perdew-Wang 91 para la correlación (B3PW91) [5,6], el conjunto de bases para el carbono, oxígeno e hidrógeno es 6-31(d), y para considerar el fuerte efecto relativista de Ir y Pt, se ha implementado el potencial de core efectivo (ECP) denominado LANL2DZ [7] que describe los electrones del core de 1s a 4f.

Para simular el clúster de Pt₆ se partió de una estructura previamente optimizada constituida por geometría bipiramidal, multiplicidad 7 y momento magnético igual a 1 adoptada del trabajo de Heredia y colaboradores, quienes determinaron la estructura geométrica de la serie completa de clúster de platino hasta doce átomos [8].

La elección del tamaño del sistema en estudio se definió en base a que ha sido reportada por Kawasaki y colaboradores la síntesis de agregado de platino constituidos por 4 a 6 átomos a los que denominaron sub-nanoclusters de platino. Obviamente que existe gran interés en conocer los efectos del dopado en ese tipo de subnanoestructura [9].

Las nanoaleaciones se obtuvieron por el dopado del nanocluster Pt₆ mediante sustitución de un átomo de platino por átomos de iridio en todas las posibles combinaciones de cada sistema manteniendo la simetría. Para la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas al mismo nivel de teoría, como consecuencia se obtienen las frecuencias de vibración e intensidades de infrarrojos (IR), además de considerar diferentes estados electrónicos en las optimizaciones.

La energía de adsorción de CO se calculó sobre las nanoaleaciones libres y soportadas de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Pt}_5\text{Ir-CO}} - (E_{\text{Pt}_5\text{Ir}} + E_{\text{CO}}) \quad (1)$$

donde $E_{\text{Pt}_5\text{Ir}}$ y E_{CO} es la energía de la nanoaleación y la molécula de CO respectivamente y $E_{\text{Pt}_5\text{Ir-CO}}$ es la energía del catalizador con el CO adsorbido.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{GrafenoPt}_5\text{Ir-CO}} - (E_{\text{GrafenoPt}_5\text{Ir}} + E_{\text{CO}}) \quad (2)$$

donde $E_{\text{grafenoPt}_5\text{Ir}}$ es la energía de la nanoaleación soportada en grafeno y $E_{\text{grafenoPt}_5\text{Ir-CO}}$ es la energía cuando esta adsorbida la molécula de CO.

Un valor de energía más negativo indica una adsorción más fuerte.

Para la caracterización de la reactividad de los sistemas en la DFT la dureza molecular (η) para un sistema de N-electrones con energía total E y potencial externo $v(r)$ mide la resistencia de un sistema a un cambio en su distribución electrónica por lo tanto los sistemas menos duros son los más reactivos y se define como la segunda derivada de la energía con respecto a N [10].

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (3)$$

En aplicaciones numéricas η se calcula a través de la aproximación de las diferencias finitas y el teorema de Koopmans, según la ecuación 4 [11].

$$\eta \approx \frac{1}{2} (I - A) \approx \frac{1}{2} (\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (4)$$

IP es el potencial de ionización, EA es la afinidad electrónica, ϵ_H y ϵ_L , son las energías del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO), respectivamente.

La respuesta del sistema se mide por η cuando se varia N para un $v(r)$ fijo. En contraste con esto la polarizabilidad del sistema (α) se puede utilizar para comprender el comportamiento del sistema para cambiar $v(r)$ a N constante. La polarizabilidad media se calcula a partir de los componentes tensores de polarización como:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (5)$$

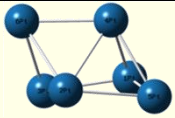
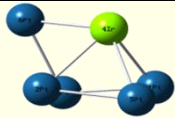
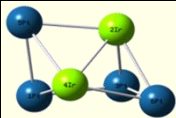
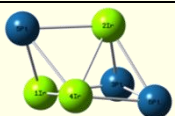
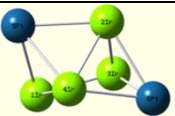
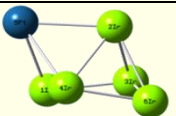
La polarizabilidad estática representa uno de los observables más importantes para la comprensión de las propiedades electrónicas de los conglomerados, es proporcional al número de electrones de los sistemas y es muy sensible a la deslocalización de electrones de valencia, así como a la estructura y forma del sistema.

Resultados y discusión

Análisis estructural

Los isómeros de las estructuras Pt_nIr_m ($n+m=6$), energéticamente favorables, están representadas en la tabla 1. Se observa que, a pesar de las modificaciones estructurales debidas al reordenamiento electrónico causado por el remplazo de los átomos de platino por iridio, todas las estructuras conservan el mismo grupo de simetría que el Pt_6 , el $C1$, y son tridimensionales (3D). Las multiplicidades varían dependiendo de cuál es la configuración electrónica que minimice la energía y le confiera mayor estabilidad, variando entre 5 y 6. En cuanto a las distancias promedio nos da una idea de la estabilidad de las estructuras, observándose que a medida que aumenta la cantidad de átomos de Ir la distancia promedio Pt-Pt no difiere respecto al platino puro, pero la distancia promedio Pt-Ir aumenta y la de Ir-Ir se reduce.

Tabla 1. Isómeros más estables, azul y verde son usados para el platino e iridio respectivamente. Las distancias interatómicas están en Angstrom (Å)

| | | |
|--|--|--|
|  <p>Pt_6 $d_{Pt-Pt} = 2,62$</p> |  <p>Pt_5Ir $d_{Pt-Pt} = 2,61$ $d_{Pt-Ir} = 2,58$</p> |  <p>Pt_4Ir_2 $d_{Pt-Pt} = 2,61$ $d_{Pt-Ir} = 2,58$ $d_{Ir-Ir} = 2,59$</p> |
|  <p>Pt_3Ir_3 $d_{Pt-Pt} = 2,61$ $d_{Pt-Ir} = 2,63$ $d_{Ir-Ir} = 2,53$</p> |  <p>Pt_2Ir_4 $d_{Pt-Ir} = 2,60$ $d_{Ir-Ir} = 2,49$</p> |  <p>$PtIr_5$ $d_{Pt-Ir} = 2,60$ $d_{Ir-Ir} = 2,49$</p> |

Reactividad química

Combinando descriptores de reactividad y principios de reactividad como el principio de mínima polarizabilidad y el de máxima dureza [12] se ha caracterizado las propiedades electrónicas de los 6 clúster, según la figura 1 se observa que la polarizabilidad media por átomo disminuye y la dureza aumenta a medida que se reemplazan los átomos de platino por los de iridio.

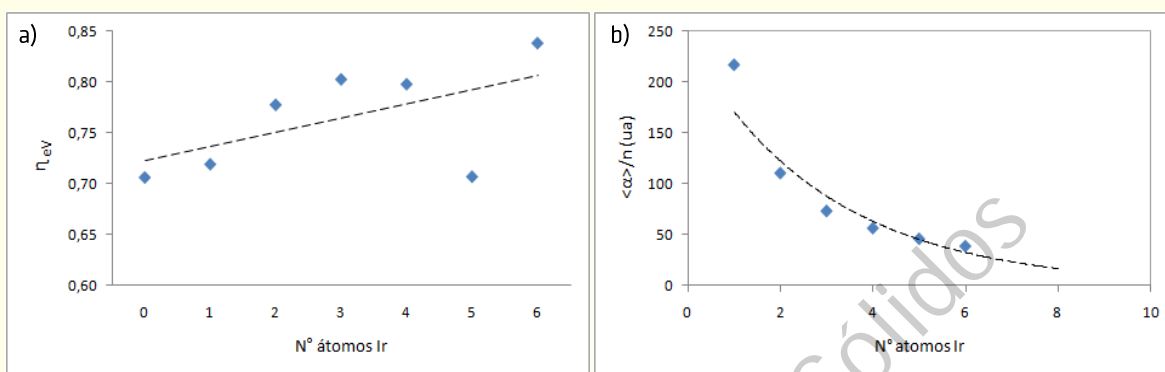


Figura 1. (a) Correlación entre la dureza molecular y (b) la polarizabilidad media por átomo en función del tamaño del clúster

Análisis vibracional

Para terminar el análisis de la dependencia de la sustitución de átomos de platino por átomos de iridio de las estructuras en estudio, se calculó la frecuencia de vibración y espectros de infrarrojos de los sistemas binarios PtIr, las ilustraciones se hicieron con GaussSum [13] y se muestran en la figura 2.

Los espectros vibracionales calculados en todas las estructuras binarias no presentan frecuencias imaginarias, lo que implica que la geometría optimizada se encuentra en el punto mínimo de la superficie potencial.

En la figura se observa que el sistema puro de Pt_6 tiene un pico máximo a un valor de frecuencia de $197,50 \text{ cm}^{-1}$ con una intensidad de infrarrojo de 1,70 en coincidencia con otro trabajo teórico.

Para el clúster Pt_5Ir se puede observar que el reemplazo del átomo de iridio produce un desplazamiento del picó máximo a un valor más bajo de frecuencia de $100,03 \text{ cm}^{-1}$ donde la intensidad de infrarrojo es de 1,19. Con respecto al sistema Pt_4Ir_2 el pico máximo de IR del estado fundamental aparece a $154,32 \text{ cm}^{-1}$ con una intensidad de 1,75.

El sistema Pt_3Ir_3 presenta un pico máximo a $203,57 \text{ cm}^{-1}$ con una intensidad máxima respecto a los otros clústeres de 1,87. Para el sistema Pt_2Ir_4 se puede observar que el pico máximo de IR es de $1885,07 \text{ cm}^{-1}$ con una intensidad de infrarrojos de 0,77.

Para el clúster $PtIr_5$ se puede observar una frecuencia de $204,93 \text{ cm}^{-1}$ para el pico máximo de IR con la intensidad de infrarrojos de 1,23.

Finalmente, el estudio del sistema puro de iridio tiene un pico máximo de IR a un valor de frecuencia de $200,54 \text{ cm}^{-1}$ con una intensidad de 0,67.

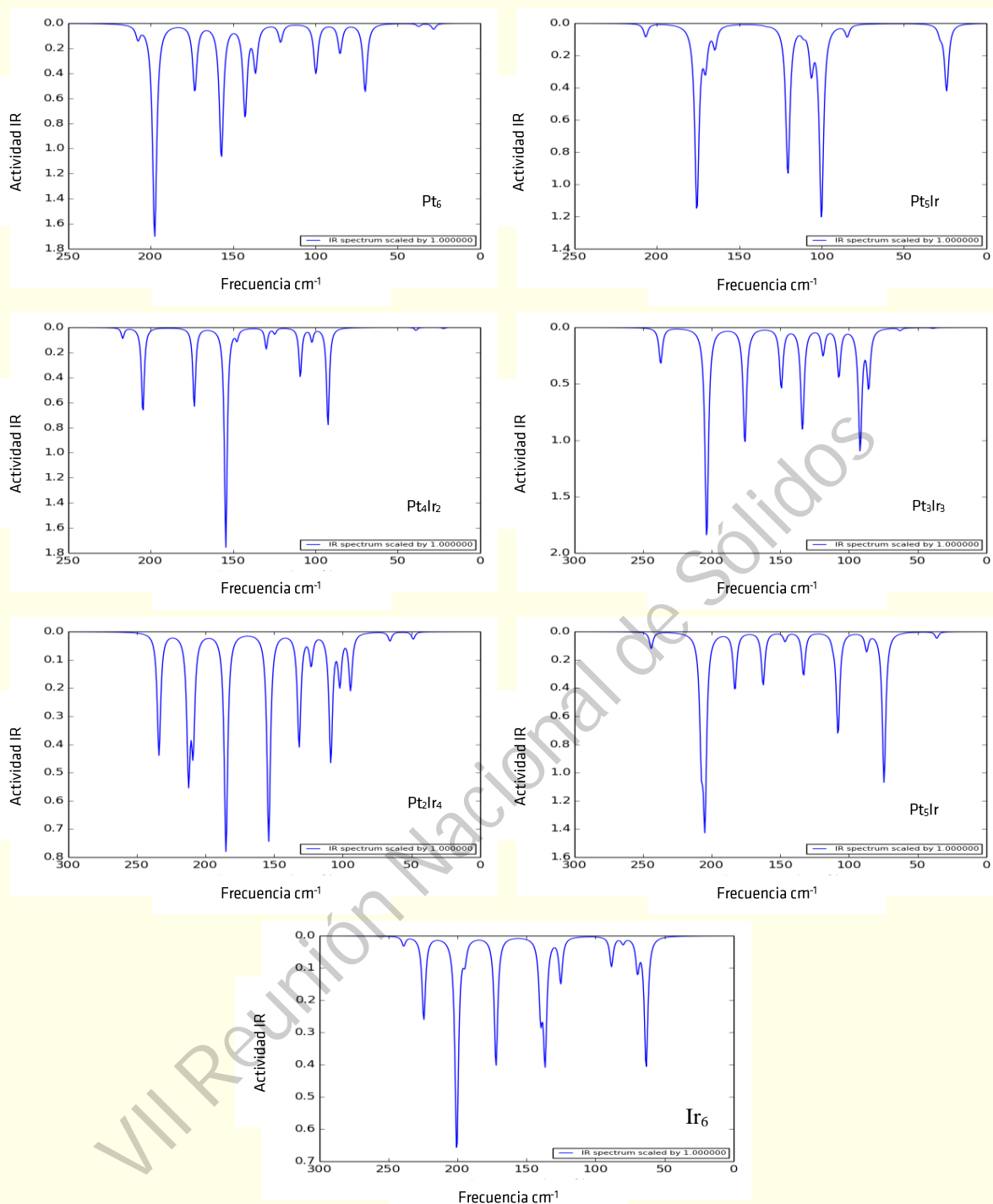


Figura 2. Espectros infrarrojos calculados para el clúster de Pt_6 y las nanoaleaciones Pt_nIr_m ($n+m=6$)

Adsorción de CO

Se seleccionó para la adsorción de una molécula de CO la nanoaleación Pt_5Ir y el platino puro, a los efectos de establecer un análisis comparativo.

La energía de adsorción de CO en los sistemas en estudio es reportada en la figura 3, observándose una energía de adsorción sobre Pt_6 de -2,30 eV, en razonable acuerdo con anteriores valores teóricos (-2,73 eV) [14], y menor en la nanoaleación -2,09 eV. Se puede adjudicar este debilitamiento al llamado efecto

ligando por la presencia del metal dopante, cuyo efecto es modificar las propiedades electrónicas de los átomos de platino [15].

Se analizó el efecto de un soporte carbonoso como una lámina de grafeno tipo Zig-Zag en las dos estructuras en estudio, observándose que el grafeno como soporte promueve una disminución en la energía de adsorción respecto al sistema libre y la nanoaleación con el soporte es la que presenta la menor energía de adsorción.

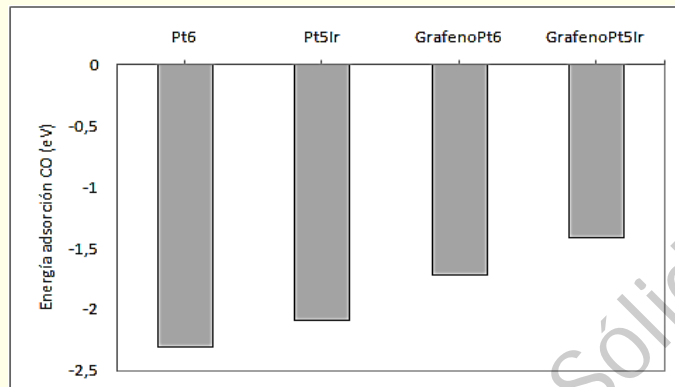


Figura 3. Energías de adsorción de CO sobre los clúster Pt_6 y Pt_5Ir libres y soportados en grafeno

Conclusiones

El estudio teórico en base a la teoría del funcional de la densidad de la nanoaleación binaria Pt_nIr_m ($n+m=6$, en términos de un análisis vibracional, principios de reactividad, energías de adsorción de CO, nos permite arribar a las siguientes conclusiones:

La geometría molecular del sistema mantiene su grupo de simetría respecto al platino puro, y a medida que aumenta la cantidad de átomos de Ir la distancia promedio Pt-Pt no difiere respecto al platino puro, pero la distancia promedio Pt-Ir aumenta y la de Ir-Ir se reduce.

Del análisis de la polarizabilidad y la dureza molecular podemos confirmar que cuanto más estable es el sistema menos polarizable y más dura es la nanoaleación, a medida que se sustituyen los átomos de platino por iridio, esto demuestra que los principios de mínima polarizabilidad y máxima dureza son adecuados para la caracterización de estos sistemas.

El análisis espectroscópico realizado permite validar la técnica de cálculo como así también la tendencia respecto a la estabilidad energética y estructural del sistema en estudio. Además predice los espectros vibraciones de clusters aún no estudiados experimentalmente.

Se demuestra del análisis de la energía de adsorción que la sustitución de un átomo de platino con un átomo de iridio, conduce a una mejora de las propiedades catalíticas del clúster para la reacción de oxidación de CO. Además, la presencia de un soporte carbonoso como el grafeno provoca un mayor debilitamiento, debido a que el grafeno modifica las propiedades electrónicas del sistema.

Estos estudios permitirán ahondar en el mecanismo de electro-oxidación de CO en catalizadores nanoestructurados de celdas de combustible de baja temperatura, para estudiar el efecto de una posible correlación entre la estructura electrónica y el rendimiento catalítico.

Referencias

- [1] M. Dresselhaus, G. Crabtree, M. Buchanan, T. Mallouk, L. Mets, K. Taylor, et al. Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, US Department of energy. United States (2003) Vol. 1:31-46.
- [2] T. R. Ralph and M. P. Hogarth; Platinum Metals Rev. 46 (2002) 146-164.
- [3] L. O. Paz Borbón, Computational Studies of Transition Metal Nanoalloys, Springer. Germany (2011) Vol. 16: 55-75.
- [4] M. J. Frish et al, Gaussian 09 Revision A.1 Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [5] A. Becke; Density-functional thermochemistry, III The role of exact Exchange, Journal Chemical Physics 98 (1993) 5648-5652.
- [6] J. Perdew, R. Wang; Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Physical Review 45 (1992) 3244-13249.
- [7] S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia; LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory", The Journal Chemical Physics 125 (2006) 104-107.
- [8] C. L. Heredia, V. Ferraresi Curotto, M. B. López; Characterization of Ptn (n = 2-12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study, Computational Materials Science 53 (2012) 18-24.
- [9] H. Kawasaki, H. Yamamoto, *et al.* Surfactant-free solution synthesis of fluorescent platinum subnanoclusters, Chemical Communications 46 (2010) 3759-3761.
- [10] R. G. Parr, R. G. Pearson; Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, Journal American Chemical Society 105 (1983) 7512-7516.
- [11] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Science Publications, New York (1989) Vol. 47:142-163.
- [12] S. Sengupta, P. K. Chattaraj; The quantum theory of motion and signatures of chaos in the quantum behavior of a classically chaotic system, Physics letters A. 215 (1996) 119-127.
- [13] N. M. O'Boyle, A. L; Tenderholt, K. M. Langner; Cclib a library for package- independent computational chemistry alghorthims, Journal of computational chemistry 29 (2008) 839-845.
- [14] C. Zhou, R. Forrey; H. Cheng, Influence of CO Poisoning on Hidrogen Chemisorption onto a Pt6 Cluster, The Journal of Physical Chemistry 112 (2008) 1397-13942.
- [15] P. Liu, J. K. Norskov; Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, physcal. chemistry chemistry physical 3 (2001) 3814-3818.

Justificación teórica de la determinación del coeficiente de Hubbard para la representación de la titanía

Cecilia I. N. Morgade^{1,2}; Gabriela F. Cabeza¹

Resumen

La descripción correcta de las propiedades electrónicas de óxidos de metales de transición es una deficiencia bien conocida de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), que particularmente subestima el ancho de la banda prohibida (BG). Un enfoque viable para resolver los errores de auto-interacción para materiales de electrones fuertemente correlacionados es el uso del formalismo DFT + U [1] que ha demostrado su capacidad para corregir esta deficiencia. En este trabajo se presenta un estudio detallado de la elección del mejor parámetro de Hubbard que representa correctamente las estructuras electrónicas de los dos polimorfos más abundantes y activos de la titanía (TiO_2) como son la anatasa y el rutilo. El valor de U se varió de 0 a 10 eV para cada potencial de correlación e intercambio utilizando la aproximación de Dudarev implementada en el VASP. Un valor de U = 8 eV representa correctamente la estructura electrónica de ambos polimorfos anatasa y rutilo [2].

Abstract

The correct description of the electronic properties of transition metal oxides is a well-known deficiency of the Functional Density Theory (DFT), which particularly underestimates the band-gap width (BG). A viable approach to solving auto-interaction errors for strongly correlated electron materials is the use of the DFT + U [] formalism that has demonstrated its ability to correct this deficiency. In this paper we present a detailed study of the choice of the best Hubbard parameter that represents correctly the electronic structures of the two most abundant and active polymorphs of titania (TiO_2) such as anatase and rutile. The value of U was varied from 0 to 10 eV for each correlation and exchange potential using the Dudarev approach implemented in the VASP. A value of U = 8 eV represents properly the electronic structure of both polymorphs anatase and rutile.

Palabras Claves: Titanía, Representación teórica, Coeficiente de Hubbard, Degeneración orbitales d

¹ Departamento de Física, Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, CONICET, Universidad Nacional del Sur, correo electrónico: cmorgade@uns.edu.ar.

² Departamento de Ciencias Básicas, Facultad Regional Bahía Blanca, Universidad Tecnológica Nacional.

Introducción

Muchos son los trabajos teóricos y experimentales sobre la titanita. Sin embargo, a pesar del creciente número de publicaciones sobre el tema, aún existen varios puntos en discusión. Uno de los que presenta mayor controversia es la representación correcta de la estructura electrónica de este óxido y cómo ésta afecta las propiedades obtenidas.

Es de destacar que el porcentaje más grande de los datos experimentales proporcionados por la literatura corresponde al estudio de la superficie $\text{TiO}_2(110)$ de rutilo [3] y en algunos casos, las conclusiones se han extendido para explicar el comportamiento de otros polimorfos de interés mayor como el caso de la anatasa [4]. La primera aproximación al estudio de la titanita es obtener una representación de los sistemas de interés mediante métodos teóricos que no pierdan de vista los resultados experimentales. La descripción correcta de las propiedades electrónicas de óxidos de metales de transición es una deficiencia bien conocida de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), que particularmente subestima el ancho de la banda prohibida (BG). Un enfoque viable para resolver los errores de auto-interacción para materiales de electrones fuertemente correlacionados es el uso del formalismo DFT + U [1; **Error! Marcador no definido.**] que ha demostrado su capacidad para corregir esta deficiencia. Básicamente, DFT + U impone un adicional de funcional tipo Coulomb para la representación correcta de los orbitales d localizadas de metales de transición:

$$E'_{XC} = E_{XC} + E_U \quad (1)$$

$$E_U = U \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2)$$

donde el número U llamado el *parámetro Hubbard*, tiene unidades de energía y los factores n_i y n_j son números de ocupación. La determinación del parámetro U apropiado para un elemento dado en un sitio particular requiere varias pruebas y cálculos para la obtención de resultados apropiados.

La teoría DFT posee una dificultad sistemática proveniente de que una interacción no física de un electrón con el mismo. En el método de Hartree-Fock (HF) la energía libre de la interacción espuria se cancela exactamente por las contribuciones a la energía de intercambio. Esto también ocurriría en DFT si supiéramos el potencial exacto de Kohn-Sham. En cualquier funcional DFT aproximado surge un error sistemático debido a la cancelación incompleta de la energía libre de interacción. Las consecuencias físicas del error de auto-interacción son fáciles de detectar en el H_2^+ , un sistema de un electrón. En este ejemplo no debe haber interacciones electrón-electrón en absoluto, y sin embargo el potencial Hartree es distinto de cero. Cálculos DFT darían una descripción cualitativa incorrecta de la disociación de H_2^+ debido al error de auto-interacción. En términos más generales, el error de auto-interacción provoca que los orbitales de K-S que están fuertemente localizados sean incorrectamente desestabilizados con los funcionales aproximados de correlación e intercambio. Cuando existen estados electrónicos con muchos electrones, estos estados son fuertemente correlacionados. Los materiales más conocidos de este tipo son los actínidos y diversos óxidos de metales de transición que incluyen orbitales d o f parcialmente llenos. Los errores de libre interacción pueden dar lugar una configuración $d^n s^1$ incorrecta en lugar de la configuración $d^n s^2$ en algunos metales de transición $3d$, lo que da cuenta de los errores en el cálculo de las energías cohesivas para determinados materiales. El error de auto-interacción también puede afectar el cálculo de defectos en los sólidos. El hecho de que los errores de auto-interacción se cancelan

exactamente en los cálculos HF sugiere que una combinación juiciosa de un enfoque-HF como para localizar estados con DFT para "todo lo demás" puede ser un enfoque viable para la fuerza en materiales de electrones correlacionados. Esta idea es la motivación para un grupo de métodos conocidos como DFT+U. La aplicación habitual de este método introduce una corrección a la energía DFT que corrige la libre interacción de un electrón por la introducción de un parámetro numérico único, U-J, donde U y J implican diferentes aspectos de la libre interacción.

El uso de DFT+U obviamente requiere la especificación del valor numérico del parámetro. Existen dos formas imperfectas para resolver el problema [5]. El primer enfoque es tomar una propiedad conocida de algún material relevante de un cristal perfecto, y determinar qué valor de U-J da el resultado más cercano a esta propiedad para un dado funcional. Un segundo enfoque es utilizar algún otro tipo de cálculo *ab initio* en un sistema de prueba en la que estos cálculos son factibles para estimar U-J. Este enfoque tiende a dar rangos de U-J en lugar de valores exactos.

Debido a las ambigüedades asociadas con la asignación del valor de U-J, es importante cuando se realizan cálculos DFT+U comprender la sensibilidad de los resultados al valor de este parámetro.

El objetivo del trabajo es colaborar en la aclaración de varios puntos de debate en la literatura actual con respecto a la mejor forma de representar la estructura electrónica de este óxido.

Metodología

Los cálculos se realizaron con el código VASP [6]. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descritas empleando los pseudopotenciales PAW [7]. Para estudiar la influencia del funcional de correlación e intercambio se emplearon ambas aproximaciones: la del gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang conocida como PW91 [8] y la de densidad local (LDA) de Ceperley y Alder [9]. La base de ondas planas se generó considerando 4 electrones de valencia para el Ti ($3d^34s^1$) y 6 electrones para el O ($2s^2p^4$). El valor de la energía de corte para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica (Ecut-off) y el número de puntos k en la zona de Brillouin (BZ) fueron testeados para cada sistema en estudio. En este trabajo se determinó que el menor valor aceptable de Ecut-off era 400 eV. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red de puntos k de Monkhorst-Pack [10]. Para dicha integración, los valores optimizados fueron de $15 \times 15 \times 15$ puntos k para las celdas unitarias estequiométricas (Figura 1a-b). El criterio para la convergencia auto-consistente de la energía total fue de 0.1 meV. Todos los cálculos se realizaron considerando la polarización del espín. Para completar el análisis, se calcularon los momentos magnéticos de la celda (μ_{celda} en μ_B) y las correspondientes cargas de Bader [11].

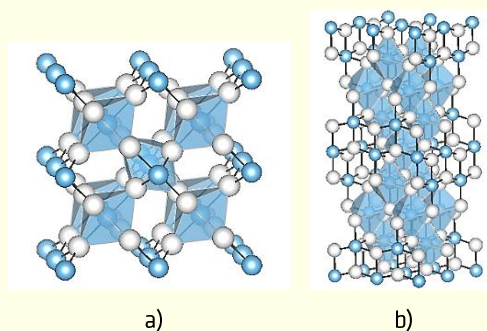


Figura 1. Estructura de octaedros espacialmente enlazados que representan las celdas de rutilo (a) y anatasa (b). Las esferas celestes corresponden a los Ti y las blancas representan los O del TiO_2

Este estudio es continuación de otro previamente realizado [2] donde el valor de U se varió de 0 a 10 eV para cada potencial de correlación e intercambio utilizando la aproximación de Dudarev [12] implementada en el VASP. Para cada valor de U , se optimizaron las estructuras con respecto a los parámetros de celda (a , c) y a los grados de libertad internos compatibles con el grupo de simetría espacial de la estructura cristalina, hasta que las fuerzas fueron menores a 20 meV/Å y las variaciones de energía menores que 1 meV/átomo. Para cada estructura optimizada, tanto de rutilo como de anatasa, se calculó la densidad de estados (DOS) para obtener el valor correspondiente al ancho de banda prohibida (BG). El estudio se completó evaluando el módulo de bulk (B). Para esto, se calcularon la energía total (E) y la presión externa (P) variando ligeramente los valores de volumen (V) alrededor del de equilibrio (hasta $\pm 3\%$) y relajando todas las coordenadas externas e internas del sistema. A partir del análisis de todos los resultados obtenidos tanto de los parámetros de celda como del módulo de bulk y de las estructuras electrónicas, se ha determinado que el valor óptimo $U = 8$ eV para TiO_2 anatasa resultó compatible para el polimorfo rutilo y proporcionó mejoras adicionales en la descripción de la estructura electrónica de los sistemas reducidos (con vacancias de oxígeno). Cabe mencionar que el mismo valor de U empleado para la modelización de las superficies (101) y (110) ha dado resultados cuyas propiedades fueron verificadas experimentalmente y publicadas por nuestro grupo [13, 14].

Resultados y discusión

En virtud de la importancia existente en una correcta determinación de la estructura electrónica de un óxido con tantas aplicaciones como el caso de la titanía y que varios trabajos publicados han mostrado diferentes criterios en la utilización del mencionado coeficiente U , se creyó adecuado presentar la discusión de este tema.

Entre los trabajos mencionados algunos autores como Park [15], Arroyo [16] y Morgan [17] han publicado acerca de la inconveniencia en utilizar valores altos de U en la representación de la titanía. Otros por su parte, han seguido esta tendencia marcando en la literatura cierta resistencia a utilizar valores de U mayores a 5 o 7 [18,19]. Otros autores, en cambio [20-21, 22, 23], han realizado cálculos que coinciden con nuestros resultados de emplear U altos como óptimos para la representación de la titanía. Con la intención de buscar respuestas se ha realizado una extensa búsqueda acerca de las posibles razones de la inconveniencia en utilizar valores altos de U . En esta sección se analizan las explicaciones propuestas en los únicos trabajos que justifican sus afirmaciones junto con nuestras propias apreciaciones y resultados. En el trabajo del grupo de Park [24] se propone la utilización de valores de U sobre los electrones p del O para obtener una correcta descripción del BG (aumentar el valor del mismo) ya que al utilizar dicha corrección sobre los electrones de la banda de valencia ésta sufre un desplazamiento que aumenta el valor del BG. Estudian por otra parte al rutilo *bulk* con vacancias de O y encuentran que valores de U mayores que 7 sobre los electrones d del Ti producen dos estados de defecto en el gap (como nuestros resultados) y que las vacancias de O serían las responsables de la aparición de un solo estado a 1 eV por debajo de la BC. La corrección de Hubbard debería aplicarse a electrones fuertemente correlacionados como son los de los orbitales d del Ti. No compartimos la idea de aplicar dicha corrección a electrones que son bien representados como los de los orbitales p del O. Es un artificio que además varía la posición de la BV del semiconductor y en consecuencia, modifica la energía de ionización asociada y el potencial de reducción de los huecos de la titanía excitada.

El trabajo de Arroyo y colaboradores [16] investiga las estructuras cristalinas, electrónicas, el comportamiento de los polimorfos: anatasa, rutilo y culombita bajo presión y la estabilidad relativa entre ellas. Encuentran que la mejor representación para los anchos de los BG se da con valores de U entre 8 y 10 mientras que la estructura cristalina y las presiones de transición entre fases están mejor

representadas con valores de U menores que 5. Valores altos de U implicarían para estos autores una distorsión en cuanto al desdoblamiento de los orbitales d en e_g y t_{2g} en la BC. La curva DOS correspondiente se muestra en la figura 2a.

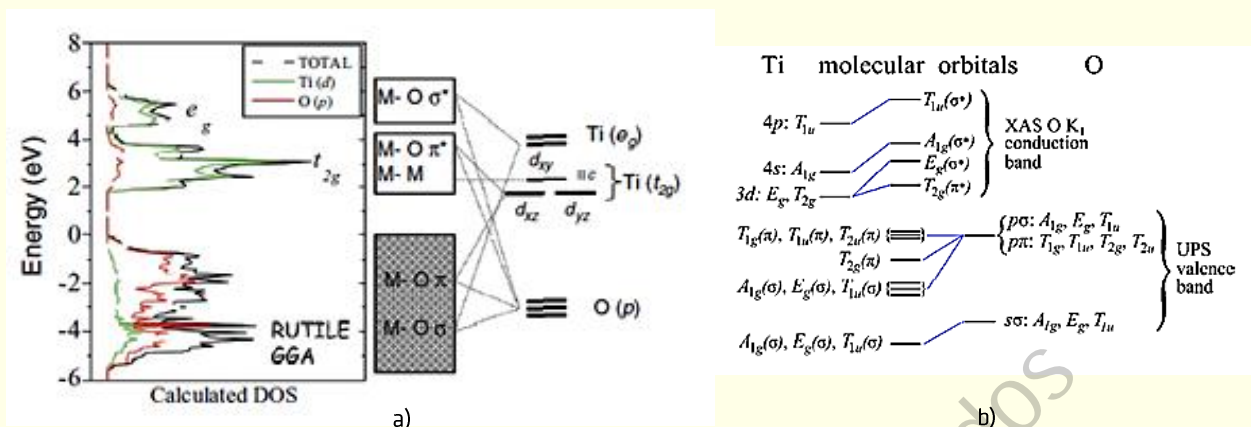


Figura 2. (a) Densidad de estados de rutilo TiO_2 obtenida empleando GGA con $U = 0$ eV extraída de ref [1]. El nivel de Fermi ha sido arbitrariamente elegido como origen de energía. El panel de la derecha es una representación esquemática de la estructura de banda del rutilo adaptada de las referencias [2]. (b) Diagrama de teoría de orbitales moleculares para los átomos de Ti y O en coordinación octaédrica usada en la ref [3] por los autores de la ref [27] para interpretar el espectro UPS de la titania

Según nuestros cálculos el desdoblamiento predicho en el año 1995 por Burdett [26] no es tan marcado. Nuestras observaciones referidas a las correspondientes LDOS del rutilo discriminando el comportamiento de los niveles e_g y t_{2g} es que al incrementarse el valor de U , disminuye la diferencia de energía entre los dos picos de la BC tendiendo a la formación de una banda más angosta pero manteniendo el carácter $\text{Ti}(t_{2g}) - O p$ y el $\text{Ti}(e_g) - O p$. Según nuestros cálculos coincidentes con los experimentales de Fleming y colaboradores [28] la presencia de los estados $\text{Ti}(t_{2g})$ es de mayor importancia en la BV (UPS, espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos UV) mientras que los orbitales $\text{Ti}(e_g)$ tienen mayor participación en la BC (XAS, Espectroscopía Absorción de Rayos X) como se esquematiza en la figura 2b.

Por otro lado, el trabajo de Arroyo y su grupo [16] expone que para representar las estabildades experimentales relativas de los polimorfos estudiados el valor de U óptimo debería estar en el rango de 5 a 8 eV mientras que para el ancho del BG en un valor de 10 eV, pero que a su vez estos reproducirían mal la estructura de bandas. Ellos subrayan la idea de que no sería posible obtener un valor único para reproducir todas las propiedades del TiO_2 .

En la figura 3 se presentan las gráficas obtenidas de las LDOS $\text{Ti } d$ (estados/eV) para ambas componentes e_g y t_{2g} para rutilo y para anatasa para distintos valore de U . Como se muestra en la figura, el desdoblamiento en dos picos diferenciables en la BC para los orbitales t_{2g} predicho no se observa y esto es independiente del valor de U . Las conclusiones obtenidas son válidas para ambos polimorfos.

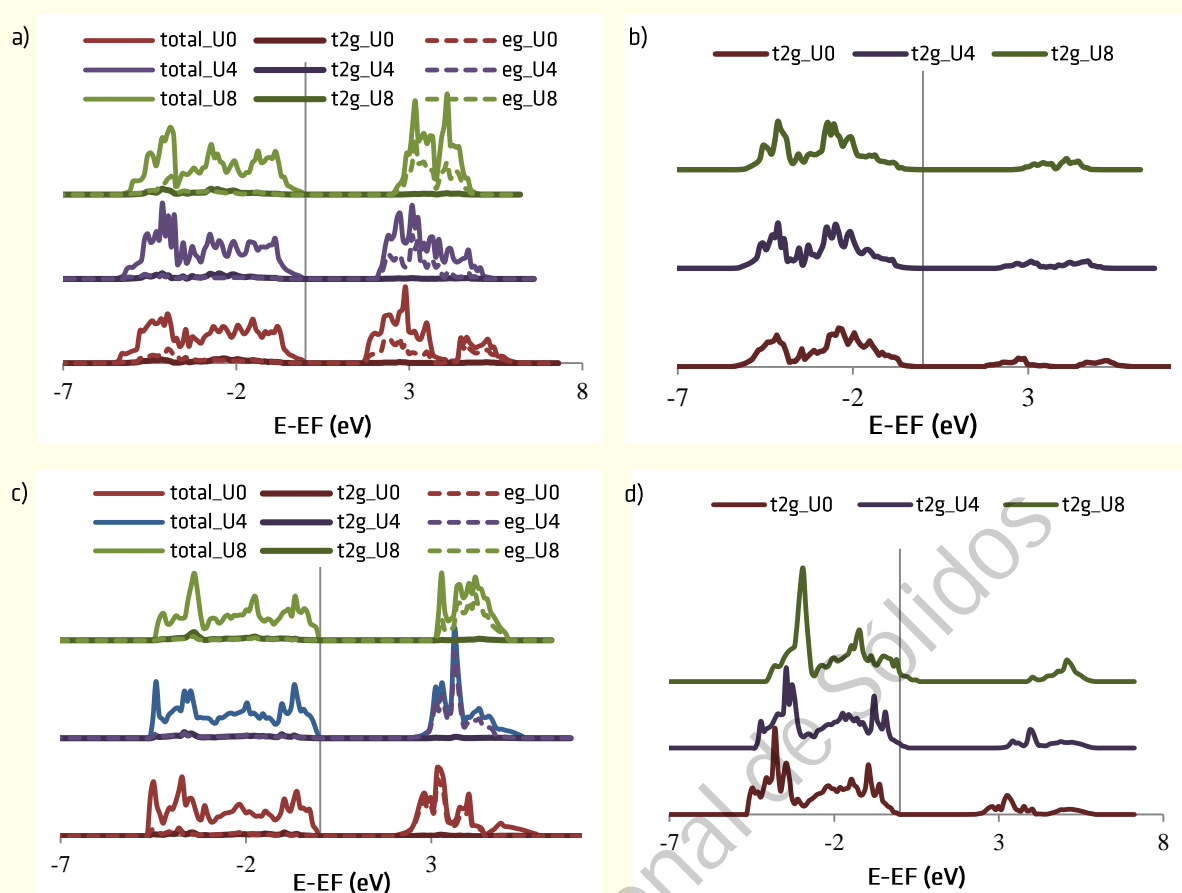


Figura 3. LDOS T_{id} (estados/eV) del rutilo (a-b) y anatasa (c-d) según sus componentes e_g y t_{2g} para $U = 0$ eV, $U = 4$ eV y $U = 8$ eV. En las figuras de la izquierda por efectos de escala no puede observarse la contribución de orbitales t_{2g} . Estos últimos son representados en la figura de la derecha con un aumento de 100 veces la escala

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos entendemos que la mejor representación de los sistemas anatasa y rutilo de la titanía se obtiene con GGA + U ($U = 8$ eV). Pudimos demostrar que el principal motivo para descalificar un valor alto para el U sería una distorsión en cuanto al desdoblamiento de los orbitales d del Ti en e_g y t_{2g} en la BC. Sin embargo, según nuestros cálculos coincidentes con los experimentales mencionados anteriormente, la presencia de los estados Ti(t_{2g}) es de mayor importancia en la BV mientras que los orbitales Ti(e_g) tienen mayor participación en la BC.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero al departamento de Física (UNS) – PGI 24F/068 y al CONICET.

Referencias

- [1] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 767.
- [2] C. I. N. Morgade, tesis doctoral “Estudio de las propiedades del TiO_2 modificado como soporte de reacciones catalíticas”, UNS (2015).

- [3] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [4] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, J. Chem. Phys. 129 (2008) 154113.
- [5] D. S. Sholl, J. A. Steckel, "Density Functional Theory. A practical Introduction", J. Wiley & Sons (2009).
- [6] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [7] P. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [8] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [10] M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- [11] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules": A Quantum Theory, Oxford University, Press, Oxford (1990).
- [12] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [13] C. I. N. Morgade, Ch. I. Vignatti, M. S. Avila, G. F. Cabeza, J. of Mol. Cat.s A: Chemical 407 (2015) 102.
- [14] A. S. Maldonado, C. I. N. Morgade, S. B. Ramos, G. F. Cabeza, J. of Mol. Cat. A 433 (2017) 403.
- [15] S. Park, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, Phys. Rev. B 82 (2010) 115109.
- [16] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García, M. Taravillo, J. Chem. Phys. 135 (2011) 054503.
- [17] B. Morgan. G. Watson, Surf. Sci. 601 (2007) 5034.
- [18] M. Islam, M. Calatayud, G. Pacchioni, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6809.
- [19] S. Ammal, A. Heyden, J. Catal. 306 (2013) 78.
- [20] W. Hsuan-Chung, L. Yu-Siang, L. Syuan-Wei, Int. J. Photoenergy (2013), Article ID 289328.
- [21] C. Persson, F. Da Silva, Appl Phys Lett 86 (2005) 231912.
- [22] N. Deskin, M. Dupois, Phys. Rev. B 75 (2007) 195212.
- [23] T. Mahmood, C. Chuanbao, R. Ahmed, M. Saedd, A. Maqsood J. Optoelect. and Adv. Mat. 16 (2014) 117.
- [24] S. Park, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, Phys. Rev. B 82 (2010) 115109.
- [25] J. Goodenough, J. Prog Solid State Chem. 5 (1971)145.
- [26] J. Burdett. "Chemical Bonding in Solids" Oxford University Press New York (1995).
- [27] F.Cotton, "Chemical Applications of Group Theory" 2nd Ed. Wiley-interscience N. York (1971).
- [28] L. Fleming, C. Fulton, G. Lucovsky, J. Rowe, J Appl. Phys. 102 (2007) 033707.

VII Reunión Nacional de Sólidos

Efectos del solvente en la oxidación de CO sobre una lámina de β -grafino. Estudio teórico

Yesica C. Villagrán López*, María B. López

Resumen

Debido a la fuerte adsorción de CO sobre la superficie de catalizadores basados en Platino, lo que constituye un inconveniente en el desarrollo y posterior funcionamiento de celdas de combustible, a causa de la rápida pérdida de actividad que provoca un descenso en la actividad catalítica. Se propone como solución, el estudio de sistemas libres en Platino y con mayor tolerancia a CO.

En este trabajo se presenta un estudio, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), de la adsorción y oxidación de CO sobre un catalizador libre de platino constituido por una lámina de grafino, como potencial catalizador de celdas de combustible. Se estudiaron propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y reactividad química de una lámina de β -grafino en presencia de CO, al vacío y en medio acuoso, se realizó un análisis comparativo de ambos procedimientos. Se propone una ruta de reacción, mediante el mecanismo Eley-Rideal. Los cálculos fueron realizados usando el funcional B3PW91 y la base 6-31 G para optimizar el sistema, el estado de transición se obtuvo mediante el método QST2, se calcularon coordenadas de reacción intrínsecas (IRC) para obtener el mecanismo de reacción. Los cálculos se realizaron según el formalismo del programa Gaussian 09.

Abstract

Due to the strong adsorption of CO on the surface of catalysts based on Platinum, which is a disadvantage in the development and subsequent operation of fuel cells, because of the rapid loss of activity that causes a decrease in catalytic activity. We propose as a solution, the study of platinum free catalysts and with increased tolerance to CO.

This work presents a study based on the Functional Density Theory (DFT), of the adsorption and oxidation of CO on a free platinum catalyst constituted from a graphyne sheet, as a potential catalyst for fuel cells.

The structural, energetic and electronic properties and chemical reactivity of a β -grafino sheet in presence of CO have been studied, under vacuum and in aqueous medium; a comparative analysis of both procedures was performed. A reaction path is proposed by the Eley-Rideal mechanism. The calculations were performed using the functional B3PW91 and a 6-31 G basis to optimize the system, the transition state was obtained from the QST2 method, we calculated intrinsic reaction coordinates (IRC) to obtain

* Centro de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Universidad Nacional de Catamarca, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, San Fernando del Valle de Catamarca, Argentina, correo electrónico: celestevillagranlopez@gmail.com.

the reaction mechanism. All calculations are performed according to the formalism of Gaussian 09 program.

Palabras Clave: β -grafino, teoría del funcional de la densidad, adsorción y oxidación de CO.

Introducción

En las últimas décadas la necesidad de reducir los niveles de contaminación en el ambiente dio lugar al desarrollo de las denominadas tecnologías “limpias”. Las celdas de combustible han recibido mucha atención debido a su alta eficiencia en la conversión de energía, baja contaminación, baja temperatura de funcionamiento, alta densidad de potencia y amplia gama de aplicaciones [1].

Los materiales basados en Pt siguen siendo los catalizadores más comunes que se utilizan en celdas de combustible para promover las reacciones de reducción catódica de oxígeno y/o reacciones de oxidación anódicas de alcoholes. Sin embargo, el platino es muy costoso, y es un recurso limitado ya que alrededor del 90 % del suministro de platino del mundo proviene de solo dos países: Sudáfrica y Rusia.

Por otra parte, la rápida pérdida de actividad (envenenamiento) debido a la adsorción de CO es especialmente grave en celdas de metanol directo ya que el proceso de oxidación del alcohol produce la formación de productos intermedios, como el CO, que se adsorbe en la superficie del electrodo, bloqueando los sitios catalíticos e inhabilitándolos para una posterior reducción del combustible [2].

En la búsqueda de catalizadores de bajo costo y de alta actividad para la oxidación de CO, los materiales de carbono, tales como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y grafeno, son objeto de especial atención como catalizadores libres de metal [3-7].

El grafino es un nuevo alótropo del carbono, de estructura bidimensional y está constituido por una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp² [8].

El grafino fue sugerido por primera vez por Baughman y col. [9] y lo construyeron insertando el enlace acetilénico (-C≡C-) entre dos carbonos unidos en grafeno. Dependiendo de las diferentes formas de insertar el enlace -C≡C- se puede distinguir tres tipos de grafino: α , β y γ -grafino.

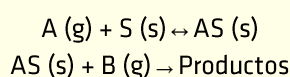
En este trabajo se presenta un estudio, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), de la adsorción y oxidación de CO sobre un catalizador libre de platino constituido por una lámina de β -grafino, en presencia de solvente como así también al vacío, además se realiza un análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de β -grafino. Para llevar a cabo lo propuesto se utilizó el software Gaussian 09 [10], utilizando el método B3PW91 y las bases 6-31G para la adsorción y para la obtención del estado de transición. Para la visualización de los resultados se ha empleado la interfaz gráfica Gaussview 5.0. [11]

Materiales y Métodos

Todos los cálculos se realizaron usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) bajo el formalismo del programa Gaussian 09. Las geometrías de reactivos, estados de transición (ETs) y productos, fueron optimizadas con el funcional híbrido de tres parámetros de Becke 3 para el intercambio y el funcional de correlación Perdew-Wang 91 (B3PW91) [12,13], usando el conjunto base estándar 6-31G. La estructura del ET se localizó utilizando el método QST2, el cual emplea la aproximación de tránsito sincrónico cuadrático

para acercarse a la región cuadrática del estado de transición y posteriormente a través del algoritmo cuasi-Newton finaliza la optimización. Todos los cálculos se realizaron tanto al vacío, como con solvente utilizando como tal agua. La visualización de los resultados se ha realizado con Gaussview 5.0

En este trabajo se han determinado parámetros estructurales, energéticos y electrónicos de una lámina de β-grafino y se ha analizado también su reactividad química frente al monóxido de carbono (CO) mediante el cálculo de indicadores de reactividad globales, tales como Gap de energía (ΔE), potencial químico (μ), dureza química (η) e índice de electrofilicidad (ω). Una descripción detallada de la metodología para obtener los descriptores de reactividad a través de la Teoría del Funcional de la Densidad puede ser consultada en una publicación de nuestro grupo de trabajo [14]. Se propone además una ruta de adsorción y oxidación de monóxido de carbono en una lámina de β-grafino a través del mecanismo Eley-Ridley.



La determinación del sitio de adsorción de O se realizó mediante la energía de adsorción y se localizó el estado de transición usando el método QST2 [15]. Se calcularon también frecuencias vibracionales para verificar la naturaleza de los puntos estacionarios como mínimos o estados de transición de primer orden al presentar solo una frecuencia imaginaria. Asimismo para el estado de transición se realizaron cálculos de "Coordenada Intrínseca de Reacción" (IRC) para verificar que dichos estados de transición localizados conectaban con los correspondientes puntos mínimos estacionarios asociados a reactivos y productos [16-17]. En cuanto al análisis termoquímico, las entalpías y energías libres de Gibbs de activación y de reacción se calcularon teniendo en cuenta las sumas y diferencias apropiadas en cada caso. El paquete Gaussian 09 proporciona las sumas de la energía electrónica y la corrección térmica a la entalpía, así como la corrección térmica a la energía libre de Gibbs, de modo que, realizando la diferencia de estos valores para reactivos y estados de transición, como así también entre productos y reactivos, se pueden obtener dichos parámetros termodinámicos. Así, mediante las ecuaciones 5 a 8, la entalpía y energía libre de Gibbs de activación, como así también las de reacción pueden ser calculadas.

$$\mu = (\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO})/2 \quad (1)$$

$$\eta = (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO})/2 \quad (2)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

$$E_{ads} = E_{grafino-O} - E_{grafino} - E_O \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger = (\varepsilon_O + H_{Corr})_{ET} - \sum (\varepsilon_O + H_{Corr})_{Reactivos} \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = (\varepsilon_O + G_{Corr})_{ET} - \sum (\varepsilon_O + G_{Corr})_{Reactivos}$$

(6)

$$\Delta H^\circ = (\varepsilon_O + H_{Corr})_{Productos} - \sum (\varepsilon_O + H_{Corr})_{Reactivos}$$

(7)

$$\Delta G^\circ = (\varepsilon_O + G_{Corr})_{Productos} - \sum (\varepsilon_O + G_{Corr})_{Reactivos}$$

(8)

Resultados y discusión

Análisis Energético y de Reactividad Global

En la tabla 1 se exponen comparativamente los resultados en valor absoluto de la energía total Et de reactivos (Rvos), estado de transición (E.T) y productos (Ptos) con y sin solvente expresada en unidades de eV, utilizados en la predicción del mecanismo de reacción. Con la información de la energía de los orbitales de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se calculó la diferencia entre ellos denominada Gap de energía (ΔE), ésta es una magnitud que permite realizar una primera predicción de la reactividad del sistema en estudio. Cuanto menor sea el Gap de energía (ΔE), más reactivo resultará el sistema, lo que nos permite afirmar que la presencia del solvente en los diferentes sistemas conlleva a una disminución en la reactividad. En la tabla también se detallan los siguientes indicadores de reactividad global: potencial químico (μ), dureza química (η) e índice de electrofilicidad (ω).

El potencial químico (μ) está relacionado con la tendencia de un sistema a transferir electrones. En consecuencia, cuanto mayor sea μ , más facilidad de ceder electrones tendrá el sistema. La dureza química (η) es una magnitud que mide la resistencia que impone un sistema a modificar su distribución electrónica. Cuanto menor sea se espera mayor reactividad. El índice de electrofilicidad (ω) mide la tendencia de captar electrones, de manera que indica cuan electrofílico será el sistema. Su aumento favorecerá a la actividad catalítica.

Como se puede apreciar, los indicadores de reactividad para los sistemas sin solvente presentan mayor reactividad (menor η) y mayor actividad catalítica (mayor ω) que aquellos que se encuentran en presencia de solvente. Estos resultados indican que la presencia de solvente en los diferentes cálculos disminuye la reactividad y la actividad catalítica, con respecto a los cálculos en el vacío. Este estudio nos ofrece resultados más aplicables a la realidad, debido a que en todos los dispositivos electroquímicos nos encontramos en presencia de solventes.

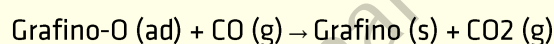
Tabla 1. Análisis energético y de reactividad global

| SISTEMA | ET [eV] | HOMO [eV] | LUMO [eV] | ΔE [eV] | μ [eV] | η [eV] | ω [eV] |
|--------------|----------|-----------|-----------|-----------------|------------|-------------|---------------|
| Rvos | 79658,71 | -5,8 | -5,47 | 0,33 | -5,635 | 0,165 | 96,22 |
| Rvos c/solv | 79658,99 | -5,72 | -5,36 | 0,36 | -5,54 | 0,18 | 85,25 |
| Ptos | 79662,59 | -5,71 | -5,35 | 0,36 | -5,53 | 0,18 | 84,95 |
| Ptos c/ solv | 79662,89 | -5,68 | -5,24 | 0,44 | -5,46 | 0,22 | 67,75 |
| ET | 79657,74 | -5,77 | -5,36 | 0,41 | -5,565 | 0,205 | 75,53 |
| ET c/ solv | 79658,02 | -5,73 | -5,29 | 0,44 | -5,51 | 0,22 | 69,00 |

Oxidación de CO mediante Mecanismo Eley-Rideal

Todos los cálculos se realizaron en el vacío como así también en presencia de solvente, para poder determinar cómo varía el comportamiento de los diferentes sistemas y obtener además parámetros más reales, ya que de manera experimental se trabaja en presencia de solventes.

La oxidación de CO sobre la lámina de β -grafino se ha realizado por medio del mecanismo Eley-Rideal, que consistió en la adsorción de un átomo de oxígeno sobre diferentes sitios de la lámina de β -grafino (figura 1.a), y la posterior elección del sistema con menor energía de adsorción. A dicho sistema se le aproximó una molécula de monóxido de carbono en estado gaseoso que sustrajo el átomo de oxígeno produciéndose su oxidación a dióxido de carbono (figura 1.c).



Asimismo, mediante cálculos computacionales se localizaron los estados de transición ET, para cada caso usando el método QST2 (figura 1.b). Para la caracterización de los estados de transición localizados se usó el método de la "Coordenada Intrínseca de Reacción" (IRC) para verificar que los estados de transición localizados conectaban con los correspondientes reactivos y productos (figura 2).

Los IRC de la figura 1, nos permite plantear un mecanismo en donde el proceso es concertado en una sola etapa. Podemos apreciar además, que la presencia de solvente (gráfico en color azul) provoca una disminución en las energías totales de reactivos, E.T y productos, como así también en la barrera energética que se debe superar para pasar de reactivos a productos.

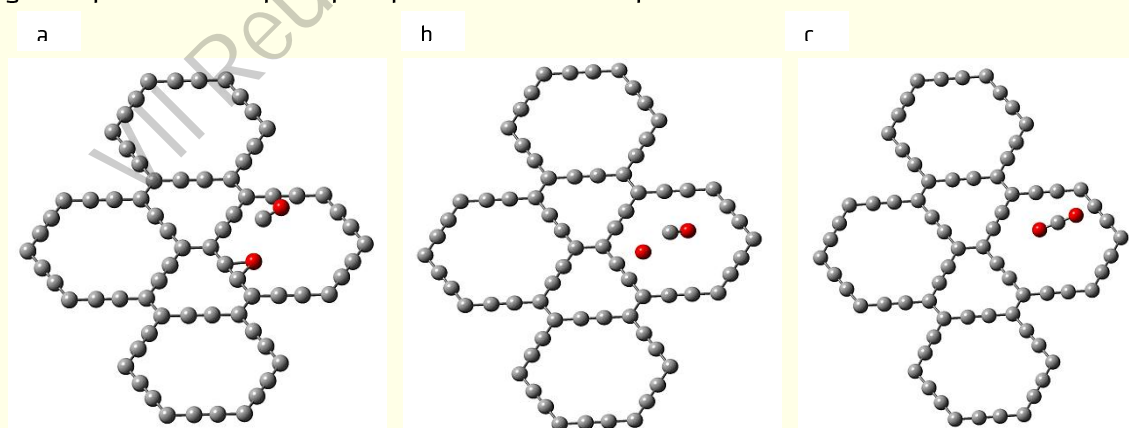


Figura 1. Estructuras de a) Reactivos, b) Estado de transición y c) Productos del proceso de oxidación

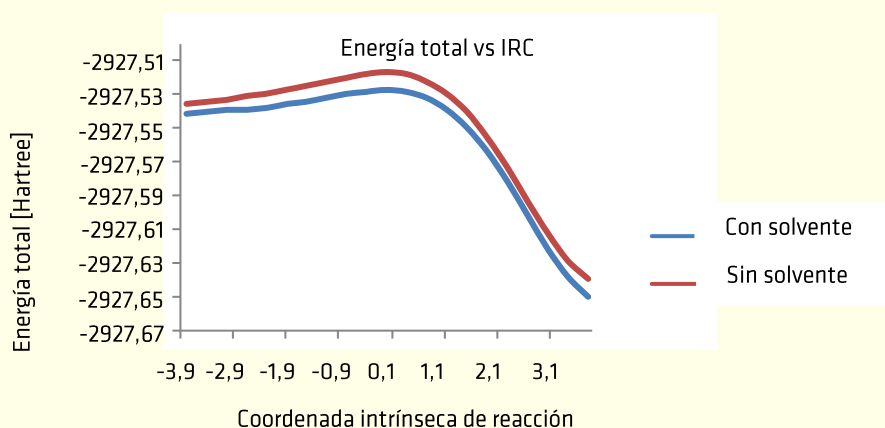


Figura 2. Energía Total a lo largo de la Coordenada Intrínseca de Reacción para un sistema sin solvente (línea roja) y con solvente (línea azul)

Cálculo de frecuencias y obtención de parámetros de activación

Los cálculos computacionales se llevaron a cabo a 293K. A continuación se muestran los resultados obtenidos (ver tablas 2 y 3). Se calcularon las frecuencias vibracionales, obteniéndose para cada sistema un único valor de frecuencia imaginaria, indicando la naturaleza del estado de transición como tal. La tabla 2 contiene los valores para las sumas de las entalpías electrónicas y térmicas y la suma de las energías libres electrónicas y térmicas dadas en unidades atómicas (Hartree), donde cada Hartree equivale a 627.503 Kcal/mol. Mientras que en la tabla 3 se establecen los parámetros termodinámicos de reacción (Variación de la Entalpía, ΔH° y Variación de la Energía Libre ΔG°) y de transición (ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger) expresado en unidades de energía por mol [Kcal/mol].

Tabla 2. Sumas de las entalpías electrónicas y térmicas y suma de las energías libres electrónicas y térmicas

| Estructura | Sin solvente | | Con solvente | |
|----------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | H [Hartree] | G [Hartree] | H [Hartree] | G [Hartree] |
| Graf-O (R1) | -2816,239 | -2816,283 | -2814,344 | -2814,388 |
| CO (R2) | -113,201 | -113,224 | -113,203 | -113,226 |
| ET | -2927,5016 | -2927,5542 | -2927,5119 | -2927,5649 |
| Graf (P1) | -2739,267 | -2739,308 | -2739,275 | -2739,316 |
| CO ₂ (P2) | -188,410 | -188,435 | -188,416 | -188,440 |

Tabla 3. Frecuencia, Entalpía y Energía Libre de reacción y de transición del sistema al vacío y en presencia de solvente

| | ΔH^\ddagger (Kcal/mol) | ΔH° (Kcal/mol) | ΔG^\ddagger (Kcal/mol) | ΔG° (Kcal/mol) | Freq (cm ⁻¹) |
|--------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Con solvente | 22,40 | -89,78 | 30,75 | -89,28 | 577,84i |
| Sin solvente | 1216,98 | 1107,04 | 1225,38 | 1106,78 | 604,16i |

Una vez determinadas las entalpías y energías libres de transición y de reacción para la oxidación de monóxido de carbono sobre la lámina de β -grafino, se procedió a realizar los perfiles de reacción que se muestran en la figura 2. En ellas se realiza una comparación de perfiles al vacío (gráficas en color rojo) y en presencia de solvente (gráficas en color azul), de las entalpías (figura 2a) y de las energías libres de Gibbs (figura 2b). Podemos observar que la presencia de solvente afecta considerablemente los parámetros termodinámicos (téngase en cuenta las diferentes escalas utilizadas), disminuyendo de

manera considerable sus valores e incluso invirtiendo los gráficos. Debido a que en un contexto real estas reacciones se llevan a cabo en presencia de solventes, consideramos que las gráficas de color azul (en solvente) se adecuan más a la realidad e incluso concuerdan con los resultados obtenidos en el IRC.

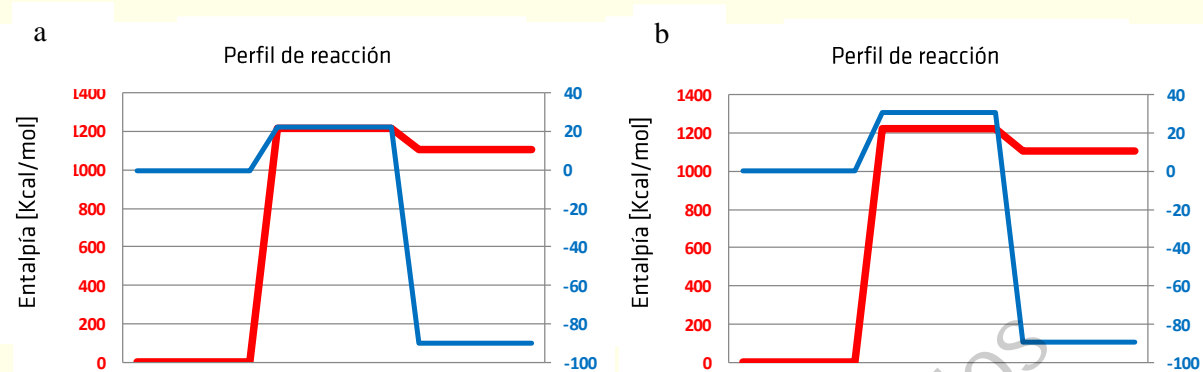


Figura 3. Perfiles de energía para entalpía y energía libre de Gibbs, los perfiles en rojo corresponden a reacciones al vacío, mientras que los perfiles azules a la reacción en medio acuoso

Conclusiones

El análisis del mecanismo de oxidación de CO sobre la lámina de β -grafino mediante el mecanismo de Eley-Rideal, obtenido a partir de cálculos computacionales de optimización del estado de transición (QST2) y su posterior caracterización mediante IRC, realizado al vacío y en medio acuoso, nos lleva a considerar que, debido a las diferencias que se presentan si comparamos ambos sistemas, lo más apropiado es trabajar siempre en presencia de solvente, de manera de generar un medio lo más realista posible y de esta manera obtener resultados más fiables.

Con base en los parámetros termodinámicos obtenidos para la reacción en conjunto con el IRC, consideramos que es suficiente evidencia para apoyar que se trata de un mecanismo caracterizado por un proceso concertado, exotérmico y espontáneo, sugiriendo que este método es el más apropiado para la reacción de oxidación de CO sobre la lámina de β -grafino.

Brevemente, se resaltarán aquí los aspectos más relevantes del trabajo, remarcando la originalidad e importancia del mismo.

Referencias

- [1] K. Kordesh and G. Simader; Fuel Cells and their applications, 1 ed., , New York, VCH Publishers, 1996.
- [2] E. H. Yu, U. Krewer and K. Scott; Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells: Energies 3 (2010) 1499-1528.
- [3] H. Liu and J.Y. Lee; Electric Field Effects on the Adsorption of CO on a Graphene Nanodot and the Healing Mechanism of a Vacancy in a Graphene Nanodot: The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 3034-3041.
- [4] D. Pan, M. Ombaba, Z. Y. Zhou, Y. Liu, S. Chen and J. Lu; Direct growth of carbon nanofibers to generate a 3D porous platform on a metal contact to enable an oxygen reduction reaction: ACS Nano 6 (2012) 10720-10726.

- [5] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian and Z. Hu; Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes?: *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 1201-1204.
- [6] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai; Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: *Science* 323 (2009) 760-764.
- [7] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma and Z. Hu; Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 7132-7135.
- [8] P. Wu, P. Du, H. Zhang and C. Cai; GraphyneAs a Promising Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions in Acidic Fuel Cells: A DFT Study: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 20472-20479.
- [9] R. H. Baughman, H. Eckhardt and M.J. Kertesz; Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms: *The Journal of Chemical Physics* 87 (1987) 6687-6699.
- [10] Gaussian 09, Revision A.1, FRISCH M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [11] R. Denningto, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009
- [12] J. P. Perdew; Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation en *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche .and H. Eschig, Ed. Akademie Verlag (1991): 11-20.
- [13] K. Burke, J.P. Perdew and Y. Wang; Derivation of a Generalized Gradient Approximation: the PW91 Density Functional en *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, ed. J.F. Dobson, G.Vignale and M.P. Das, (Ed.) Plenum (1998): 81-111.
- [14] C.L: Heredia, V. Ferraresi-Curotto, M.B. López; Characterization of Pt_n ($n = 2-12$) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study: *Elsevier* 53 (2011) 18-24.
- [15] T. Engel and G. Ertl; Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals en *Advance in Catalysis*. Academic Press (1979) Vol. 28: 1-78.
- [16] E. Rincón, A. Toro-Labbé; Reaction force and electron localization function analysis of the metal chelation process in $Mg(II)$ -thymine complex: *Elsevier-Chemical Physics Letters* 438 (2007) 93-98.
- [17] J.G. Contreras and L.A. Gerli; Conformational Preference in 4, 6-Dimethyl-1, 3-Thioxane: *Journal of the Chilean Chemical Society* 53 (2008) 1389-1392.
- [18] A. Mohajeri, M.J. Jenabi; Singlet and triplet potential energy surfaces of C_3H_2 : *Elsevier-Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 820 (2007) 65-73.

ÁREA 2
ESTRUCTURA ATÓMICA Y
ELECTRÓNICA DE SÓLIDOS

VII Reunión Nacional de Sólidos

VII Reunión Nacional de Sólidos

Propiedades electrónicas y de transporte en grafeno con desorden

Juan S. Ardenghi*, Federico Escudero*, Paula Jasen*, Alfredo Juan*

Resumen

En este trabajo se estudia la teoría de perturbaciones diagramática de electrones no interactuantes en un potencial aleatorio en grafeno, con el fin de comprender los efectos de las impurezas en las propiedades electrónicas y de difusión cuántica. Desde el punto de vista teórico, se sabe que la identidad de Ward entre la autoenergía de los electrones y el vértice irreducible de dos electrones no se satisface explícitamente en la teoría de perturbaciones con dispersión elástica. Esto a su vez tiene consecuencias en las propiedades analíticas de la energía, ya que en el caso de no satisfacerse, la energía no se conservaría. Con el fin de obtener resultados prácticos, se aplica la aproximación local para el vértice irreducible, el cual no depende del momento de los electrones y permite obtener la autoenergía y satisfacer la identidad de Ward. A partir de esta aproximación, la autoenergía, la densidad de estados y la conductividad es obtenida en grafeno y analizada bajo diferentes valores para el potencial aleatorio.

Abstract

In this work, the diagrammatic perturbation theory of noninteracting electrons in a random potential is studied with the aim to understand the effects of the impurities in the electronic properties and the quantum diffusion. From the theoretical point of view, it is well known that Ward identity between the one-electron self-energy and the two-particle irreducible vertex is generally not guaranteed in the perturbation theory, which has consequences on the energy conservation. This in turn has consequences in the analytical properties of the energy, which is not conserved. With the aim of obtaining practical results, a local approximation for the two-particle vertex, which do not depends on the electron momentum and allows to find a self-energy that obeys the Ward identity. From this approximation, self-energy, density of states and conductivity are obtained in graphene for diferent values of the random potential.

Palabras clave: Grafeno, Propiedades electrónicas, Impurezas, Transporte de carga

Introducción

La difusión de partículas en materiales inhomogéneos por fuerzas externas, es un fenómeno macroscópico. Es por esto que en general, el estudio de este fenómeno se hace de manera clásica por medio de

* Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física (UNS-CONICET), Avenida Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina, correo electrónico: jsardenghi@gmail.com

la ecuación de transporte de Boltzmann [1]. Desviaciones con respecto a las predicciones de la ecuación de Boltzmann tienen un origen cuántico. Para poder explicar estas desviaciones, es necesario desarrollar una teoría de difusión cuántica microscópica, donde las partículas elementales son tratadas como ondas. Esta difusión es causada por la dispersión de estas ondas en impurezas distribuidas irregularmente en un ambiente regular. Las interferencias posibles de estas ondas marcan la diferencia entre la difusión clásica y cuántica. El marco teórico para la descripción microscópica del transporte y difusión cuántica es la teoría de Kubo [2]. El interés en la difusión microscópica de partículas cuánticas en sistemas desordenados comenzó con el trabajo de P. W. Anderson, quien descubrió que la difusión de carga, debido a la múltiple dispersión de los electrones en impurezas distribuidas aleatoriamente, puede desvanecerse si la intensidad del potencial aleatorio es suficientemente grande [3]. Hasta ahora, la mayoría de las aproximaciones teóricas al transporte cuántico son buenas en el régimen metálico, lejos del régimen de localización o cerca de la región crítica de transición metal-aislante. La expansión diagramática, en potencias del potencial aleatorio, formulada en términos de la función de Green promediada, ha sido usada en la fase metálica [4]. La aproximación diagramática funciona correctamente para funciones de un electrón y para propiedades en equilibrio termodinámico, pero falla al incorporar adecuadamente las correcciones de vértice en extensiones autoconsistentes para la expresión semi-clásica de Drude en la conductividad eléctrica [5,6]. Al presente, hay dos aproximaciones diagramáticas para la descripción microscópica correcta de la difusión cuántica, que pueden cubrir satisfactoriamente la fase metálica y la fase aislante. La primera es la teoría autoconsistente de Vollhardt y Wolfle [7-9] y la aproximación de Parquet [10-11]. Ambas aproximaciones comparten ecuaciones autoconsistentes para el vértice de dos partículas con el fin de describir la transición a la localización de Anderson [12]. A su vez, están diferentes en el modo en que la autoconsistencia es usada. La primera aproximación utiliza el marco teórico delimitado por la identidad de Ward e introduce ecuaciones autoconsistentes para la constante de difusión, que gobierna las fluctuaciones de largo orden de la parte singular de la función de correlación hueco-electrón. Las leyes de conservación son válidas en esta aproximación. En este sentido, el objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades electrónicas en grafeno teniendo en cuenta la expansión diagramática a primer orden en el vértice irreducible consistente con la auto-energía por medio de la identidad de Ward. De esta manera, la construcción de funciones de un electrón y dos electrones son consistentes y las relaciones termodinámicas relevantes en el régimen difusivo se cumplen. Se sabe muy bien que el grafeno posee propiedades extraordinarias en su estructura electrónica, ya que los electrones de Bloch satisfacen la ecuación de Dirac sin masa. Por esto, la relación de dispersión es lineal con el momento de los electrones y la banda de conducción y valencia se tocan en el nivel de Fermi. Más aun, la densidad de estados se hace idénticamente cero en el nivel de Fermi, lo cual convierte al grafeno en un semimetal de Weyl. Describir todas sus propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte son relevantes para poder determinar las posibles aplicaciones en diversos campos, como sensores de gas [13], espintrónica [14], testeo de la teoría cuántica de campos [15] y otras innumerables aplicaciones aún por descubrir.

Descripción teórica del modelo

Con la finalidad de establecer el formalismo teórico, es necesario especificar el Hamiltoniano y con impurezas y la función de Green. Considerando el modelo de Anderson [3], el Hamiltoniano se puede escribir de la siguiente manera

$$H = H_0 + V = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + C.C + \sum_{i,\sigma} V_i (a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + b_{i+\delta_3,\sigma}^\dagger b_{i+\delta_3,\sigma}) \quad (1)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del grafeno pristino y V es el potencial de las impurezas y C.C. refiere al complejo conjugado. $a_{i,\sigma}$ ($a_{i,\sigma}^\dagger$) aniquila (crea) un electron en el sitio R_i con espín σ en la subred A y $b_{i,\sigma}$ ($b_{i,\sigma}^\dagger$) aniquila (crea) un electron en el sitio R_i con espín σ . t es la integral de solapamiento ($t \approx 2.7eV$) entre primeros vecinos $\langle i, j \rangle$. V_i es el potencial aleatorio en el sitio R_i con una distribución de probabilidad $P(V_i) = c\delta(V_i - V_A) + (1 - c)\delta(V_i - V_B)$ donde c es la concentración de las impurezas con energía en el sitio V_A y $1 - c$ con energía V_B . Considerando que el electrón se mueve coherentemente solo entre eventos de dispersión elástica, tiene sentido considerar que solo una parte del sistema es relevante, ya que este está promediando sobre el desorden local que percibe. Suponiendo por simplicidad que el potencial local en las impurezas es $V_A = V$ y $V_B = 0$, la teoría de perturbaciones para la función de Green se puede escribir como

$$G_{ij}(z) = G_{ij}^{(0)}(z) + G_{ij}^{(0)}(z)\hat{V}G_{ij}(z) \quad (2)$$

donde $G_{ij}^{(0)}(z)$ corresponde a la función de Green del Hamiltoniano H_0 del grafeno pristino. Con el fin de determinar cuando la teoría de perturbaciones permite encontrar resultados no triviales, es necesario sumar infinitos términos de la ecuación anterior. Una manera conveniente es expresar la función de Green $G_{ij}(z) = \langle G_{ij}(z) \rangle_{pr}$ a través de la ecuación de Dyson

$$G_{ij}(z) = G_{ij}^{(0)}(z) + \sum_{i'j'} G_{ii'}^{(0)}(z)\Sigma_{i'j'}(z)G_{j'j}(z) \quad (3)$$

La autoenergía $\Sigma_{i'j'}(z)$ es la suma de diagrama irreducible de una partícula, es decir, diagramas que no se pueden dividir en dos partes si alguna de las líneas en los diagramas de Feynman es cortada [16]. Esto permite calcular la transformada de Fourier para diagonalizar la auto-energía en términos del momento del electrón. De esta manera, la ecuación de Dyson se puede resolver fácilmente y la función de Green queda

$$G(z, k) = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{ik \cdot r_i} e^{-ik \cdot r_j} G_{ij}(z) = \frac{1}{z - \epsilon(k) - \Sigma(z, k)} \quad (4)$$

La transformada de Fourier es normalizada usando el número de sitios N . De un modo similar, se puede proceder a calcular el promedio configuracional del producto de dos funciones de Green en el espacio de momentos

$$G_{kk'}^{(2)}(z_1, z_2; q) = G(z_1, k + q)G(z_2, k) \times \left[\delta(k - k') + \frac{1}{N} \sum_{kk''} \Lambda_{kk''}(z_1, z_2; q) G_{kk''}^{(2)}(z_1, z_2; q) \right] \quad (5)$$

donde $G(z, k)$ es la función de Green de la ec.(4) y $\Lambda_{kk''}(z_1, z_2; q)$ es el vértice irreducible de dos partículas. La ecuación anterior es la ecuación de Bethe-Salpeter. El vértice irreducible de dos funciones de Green es el análogo a la auto-energía para una función de Green. La identidad de Ward es una relación entre $\Sigma(z, k)$ y $\Lambda_{kk''}$, válida para momentos pequeños q

$$\Sigma(z_1, k + q) - \Sigma(z_2, k) = \frac{1}{N} \sum_{k'} \Lambda_{kk'}(z_1, z_2; q) [G(z_1, k' + q) - G(z_2, k')] \quad (6)$$

Esta última ecuación ha sido demostrada por Vollhardt y Wölfle [8] y permite relacionar las propiedades electrónicas estáticas con las propiedades de transporte electrónico. En la aproximación de potencial coherente, la auto-energía no depende del momento y de este modo es posible aplicar la identidad de Ward para poder determinar el vértice irreducible consistente con la auto-energía

$$\Sigma(z_1) - \Sigma(z_2) = \Lambda(z_1, z_2)[G(z_1) - G(z_2)] \quad (7)$$

donde $G(z) = \sum_k G(z, k)$. Esta última ecuación permite una solución simple para el vertice irreducible en términos de la auto-energía

$$\Sigma(z) = \Lambda G(z) \quad (8)$$

donde la dependencia de la auto-energía con z proviene de la dependencia de la función de Green promediada $\Lambda G(z)$ y Λ es un parámetro cuyo valor determina la interacción efectiva entre dos electrones debido a la dispersión por las impurezas y contiene toda la información del potencial de las impurezas, en el caso de este trabajo estas son la concentración de impurezas c y la energía en el sitio de la impureza V . La ecuación (8) es una ecuación autoconsistente para la auto-energía, ya que $G(z)$ depende del valor de ella y a su vez determina su solución por medio de la ecuación (8). De este modo, fijando un valor para el parámetro Λ , es posible determinar $\Sigma(z)$ obedeciendo la identidad de Ward.

Finalmente, con los resultados obtenidos para la auto-energía, la función de Green queda completamente definida y la conductividad se puede calcular de la siguiente manera

$$\sigma_0 = -\frac{e^2}{4\pi N} \sum_k v_\alpha^2(k) [G^A(E, k) - G^R(E, k)]^2 \quad (9)$$

donde $G^A(E, k)$ es la función de Green adelantada, donde la parte imaginaria esta definida en la parte inferior del plano complejo y $G^R(E, k)$ es la función de Green retardada, donde la parte imaginaria se define en la parte superior del plano complejo. v_α es el vector velocidad en la dirección α . En el caso del grafeno, la velocidad no depende de k y es simplemente la velocidad de Fermi $v = 10^6 m/s$. Esta última ecuación permite encontrar la conductividad sin tener en cuenta la interferencia entre caminos que satisfacen inversión temporal. Estos caminos posibles para los electrones aumentan la probabilidad de que los electrones vuelvan a su punto de partida, lo cual es un precursor de la localización de Anderson.

Resultados y discusión

El procedimiento para efectuar la resolución de la ecuación autoconsistente para la autoenergía consiste en propiciar un valor inicial para Σ (con parte imaginaria negativa para la función de Green adelantada y parte imaginaria positiva para la función de Green retardada). Con el valor de Σ se determina la función de Green y por medio de la ecuación (8) se obtiene un nuevo valor para Σ . La iteración se realiza un número indeterminado de veces hasta que $|\Sigma_{i+1} - \Sigma_i| < 10^{-8} eV$. Una vez obtenido este valor, se calcula la función de Green y la conductividad. Este proceso se repite para diferentes valores de Λ . Teniendo en cuenta que la función de Green en grafeno se puede escribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 G(z) &= \sum_k G(z, k) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha=\pm 1} \int_0^{k_c} \frac{k}{z - \Sigma - \alpha v_F k} dk = \\
 &= \sum_{\alpha=\pm 1} \frac{1}{2\pi} \left[-k_c \alpha + (\Sigma - z) \ln \left(\frac{\Sigma - z}{k_c \alpha + \Sigma - z} \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

donde k_c es el vector de onda de corte que se define por medio del ancho de banda para la aproximación lineal en grafeno $v_F k_c \sim 7eV$.

En la figura 1 se puede apreciar la parte real e imaginaria de la auto-energía obtenida por el método autoconsistente.

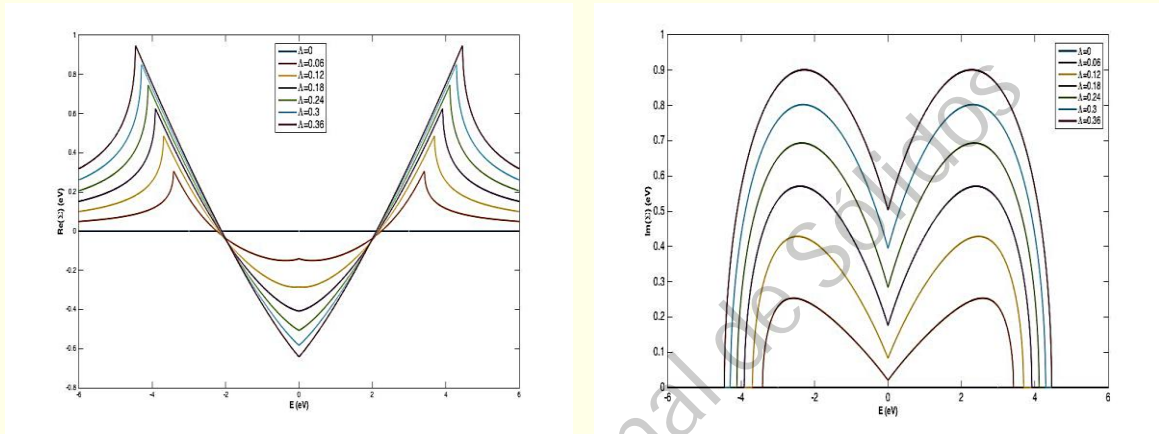


Figura 1. Parte real e imaginaria de la auto-energía en función de la energía para diferentes valores del vértice irreducible

La parte real se hace idénticamente cero para el caso sin desorden $\Lambda = 0$. En general, la parte real de la auto-energía nos da el residuo de la cuasi-partícula, que solo provoca alteraciones sobre la densidad de estados más pronunciados sobre los bordes de la banda. En la figura 3 la densidad de estados se muestra en función de la energía para diferentes valores del vértice irreducible. Como se puede apreciar, la densidad de estados para el grafeno pristino presenta su forma cónica, asociada a los electrones de Weyl, tocándose la banda de valencia y de conducción en el nivel de Fermi.

Cuando el desorden aumenta, la densidad de estados aumenta alrededor del cero, lo cual implica que el grafeno dopado se comporta como un metal.

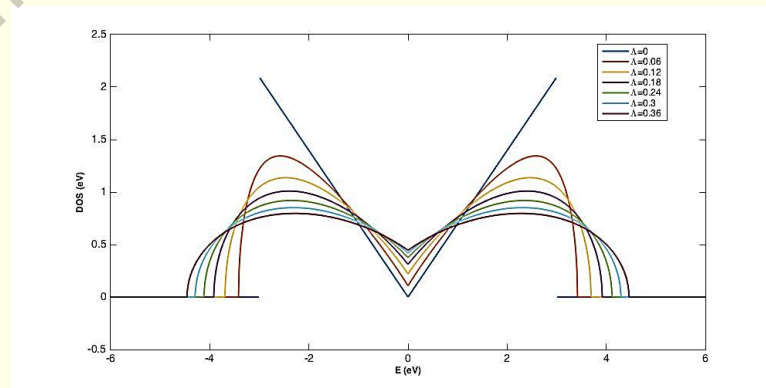


Figura 3. Densidad de estados en función de la energía para diferentes valores del vértice irreducible.

A su vez, también se puede apreciar que la forma funcional de la densidad de estados de grafeno dopado es similar a la parte imaginaria de la auto-energía, donde las pequeñas diferencias provienen de la parte

real de la auto-energía que introduce un ensanchamiento.

En la figura 4 se puede apreciar la conductividad calculada por medio de la ecuación (9), en donde se puede observar que esta aumenta en los bordes de la banda y se desvanece alrededor del centro de la banda. A su vez se encuentra que para el caso sin desorden $\Lambda = 0$, la conductividad tiene un valor mínimo

$$\frac{4\pi\sigma_0}{e^2N} \sim 0.001 \quad (11)$$

lo cual implica un valor universal de conductividad mínima independiente de la concentración de impurezas, de acuerdo con los resultados teóricos [17-18] y con resultados experimentales [19].

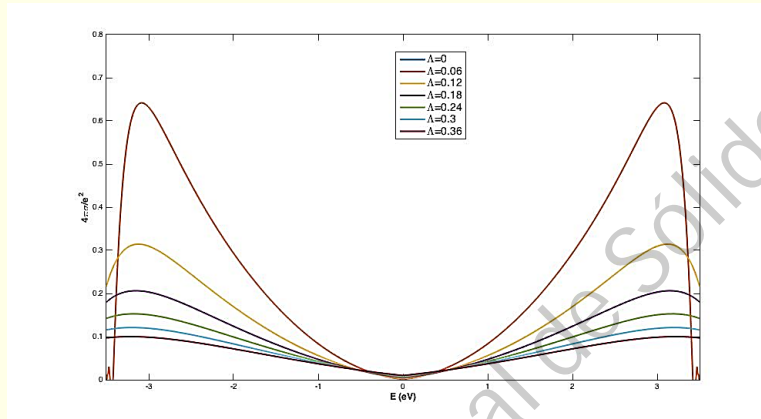


Figura 4. Conductividad en función de la energía para diferentes valores del vértice irreducible

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado los efectos del desorden en grafeno en su densidad de estados y conductividad. Utilizando las técnicas diagramáticas de la función de Green y la identidad de Ward, es posible encontrar una ecuación autoconsistente para obtener la auto-energía y la función de Green promediada sobre diferentes configuraciones de impurezas. De este modo se encuentra que la densidad de estados presente carácter metálico para todo el ancho de banda en la aproximación de onda larga en grafeno. A su vez, la conductividad tiene un mínimo en el centro de la banda que no depende de la concentración de impurezas.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por becas de CONICET, Universidad Nacional del Sur (UNS) y por ANPCyT a través de las becas de investigación PICT 1770, PICT 2014-1351 y PIP-CONICET n.º 114-200901-00272 y 114, como también por SGCyT-UNS. Se agradece a MINCYT por financiamiento para estadía parcial de investigación en el exterior de J.S.A en el Academia de Ciencias de la Republica Checa, Praga bajo la supervisión del Dr. Vaclav Janis.

Referencias

- [1] L. E. Reichl, en *A Modern Course in Statistical Physics*, University of Texas Press, Austin, (1980).
- [2] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* 12 (1957), 570.
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958), 1492.
- [4] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, and P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), 465.
- [5] B. Velicky, *Physical Review* 184, 614 (1969).
- [6] A. Khurana, *Physical Review Letters* 64, 1990 (1990).
- [7] D. Vollhardt and P. Wölfle, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 842.
- [8] D. Vollhardt and P. Wölfle, *Phys. Rev. B* 22 (1980), 4666.
- [9] D. Vollhardt and P. Wölfle, en *Electronic Phase Transitions*, editado por W. Hanke and Yu. V. Kopayev (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1992), cap. 1, 1-78.
- [10] V. Janis and J. Koloenc, *Phys. Rev. B* 71 (2005), 033103.
- [11] V. Janis and J. Koloenc, *Phys. Rev. B* 71 (2005), 245106.
- [12] V. Janis and V. Pokorny, *Ann. Phys. (Berlin)* 523 (2011), 715.
- [13] J. S. Ardenghi, P. Bechthold, P. Jasen, E. Gonzalez y A. Juan, *Physica B*, 452 (2014), 92-101.
- [14] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* 294 (2001), 1488.
- [15] A. H. Castro Neto et al., *Phys. World* 19 (2006), 33.
- [16] J. Rammer en *Quantum transport theory*, Perseus books, Reading, Massachusetts, (1998).
- [17] E. Fradkin, *Phys. Rev. B* 33 (1986), 3257.
- [18] P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), 1887.
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438 (2005), 197.

VII Reunión Nacional de Sólidos

Estudio teórico de la adsorción de dopamina-zwitterion sobre grupos epoxi de óxido de grafeno

Ana C. Rossi Fernández, Lorena A. Meier, Nicolás F. Domancich, Norberto J. Castellani¹

Resumen

La detección de moléculas biológicas mediante dispositivos basados en formulaciones nanotecnológicas es un tema de gran interés práctico en el campo de la bioquímica y la medicina. Recientemente se han evaluado transistores de efecto de campo (FET) donde se emplea grafeno (G) u óxido de grafeno (GO) como material para el "gate" del FET, que han demostrado ser muy sensibles a las moléculas adsorbidas. En el presente trabajo se estudia teóricamente la adsorción de la forma zwitteriónica de la dopamina (DA-Z) sobre grupos epoxi de GO. La dopamina es un neurotransmisor que presenta un papel relevante en los sistemas nervioso central, renal y hormonal de los mamíferos. Los cálculos se realizaron en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando el programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Program). Las geometrías de adsorción corresponden a diferentes acercamientos de la molécula de DA-Z hacia un grupo epoxi aislado, en una configuración "stacked". También se consideró la presencia de varios grupos epoxi por celda unitaria. El proceso de adsorción resultó ser exotérmico en todos los casos estudiados. Se produce siempre una transferencia electrónica de la molécula hacia el sustrato.

Abstract

The detection of biological molecules using devices based on nanotechnological formulations has great practical interest in the biochemistry and medicine field. Recently Field Effects Transistors (FET) using graphene (G) or graphene oxide (GO) as a material for the FET gate have been shown to be very sensitive to adsorbed molecules. In the present work the adsorption of the zwitterionic dopamine form (DA-Z) on the epoxy groups of GO is studied theoretically. Dopamine is a neurotransmitter that plays a relevant role in the central, renal and hormonal nervous systems of mammals. The calculations were performed in the framework of Density Functional Theory (DFT) using the VASP program (Vienna Ab-initio simulation program). The adsorption geometries correspond to different approaches of the DA-Z molecule towards an isolated epoxy group, in a stacked configuration. The presence of several epoxy groups was also considered per unit cell. The adsorption process is exothermic in all the cases studied. The electronic transference is produced in all cases from the molecule to the substrate.

Palabras Clave: Zwitterión-dopamina, Óxido de grafeno, Adsorción, DFT

¹ Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, Universidad Nacional del Sur-CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, castella@criba.edu.ar

Introducción

La dopamina (DA) es un neurotransmisor que presenta un papel relevante en los sistemas nervioso central, renal y hormonal de los mamíferos. En particular, un exceso en la concentración de esta molécula en los seres humanos se ha relacionado con la esquizofrenia y un defecto con el mal de Parkinson. La detección de DA, particularmente en la forma zwitteriónica (DA-Z) a pH sérico, es de suma importancia y entre los diversos sensores propuestos se puede mencionar aquellos basados en los transistores de efecto de campo, Field Effect Transistors (FET) [1]. El uso de grafeno (G) u óxido de grafeno (GO) como material para el “gate” del FET, permite que este dispositivo sea muy sensible a las moléculas adsorbidas.

Actualmente uno de los métodos más utilizados para producir láminas de grafeno con fines tecnológicos se basa en la oxidación de grafito, seguida por la separación de las láminas oxidadas correspondientes y por su reducción mediante métodos térmicos o químicos. Las láminas de óxido de grafeno (GO) presentan en su superficie predominantemente enlaces epoxi e hidroxilos y en los bordes se encuentran también grupos carbonilo y carboxilo [2]. En este trabajo se estudia teóricamente la adsorción de la forma zwitteriónica de la dopamina (DA-Z), que se presenta en el rango de 7-11 de pH en medios fisiológicos [3], sobre una superficie modelo de óxido de grafeno con diferentes cantidades de grupos epoxi e hidroxilo.

Modelo teórico

Los presentes cálculos se basan en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y fueron implementados con el código VASP [4,5] utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. A efectos de representar al óxido de grafeno se empleó un “slab” cuya celda unidad está constituida por 50 átomos de carbono junto con 1 grupo epoxi, 5 grupos epoxi o 1 grupo hidroxilo. Este “slab” al ser replicado en la dirección normal presenta un gap de vacío de 25 Å. Se emplearon los pseudopotenciales “projector augmented wave” (PAW) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA), con el funcional de correlación e intercambio PBE. Los cálculos se realizaron a nivel spin no-polarizado. La convergencia de la expansión en ondas planas se obtuvo con una energía de corte 400 eV. Las integraciones, en la primera zona de Brillouin, se realizaron mediante una grilla Gamma de 3x3x1. Todas las geometrías se dejaron relajar hasta que las fuerzas residuales Hellmann-Feynman fueron menores a 0.02 eV/Å. La energía de interacción entre la molécula adsorbida y la superficie del sustrato se calculó en términos de la energía de adsorción, definida como: $E_{ads} = (E_{adsorbato/substrato} - E_{sustrato} - E_{adsorbato})$ donde $E_{adsorbato/substrato}$, $E_{sustrato}$ y $E_{adsorbato}$ son las energías totales para el sistema adsorbato/sustrato, el sustrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente. Las interacciones dispersivas de vdW se describen mediante el método DFT-D2 de S. Grimme [6]. Las transferencias de carga se evaluaron considerando la variación de la densidad de carga respecto del adsorbato y sustrato aislados y mediante el cálculo de las cargas atómicas dadas por el método DDEC06 [7].

Resultados y discusión

En este trabajo se consideraron diferentes alternativas para los grupos epoxi e hidroxilo de la superficie de GO. En la figura 1 (a-c) se esquematizan los arreglos geométricos correspondientes a un grupo epoxi (GO1), cinco grupos epoxi (GO5) y un grupo hidroxilo (GOH1) por celda unitaria. Alternativamente se

consideró el caso en que el grupo epoxi central de GO5 está en la cara opuesta de la lámina de GO. Sobre las superficies antes mencionadas se estudió la adsorción de la forma zwitteriónica de la dopamina (DA-Z). En la figura 1 (d) se presenta un esquema estructural de esta molécula con el detalle de las designaciones de los átomos componentes. Las geometrías de adsorción consideradas corresponden a diferentes escenarios de acercamiento de la molécula de DA-Z hacia el grupo epoxi de GO1 o el grupo epoxi central de GO5, con la molécula paralela a la superficie del sustrato: las situaciones en que el centro del anillo aromático de la DA-Z está ubicado sobre el grupo epoxi (GO1a y GO5a) y las situaciones en que el átomo de oxígeno del grupo epoxi está ubicado cerca del grupo hidroxilo de la DA-Z (GO1b) o en las proximidades del grupo amino de esta molécula (GO1c). También se estudiaron las situaciones en las cuales el centro del anillo aromático de la DA-Z está ubicado sobre el grupo epoxi de la cara opuesta del GO (GO5b) o sobre un grupo hidroxilo de GO (GOH1a). Las configuraciones finales de equilibrio se esquematizan en la figura n.º 2. Se puede apreciar que en las geometrías GO1a, GO1c la molécula de DA-Z mantiene una configuración casi paralela a la superficie del sustrato, mientras que en los demás casos, el plano de la molécula forma un ángulo de no despreciable con respecto al plano del GO, con el grupo carbonilo más alejado de dicha superficie. Más específicamente, para las geometrías GO1a y GO1b este ángulo es de aproximadamente 30° , y para las geometrías GO1b y GOH1a, es de aproximadamente 20° y 10° , respectivamente. Por otra parte es de destacar que para GO1c se produce la ruptura de un enlace N-H del grupo amino resultando en la formación de un grupo hidroxilo en el GO.

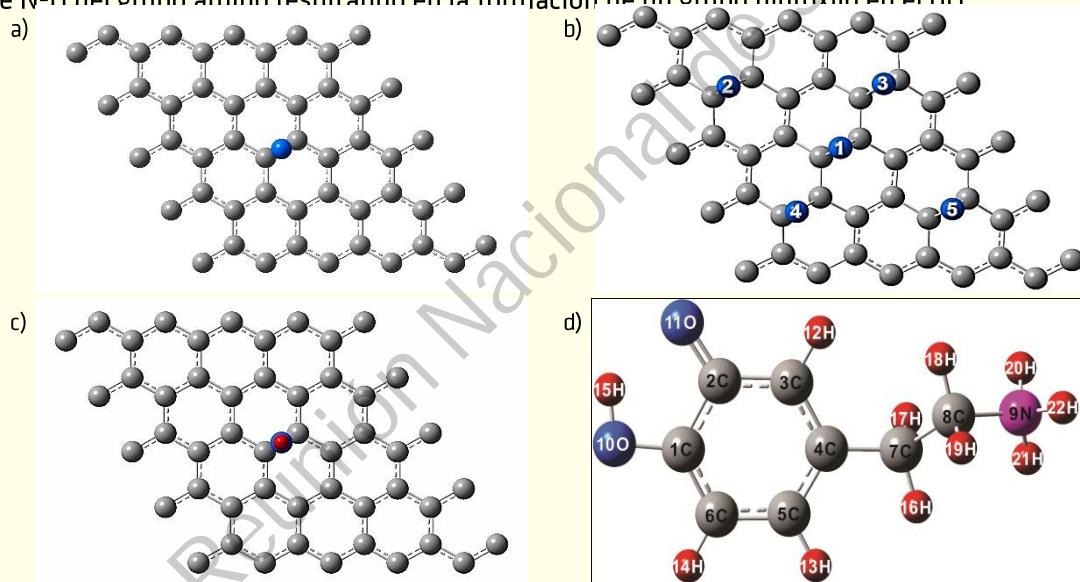


Figura 1. Vista esquemática del sustrato de óxido de grafeno, para a) GO1, b) GO5 y c) GOH1 y para d) la molécula de DA-Z.

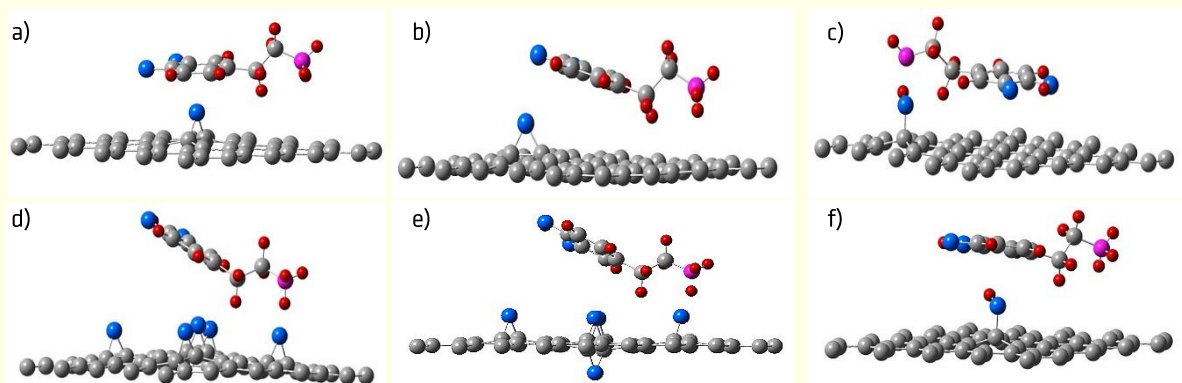


Figura 2. Vista lateral de las geometrías de adsorción para los casos: a) DA-Z/GO1a, b) DA-Z/GO1b, c) DA-Z/GO1c, d) DA-Z/GO5a, e) DA-Z/GO5b y f) DA-Z/GOH1a

Los valores de la energía de adsorción para los distintos sistemas adsorbato/substrato considerados están resumidos en la tabla 1. Podemos observar que los valores de energía de adsorción en todas las geometrías estudiadas se corresponden con procesos exotérmicos. La magnitud de E_{ads} está en el rango 0,6-2,7 eV. Es de mencionar que recientemente se demostró que cuando la dopamina neutra no-zwitteriónica se adsorbe sobre grafeno lo hace con una energía de adsorción en el rango 0,7-1,1 eV [8]. Las situaciones más favorables energéticamente para el sistema DA-Z/GO son aquellas en que el grupo amino está cerca de un grupo epoxi del GO, esto es: G01c, G05a y G05b, con E_{ads} en el rango 1,6-2,7 eV, siendo el caso G01c el más favorecido. El hecho de que la configuración G05b es aproximadamente 1eV menos favorable que la G05a se puede relacionar con la inhibición de la interacción de la DA-Z con el grupo epoxi central de la celda unitaria de GO. Por otra parte, comparando las geometrías G01a y GOH1a se infiere que para una configuración geométrica similar de la DA-Z, el grupo epoxi del GO resulta ser 0,2 eV más favorable que el grupo hidroxilo.

A fin de evaluar el papel de las interacciones no covalentes de tipo dispersivo, en la tabla 1 se reporta también la contribución a E_{ads} calculada según el método de Grimme, E_{vdW} , y aquella debido a los otros efectos electrónicos, E_{GGA} . Observamos que en las geometrías G01a, G01b y GOH1a predomina la contribución E_{vdW} mientras que en las G01c, G05a y G05b predomina la contribución E_{GGA} . En todas las situaciones la contribución E_{GGA} es compatible con la presencia de interacciones atractivas. Esto contrasta con lo observado en la adsorción de dopamina neutra no-zwitteriónica sobre grafeno regular, donde E_{GGA} se corresponde con la presencia de una interacción repulsiva de tipo Pauli entre capas cerradas entre adsorbato y substrato [8]. Las mayores magnitudes de E_{vdW} y E_{GGA} corresponden a la situación de la molécula disociada. En la misma tabla 1 se reportan las energías de deformación del adsorbato, $E_{def DA-Z}$, y del substrato, $E_{def GO}$, que tienen en cuenta el costo en energía para que estos fragmentos adopten la geometría presente en el estado adsorbido. Notemos que en general sus valores son menores a 0,2 eV. Sin embargo, para el caso G01c, $E_{def DA-Z}$ y $E_{def GO}$ valen 2,1 eV y 1,7 eV, respectivamente, y para el G05b, $E_{def GO}$ vale 0,6 eV. Los mayores valores de $E_{def DA-Z}$ y $E_{def GO}$ corresponden a la configuración geométrica de la molécula disociada.

Tabla 1. Energía de adsorción, contribuciones vdW y GGA a E_{ads} y energías de deformación de los fragmentos para DA-Z adsorbida sobre los distintos substratos de GO, expresados en eV.

| Sistema | E_{ads} | E_{vdW} | E_{GGA} | $E_{def DA-Z}$ | $E_{def GO}$ |
|-------------|-----------|-----------|-----------|----------------|--------------|
| DA-Z/G01a | -0,76 | -0,64 | -0,12 | 0,16 | 0,18 |
| DA-Z /G01b | -0,98 | -0,82 | -0,15 | 0,01 | 0,15 |
| DA-Z /G01c | -2,70 | -1,04 | -1,66 | 2,13 | 1,69 |
| DA-Z /G05a | -2,34 | -0,37 | -1,97 | 0,19 | 0,14 |
| DA-Z /G05b | -1,30 | -0,08 | -1,21 | 0,15 | 0,56 |
| DA-Z /GOH1a | -0,61 | -0,43 | -0,18 | 0,05 | 0,06 |

Los parámetros geométricos más importantes están resumidos en la tabla 2. Se observa que la distancia del anillo de la DA-Z a la superficie, tomando al átomo C2 como referencia, está en el rango 3.4-5.1 Å. Sobre los substratos de G01 y GOH1 la molécula de DA-Z se ubica a una distancia menor (3.4 - 4.3 Å) que sobre el substrato G05 (4.9-5.1 Å). Las distancias interatómicas mínimas adsorbato-substrato son en general 1,4 Å más largas que las sumas de los radios covalentes implicados [9], indicando que en estos enlaces predominan interacciones de tipo no covalente. Una excepción a esto lo constituyen los enlaces H-O* (H de la DA-Z y O* del epoxi del GO) que son sólo 0.04-0.60 Å más largos que la suma de radios covalente asociada (0,97 Å). En relación a esto último, especial atención merecen las distancias interatómicas N-H y O*-H y el ángulo N-H-O* donde O* es el átomo de oxígeno del grupo epoxi del GO.

Los valores reportados en la tabla 2 están de acuerdo con la formación de enlaces puente de hidrógeno para las geometrías de GO1c, GO5a y GO5b. En el caso GO1c la fortaleza del enlace es media, para el GO5a, el enlace es fuerte y para GO5b, podemos considerar que estamos en una situación límite entre las dos anteriores [10].

En la tabla 3 se reportan los valores de las cargas atómicas DDEC06 más relevantes de la molécula de DA-Z y la carga neta de dicha molécula para cada una de las geometrías de adsorción y para la molécula libre. Se puede constatar que a consecuencia de la adsorción la DA-Z transfiere carga electrónica al sustrato, en el rango 0,19-0,48 e y que el átomo que pierde más carga electrónica es el átomo de N, en el rango 0,05-0,21e. Se señala que dicha transferencia es mayor en los casos GO5a y GO5b. Con respecto a los átomos de oxígeno de los grupos epoxi involucrados en las uniones puente de hidrógeno correspondientes a las geometrías GO5a y GO5b, se nota un aumento de su carga negativa de 0,11-0,12 e. El átomo de nitrógeno en la geometría GO1c, participante también en un enlace puente de hidrógeno, mantiene una mayor carga negativa que en las geometrías GO1a y GO1b (0,16 e mayor). La transferencia electrónica entre adsorbato y sustrato se pone en evidencia en la figura 3 donde se grafica la diferencia de densidad electrónica respecto del adsorbato y sustrato aislados para todas las geometrías consideradas. Nótese la acumulación de carga (color azul) en el sustrato y la pérdida (color rojo) en la molécula adsorbida. Estos resultados respaldan la idea de que entre adsorbato y sustrato se establece una interacción atractiva de tipo electrostática que contribuye a la estabilidad del sistema DA-Z/GO, lo que se podría relacionar con los valores negativos de la energía E_{CGA} de tipo no dispersivo de largo alcance. Por otra parte es de mencionar que la figura 3 (e) muestra que el átomo de oxígeno en el epoxi opuesto de la geometría GO5b sufre una pérdida de carga electrónica como consecuencia de la adsorción de la DA-Z, lo cual es compatible con una disminución de 0,02 e en la correspondiente carga (negativa) DDEC6 (no reportada en la tabla 3).

Tabla 2. Parámetros geométricos para DA-Z adsorbida sobre los distintos sustratos de GO⁽¹⁾. (El asterisco (*) indica un átomo del sustrato):

| Sistema | h_N | h_{O1} | h_{O2} | h_{C2} | $d_{min}^{(2)}$ | d_{H-N} | d_{H-O^*} | $\angle N-H-O^*$ |
|-------------|-------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|-------------|------------------|
| DA-Z /GO1a | 3,21 | 4,38 | 4,62 | 4,00 | 2,88 (C3-O*) | --- | --- | --- |
| DA-Z /GO1b | 3,30 | 3,92 | 4,53 | 3,47 | 2,50 (H17-C*) | --- | --- | --- |
| DA-Z /GO1c | 3,99 | 3,12 | 3,15 | 3,40 | 1,01 (H20-O*) 2,52 (H17-C*) | 1,80 | 1,01 | 153,1 |
| DA-Z /GO5a | 4,32 | 6,08 | 6,90 | 5,08 | 1,57 (H20-O5*) 2,86 (H17-C*) | 1,07 | 1,57 | 168,7 |
| DA-Z /GO5b | 4,26 | 5,72 | 6,91 | 4,92 | 1,55 (H20-O5*) 2,88 (H17-C*) | 1,08 | 1,55 | 160,1 |
| DA-Z /GOH1a | 4,33 | 4,34 | 4,71 | 4,29 | 2,41 (C2-H*) | --- | --- | --- |

⁽¹⁾ h se refiere a las alturas respecto al plano de los átomos de C del GO, expresadas en Å.

d se refiere a distancias interatómicas, expresadas en Å.

\angle indica ángulo entre tres átomos, expresado en grados.

⁽²⁾ Distancia interatómica mínima adsorbato-sustrato.

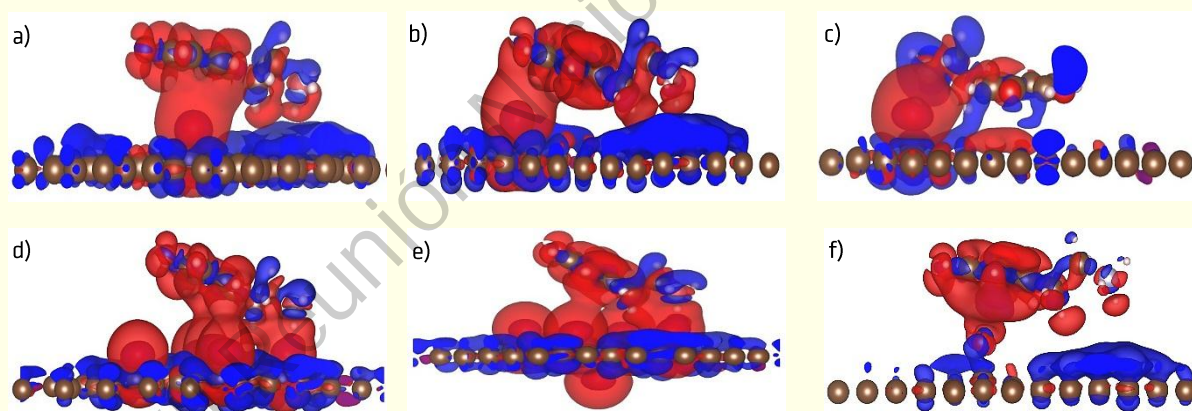
Tabla 3. Valores de carga DDEC6 para DA-Z adsorbida sobre los distintos sustratos de GO, expresados en e. (El asterisco (*)) corresponde a un átomo del sustrato).

| | DA-Z / Sustratos libres | DA-Z (GO1a) | DA-Z (GO1b) | DA-Z (GO1c) | DA-Z (GO5a) | DA-Z (GO5b) | DA-Z (GOH) |
|-------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| N9 | -0,63 | -0,42 | -0,42 | -0,58 | -0,43 | -0,44 | -0,43 |
| H20 | 0,34 | 0,30 | 0,31 | 0,30 | 0,32 | 0,32 | 0,35 |
| H21 | 0,35 | 0,34 | 0,34 | 0,27 | 0,33 | 0,33 | 0,35 |
| H22 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,28 | 0,33 | 0,33 | 0,35 |
| O10 | -0,44 | -0,44 | -0,44 | -0,40 | -0,42 | -0,42 | -0,45 |
| H15 | 0,09 | 0,33 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,10 |
| O11 | -0,48 | -0,55 | -0,55 | -0,49 | -0,52 | -0,52 | -0,58 |
| O*(a) | -0,27 | -0,24 | --- | --- | --- | --- | --- |
| O*(b) | -0,27 | --- | -0,25 | --- | --- | --- | --- |
| O*(c) | -0,27 | --- | --- | -0,53 | --- | --- | --- |
| O1* | -0,22 | --- | --- | --- | -0,24 | --- | --- |
| O5* | -0,26 | --- | --- | --- | -0,38 | -0,37 | --- |
| O* | -0,53 | --- | --- | --- | --- | --- | -0,52 |
| H* | 0,34 | --- | --- | --- | --- | --- | 0,32 |
| DA-Z | 0,00 | 0,32 | 0,28 | 0,19 | 0,48 | 0,42 | 0,29 |

(a) Caso GO1a.

(b) Caso GO1b.

(c) Caso GO1c.

**Figura 3.** Isosuperficies de la diferencia de densidades de carga correspondiente a los casos: a) DA-Z/GO1a, b) DA-Z/GO1b, c) DA-Z/GO1c, d) DA-Z/GO5a, e) DA-Z/GO5b y f) DA-Z/GOH1a. Isosuperficie: 0.0005 Bohr^{-3}

Conclusiones

El balance energético para todas las configuraciones geométricas del sistema DA-Z/GO corresponde a procesos exotérmicos. La DA-Z se adsorbe más favorablemente sobre GO en aquellas configuraciones geométricas en las que el grupo amino de la DA-Z está cerca de un grupo epoxi del GO. Particularmente en la configuración que involucra un solo grupo epoxi se produce la ruptura de un enlace N-H del amino, dando la energía de adsorción de mayor magnitud, 2,7 eV.

Las distancias de la molécula de DA-Z a la superficie del GO para la celda con 4 grupos epoxi resultan mayores que para la celda con 1 solo grupo epoxi o hidroxilo. El plano de la molécula forma un ángulo no

despreciable con respecto al plano del GO, con el grupo carbonilo más alejado de la superficie. En las configuraciones geométricas G01c, G05a y G05b se establecen enlaces de puente de hidrógeno de intensidad media o fuerte. Se produce una transferencia de carga electrónica desde la DA-Z hacia el GO, siendo más notoria (en 0,3 e) para las celdas con 5 grupos epoxi.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur, a CONICET y a la Agencia de Promoción Científica por la financiación de este trabajo.

Referencias

- [1] D.C. Li, P.H. Yang, M.S.C. Lu; IEEE Trans. Electron Devices 57 (2010) 2761.
- [2] S. Pei, H.M. Cheng; Carbon 50 (2012) 3210.
- [3] S. Pande, S. Jana, A.K. Sinha, S. Sarkar, M. Basu, M. Pradhan, A. Pal, J. Chowdhury, T. Pa; J. Phys. Chem. C 113 (2009) 6989.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller; Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller; Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [6] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg; J. Chem. Phys. 132 (2010) 1.
- [7] T. A. Manz, N. Gabaldon Limas; RSC Adv. 6 (2016) 47771.
- [8] A. C. Rossi Fernández, N.J. Castellani, ChemPhysChem 18 (2017) 2065.
- [9] P. Pyykkö; Physical Review B 85 (2012) 024115.
- [10] G.A. Jeffrey en An introduction to hydrogen bonding. Oxford University Press. New York and Oxford (1997).

VII Reunión Nacional de Sólidos

ÁREA 3

MATERIALES MAGNÉTICOS.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS

VII Reunión Nacional de Sólidos

VII Reunión Nacional de Sólidos

Estudio teórico de la aleación FeRh

María J. Jiménez¹, Gabriela F. Cabeza

Resumen

En 1938 Fallot [1] descubre que la aleación ordenada FeRh (B2- Tipo CsCl) experimenta una transición de fase magnética de primer orden AFM-FM a medida que la temperatura aumenta y supera la $T_{\text{transición}}$. Esta aleación ha sido estudiada debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas [2-4].

En este trabajo se caracteriza la aleación FeRh y se estudian sus propiedades estructurales, energéticas y magnéticas, empleando el código VASP [5]. En la fase FM, los átomos de Fe y Rh adquieren una magnetización local de ~ 3 y $1 \mu_B$ respectivamente, mientras que en la fase AFM $\sim \pm 3$ y $0 \mu_B$. La caracterización estructural muestra una distorsión de la celda tetragonal de la fase AFM (relación $c/a = 1,26$) a cúbica con una diferencia de volumen calculada entre 1,7 y 2,9% en dicha transición y con una diferencia de energía de ~ 40 meV. Estos resultados están en acuerdo con datos de literatura del último año, donde se reporta que la celda AFM cúbica no representa el mínimo global de energía, sino que existen distorsiones ortorrómbicas y tetragonales [6, 7].

Cálculos de estructuras de bandas de fonones, mediante el código PHONOPY [8] muestran inestabilidad en fonones para estructuras AFM cúbicas, mientras que para estructuras tetragonales no se observa este comportamiento inestable.

Abstract

In 1938 Fallot [1] discovered that ordered FeRh (B2 - CsCl Type) undergoes a first order magnetic transition AFM-FM with increasing temperature when exceeds the temperature transition. This alloy has been studied due to their potential technological applications [2-4].

In this work the FeRh alloy is characterized and their structural, energetic and magnetic properties have been studied using the VASP code [5]. In the FM phase, the Fe and Rh atoms acquire a local magnetization of about 3 and $1 \mu_B$ respectively. The structural characterization shows a distortion of the tetragonal cell of the AFM phase (ratio $c/a = 1,26$) to cubic in FM between 1,7 and 2,9% increase in volume in this transition with energy difference of ~ 70 meV. These results are in agreement with literature data of the last year, where it is reported that the cubic AFM cell does not represent the global minimum of energy, but there are orthorhombic and tetragonal distortions [6, 7].

¹ Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Bahía Blanca, Argentina, correo electrónico: mjuliajimenez@uns.edu.ar.

Calculations of phonon band structures using the code PHONOPY [8] shows phonons instability for AFM cubic structures, while for AFM tetragonal structures this unstable behavior is not observed.

Palabras Clave: FeRh, Magnetismo, DFT, Propiedades termodinámicas

Introducción

En 1938 Fallot [1] descubre que la aleación ordenada FeRh (B2- Tipo CsCl) experimenta una transición de fase de primer orden desde el estado antiferromagnético (AFM) hasta el estado ferromagnético (FM) a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Estudios posteriores indicaron que la transformación de fase va acompañada de un incremento del volumen de 1-2%, acompañado de un gran cambio en la resistividad eléctrica. En la fase FM los momentos magnéticos del Fe y del Rh son, respectivamente 3.2 μB y 0,9 μB y en la fase AFM, hay estructura de espines colineales con $\pm 2,7 \mu\text{B}$ para los átomos de Fe, mientras que los átomos de Rh no presentan momento magnético. Las propiedades magnéticas de esta aleación están primariamente determinadas por la estructura cristalina y el número de electrones externos de los átomos metálicos [2-4, 7]. El estudio teórico y experimental de esta aleación se basa en sus potenciales aplicaciones tecnológicas en espintrónica, como por ejemplo grabación magnética inducida por calor (HAMR) [9], por lo que es una candidata prometedora para la fabricación de memorias magnéticas.

El objetivo de este trabajo es estudiar mediante cálculos DFT, la aleación equiatómica FeRh tanto en la fase FM (ferromagnética) como en la fase AFM (antiferromagnética). Se analizan las propiedades estructurales (geometría de la celda, parámetros de red, distancia entre átomos), magnéticas (magnetización de la celda y por átomo), energéticas (energía por átomo, acoplamiento espín-órbita) y electrónicas (densidad de estados para cada caso).

Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios para las aleaciones FeRh en sus configuraciones FM y AFM fueron realizados utilizando el código VASP (Viena ab initio Simulation Package) [5]. La energía de correlación-intercambio se describe usando la aproximación del gradiente generalizado de PBE (GGA) con polarización de espín de Vosko-Wilk-Nusair. El código VASP resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham (K-S) en un conjunto base de ondas planas, tomando como aproximación a los electrones del core mediante el método projector augmented wave (PAW). Este es un método donde se aproxima el potencial de los electrones internos, incorporando de modo eficiente, las funciones de onda de los electrones de valencia de los electrones 4s y 3d de los átomos de Fe y 5s y 4d de los electrones del Rh que se expanden en un conjunto de ondas planas con energía de corte de 500 eV.

La aleación FeRh (Pm-3m-221) con estructura cristalina tipo CsCl (B2) se modeló empleando celdas $1 \times 1 \times 1$ para la fase FM y celdas $2 \times 2 \times 2$ para la fase AFM (figura 1). Para esta última configuración magnética de probaron diferentes alineaciones de espines. Para estudiar la estructura electrónica, el análisis de la densidad de estados (DOS, Density of States) es fundamental. Su representación en función de la energía aporta información valiosa sobre la estructura electrónica del sistema. Se agrega además, el análisis de la densidad de estados localizada (LDOS, Local Density of States) que permite conocer la contribución de cada átomo.

Mediante el código PHONOPY [8] se calcula la estructura de bandas de fonones y a partir de ahí se determinaron las propiedades termodinámicas como el calor específico, entropía y temperatura de Debye.

Resultados y discusión

Se probaron diferentes configuraciones antiferromagnéticas debido a que en los últimos años, estudios teóricos y experimentales demostraron que la distorsión de la red cúbica centrada en el cuerpo a una estructura tetragonal da lugar a nuevas configuraciones magnéticas con relativa estabilidad. Trabajos del último año mostraron que la configuración AFM Tipo II cúbica, que se consideraba estable, es un estado metaestable, mientras que la celda tetragonalmente expandida con configuración magnética, que en el presente trabajo se nombra C, es el estado global de mínima energía [6, 7].

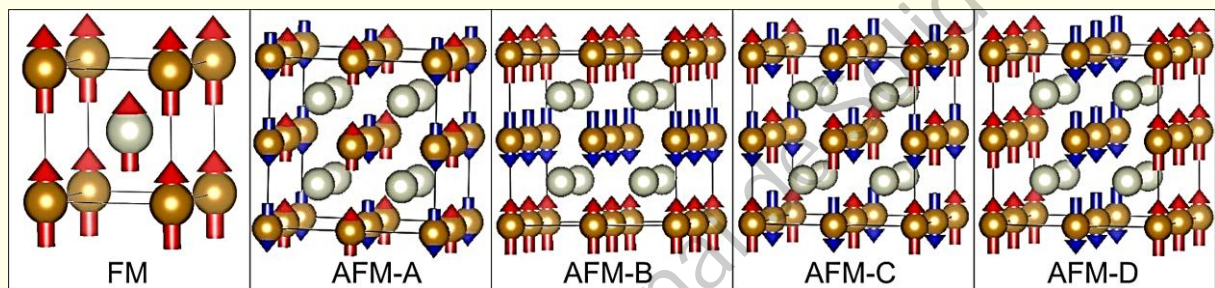


Figura 1. Configuraciones magnéticas FM y AFM estudiadas. Las flechas corresponden a los espines. Los átomos de Fe están en dorado y los de Rh en plateado

La figura 1 muestra la configuración ferromagnética y las distintas configuraciones antiferromagnéticas que se estudiaron. La configuración AFM-A corresponde a planos (110) con espines *up* y *down* alternados. La configuración AFM-B alinea espines según planos (001) y corresponde a la estructura conocida como Tipo I. La configuración AFM-C muestra espines *up* y *down* en planos (111) y corresponde a la estructura Tipo II. El consenso en la literatura se basaba en que se produce una transformación de fase magnética isoestructural con configuración AFM tipo II como el estado de mínima energía [2]. Otros trabajos reportan estructuras AFM ortorrómbicas [7] o una expansión estructural isotrópica de ~0,7%, indicando que en la fase FM la estructura es tetragonal [10]. La controversia surgida en los estudios anteriores es la motivación para el estudio que aquí se presenta.

Los resultados muestran que la configuración ferromagnética presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 2,99 \text{ \AA}$, en buen acuerdo con datos de literatura [2, 3]. Se analizaron diferentes geometrías FM de partida: cúbicas, tetragonales y ortorrómbicas, pero todas convergen a una estructura cúbica. En contraste, al analizar las mismas configuraciones iniciales que para la FM, y variando para cada una las alineaciones de espines *up* y *down*, se presentaron una variedad de geometrías con alineaciones magnéticas de mínima energía con relaciones c/a entre 1 y 1.26, como se observa en la figura 2. Los cálculos indican una contracción del parámetro de red a respecto de la fase FM, que varía desde $3,06 \text{ \AA}$ a $2,75 \text{ \AA}$ y un aumento del parámetro de red c desde $3,06 \text{ \AA}$ a $3,48 \text{ \AA}$.

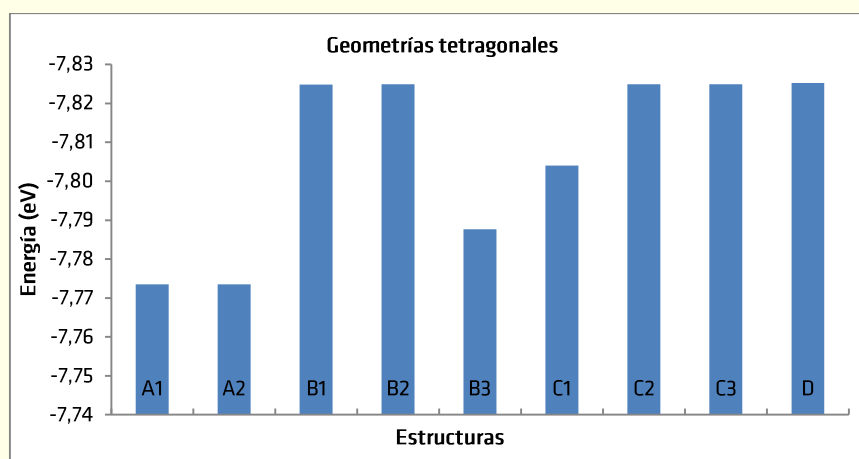


Figura 2. Configuraciones magnéticas AFM estudiadas (A, B, C y D). Las numeraciones corresponden a diferentes geometrías de partida para el mismo orden magnético

La diferencia de volumen FM-AFM calculada se encuentra entre 1.7 y 2.9% y la diferencia de energía ronda entre 15-40 meV/átomo para todas las configuraciones estudiadas. Esta energía es pequeña comparada con $k_B T_{\text{transición}} \approx 30$ meV, donde k_B es la constante de Boltzmann y $T_{\text{transición}} = 340$ K según Moruzzi *et al.* [2]. Estudios anteriores obtuvieron similares valores de energía [6]. La tabla 1 resume los resultados obtenidos para algunas de las celdas estudiadas.

Tabla 1. Cálculos de los parámetros de red, relación c/a, energía por átomo, momentos magnéticos (mm) de los átomos, diferencia de energía en meV entre las diferentes configuraciones AFM respecto a la configuración FM y volumen de la celda.

| Configuración | a (Å) | c (Å) | c/a | E/át (eV) | mm Fe (μ_B) | mm Rh (μ_B) | $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$ (meV) | V_{celda} (Å ³) |
|---------------|-------|-------|------|-----------|-------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| FM | 2,999 | 2,999 | 1,00 | -7,788 | 3,176 | 1,027 | 0 | 26,97 |
| AFM-A | 2,749 | 3,496 | 1,27 | -7,774 | $\pm 2,918$ | 0,000 | 14 | 26,42 |
| AFM-B | 2,744 | 3,476 | 1,26 | -7,825 | $\pm 2,896$ | 0,000 | 37 | 26,17 |
| AFM-C | 2,744 | 3,474 | 1,26 | -7,825 | $\pm 2,897$ | 0,000 | 37 | 26,16 |
| AFM-D | 2,765 | 3,468 | 1,26 | -7,825 | $\pm 2,907$ | 0,000 | 37 | 26,51 |

La figura 3 muestra los gráficos DOS y la contribución de los electrones *d* de ambos átomos a la LDOS. La figura superior corresponde al gráfico LDOS para la configuración FM y la figura inferior a la fase AFM.

Se observa un cambio en el nivel de Fermi en la transición de fase magnética. Esta variación puede explicar la contribución de los electrones al cambio en la entropía de la muestra cuando se produce la transición de fase reportada en la literatura [11].

Para la densidad de estados de espín polarizados FM se observa claramente que las contribuciones con espín *up* y *down* difieren, resultando los momentos magnéticos informados. Se pueden observar picos comunes entre los átomos de Fe y Rh, lo que indica una fuerte hibridación de los átomos en ambos estados de espín.

Para la fase AFM, las contribuciones *up* y *down* son idénticas en concordancia con una magnetización total nula. Esto ha sido estudiado en forma teórica [12], atribuyendo a una respuesta a que los estados de Rh con una dada proyección de espín hibridan con los estados de espín *up* de Fe en una subred local y del mismo modo con los espines *down* en otra subred local. Como consecuencia de esto, el momento neto de los átomos de Rh es cero, mientras que los de los Fe adquieren valores cercanos a los que tenían en la fase FM. Es notable que la estructura de máximos en la LDOS refleje una fuerte polarización de

espín, como en el caso FM. Esto puede indicar también que los átomos de Rh no promedian la influencia de dos estados opuestos de Fe, sino que los átomos de Rh se hibridizan localmente con los estados de espines alrededor de ellos. Por esto, la formación del momento magnético del Rh es regido por la fuerte covalencia entre él y los estados de espín polarizados de los átomos de Fe.

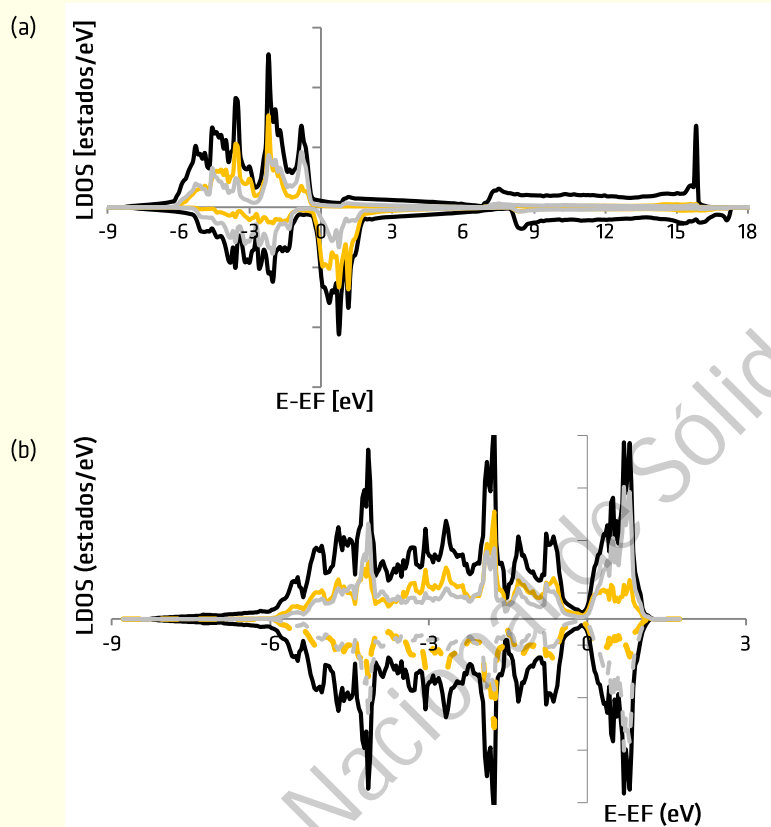


Figura 3. (a) corresponde al gráfico LDOS para la configuración FM y (b) a la fase AFM. En naranja se consideran las contribuciones a la DOS de los Fe(*d*) y en gris la de los Rh(*d*). La DOS total está indicada en negro

El calor específico a volumen constante de la aleación se muestra en la figura 4a y se compone de las contribuciones electrónicas, reticulares y magnéticas: $C_V = C_{\text{elect}} + C_{\text{ret}} + C_{\text{magn}}$. Las dos primeras pueden obtenerse a partir de un gráfico C_V/T vs T^2 , que se muestra en la figura 4b para muy bajas temperaturas, donde $C_V/T = \gamma + \beta T^2$. En este trabajo se informa: $\gamma_{\text{AFM}} = 1 \text{ mJ/molK}^2$, $\gamma_{\text{FM}} = 8 \text{ mJ/molK}^2$, $\beta_{\text{AFM}} = 0.164 \text{ mJ/molK}^4$, $\beta_{\text{FM}} = 0.131 \text{ mJ/molK}^4$. Los valores de γ están de acuerdo con valores reportados en la literatura [11], ajustando mejor el valor FM.

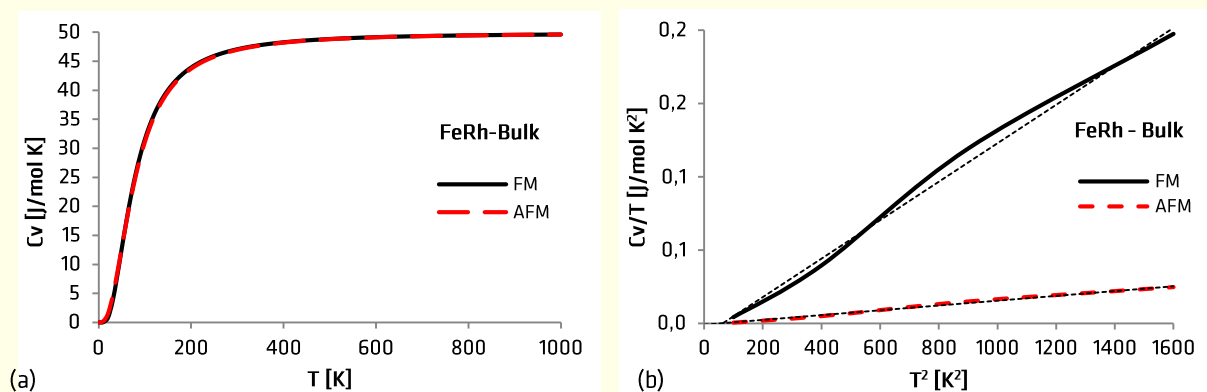


Figura 4. (a) Calor específico a volumen constante para las fases FM y AFM. (b) C_V/T vs T^2 graficado a bajas temperaturas (hasta 40 K)

El calor específico de un sistema magnético presenta una fenomenología muy variada. Para magnones FM a bajas temperaturas, el calor específico es proporcional a $T^{3/2}$, mientras que para magnones AFM a bajas temperaturas, el calor específico es proporcional a T^3 . El desafío para trabajos futuros es poder discriminar todas las contribuciones al calor específico de la aleación bajo estudio.

Se calcularon las relaciones de dispersión de fonones para la fase FM y para diferentes geometrías de la fase AFM (figura 5). Estudios del último año [6, 7] informaron la presencia de fonones inestables para algunas configuraciones AFM. Este fenómeno ha sido observado en nuestro estudio (ver punto Γ en la figura 5b) para las estructuras AFM con relación $c/a = 1$, desapareciendo la inestabilidad con una distorsión de la red alcanzando la relación $c/a = 1.26$, para una serie de configuraciones magnéticas. De acuerdo a estos resultados, se puede predecir que la estructura AFM es tetragonal, con pocos meV de diferencia con respecto a la estructura FM cúbica.

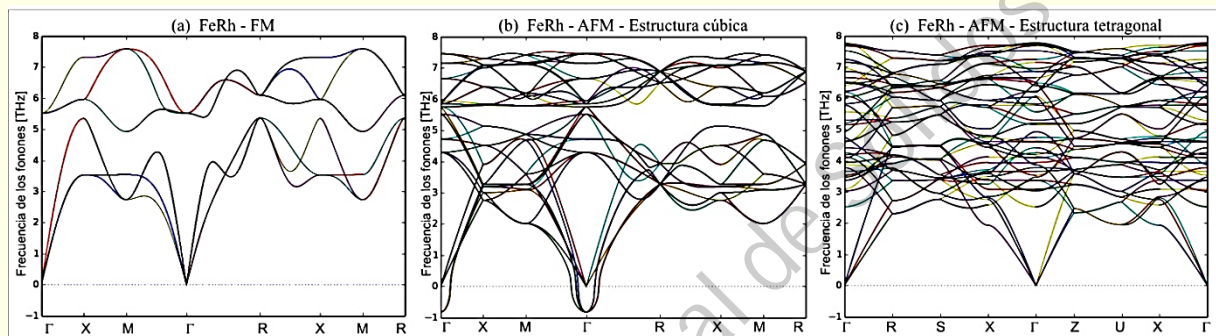


Figura 5. Densidades de estado vibracionales. (a) Estructura FM cúbica. (b) Estructura AFM cúbica. (c) Estructura AFM tetragonal

Conclusiones

Avanzar en la comprensión teórica de la aleación FeRh es importante debido al alto costo del Rh, que ronda los 4000 dólares estadounidenses los 100 gramos, antes de llevar a cabo un trabajo experimental. Por esto, se pretende realizar un estudio teórico completo de las propiedades de las aleaciones que aquí se presentan.

La aleación FeRh con configuración FM presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 2,99 \text{ \AA}$ y relación $c/a = 1$. De todas las configuraciones AFM estudiadas, se predice una estructura tetragonal centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 2,74 \text{ \AA}$ y relación $c/a = 1,26$. La diferencia de volumen FM-AFM calculada se encuentra entre 1,7 y 2,9% y la diferencia de energía ronda entre $\sim 40 \text{ meV/átomo}$ para todas las configuraciones estudiadas.

De los gráficos DOS - LDOS se observa un cambio en el nivel de Fermi en la transición de fase magnética. Esta variación puede explicar la contribución de los electrones al cambio en la entropía de la muestra cuando se produce la transición de fase que varios autores han reportado [11]. Las curvas DOS presentadas explican los momentos magnéticos resultantes y la hibridización de los estados atómicos observada.

Se han informado las posibles contribuciones al calor específico de la muestra. Como trabajo a futuro se pretende completar el estudio termodinámico de la aleación.

Los gráficos de las densidades de estados vibracionales mostraron estados inestables en las ramas acústicas para las estructuras cúbicas AFM. La distorsión tetragonal de la red resulta en estados de mínima energía y dejan de observarse dichas inestabilidades.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET y al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur (PGI 24F/068) por el apoyo financiero para realizar este trabajo.

Referencias

- [1] M. Fallot; Ann. Phys. 10, (1938) 291.
- [2] V. Moruzzi; P. Marcus, Phys. Rev. B 46 (1992) 2864-2873.
- [3] R. Y. Gu; V. P. Antropov; Phys. Rev. B 72, (2005) 012403.
- [4] A. Szajek; J.A. Morkowski ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 115, (1992) 171-173.
- [5] G. Kresse; J. Hafner; Phys. Rev. B 47, (1993) 558-561 (R).
- [6] N. A. Zarkevich, D.D. Johnson, arXiv: 1702.03042 (2017) [cond-mat.mtrl-sci].
- [7] J. Kim; R. Ramesh; N. P. Kioussis; Phys. Rev. B (2016) 180407(R).
- [8] A. Togo; F. Oba; I. Tanaka; Phys. Rev. B 78 (2008) 134106.
- [9] X. Marti; I. Fina; C. Frontera; L. Jian, P. Wadley; Q. He; R. J. Paull; J. D. Clarkson; J. Kudrnovský J.; I. Turek; J. Kuneš; D. Yi; J-H Chu.; C. T. Nelson; L. You; E. Arenholz; S. Salahuddin; J. Fontcuberta; T. Jungwirth; R. Ramesh; Nature Materials 13, (2014) 367-374
- [10] S. O. Mariager; L. Le Guyader; M. Buzzi; G. Ingold; C. Quitman. arXiv: 1301.4164 (2013) [cond-mat.mtrl-sci]
- [11] D. W. Cooke; F. Hellman; PRL 109 (2012), 255901.
- [12] L. M. Sandratskii; P. Mavropoulos; Phys. Rev. B 83 (2011) 174408.

VII Reunión Nacional de Sólidos

Fases cuánticas y degeneración clásica en un antiferromagneto cuántico sobre la red de panal de abejas de dos capas

Carlos A. Lamas^{1, 2}, Marcelo Arlego²

Resumen

En este trabajo estudiamos la evolución de una fase de dímeros cuánticos sobre la red de tipo panal de abejas utilizando una representación de los operadores de espín en términos de operadores bosónicos [1, 2]. Este modelo ha sido propuesto para describir las propiedades del material $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ [2, 3, 4], por lo que el presente estudio puede ser relevante para describir el magnetismo de este material y otros con características similares. Llevando a cabo un desacoplamiento de campo medio, calculamos la relación de dispersión y a partir de la misma determinamos el gap de espín. Interesantemente, aunque el cierre de gap es calculado en un modelo puramente cuántico, éste ocurre sobre una curva continua en el espacio de momentos que coincide con la variedad de estados clásicos de mínima energía [5].

Abstract

In this work, we study the evolution of a quantum dimer phase over the honeycomb bilayer lattice using a representation of the spins in terms of bosonic operators [1, 2]. This model has been proposed to describe the properties of the material $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ [2, 3, 4], so the present study may be relevant to describe the magnetism in this compound and materials with similar characteristics. Performing a mean field decoupling, we calculate the dispersion relation and determine the spin gap. Interestingly, although the gap closure calculation is based on a purely quantum model, it occurs on a continuous curve in the momentum space that coincides with the variety of classical states of minimum energy [5].

Palabras Clave: Magnetismo cuántico, Frustración magnética, Sistemas fuertemente correlacionados

Introducción y modelo

El estudio de antiferromagnetos frustrados sobre redes panal de abeja ha atraído recientemente considerable interés. Desde un punto de vista experimental esto ha sido impulsado en parte por la síntesis del material $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ [1]. En este compuesto, los iones Mn^{4+} forman redes de tipo panal de abeja que se acoplan de a pares a través de la interacción de átomos de bismuto, formando una

¹ Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería UNLP.

² IFLP-CONICET, Departamento de Física, Facultad de Ciencias exactas UNLP.

estructura bicapa, con gran separación entre bicapas. Las constantes de acoplamiento magnético han sido calculadas usando cálculos de primeros principios [2], mostrando que los acoplamientos dominantes son a primeros vecinos, entre planos J_{\perp} como en el plano J_1 , y en menor medida segundos vecinos entre planos J_{\times} (no considerado aquí) y en el plano J_2 (figura 1).

Desde un punto de vista teórico el estudio de este tipo de modelos comenzó con el caso de un plano [6, 7], donde el efecto de la frustración da lugar a la emergencia de fases cuánticas desordenadas y renormaliza las fases clásicas de Néel y espiral, presentes a baja y alta frustración, respectivamente. El caso de dos planos, en comparación ha sido menos investigado [2, 5, 8]. Aquí el enfoque se ha centrado en la evolución de las fases clásicas (principalmente Néel) a partir del caso límite de un plano, a medida que la interacción entre planos crece.

En este trabajo partimos del extremo opuesto, es decir cuando el acoplamiento entre planos es muy grande comparado con los restantes acoplamientos del modelo. En el caso límite $J_{\perp} \rightarrow \infty$ el sistema se reduce a un conjunto de dímeros aislados, cada uno formado por un espín en un plano y su vecino más próximo en el otro plano. Este estado puramente cuántico y exacto del modelo evoluciona adiabáticamente a medida que las otras interacciones en el plano y entre planos son consideradas. El efecto conjunto de la frustración y acoplamiento entre planos determina la forma en que esta fase dimerizada se conecta con las fases clásicas que parten del caso límite de un plano.

Aquí nos concentraremos en el caso de la frustración en cada plano J_2 que es el caso más complicado de tratar y por ende menos analizado.

Para abordar este problema utilizaremos la técnica de operadores de bond, que al partir de dímeros exactos es especialmente indicada para describir en términos generales la evolución de la fase dimerizada previamente mencionada. Veremos que la condensación de estos bosones no solo brinda una estimación de la extensión de la fase dimerizada, sino la forma en que la dispersión se comporta en el espacio de momentos anticipa algunas características de las fases semiclásicas emergentes. En la figura 1 se muestra esquemáticamente el modelo que analizaremos en este trabajo.

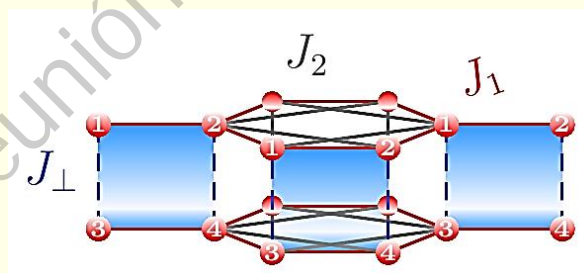


Figura 1. Modelo de red panal de abeja de dos planos y acoplamientos antiferromagnéticos analizado en este trabajo

Métodos

Con el fin de estudiar la evolución de las fases cuánticas desordenadas a partir del límite de dímeros aislados ($J_{\perp} \rightarrow \infty$) utilizamos una técnica operadores de bond (BO) basada en una representación bosónica de dímeros. Esta técnica es particularmente útil para explorar la evolución de los dímeros entre planos aislados [1].

En la representación de operadores de bond, los espines del par 1-3 (análogamente el par 2-4) como se muestran en la figura 1 pueden escribirse de la siguiente manera:

$$S_{\frac{1}{3}}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\pm s^{\dagger} t_{\alpha} \pm t^{\dagger} s - \sum_{\beta, \gamma} i \varepsilon_{\alpha \beta \gamma} t_{\beta}^{\dagger} t_{\gamma})$$

(1)

donde s^{\dagger} and t_{α}^{\dagger} crean estados de tipo singlete y tripletes en el dímero, y el índice $\alpha = 1, 2, 3$ hace referencia al tipo de triplete. El siguiente vínculo debe ser impuesto en el número de bosones

$$s^{\dagger} s + \sum_{\alpha} t_{\alpha}^{\dagger} t_{\alpha} = 1$$

lo que hace que el álgebra bosónica sea idéntica a la de los espines. La representación BO transforma el modelo de espín en un modelo de tipo Hamiltoniano de Bose, para lo cual existen varios esquemas de tratamiento de la interacción. Dentro de las aproximaciones cuadráticas que pueden usarse para diagonalizar el Hamiltoniano, usamos aquí el enfoque conocido como aproximación de Holstein-Primakoff (BO-HP). En esta técnica, se retienen sólo los términos hasta segundo orden y se asume que los bosones correspondientes al estado singlete están condensados, por lo que se lleva a cabo reemplazando

$$s^{(\dagger)} \rightarrow s \in \mathbb{R}$$

La restricción en el número de bosones se impone en promedio utilizando un multiplicador de Lagrange global λ , y los parámetros de campo medios se reemplazan por su solución de campo medio correspondiente al caso no interactuante, $s^2 = 1$ y $\lambda = -3/4$. Bajo estas suposiciones, el Hamiltoniano puede diagonalizarse fácilmente mediante una transformación Bogoliubov, obteniendo para la energía por celda unidad

$$E = -\frac{9}{2} + \frac{3}{2N} \sum_k \left(\sqrt{1 + \epsilon_+(k)} + \sqrt{1 - \epsilon_-(k)} \right)$$

donde

$$\epsilon_{\pm}(k) = \frac{J_1}{J_{\perp}} \sqrt{3 + 2 \cos(k_x) + 4 \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y}{2}\right)} \pm 2 \frac{J_1}{J_{\perp}} \left(\cos(k_x) + 2 \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y}{2}\right) \right)$$

(2)

Utilizando la relación de dispersión (2) calculamos el cierre del gap. La línea en el plano $J_2 - J_{\perp}$ donde el gap se hace cero se muestra en la figura 2, para valores particulares de los acoplamientos allí indicados.

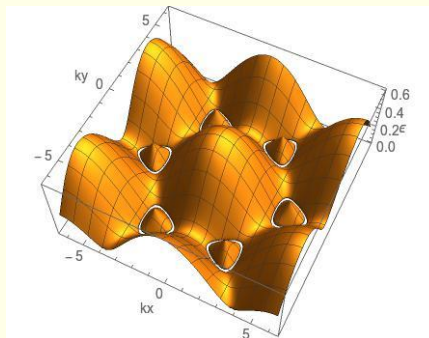


Figura 2. Relación de dispersión de los triplones obtenido mediante BO-HP para $J_1 = 1$, $J_2 = 0.7$ y $J_{\perp} = 2.456$

Resultados y discusión

Utilizando la relación de dispersión anterior calculamos el cierre del gap. La línea en el plano $J_2 - J_\perp$ donde el gap se hace cero se muestra en la figura 3. Es importante notar el campo medio basado en operadores de bond es adecuado para describir el régimen de grandes J_\perp . En este sentido, la línea de la figura 3 debe tomarse como estimativa.

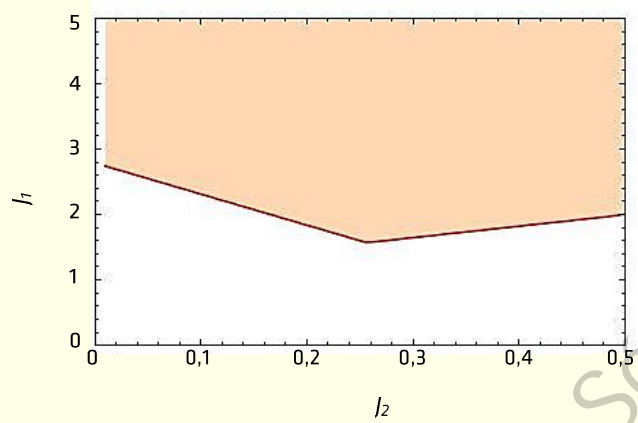


Figura 3. Región del diagrama de fases donde se detecta la presencia de gap (naranja). Los acoplamientos están en unidades de J_1

Podemos ahora explorar la dependencia en momentos de la condensación de los bosones. Antes de hacer este análisis, consideremos la solución clásica ($S \rightarrow \infty$) del modelo. Dado que el acoplamiento entre capas no introduce frustración, el estado fundamental de este modelo consiste en un estado de Néel para cada plano en el rango $0 < J_2/J_1 < 1/6$, mientras que para $J_2/J_1 > 1/6$, existe una familia de estados espirales coplanares clásicamente degenerados de la forma [5]

$$\vec{S}_i(\vec{r}) = (-1)^i S (\cos(\vec{Q} \cdot \vec{r} + \theta_i) \hat{i} + \sin(\vec{Q} \cdot \vec{r} + \theta_i) \hat{j}),$$

donde el vector de ordenamiento satisface

$$\cos(Q_x) + \cos\left(-\frac{Q_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_y\right) + \cos\left(\frac{Q_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_y\right) + \frac{3}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_1}{2J_2}\right)^2$$

Estos estados clásicamente degenerados forman curvas cerradas en el espacio de impulso. Por otro lado, la aproximación BO-HP es exacta en el límite en que los dímeros están aislados, donde el estado fundamental cuántico corresponde a un estado producto de singletes de espín con gap uno (en unidades de J_\perp). Partiendo de este estado puramente cuántico, la aproximación de BO-HP permite estimar la evolución del gap a medida que se incrementan los acoplamientos en la capa, determinando el mínimo de la relación de dispersión (2).

Para algunos valores críticos de los acoplamientos la relación de dispersión se hace cero en ciertos valores de momento, dando lugar a una condensación de los bosones, por la cual el sistema entra en una fase cuántica magnéticamente ordenada. Al estudiar este proceso vemos que para $J_2/J_1 < 1/6$ la condensación ocurre en $\vec{Q} = (0,0)$. Esto se corresponde con un orden de tipo Néel, mientras que para $J_2/J_1 > 1/6$ la condensación no ocurre en un solo punto, sino en una línea en el espacio de momentos, que notablemente es la misma curva donde el modelo clásico presenta el estado mínimo de energía. Esto

se ilustra en la figura 4, donde se muestran las líneas de contorno correspondientes a la relación de dispersión cerca del punto donde ocurre la condensación (para los mismos acoplamientos de la figura 3), mientras que las líneas rojas corresponden a curvas en el espacio de momentos que determinan la variedad de estados clásicos de mínima energía [5].

La degeneración continua podría ser levantada por un mecanismo de tipo orden por desorden. El análisis de este aspecto requiere un tratamiento más sofisticado de la interacción entre bosones, que está claramente más allá del objetivo del presente trabajo. Sin embargo, esto no es en detrimento de nuestro tratamiento. Por el contrario, ilustra la potencia de la simple técnica BO-HP, que a pesar de no incorporar ninguna información sobre el estado fundamental clásico (ya que parte de la fase de dímeros cuánticos) refleja a través de la condensación algunas propiedades de las fases semiclásicas emergentes.

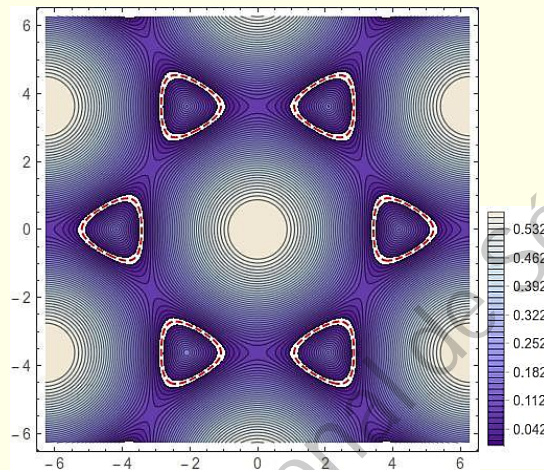


Figura 4. Gráfico de contornos correspondiente a la relación de dispersión de los triplones para $J_1 = 1$, $J_2 = 0.7$ y $J_\perp = 2.456$. Las líneas rojas corresponden a la solución clásica de mínima energía

Conclusiones

A partir de una aproximación basada en operadores de bond, estudiamos el estado fundamental de un antiferromagneto cuántico sobre la red de panal de abejas de dos planos, motivados por la existencia de materiales que exhiben esta estructura.

En este modelo la fase exacta de dímeros que se forma en el límite de acoplamiento fuerte entre plaquetas evoluciona hacia un cierre de gap donde los bosones condensan. La localización en espacio de momentos de dicha condensación se produce en puntos aislados o a través de líneas continuas que dependen fuertemente de la frustración, y en todos los casos coinciden con las soluciones clásicas del modelo. Esto revela que en el límite de acoplamiento débil entre capas donde se produce la condensación, el estado fundamental cuántico contiene características del estado clásico de mínima energía, que son capturados por la aproximación bosónica.

Agradecimientos

Carlos A. Lamas agradece al departamento de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Referencias

- [1] S. Sachdev and R. N. Bhatt; Phys. Rev. B 41 (1990) 9323.
- [2] H. Zhang, C. A. Lamas, M. Arlego, and W. Brenig; Phys. Rev. B 93 (2016) 235150.
- [3] O. Smirnova, M. Azuma, N. Kumada, Y. Kusano, M. Matsuda, Y. Shimakawa, T. Takei, Y. Yonesaki, and N. Kinomura; Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 8313.
- [4] M. Matsuda, M. Azuma, M. Tokunaga, Y. Shimakawa, and N. Kumada; Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 187201.
- [5] A. Mulder, R. Ganesh, L. Capriotti, and A. Paramakanti; Phys. Rev. B 81 (2010) 214419.
- [6] Hao Zhang, C. A. Lamas; Phys. Rev. B 87 (2013) 024415.
- [7] D.C. Cabra, C.A. Lamas, H.D. Rosales; Phys. Rev. B 83 (2011) 094506
- [8] Hao Zhang, M. Arlego, C. A. Lamas; Phys. Rev. B 89 (2014) 024403

VII Reunión Nacional de Sólidos

ÁREA 4

PROPIEDADES QUÍMICAS, ESTRUCTURALES, TERMODINÁMICAS, ELECTRÓNICAS

VII Reunión Nacional de Sólidos

VII Reunión Nacional de Sólidos

Estudio de las propiedades físicas de nanoclusters de Pt en su transición hacia el sólido

Abel S. Maldonado^{1,2}, Gabriela F. Cabeza³, Susana B. Ramos^{1,2}

Resumen

Los nanoclusters representan un nuevo estado de la materia, con propiedades intermedias entre las de los átomos y el sólido, sensibles al tamaño y geometrías de los mismos. En particular, el estudio y entendimiento de la estructura y propiedades de los nanoclusters de metales transición revisten gran interés actual por sus importantes aplicaciones vinculadas a catálisis y almacenamiento magnético.

En este trabajo nos interesa investigar mediante métodos de modelado *ab initio*, las propiedades estructurales, cohesivas, magnéticas y vibracionales de clusters de Pt_n (n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85 y 147) y analizar cómo éstas evolucionan hacia el comportamiento típico del sólido. Observamos que a medida que crece el tamaño del cluster, la energía de cohesión se incrementa y el momento magnético se reduce, correlacionándose con un crecimiento en las distancias promedio de enlace. Las densidades de estado vibracionales muestran un comportamiento muy diferente al del sólido, con presencia de estados discretos, que dan lugar a desviaciones con respecto al modelo de Debye para el calor específico a volumen constante a bajas temperaturas. Estimaciones de la temperatura de Debye indican valores inferiores a las calculadas para el sólido.

Abstract

Nanoclusters represent a new state of matter, with properties being sensitive to their size and geometry, and lying intermediate between those of the isolated atoms and the bulk. In particular, the study and understanding of the structure and properties of transition metal nanoclusters are of current interest due to their important applications in catalysis and magnetic storage.

In this work we are interested in investigating through *ab initio* modelling methods, the structural, cohesive, magnetic and vibrational properties of Pt_n (n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85 y 147) clusters, analyzing how these properties evolve towards the typical solid behavior. For the different clusters and configurations considered we observe that as the size of the cluster increases, the cohesive energy increases and the magnetic moment reduces, in correlation with an increase in the average interatomic distance. The cluster's vibrational density of states show a very different behavior compared to the bulk

¹ Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas - CONICET - Universidad Nacional del Comahue (UNCo), Neuquén, Argentina, correo electrónico: abel.maldonado@fain.uncoma.edu.ar.

² Depto. de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue (UNCo), Neuquén, Argentina.

³ Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Bahía Blanca, Argentina.

one, with a discrete frequency spectrum, which gives rise to deviations of the Debye model for the specific heat at constant volume at low temperatures. For the clusters the predicted Debye temperatures are lower than those of the bulk.

Palabras Clave: Nanoclusters, Pt, Propiedades termofísicas, Modelado *ab initio*

Introducción

El estudio de clusters pequeños es interesante porque estos sistemas exhiben con frecuencia estructuras y propiedades diferentes en comparación al sólido volumétrico, debido a su mayor relación superficie/volumen. En particular, los clusters de metales de transición son de especial interés en el campo de la catálisis, especialmente la heterogénea, donde se utilizan pequeños clusters de Pt, Rh y Pd sobre soportes, usualmente óxidos, para interactuar con adsorbatos, tales como CO, NO e hidrocarburos. Las de Pt son importantes en las reacciones de hidrogenación, así como en la reacción WGS (*water gas shift*). La determinación de la forma y la microestructura de pequeñas partículas de metal es importante para controlar la actividad catalítica. En comparación con otros metales de transición, los estudios teóricos de los clusters de Pt, en particular sus propiedades vibracionales y termodinámicas, son escasos.

La información con respecto a las estructuras de equilibrio de los clusters de Pt, proviene mayormente de estudios teóricos. Los resultados de estos estudios revelan que las geometrías del estado base pueden diferir significativamente dependiendo del modelo teórico específico usado. Xiao *et al.* [1] realizan un estudio *ab initio* utilizando pseudopotenciales considerando Pt_n ($n \leq 55$) en estructuras planas y esféricas. Sus resultados muestran que los clusters de platino con estructura plana de hasta nueve átomos son tan estables como sus isómeros tridimensionales; sin embargo, para clusters de seis átomos, la configuración planar es mucho más estable que las tridimensionales. Los autores también encuentran que la energía del cluster se incrementa apreciablemente por la inclusión de efectos de acoplamiento de spin-órbita (SO) aunque no modifica la estabilidad relativa entre los isómeros de Pt.

Usando una metodología de cálculo similar, Bhattacharyya *et al.* [2] estudian la evolución estructural de Pt_n ($n = 2 - 13$), reportando que para clusters de hasta $n = 9$, las geometrías planas son favorecidas, y una transición estructural a geometrías no planas ocurre para $n = 10$, evolucionando a estructuras cúbicas para clusters grandes. Se muestra que la transición estructural 2D-3D es causada por una contribución de los orbitales p a los enlaces. Ellos encuentran que la geometría más estable para el cluster de Pt_{13} es una estructura cubo-octaédrica como en el caso del bulk. Sin embargo, estudios basados en dinámica molecular *ab initio* indican que para Pt_{13} , existen otros candidatos como isómeros estables, con geometrías abiertas y menos simétricas que las cubo-octaédricas [3], como sería esperado para metales con banda d casi llena.

El objetivo principal de este trabajo es realizar cálculos empleando la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) con polarización de espín de clusters de Pt_n ($n = 2, 13, 19, 55, 79, 85$ y 147) que se representan en la Figura 1, y a través de ellos determinar las propiedades estructurales, magnéticas, vibracionales y termodinámicas de nanoclusters de Pt aislados, y analizar cómo influyen su tamaño y geometría en estas propiedades. Para $n \geq 13$ se consideran clusters de geometría icosaédrica (Ih), que compiten en la estabilidad con los octaédricos (Oh) de tipo bulk. Por último, para las configuraciones más estables se calcula la densidad de estados vibracional (vDOS) y a partir de ella determinamos el calor específico y estimamos la temperatura de Debye utilizando un método de ajuste apropiado. Se compararon nuestros

resultados con experimentales disponibles que informan un aumento de la temperatura de Debye para nanopartículas de Pt aisladas y soportadas [4, 5].

Metodología de Cálculo

Utilizamos métodos cuánticos *ab initio* para representar las interacciones interatómicas. Nos valemos del código de cálculo VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [6] basado en la DFT [7]. Realizamos los cálculos con polarización de spin y utilizamos la aproximación de gradientes generalizados (GGA) para evaluar las energías de correlación e intercambio (PW91) [8]. En VASP los orbitales electrónicos, la densidad de carga electrónica y el potencial local se expresan como conjuntos de bases que combinan ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudo-potenciales a través del método PAW [9]. Se utilizó una energía de corte de 450 eV. En lo referente al cálculo de las frecuencias vibracionales, éstas fueron determinadas dentro de la aproximación armónica a través de desplazamientos finitos.

Las energías de cohesión por átomo (E_{coh}) y por enlace (E_b) para cada cluster fueron calculadas usando las siguientes expresiones:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{cluster}} - nE_{\text{átomo}}}{n} \quad (1)$$

$$E_b = \frac{E_{\text{cluster}} - nE_{\text{átomo}}}{N} \quad (2)$$

donde E_{cluster} es la energía total del cluster de Pt, $E_{\text{átomo}}$ es la energía total de un átomo de Pt aislado, n es el número de átomos en el cluster y N es el número de enlaces en el cluster.

Se estudiaron los clusters de Pt_n , con $n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85, 147$, cuyas geometrías se indican en la Figura 1. En particular para el cluster de Pt_4 se estudiaron dos isómeros bidimensionales (cuadrado plano: P, y rómbico: R), y el tridimensional (tetraédrico: T). Para los clusters de mayor tamaño (13, 19, 55, 79, 85, 147) consideramos estructuras con simetría octaédrica (Oh), que es el tipo de simetría que prevalece en el sólido. Para los clusters 13, 55 y 147 átomos, que pueden presentar estructuras geométricas de capa cerrada, consideramos también la simetría icosaédrica (Ih). Sin embargo, recientemente se ha descubierto que las estructuras no compactas con geometrías planas o en capas pueden ser tan estables como las esféricas para clusters pequeños [1-3]. Por esta razón, para el caso particular de Pt_{13} , también consideramos la estructura del tipo de doble triángulo (DT) predicha por Wang *et al.* [3]. Incluimos además el estudio del dímero y el sólido de Pt evaluado en la estructura de equilibrio fcc, a los efectos de evaluar tendencias y comparar con resultados experimentales disponibles. El acoplamiento spin-órbita implementado en VASP por Kresse y Lebacq [10] siguiendo el enfoque de Kleinman [11] y MacDonalds [12], también se incluyó en algunos de los cálculos para evaluar su efecto sobre la estabilidad de los clusters, considerando en particular el dímero Pt_2 , y los isómeros de Pt_4 .

Para evaluar las vDOS y los calores específicos a volumen constante, consideramos la aproximación armónica y el código Phonopy [13]. Los modos de frecuencias vibracionales de los clusters se obtuvieron a través de la diagonalización de la matriz dinámica, construida a partir de la matriz de constantes de

fuerza obtenida por el método de desplazamientos finitos. La temperatura de Debye fue evaluada a partir del momento de segundo orden de la vDOS [14]

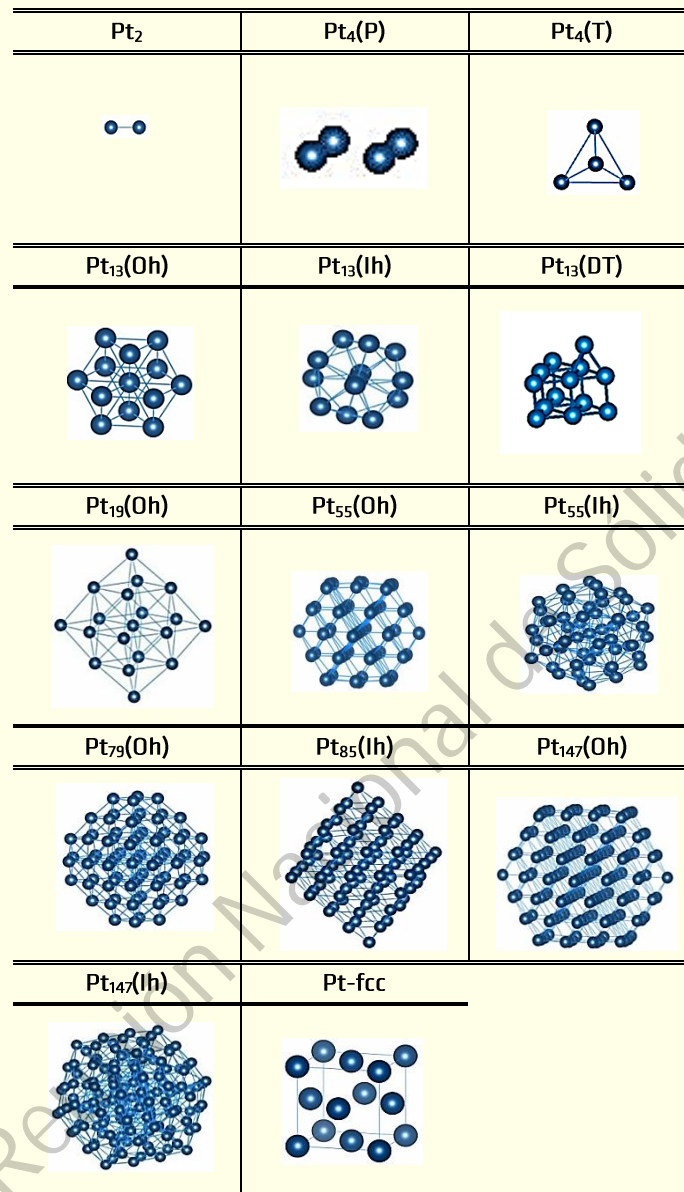


Figura 1. Geometría de los clusters de Pt_n y Pt sólido estudiadas. Entre paréntesis se indica la simetría según se detalla en el texto

Resultados y discusión

Propiedades estructurales, cohesivas y magnéticas

En la tabla 1 presentamos los resultados obtenidos para las propiedades calculadas de los clusters de Pt_n (n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85, 147) modelados. Específicamente indicamos resultados para la energía de cohesión (E_{coh}) por átomo y de enlace promedio (E_b), la distancia interatómica promedio ($\langle d \rangle$) y los momentos magnéticos por átomo (μ_m/n).

Primeramente analizamos los casos del dímero y el sólido de Pt, casos para los cuales existe información experimental con la cual contrastar nuestros resultados teóricos, y poder evaluar así el grado de confiabilidad de nuestras predicciones. Para el caso del Pt_2 , la distancia de equilibrio predicha en nuestros cálculos guarda buen acuerdo con el experimental reportado por Airola *et al.* [15], que es de 2,33 Å. Respecto de la energía de cohesión por átomo, en comparación con el valor experimental (1,57 eV/átomo), nuestros cálculos la sobreestiman un 15% [16]. En cuanto al momento magnético, el valor obtenido de 0,932 μ_B /átomo está en buen acuerdo con el obtenido ab initio por Xiao *et al.* [1].

Tabla 1. Energías de cohesión por átomo (E_{coh}), energías de enlace promedio (E_b), momento magnético por átomo (μ_m) y distancias promedio ($\langle d \rangle$) para clusters de Pt_n

| Clusters | E_{coh} (eV/átomo) | E_b (eV/enlace) | μ_m (μ_B /átomo) | $\langle d \rangle$ (Å) |
|-----------------|----------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------|
| Pt_2 | 1,85 | 3,71 | 0,93 | 2,33 |
| Pt_4 (T) | 2,70 | 1,81 | 0,43 | 2,60 |
| Pt_4 (P) | 2,67 | 2,68 | 0,46 | 2,46 |
| Pt_4 (R) | 2,68 | 2,68 | 0,49 | 2,47 |
| Pt_{13} (Oh) | 3,63 | 1,31 | 0,48 | 2,68 |
| Pt_{13} (Ih) | 3,61 | 1,12 | 0,38 | 2,73 |
| Pt_{13} (DT) | 3,85 | 1,85 | 0,13 | 2,60 |
| Pt_{19} (Oh) | 4,05 | 1,28 | 0,28 | 2,71 |
| Pt_{55} (Oh) | 4,48 | 1,28 | 0,00 | 2,72 |
| Pt_{55} (Ih) | 4,50 | 1,05 | 0,24 | 2,76 |
| Pt_{79} (Oh) | 4,68 | 1,40 | 0,08 | 2,71 |
| Pt_{85} (Oh) | 4,75 | 1,39 | 0,00 | 2,71 |
| Pt_{147} (Oh) | 4,79 | 1,07 | 0,00 | 2,76 |
| Pt_{147} (Ih) | 4,81 | 1,22 | 0,23 | 2,76 |
| Pt-sólido | 5,51 | 0,92 | 0,00 | 2,81 |

Por otro lado, para el sólido de Pt, la energía de cohesión calculada de 5,51 eV/átomo presenta un mejor acuerdo con el valor experimental: 5,85 eV/átomo; mientras que la distancia interatómica de equilibrio calculada sobreestima al valor experimental (2,77 Å) en un 1,5% [17]. Como es de esperar el momento magnético predicho para el sólido es nulo, ya que el Pt sólido es no magnético.

En el caso del Pt_4 de los tres tipos de configuraciones consideradas, el cluster (T) es el que resulta ser más estable (2,7 eV/átomo). Las formas (P) y (R) son prácticamente degeneradas con valores de energías de cohesión de 2,67 eV/átomo y 2,68 eV/átomo, respectivamente. Existen publicaciones donde se manifiesta que el acoplamiento spin-órbita (SO) juega un rol importante en la determinación de las estructuras de nanoclusters pequeños de Pt. En particular un trabajo reportado por Huda. *et al.* [18] informa el efecto que produce el efecto SO en pequeños clusters de Pt_n con $n \leq 5$. Por esta razón en los clusters Pt_2 y Pt_4 (T) y (P) incluimos la interacción SO para evaluar cómo influye dicha interacción en las energías de cohesión y en la estabilidad relativa de los clusters. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la energía de cohesión obtenida incluyendo el acoplamiento SO en comparación con los que no tienen en cuenta dicho acoplamiento (NSO), considerando diferentes direcciones (100, 010 y 001) del campo magnético aplicado (SAXIS). Se puede observar en la tabla 2, que al incorporar los efectos SO las energías de cohesión se reducen en alrededor de 20% con respecto a los correspondientes valores NSO. En el caso del Pt_2 , la energía de cohesión SO así obtenida resulta más próxima al valor experimental de 1,57 eV/átomo [16].

Tabla 2. Energías de cohesión por átomo, para Pt₂, Pt₄ (T) y Pt₄ (P) con (SO) y sin (NSO) acoplamiento spin órbita. Los valores están dados en eV

| | E _{coh} (NSO) | E _{coh} (SO-001) | E _{coh} (SO-010) | E _{coh} (SO-100) |
|---------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Pt ₂ | 1,85 | 1,38 | 1,40 | 1,40 |
| Pt ₄ (P) | 2,67 | 2,29 | 2,29 | 2,23 |
| Pt ₄ (T) | 2,70 | 2,18 | 2,19 | 2,19 |

En el caso de los clusters de Pt₄, la estabilidad se invierte dado que en el caso NSO el cluster más estable resulta ser el (T), por 0,03 eV/átomo con respecto al cluster (P), mientras que incluyendo SO el cluster (P) es el más estable, por 0,1 eV/átomo con respecto al (T). Esto está de acuerdo con los resultados de Huda *et al.* [18], que reportan una configuración planar como la más estable en el caso de considerar SO. Es de esperar que los efectos SO sean menos relevantes al incrementarse el tamaño del cluster [19]. Por esta razón, hemos despreciado su efecto para mayores tamaños.

Para clusters de mayor tamaño, al comparar las configuraciones Oh vs. Ih, ambas resultan prácticamente degeneradas con una diferencia de energía pequeña, de aproximadamente 0.02 eV/átomo. Sin embargo para el cluster de Pt₁₃ la estructura DT menos simétrica, reportada por Wang *et al.* [3], es la que resulta ser más estable entre las anteriores mencionadas, en coincidencia con las predicciones de dichos autores. El momento magnético obtenido por nuestros cálculos es bajo (0,13 μ_B/átomo) si se compara con el predicho para las geometrías Oh e Ih, que son 0,48 μ_B/átomo y 0,38 μ_B/átomo, respectivamente. Similar tendencia se observa en los resultados de Wang *et al.* [3]. Respecto del momento magnético por átomo en función del tamaño del cluster y para los diferentes tamaños y geometrías considerados, podemos observar que a pesar de que el sólido de Pt es no magnético, los nanoclusters de Pt exhiben magnetismo. Observamos también de la tabla 1, que en los clusters Ih las variaciones del momento magnético con el tamaño son más suaves que en los Oh donde los cambios son más abruptos.

Para analizar las tendencias en las propiedades evaluadas hacia las correspondientes del Pt sólido, en la figura 2 se grafican los valores calculados para E_{coh}, <d> y los momentos magnéticos por átomo (μ_m/n) en función de n^{-1/3}, siendo n es el número de átomos en el cluster, considerando para ello la geometría más estable en cada tamaño de cluster. Se incluyen además los resultados obtenidos para el dímero y el Pt bulk.

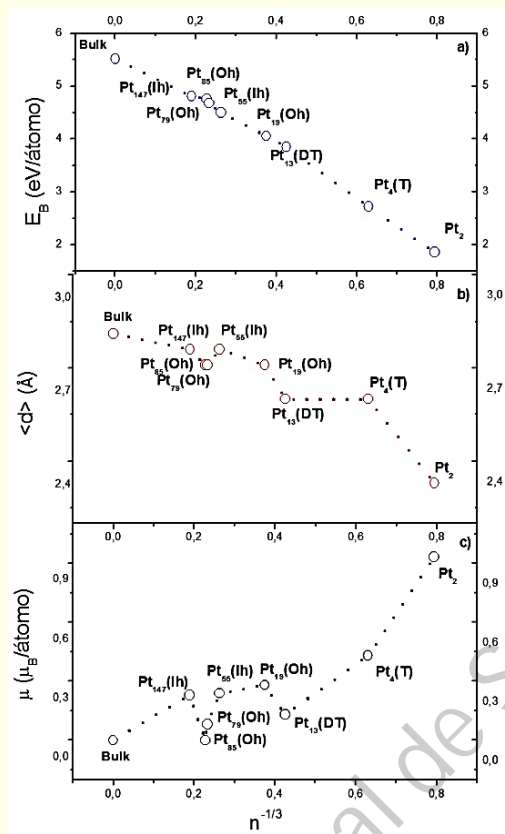


Figura 2. (a) Energías de cohesión por átomo (E_{coh}), (b) Distancia promedio ($\langle d \rangle$) y (c) Momento magnético por átomo ($\mu_m/\text{átomo}$) de las configuraciones más estables calculadas en función del tamaño del cluster

En líneas generales se puede observar que la energía de cohesión por átomo tiende a crecer desde su valor para Pt_2 hasta el valor del bulk; en correlación con un incremento no monótono de la distancia media de enlace. En cuanto al momento magnético éste decrece en forma no monótona al aumentar el tamaño del cluster tendiendo al valor nulo del sólido. Los clusters Pt_{13} (DT), Pt_{79} (Oh) y Pt_{85} (Oh) presentan una reducción significativa en su momento magnético, correlacionado con una marcada reducción en su distancia de enlace promedio respecto de la tendencia general que muestra la curva de la figura 2b.

En resumen, los resultados aquí descritos muestran buen acuerdo con otros resultados teóricos reportados en la bibliografía [1, 3] y la información experimental disponible para el dímero y sólido. Sobre esta base, consideraremos la extensión de esta metodología de estudio para incluir efectos térmicos en los cálculos, y analizar propiedades térmicas y vibracionales de los clusters.

Propiedades vibracionales y termodinámicas

En esta subsección reportamos los resultados obtenidos para las propiedades vibracionales representadas a través de la densidad de estados vibracional (vDOS), el calor específico a volumen constante (C_v) y la temperatura de Debye de algunos de los clusters anteriormente estudiados. Se eligieron clusters con configuraciones Oh para analizar cómo evolucionan sus propiedades en geometrías que reflejen la simetría fcc del sólido. La excepción es el cluster Pt_{13} para el cual consideramos la geometría de DT, que según se indicó en la sección anterior es la geometría que resulta ser claramente más estable. En la figura 3, se observan las vDOS para los clusters de Pt_n , con $n = 2, 13$ (DT), 19 (Oh), 55 (Oh), 79 (Oh) y sólido fcc.

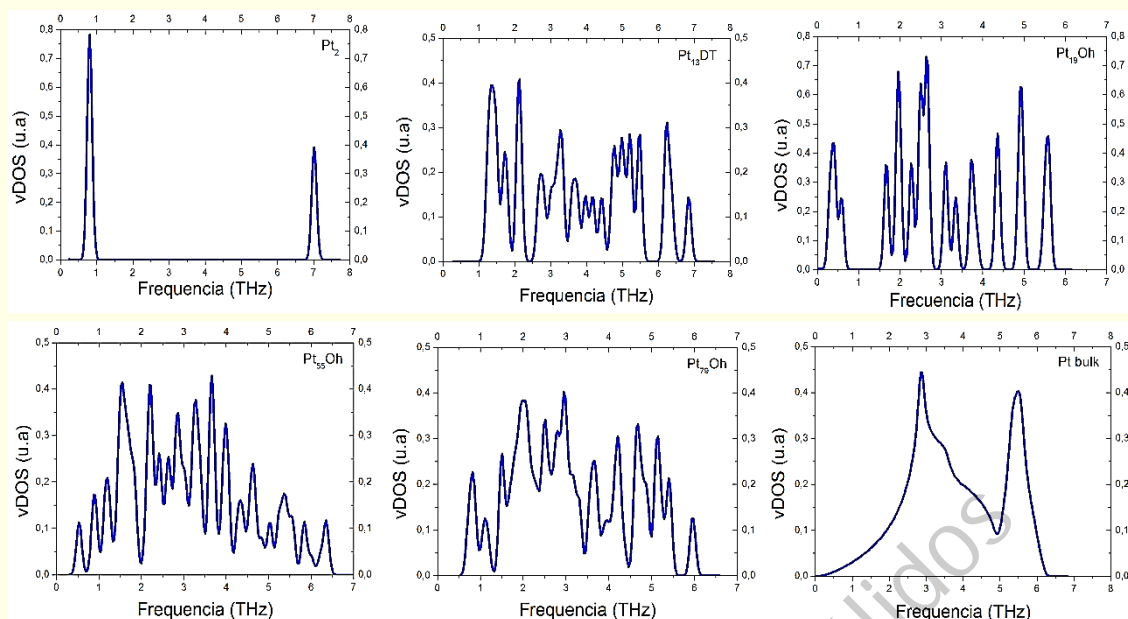


Figura 3. Densidad de estados vibracional (Vdos) para Pt_2 , Pt_{13} (DT), Pt_{19} (Oh), Pt_{55} (Oh), Pt_{79} (Oh) y Pt sólido

Se puede observar que las vDOS de los clusters estudiados presentan un espectro de frecuencias discreto, comportamiento muy diferente al del sólido. En todos los casos se observa una intensificación de los modos de baja frecuencia, con respecto a los correspondientes del sólido; mientras que para ciertos tamaños de clusters las frecuencias máximas del espectro son superiores a la frecuencia máxima presente en el sólido. Estas características son compatibles con observaciones realizadas en estudios previos para otros materiales y geometrías de clusters [20, 21]. En el caso del Pt_2 , el espectro calculado muestra un pico en $233,33 \text{ cm}^{-1}$; que guarda un buen acuerdo con el experimental de $222,46 \pm 0,66 \text{ cm}^{-1}$ medido en un estudio de fluorescencia dispersa en fase gaseosa [22].

A partir de las vDOS es posible evaluar los calores específicos vibracionales a volumen constante (C_V). En la figura 4 se pueden observar las curvas de C_V en función de la temperatura para los clusters considerados. Se observa que a temperaturas altas; los clusters obedecen la ley clásica tendiendo al valor de Dulong y Petit para los clusters de mayor tamaño. A bajas temperaturas; el ajuste de las curvas se desvía del modelo T^3 de Debye, consecuencia del comportamiento diferente que presentan las vDOS con respecto al sólido (figura 2). En la tabla 4 se reportan los resultados obtenidos para la temperatura de Debye de estos sistemas.

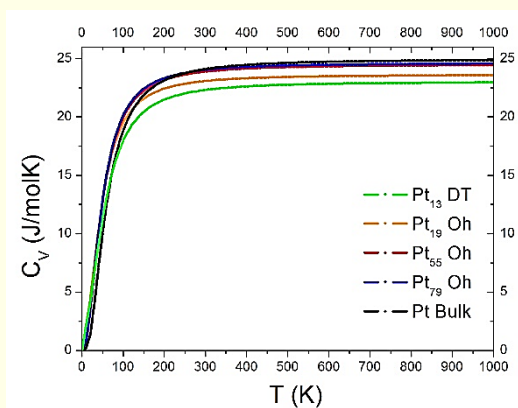


Figura 4. Calor específico a volumen constante (C_V) para Pt_{13} (DT), Pt_{19} (Oh), Pt_{55} (Oh), Pt_{79} (Oh) y Pt sólido (fcc), en función de la temperatura

Para el sólido la temperatura de Debye calculada sobrestima el valor experimental: 240 K [17] en un 16%. Si bien tanto para nanopartículas de Pt recubiertas con PVP-K30 de diámetro ~ 3 nm (1000 átomos aproximadamente) [4], como para clusters de Pt (~ 15 átomos) soportados sobre Al_2O_3 [5], se miden temperaturas de Debye superiores a las del sólido, nuestros resultados indican que para clusters aislados de hasta 147 átomos la Θ_D es inferior a la correspondiente del sólido.

Tabla 4. Temperatura de Debye para Pt_n y Pt sólido

| Pt_n | Θ_D (K) |
|---------------|----------------|
| 13 (DT) | 230,24 |
| 19 (Oh) | 206,98 |
| 55 (Oh) | 212,92 |
| 79 (Oh) | 210,06 |
| Sólido | 283,30 |

Conclusiones

Se realizó un estudio *ab initio* utilizando el código VASP, de las propiedades geométricas, cohesivas y magnéticas de clusters de Pt_n ($n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85$ y 147) y Pt volumétrico con estructura cristalina fcc. En particular, se analizaron las propiedades vibracionales de los clusters Pt_n ($n = 2, 13, 19, 55, 79$) y Pt sólido.

Con respecto a la energía de cohesión por átomo ésta tiende a crecer desde su valor para Pt_2 hasta el valor del bulk en correlación con un incremento de la distancia media de enlace. En cuanto al momento magnético éste decrece al aumentar el tamaño del cluster tendiendo al valor nulo del sólido. Los clusters Pt_{13} (DT), Pt_{79} (Oh) y Pt_{85} (Oh) presentan una reducción significativa en su momento magnético, correlacionado con una marcada reducción en su distancia de enlace promedio respecto de la tendencia general. Por su parte, los espectros de frecuencias vibracionales son discretos, comportamiento muy diferente al del sólido. En todos los casos se observa una intensificación de los modos de baja frecuencia, con respecto a los correspondientes del sólido.

Las curvas del calor específico en función de la temperatura de los clusters se aproximan a la curva correspondiente al sólido, a medida que aumenta el tamaño del cluster.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PIP 112-20110100814 del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional del Sur (PGI: 24/F068) y Universidad Nacional del Comahue (Proyecto I197).

Referencias

- [1] L. Xiao, L. Wang, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8605-8614.
- [2] K. Bhattacharyya, Ch. Majumder, Chemical Physics Letters 446 (2007) 374-379.

- [3] L.-L. Wang, D.D. Johnson, Phys. Rev. B 75 (2007) 235405-10.
- [4] L.J. Giovanetti, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, D.I. García-Gutierrez, M.J. Yacamán, A.F. Craievich, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7599-7604.
- [5] K. Kang, L.D. Menard, R.G. Nuzzo, A. Frenkel, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 12068-12069.
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50.
- [7] D. Scholl, J. Steckel en Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley & Sons (2009).
- [8] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [9] P. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [10] G. Kresse, O. Lebacqz, VASP Manual <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html> (2005).
- [11] L. Kleinman, Phys. Rev. B 21 (1980) 2630-2631.
- [12] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling, J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 2675-2684.
- [13] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Phys. Rev. B 78 (2008) 134106-9.
- [14] R. Arroyave, Z.K. Liu, Phys. Rev. B 74 (2006) 174118- 174133.
- [15] M.B. Airoola, M.D. Morse, J. Chem. Phys. 116 (2001) 1313-1317.
- [16] A. Grushow and K. M. Ervin, J. Chem. Phys. 106 (1997) 9580-9593.
- [17] Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Ed. John Wiley and Sons (1998).
- [18] M.N. Huda, K. Niranjana, B.R. Sahu, L. Kleinman, Phys. Rev. A 73 (2006) 053201-5.
- [19] P. Błonski, J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 136001-19.
- [20] M. Alcántara Ortigoza, R. Heid, K.P. Bohnen, T.S. Rahman, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 10335-10347.
- [21] G. Shafai, M. Alcántara Ortigoza, T.S. Rahman, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 104026-10.
- [22] J.C. Fabbi, J.D. Langenberg, Q.D. Costello, M.D. Morse, D.M. Lindsay, J. Phys. Chem. 115 (2001) 7543-7549.

Reactividad y distorsión cristalina de la titania dopada con N y C

Cecilia I. N. Morgade^{1,2} Gabriela F. Cabeza¹

Resumen

Es posible encontrar desde hace tiempo en la literatura que la titania (TiO_2) dopada con no metales como el N y el C ha mostrado mejoría de la actividad catalítica por disminución tanto de la banda prohibida como del porcentaje de recombinación de portadores de carga. Sin embargo, no ha sido estudiado en detalle cómo la presencia del átomo dopante distorsiona la estructura cristalina dependiendo de la ubicación del mismo en el cristal. En particular los estudios existentes han sido realizados en fase anatasa prioritariamente, a pesar de conocerse la transformación de fase que sufre la titania a elevadas temperaturas, condiciones frecuentemente alcanzadas en la actividad industrial. Este trabajo presenta el estudio de la titania tanto en fase anatasa como en fase rutilo dopada con N y C en sitios sustitucionales de O, intersticiales y sustitucional de Ti para el caso del C. Se muestran las estructuras internas particulares productos de los dopados, la relación de la presencia de las mismas con las cargas de los átomos implicados, lo que sin duda afecta el comportamiento óxido-reductor de los diferentes sistemas así como la energía involucrada para cada tipo de dopado.

Abstract

It is possible to find in the literature that doped titania (TiO_2) with nonmetals such as N and C have shown improvement of the catalytic activity both by reduction of the band gap and by decrease of the percentage of recombination of charge carriers. However, at least to our understanding, it has not been studied in detail how the presence of the dopant atom distorts the structure depending on the location in the crystal. In particular the existing studies have been carried out in the anatase phase as a matter of priority, despite the fact that the phase transformation of titania under high temperatures, conditions frequently reached in the industrial activity. This work presents the study of the titania both in anatase and rutile phase with N/C-doping in O site, interstitial site, C-doping in Ti site. The particular internal structures are shown as well as the relation with the charges of the atoms involved, which undoubtedly affects the redox behavior of the different systems. The energies required to obtain each type of doped system are also exposed.

Palabras Clave: Titania, Reactividad interna, Dopado, DFT+U

¹ Departamento de Física, Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, CONICET, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, correo electrónico: cmorgade@uns.edu.ar.

² Departamento de Ciencias Básicas, Facultad Regional Bahía Blanca, Universidad Tecnológica Nacional, Bahía Blanca, Argentina

Introducción

La titania es un fotocatalizador promisorio en la búsqueda de materiales catalíticos en muchas áreas tecnológicas pero el extenso valor del ancho de su banda prohibida ha implicado que los investigadores se hayan abocado a la búsqueda de dopantes que disminuyan tanto la energía requerida para su activación como también la recombinación de las cargas generadas. Si bien en la literatura existen múltiples trabajos de dopado con N y C aún existe controversia posiblemente debido a que ambos no metales forman estructuras peculiares que dependen tanto de la concentración como de la posición del átomo dopante. Cabe resaltar que la mayoría de los estudios sobre titania dopada han sido realizados en fase anatasa o en cristales que presentan diferentes proporciones de los polimorfos más abundantes. En particular existe escasa literatura que estudie la presencia de estos dopados en la estructura rutilo, a pesar de conocerse la transformación de fase que sufre la anatasa en rutilo a altas temperaturas. Esta situación es aún más acentuada cuando el dopante es el carbono. Es sabido que muchos procesos tecnológicos se realizan a temperaturas pertenecientes al rango de la transición de fase de anatasa a rutilo que va de 823 K a 953 K [1]; sin embargo, investigaciones como la de Shen y su grupo [2] han encontrado que calentando una muestra dopada con C a temperaturas cercanas a 623 K por un tiempo prolongado, se produce la transformación de anatasa a rutilo, es decir, a temperaturas menores. Es por ello que un estudio comparativo entre anatasa y rutilo para los mismos tipos de dopados es necesario. Con respecto a los estudios experimentales, los diferentes protocolos y precursores utilizados como reactivos en la obtención de las muestras a estudiar, influyen ampliamente en el tipo de material obtenido y por tanto en las observaciones realizadas a partir de ellos. De acuerdo a los métodos de obtención de las muestras dopadas con C y a partir del análisis XPS, se puede determinar la naturaleza química de las impurezas de C como carburos, carbonatos y carboxilos [3]. Por tanto, la elucidación del tipo de estructura presente en cada caso amerita un estudio teórico riguroso ya que la naturaleza del dopado tiene profunda implicancia en la configuración cristalina del sólido y por ende en sus propiedades ópticas, estructurales y magnéticas como así también electrónicas lo que influye en el comportamiento óxido-reductor del fotocatalizador. En particular el grado de distorsión geométrica para el caso de la incorporación de C en la titania es ampliamente dependiente de la posición de la impureza en la estructura cristalina que a su vez determina fuertemente el comportamiento aniónico o catiónico de la misma.

Por lo expuesto, el objetivo de este trabajo es analizar comparativamente las distorsiones cristalinas de la titania en sus estructuras anatasa (A) y rutilo (R) dopadas con C y N en diferentes sitios.

Metodología

Los cálculos se realizaron con el código VASP [4]. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descriptas empleando los pseudopotenciales PAW [5]. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang conocida como PW91 para evaluar las energías de correlación e intercambio [6]. La base de ondas planas se generó considerando 4 electrones de valencia para el Ti ($3d^3 4s^1$) y 6 electrones para el O ($2s^2 p^4$). El valor de la energía de corte para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica ($E_{\text{cut-off}}$) y el número de puntos k en la zona de Brillouin (BZ) fue testeado para cada sistema en estudio. En este trabajo se determinó que el menor valor aceptable de $E_{\text{cut-off}}$ era 400 eV. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red de puntos k de Monkhorst-Pack [7]. Para dicha integración, los valores optimizados fueron de $15 \times 15 \times 15$ puntos k para las celdas unitarias estequiométricas. El criterio para la convergencia auto-consistente de la energía total

fue de 0.1 meV. Para completar el análisis, se calcularon los momentos magnéticos de la celda (μ_{celda} en μB) y las correspondientes cargas de Bader [8]. La notación empleada será, primero el tipo de polimorfo (A, R), luego el no metal seguido por el tipo de sitio (sustitucional: C@O, C@Ti, N@O o intersticial: Ci, Ni). Las correspondientes energías de formación para las diferentes concentraciones consideradas se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{dopado sustitucional en sitio O: } E_{\text{for}}(\text{C/N@O}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{C/N}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \quad (1)$$

$$\text{dopado sustitucional en sitio Ti: } E_{\text{for}}(\text{C@Ti}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{C}} + E_{\text{Ti}} \quad (2)$$

$$\text{dopado en sitio intersticial: } E_{\text{for}}(\text{C/N}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{C/N}} \quad (3)$$

Resultados y discusión

Dopado con C

En el caso de anatasa, para representar el dopado *sustitucional* de C en sitio O se sustituyó un átomo de O por uno de C (1 de los 72 O de la supercelda) obteniéndose una concentración en porcentaje en masa de 0,42 % m/m (figura 1a). Para el rutilo la concentración obtenida es 0,94 % m/m (1 en 32 O) (figura 1b), ambos valores comparables a las concentraciones experimentales. Los parámetros de red optimizados para la anatasa son: $a = b = 3,96 \text{ \AA}$ (exp. 3,78 \AA) y $c = 9,76 \text{ \AA}$ (exp. 9,50 \AA). El sistema dopado cambia de red tetragonal a ortorrómbica presentando los siguientes parámetros de celda: $a = 3,91 \text{ \AA}$, $b = 3,92 \text{ \AA}$ y $c = 9,47 \text{ \AA}$. En promedio los enlaces apicales se alargan un 3.16% y los ecuatoriales un 1.67%. En el caso del rutilo los parámetros de celda obtenidos son: $a = b = 4,86 \text{ \AA}$ y $c = 3,15 \text{ \AA}$. En este caso, el promedio de aumento en el valor de los enlaces apicales es de 2,42% y 1,86% para los ecuatoriales. En resumen, el aumento de los parámetros de red es más pronunciado en la dirección [001] de la anatasa dopada mientras que para las direcciones [100] y [010] del rutilo.

En la tabla 1 se resumen los valores obtenidos para las distancias átomo-átomo, las cargas de Bader y los valores de momento magnético.

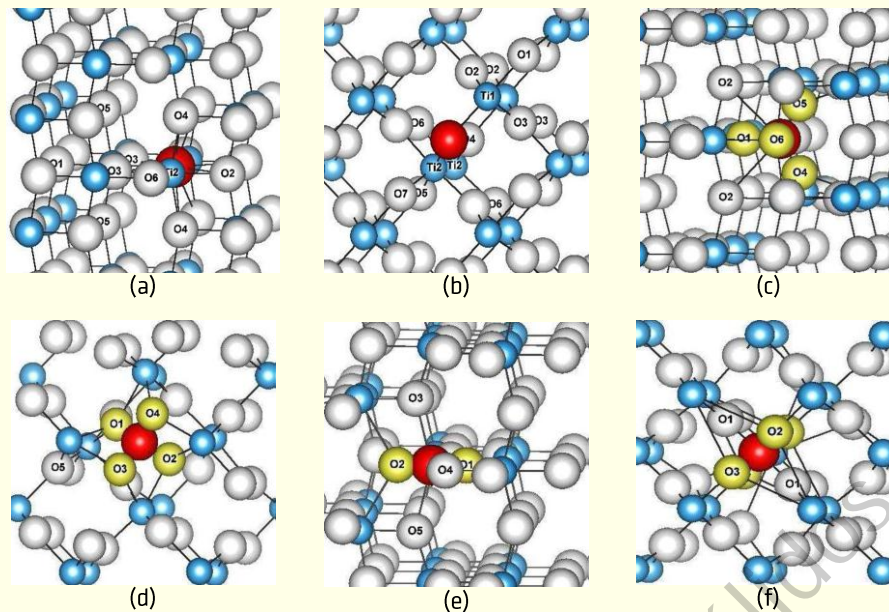


Figura 1. Superceldas empleadas para representar (a) AC@O, (b) RC@O, (c) ACi, (d) RCi, (e) AC@Ti y (f) RC@Ti. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en las tablas: 1 (a-b), 2 (c-d) y 3 (e-f). Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el C con una esfera roja. Los oxígenos involucrados en las estructuras tipo carbonato (c y d) y tipo CO₂ (e-f) se destacan en amarillo

Tabla 1. Principales distancias, cargas y momentos magnéticos (m_B) entre átomos cercanos al dopante para C@O a bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en las figuras 1a y b.

| Anatasa | | | Rutilo | | |
|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|---|
| Átomos X _i -Y _j | Dist. (Å) X _i -Y _j | Cargas (e) X _i /Y _j | Átomos X _i -Y _j | Dist. (Å) X _i -Y _j | Cargas (e) X _i /Y _j |
| C@O | | | C@O | | |
| Ti1-C | 2.224 | 2,67/-1,16 | Ti1-C | 2.177 | 2,64/-1.08 |
| Ti1-O3 | 1.989 | 2,67/-1,38 | Ti1-O1 | 2.080 | 2,64/-1.36 |
| Ti1-O1 | 2.012 | 2,67/-1,36 | Ti1-O2 | 2.064 | 2,64/-1,36 |
| Ti1-O5 | 1.987 | 2,67/-1,38 | Ti1-O3 | 2.064 | 2,64/-1,34 |
| Ti2-O2 | 2.025 | 2,67/-1,37 | Ti2-O4 | 2.064 | 2,63/-1,38 |
| Ti2-O3 | 2.027 | 2,67/-1,38 | Ti2-O5 | 2.045 | 2,63/-1,34 |
| Ti2-C | 2.054 | 2,67/-1,16 | Ti2-C | 2.165 | 2,63/-1,08 |
| Ti2-O4 | 1.994 | 2,67/-1,38 | Ti2-O6 | 2.111 | 2,63/-1,35 |
| Ti2-O6 | 1.960 | 2,67/-1,38 | Ti2-O7 | 2.057 | 2,63/-1,37 |

En el caso de la anatasa (rutilo), cuando el C sustituye a un átomo de oxígeno, se encuentra reducido con una carga de -1,16e (-1.08e). Esta carga negativa es menor que la que tendría el O sustituido en ambos sistemas estequiométricos (-1,37e). Los O cercanos a la impureza en general pierden carga negativa (de -1,37e a -1,35e) y los Ti se reducen de 2,75e a 2,67e en anatasa y a 2,63e en rutilo.

La concentración estudiada para el dopado *intersticial* de la anatasa es 0,42% m/m y para el rutilo 0,93% m/m que corresponden al agregado de un átomo de carbono intersticial (Ci) en las celdas correspondientes. Los parámetros de red obtenidos cuando la titania es dopada con C intersticialmente aumentan en todos los casos: a = 4,01 Å, b = 4,02 Å y c = 10,06 Å para ACi y a = 4,89 Å, b = 4,90 Å y c = 3,17 Å para RCi. Los resultados se resumen en la tabla 2. El estado de oxidación formal del carbono va de -4 (como el caso de los carburos con enlaces Ti-C) a +4 (como los carbonatos con enlaces C-O). En este

caso, la carga de $+4e$ que adquiere el carbono cuando está a bajas concentraciones se relaciona con una estructura tipo tetraedro (CO_4) con ángulos O-C-O cercanos a 108° en el caso de la anatasa y de 105° para el rutilo. Sin embargo, es importante mencionar la formación de un ángulo de $119,1^\circ$ para la anatasa y dos ángulos de $118,5^\circ$ para el rutilo, ambos cercanos a 120° , como el presente en las estructuras tipo carbonato, observados por algunos grupos de investigación [9, 10]. En ambos casos, las distancias C-O son levemente menores a las de un simple enlace C-O ($1,39/1,43 \text{ \AA}$ vs $1,54 \text{ \AA}$). En relación a las cargas atómicas (tabla 2), puede observarse que a bajas concentraciones de dopado, el C está enlazado a átomos de oxígeno fuertemente reducidos ($-1,80e$ en promedio).

Tabla 2. Principales valores de distancias, cargas y momentos magnéticos (mm) entre átomos cercanos al dopante para bajas concentraciones de Ci. La numeración de los átomos se muestra en las figuras 1c y d

| Anatasa | | | Rutilo | | |
|------------------|---------------------|----------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j | Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j |
| C | | | Ci | | |
| C-01 | 1.391 | 4,00/-1,83 | C-01 | 1.431 | 4,00/-1,81 |
| C-02 | 3.185 | 4,00/-1,43 | C-02 | 1.431 | 4,00/-1,79 |
| C-03 | 2.753 | 4,00/-1,35 | C-03 | 1.428 | 4,00/-1,81 |
| C-04 | 1.426 | 4,00/-1,84 | C-04 | 1.428 | 4,00/-1,82 |
| C-05 | 1.426 | 4,00/-1,77 | C-05 | 3.616 | 4,00/-1,43 |
| C-06 | 1.452 | 4,00/-1,71 | | | |

En el caso de dopado *sustitucional* en sitio Ti ($C@Ti$) la concentración estudiada es de $0,42 \text{ m/m}$ para el caso de la anatasa y $0,97\% \text{ m/m}$ para el caso del rutilo. Los parámetros de red obtenidos son para $AC@Ti$ $a = b = 4,73 \text{ \AA}$ y $c = 3,21 \text{ \AA}$ y para $RC@Ti$ $a = b = 4,53 \text{ \AA}$ y $c = 3,05 \text{ \AA}$. El volumen de celda disminuye para rutilo y aumenta para anatasa.

Tabla 3. Principales valores de distancias y cargas entre átomos cercanos al dopante para $C@Ti$ a altas y bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en las figuras 1e y f

| Anatasa | | | Rutilo | | |
|------------------|---------------------|----------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j | Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j |
| $C@Ti$ | | | $C@Ti$ | | |
| C-01 | 1.185 | 4,00/-2,04 | C-01 | 1.866 | 1,27/-1,18 |
| C-02 | 1.185 | 4,00/-2,05 | C-02/3 | 1.631 | 1,27/-1,07 |
| C-03/4 | 2.400 | 4,00/-1,27 | | | |
| C-05 | 2.400 | 4,00/-1,28 | | | |

Excepto en $RC@Ti$ donde la carga de carbono es de $+1,27e$, la carga adquirida por el C es de $+4e$. Estas diferencias se relacionan fuertemente con las distancias C-O. En los casos en que el C adquiere carga $+4e$ se evidencia una estructura tipo CO_2 entre el C dopante y los O enlazados apicalmente (O1 y O2). Las longitudes de enlace corresponden a una distancia intermedia entre un enlace covalente C-O simple y uno doble (ver tabla 3). Mientras ciertos trabajos reportan el hallazgo de estructuras tipo CO_3 [11] para este tipo de dopado o CO_4 [12], los resultados publicados por el grupo de Yang Kesong [13] coinciden con los hallados por nosotros e incluso relacionan los picos experimentales de XPS a $288.6eV$ [14] a enlaces C=O.

Dopado con N

Cuando el elemento dopante es N la concentración obtenida en la anatasa sustituyendo un oxígeno por un nitrógeno es 0,49% m/m (figura 2a) y para rutilo 1,10 % m/m (figura 2b). Los parámetros de red para la anatasa dopada optimizada son $a = b = 3,98 \text{ \AA}$ y $c = 9,89 \text{ \AA}$ y $a = b = 4,79 \text{ \AA}$ y $c = 3,16 \text{ \AA}$ para rutilo. Para la anatasa dopada, el aumento de los parámetros de red es más pronunciado en la dirección [001] mientras que para rutilo lo es en las direcciones [100] y [010].

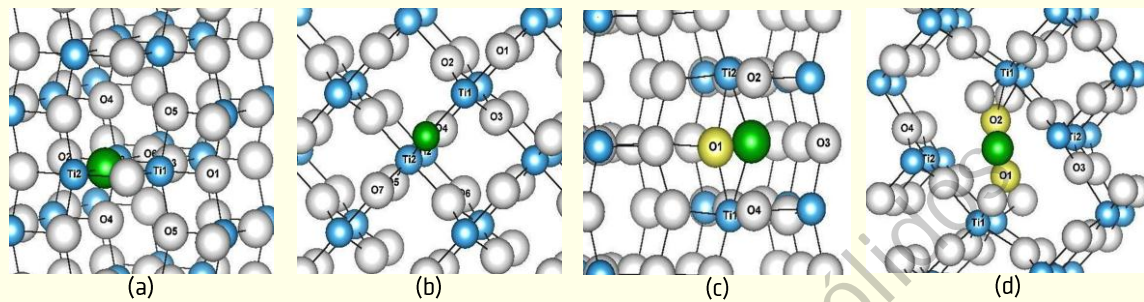


Figura 2. Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AN@O, (b) RN@O, (c) ANi y (d) RNi. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en las tablas 4 y 5. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el N con una esfera verde. Los oxígenos involucrados en las estructuras tipo NO (c) y NO₂ (d) se destacan en amarillo.

Tabla 4. Principales distancias y cargas entre átomos cercanos al dopante para N@O. La numeración de los átomos se muestra en las figuras 2a y b.

| Anatasa | | | Rutilo | | |
|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|---|
| Átomos X _i -Y _j | Dist. (Å) X _i -Y _j | Cargas (e) X _i /Y _j | Átomos X _i -Y _j | Dist. (Å) X _i -Y _j | Cargas (e) X _i /Y _j |
| N@O | | | N@O | | |
| Ti1-N | 2.114 | 2,55/-1,27 | Ti1-N | 2.103 | 2,69/-1,29 |
| Ti1-O3 | 2.048 | 2,55/-1,28 | Ti1-O1 | 2.068 | 2,69/-1,37 |
| Ti1-O1 | 2.060 | 2,55/-1,29 | Ti1-O2 | 2.043 | 2,69/-1,35 |
| Ti1-O5 | 2.037 | 2,55/-1,30 | Ti1-O3 | 2.043 | 2,69/-1,35 |
| Ti2-O2 | 2.049 | 2,56/-1,29 | Ti2-O4 | 2.044 | 2,73/-1,38 |
| Ti2-O3 | 2.052 | 2,56/-1,28 | Ti2-O5 | 2.035 | 2,73/-1,35 |
| Ti2-N | 2.064 | 2,56/-1,27 | Ti2-N | 2.085 | 2,73/-1,29 |
| Ti2-O4 | 2.033 | 2,56/-1,28 | Ti2-O6 | 2.080 | 2,73/-1,36 |
| Ti2-O6 | 2.030 | 2,56/-1,30 | Ti2-O7 | 2.040 | 2,73/-1,35 |

La concentración estudiada para el dopado *intersticial* con N es 0,48% m/m para la anatasa (figura 2c) y 1,08% m/m para el rutilo (figura 2d). Los parámetros de red obtenidos aumentan en todos los casos: $a = 4,03 \text{ \AA}$, $b = 4,05 \text{ \AA}$ y $c = 10,11 \text{ \AA}$ para ANi y $a = 5,23 \text{ \AA}$, $b = 5,12 \text{ \AA}$ y $c = 3,21 \text{ \AA}$ para RNi. Cuando el rutilo es dopado de forma intersticial sufre una gran deformación debido a su alta densidad siendo $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 95,37^\circ$.

Tabla 6. Principales distancias y cargas entre átomos cercanos al dopante. La numeración de los átomos se muestra en las figuras 2c y d

| Anatasa | | | Rutilo | | |
|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j | Átomos X_i-Y_j | Dist. (Å) X_i-Y_j | Cargas (e) X_i/Y_j |
| N@O | | | N@O | | |
| N-01 | 1.302 | -0,07/-0,83 | N-01 | 1.275 | 0,57/-0,68 |
| N-02 | 2.885 | -0,07/1,41 | N-02 | 1.275 | 0,57/-0,68 |
| N-03 | 2.947 | -0,07/-1,35 | N-03 | 3.894 | 0,57/-1,40 |
| N-04 | 2.944 | -0,07/-1,36 | N-04 | 3.894 | 0,57/-1,40 |
| N-Ti1 | 2.437 | -0,07/2,72 | N-Ti1 | 3.152 | 0,57/2,71 |
| N-Ti2 | 2.276 | -0,07/2,36 | N-Ti2 | 3.245 | 0,57/2,35 |

A partir del análisis de la tabla 6 y de la observación de las figuras 2 (c y d) puede inferirse la formación de estructuras tipo NO^- donde el átomo dopante adquiera carga neta negativa (-0,07e). En el caso del rutilo se forman estructuras tipo NO_2 (tabla 6 y figura 2d) y el N adquiere carga positiva. Cuando en el cristal se encuentran átomos intersticiales de N los Ti cercanos sufren una reducción. Por su parte, los O cercanos al dopante sufren una oxidación siendo la de mayor importancia en el caso del rutilo a baja concentración (pérdida de 0,69e).

En la tabla 7 se resumen para una mejor comparación, las energías requeridas para la formación de todos los sistemas analizados. En la misma se observa que el sitio más estable para el C es el intersticial mientras que para el N es en sustitución de O. El dopado con C en sustitución de Ti es energéticamente el más costoso.

Tabla 7. Energía de formación (eV) de los sistemas estudiados y estructuras internas observadas

| Dopado | E_{for} (eV) | Estructuras internas formadas |
|--------|-----------------------|-------------------------------|
| AC@O | 3,18 | --- |
| RC@O | 1,10 | --- |
| ACi | -6,13 | CO4 |
| RCi | -6,58 | CO3 |
| AC@Ti | 4,43 | CO2 |
| RC@Ti | 6,89 | CO4 |
| AN@O | -1,22 | --- |
| RN@O | -1,05 | --- |
| ANi | 0,68 | NO |
| RNi | 4,28 | NO2 |

Conclusiones

Del análisis de los datos obtenidos puede observarse que el dopado con C o N en sustitución de O o en sitio intersticial produce un aumento del volumen de la celda mientras que cuando el dopado es con C en sustitución de un Ti se produce por el contrario una disminución del mismo. Si se comparan los alargamientos de los enlaces no metal-Ti se observa que a menor electronegatividad del no metal mayor longitud del enlace. Esto se relaciona con la fuerza del enlace respectivo que en orden creciente es C-Ti < N-Ti < O-Ti. Consecuente con el aumento en las distancias es la modificación en las cargas. La oxidación

de los O y la reducción de los Ti, disminuye la diferencia entre las cargas de aniones y cationes que a su vez disminuye la atracción electrostática provocando el aumento de las distancias de enlace observadas. El sitio más estable para el C es el intersticial mientras que para el N es en sustitución de O. El dopado con C en sustitución de Ti es energéticamente el más costoso.

Para finalizar vale mencionar las estructuras formadas con los dopantes, en particular cuando se encuentran en posición intersticial o sustituyendo a un Ti (como en el caso del C).

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET y al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur (PGI 24F/068) por el apoyo financiero para realizar este trabajo.

Referencias

- [1] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 927.
- [2] M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, Mat. Lett. 60 (2006) 693.
- [3] E. Reyes-García, Y. Sun, K. Reyes-Gil, D. Raftery, D., Solid State Nuclear Magn. Res. 35 (2009) 74.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [5] P. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [6] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [7] M. Methfessel, A. T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- [8] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules": A Quantum Theory, Oxford University, Press, Oxford (1990).
- [9] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, Appl. Catal. B: Env. 91 (2009) 355.
- [10] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M. Whangobo, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2624.
- [11] H. Kamisaka, T. Adachi, K. Yamashita, J. Chem. Phys. 123 (2005) 084704.
- [12] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Chem. Mater. 17 (2005) 6656.
- [13] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M. Whangobo, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2624.
- [14] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Appl. Catal. B: Env. 69 (2007) 138.

ÁREA 5
SEMICONDUCTORES

VII Reunión Nacional de Sólidos

VII Reunión Nacional de Sólidos

Hidruro de Magnesio dopado con Nb como impureza: Estudio DFT

Francisco Gaztañaga¹, Romina Luna^{1,2}, Mario Sandoval^{1,2},
Alfredo Juan^{1,2}, Graciela Brizuela^{1,2}, Paula Jasen^{1,2}

Resumen

El MgH_2 es considerado un candidato prometedor para almacenamiento de hidrogeno debido a su bajo costo, disponibilidad y no toxicidad. No obstante su energía de activación para la desorción cinética es alta. Una alternativa es la adición de metales de transición (MT). Este hidruro es un semiconductor en el cual los estados que aparecen en el *gap* con las impurezas lo convierten en buen material en la llamada “electrónica de hidruros”. Se realizaron cálculos DFT espín polarizados para elucidar los cambios en las propiedades físicas y químicas del MgH_2 con Nb, usando VASP. El pseudopotencial PAW se usó para la interacción electrón-núcleo, y el funcional PW91 en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para correlación e intercambio. Los resultados muestran que el agregado Nb en MgH_2 produce una reducción en el *band gap* (~ 68%), e introduce estados dentro del mismo cercanos al Nivel de Fermi. Por otro lado se observa un momento magnético inducido de $2,11 \mu_B$. De nuestros resultados se puede concluir que el sistema $\text{MgH}_2 + \text{Nb}$ se mejora la disociación de H y conduce a propiedades electrónica muy interesantes desde el punto de vista tecnológico.

Abstract

The MgH_2 is considered a promising candidate for hydrogen storage due to its low cost, availability and non-toxicity. However, its activation energy for hydrogen kinetic desorption is relatively high. One alternative is the addition of transition metals (TM). This hydride is a semiconductor in which the state that appear in the *gap* with the impurities make it a good material for the so-called “hydride electronics”. DFT spin-polarized calculations were performed to elucidate changes in the physical and chemical properties of MgH_2 with Nb, using VASP. The pseudopotential PAW was used for electron-core interaction, and the PW91 functional in the generalized gradient approximation (GGA) for correlation and exchange. The results show that the aggregate of Nb in MgH_2 produces a reduction in the band gap (~ 68%), and introduces states near the Fermi level. On the other hand an induced magnetic moment of $2,11 \mu_B$ is observed. From our results it can be concluded that the $\text{MgH}_2 + \text{Nb}$ system improves the dissociation of H and leads to very interesting electronic properties from the technological point of view.

Palabras clave: Semiconductor, Magnetismo, Impureza

¹ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

² Instituto de Física del Sur (IFUSUR), UNS-CONICET, Bahía Blanca, Argentina, correo electrónico: pjasen@uns.edu.ar.

Introducción

Se han encontrado hasta ahora varias aplicaciones de los hidruros metálicos, por ejemplo: espejos conmutables, acumuladores de energía, baterías recargables, espintrónica y optoelectrónica entre otras [1]. Particularmente el hidruro de magnesio (MgH_2) es un material de alto interés tecnológico ya que es semiconductor ligero, económico y abundante. Se ha demostrado que es un candidato prometedor para diversas aplicaciones, como por ejemplo almacenamiento de hidrógeno en celdas de combustibles PEM y almacenamiento en plantas termo-solares [2]. En ambas aplicaciones es fundamental una buena cinética de deshidrogenación/hidrogenación; la cual depende de la historia térmica de la muestra, defectos estructurales, presencia de impurezas (con o sin actividad catalítica), presión de gas, entre otros.

A pesar de todas las ventajas mencionadas el hidruro de magnesio tiene un inconveniente, y es que posee una alta energía de activación (~ 350 °C). Una solución a este problema es la incorporación de metales de transición $3d$ (MT). La adición de MT mejora el proceso de deshidrogenación/hidrogenación, ya que los enlaces Mg-H se debilitan. El Nb por ejemplo induce interesantes cambios en el hidruro, por ejemplo reduce el valor de banda prohibida y la energía de activación se ve altamente reducida. En la literatura se encuentran varios trabajos experimentales y teóricos sobre los sistemas MgH_2 , MgH_2+Nb [3-5]. Pero aún no está del todo resuelto los mecanismos micro- y nanoscópicos vinculados a los procesos de hidrogenación y des-hidrogenación por efecto del Nb, los cuales son de suma importancia para aplicaciones industriales.

En este trabajo se estudia mediante cálculos a primeros principios el efecto de la incorporación de Nb como impureza sustitucional en MgH_2 . Se presentan los cambios inducidos en la banda prohibida, magnetismo, parámetros estructurales y redistribución electrónica luego de la incorporación de Nb.

Método

Los cálculos fueron realizados dentro del marco de la teoría DFT espín-polarizado implementada por el paquete VASP [6-8]. Para la interacción core-electrón se utilizó el pseudopotencial PAW con la aproximación GGA para el término de intercambio-correlación [9].

Para la estructura del MgH_2 , se utilizó la fase estable tipo rutilo ($P42/mnm$ No 136, ver Figura 1(a)). Para modelar dicha estructura se construyó una supercelda de 72 átomos, 24 y 48 átomos de Mg e H respectivamente (ver figura 1(b)). Los parámetros de red iniciales de la celda fueron considerados a partir de resultados experimentales. Luego de la relajación se obtuvieron $a = 4.501$ Å, $c/a = 0.669$, $x = 0.305$ Å. La incorporación de Nb como impureza se generó reemplazando un átomo de Mg del centro de la supercelda por uno de Nb.

Luego de la incorporación de Nb se procedió a “relajar” la estructura mediante el algoritmo del gradiente conjugado, y la zona de Brillouin fue muestreada con una grilla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$ [10]. El criterio de convergencia en fuerza para cada átomo fue de 10^{-4} eV/Å, mientras que la diferencia de la energía total entre pasos consecutivos fue de 10^{-4} eV. La energía de corte de la base de ondas planas fue considerada en 650 eV, la cual asegura el criterio de convergencia. Una vez optimizada la geometría del sistema se procedió al cálculo de energía de ocupación, densidad de estados y magnetismo. En este paso la grilla de puntos k se incrementó a una de $15 \times 15 \times 15$.

La energía de ocupación (E_{oc}) se calcula de acuerdo a la siguiente definición:

$$E_{oc} = E(\text{Nb}+\text{MgH}_2) - [E(\text{MgH}_2) + E(\text{Nb}) - E(\text{Mg})]$$

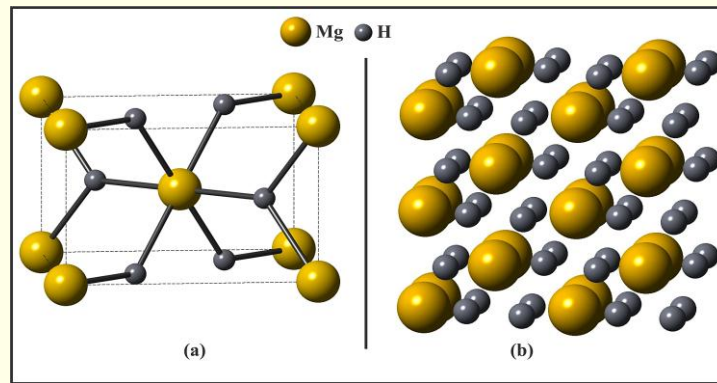


Figura 1. Estructura cristalina (a) y supercelda (b) de MgH_2

Resultados y discusión

Para comenzar analicemos el efecto que el Nb tiene sobre la geometría de su entorno. La figura 2 muestra la estructura atómica local antes y después de la sustitución. Puede verse que el efecto no es igual para todos los enlaces Mg-H y Nb-H, puesto que algunos disminuyen ligeramente, otros aumentan y los demás se mantienen sin cambio (compare figura 2(a) con (b)). Este reajuste se produce debido a la diferencia de tamaño entre Nb y Mg, y a la redistribución de cargas que los electrones d del Nb introducen.

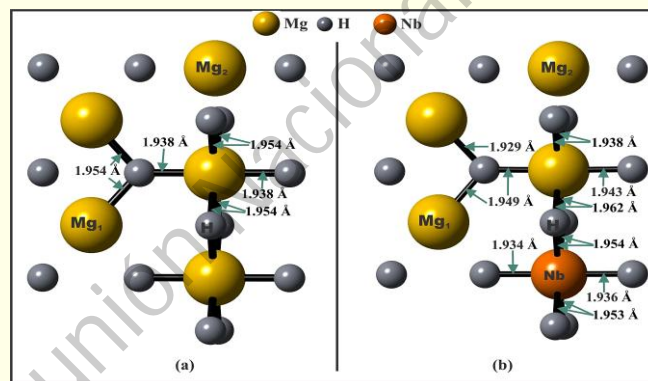


Figura 2. Estructura atómica local antes (a) y después de la sustitución de un Mg por Nb (b) de MgH_2

La tabla 1 muestra la energía de *gap*, el momento magnético y el estado de carga con y sin Nb. Puede observarse que la introducción de Nb induce un importante momento magnético, y una fuerte reducción en el *bandgap*. Si comparamos los estados de cargas en el sistema con y sin Nb vemos que el Mg no sufre cambios pero que los H sí. Esto se debe a que los primeros vecinos al Nb son átomos de H y son estos los que se ven más afectados.

Tabla 1. Energía de *gap* (E_g), momento magnético (μ) y estado de carga (Q) para MgH_2 con y sin Nb

| Sistema | MgH_2 | MgH_2+Nb |
|---------------------------|----------------|--------------------------|
| E_g (eV) | 3,79 | 1,71 |
| μ (μ_B) | 0,00 | 2,11 |
| Q_{Mg} (e^-) | +2 | +2 |
| Q_{H} (e^-) | -1 | -(0,86-1) |
| Q_{Nb} (e^-) | - | +1,25 |

Analizando la estructura electrónica, puede verse de la figura 3(a) que en la densidad de estados total (TDOS) tanto el tope de la banda de valencia (BV) como la parte inferior de la banda de conducción (BC) son dispersos. Además las contribuciones *up* y *down* son simétricas lo que es consistente con un momento magnético nulo para el hidruro puro. Por otro lado como el nivel de Fermi (E_F) está cerca de la BV es un semiconductor tipo p. La figura 3(b) muestra la proyección sobre los orbitales de los Mg y H de la TDOS, donde es claro que la mayor contribución al tope BV y la parte inferior de la BC, proviene de los estados 1s de los átomos de H y 2s del Mg respectivamente. Lo que nos permite clasificar a este hidruro con tipo s, este resultado está en buen acuerdo con el reportado por Karazhanov y colaboradores [11]. Considerando el hidruro con Nb, vemos que las contribuciones *up* y *down* son asimétricas lo que es consistente con un importante momento magnético inducido. Además aparecen estados trampa cerca del E_F , los que son responsables de la fuerte reducción del *bandgap* (ver figura 3(c)). En adición el E_F se desplaza hacia derecha lo que transforma al sistema en un semiconductor tipo n. La figura 3(d) muestra que los estados en el gap provienen del orbital d del Nb, y que la BV prácticamente no se ve afectada. Mientras que la VC se vuelve más dispersa.

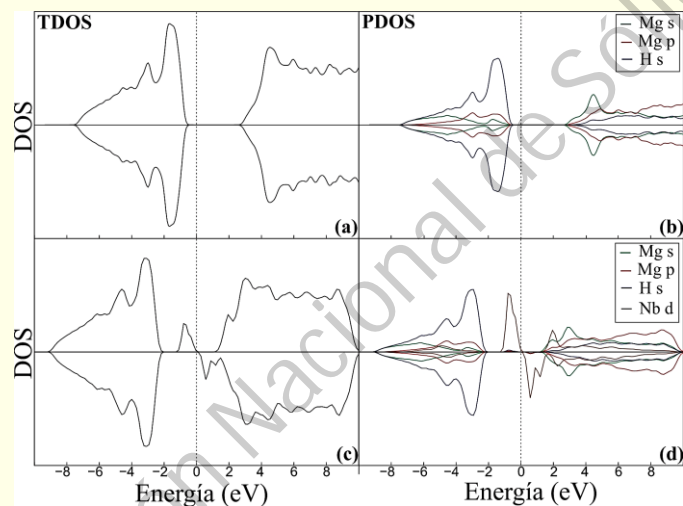


Figura 3. Curvas de DOS antes (a, b); y después de la sustitución de un Mg por Nb (c, d) de MgH_2

Las figuras 4 y 5 muestran la proyección en los orbitales de los átomos más cercanos al Nb en el hidruro con y sin Nb, respectivamente. De estas dos figuras puede verse que la interacción con el orbital d Nb se da mayormente con los orbitales s y p del Mg. Mientras que el orbital 1s del hidrogeno casi no se ve afectado.

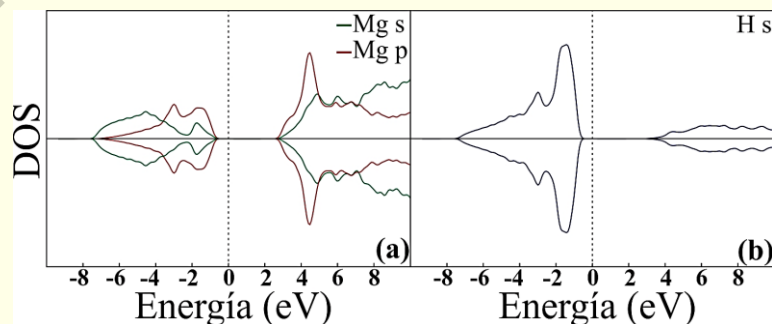


Figura 4. Curvas de DOS proyectadas sobre los átomos de Mg (a) y H (b) para MgH_2

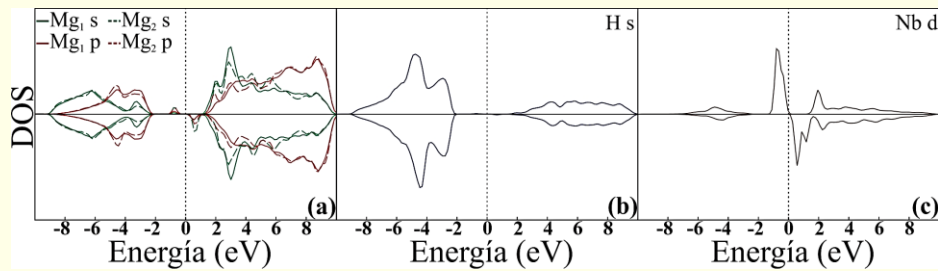


Figura 5. Curvas de DOS proyectadas sobre los átomos de Mg (a), H (b) y Nb (c) para MgH_2+Nb

Conclusiones

La estructura electrónica, geométrica y las propiedades magnéticas del MgH_2 con y sin Nb han sido estudiadas mediante cálculos DFT con polarización de espín. Nuestros cálculos muestran que la introducción del Nb provoca:

- Una ligera distorsión en la geometría local del hidruro. Lo que debilita enlaces Mg-H.
- Un importante momento magnético inducido aparece en el sistema con Nb, el cual es consistente con la asimetría que muestra la TDOS.
- La aparición de estados trampa cercar del Nivel de Fermi, los que reducen en forma importante el E_g . Además la parte inferior de la BC se vuelve más dispersa y el Nivel de Fermi se encuentra más cerca de ella, lo que hace que es sistema se comporte como un semiconductor tipo n. En lugar de tipo p, como el hidruro puro.

En resumen estos resultados sugieren que el hidruro dopado con MT es un buen candidato para aplicaciones en espintrónica, puesto que aparece momento magnético. Mientras que la reducción del *bandgap* y el hecho del tope de la BV y la parte inferior de la BC sean dispersos aumentan su conductividad lo que hace a este sistema prometedor para la llamada “electrónica de hidruros”. Por otro lado el debilitamiento de enlaces Mg-H y la estabilización en energía mejoran su performance como almacenador de hidrogeno.

Agradecimientos

Nuestro trabajo fue financiado por la ANPCyT mediante PICT 2014-1351, y PIP-CONICET 2014-2016 código 11220130100436CO, como también por SGCyT-UNS, G.B., A.J., R.L. y P.J. son miembros de CONICET. M.S. es becario de dicha institución.

Referencias

- [1] F. Lynch; J. Less-Common Met. 172 (1991) 943-958.
- [2] A. Perejón, P. Sánchez-Jiménez, J. Criado Luque, L. Pérez-Maqueda; J. All. Compd. 681(2016) 571- 579.
- [3] X. Shang, M. Bououdina, Z. Guo; J. All. Compd. 349 (2003) 217-223.
- [4] R. Yu, P. Lam; Phys. Rev. B 37 (1988) 8730-8737

- [5] Y. Song, Z. X. Guo, R. Yang; Phys. Rev. B 69 (2004) 942015-942051.
- [6] Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. 1965, 140, A1133-1138.
- [7] G. Kresse, D. Joubert; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 59 (1999) 1758-1775.
- [8] P. Blochl; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 50 (1994) 17953-17979.
- [9] J. Perdew, Y. Wang; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 45 (1992) 13244-13249.
- [10] H. Monkhorst, J. Pack; Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [11] S. Zh. Karazhanov, A. G. Ulyashin, P. Vajeeston, P. Ravindran; Philos. Mag. J. 16 (2008) 2461-2576.

VII Reunión Nacional de Sólidos



AGENCIA
NACIONAL DE PROMOCION
CIENTIFICA Y TECNOLOGICA



CIC COMISIÓN DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación

BANCOPATAGONIA



Buenos Aires
Provincia

ISBN 978-987-655-169-4



9 789876 551694