

## Estudio del magnetismo de estructuras estables de pequeños cúmulos de titanio a través de la Teoría de la Funcional de la Densidad

Elisa M. Sosa-Hernández \*\*

*Doctorado Institucional en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Álvaro Obregón 64, c.p. 78000, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México*

Pedro G. Alvarado Leyva \*

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Álvaro Obregón 64, c.p. 78000, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.  
(Recibido: 30 de septiembre de 2009; Aceptado: 10 de junio de 2010)*

Presentamos resultados de geometrías de mínima energía de pequeños cúmulos atómicos de  $Ti_n$  ( $n \leq 7$ ) usando técnicas de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad, por medio del programa SIESTA. El estado base de las estructuras geométricas de los cúmulos de Ti son configuraciones tridimensionales y altamente coordinadas. Para cada una de estas estructuras se ha calculado la energía de enlace promedio, la longitud de enlace promedio y el momento magnético promedio. Nuestros resultados muestran que existe comportamiento magnético para cúmulos con  $n \leq 5$ . Para  $n = 2-4$  el orden magnético es del tipo ferromagnético, para  $n = 5$  el orden magnético es del tipo antiferromagnético, mientras que para  $n=6$  y  $n=7$  no hay orden magnético.

*Palabras clave:* Cálculos DFT; Momentos magnéticos locales; Geometrías optimizadas

We present results of the optimum geometries of small  $Ti_n$  ( $n \leq 7$ ) clusters using ab-initio methods through the density functional theory using the SIESTA code. The ground state structures of titanium clusters prefer three dimensional geometrical configurations and with high coordination number. The average binding energy, the average bond length and the average magnetic moment are calculated. Our results show that the magnetic behavior is present for  $Ti_n$  clusters with  $n \leq 5$ . For  $n = 2-4$  the magnetic order into the cluster is ferromagnetic-like, for  $n = 5$  the magnetic order is antiferromagnetic-like, whereas for  $n=6$  and  $n=7$ , our results show the absence of magnetic order.

*Keywords:* DFT calculations; Local magnetic moments; Optimized geometries

### 1. Introducción

Los cúmulos atómicos de metales de transición (MT) presentan un reto tanto teórico como experimental; la búsqueda del estado base de cúmulos atómicos es interesante e importante aún para cúmulos pequeños. Sin embargo, es difícil encontrar el estado de mínima energía a medida que el número de átomos aumenta debido a que el número de posibles arreglos geométricos crece muy rápidamente con el tamaño del cúmulo.

Los cúmulos que han recibido mucha atención son los que están constituidos por MT 3d del grupo del Fe cuyas propiedades magnéticas y electrónicas son muy sensibles al entorno estructural y químico de los átomos. Los cúmulos de MT tienen estructuras electrónicas complicadas debido a sus capas electrónicas 4s3d que son capas abiertas por lo que, determinar y entender su geometría y sus propiedades magnéticas y electrónicas es un reto tanto experimental como computacional.

Entre los cúmulos atómicos de MT más estudiados están los cúmulos de titanio ya que estudios previos han revelado que sus propiedades físicas y químicas presentan fluctuaciones de acuerdo con el tamaño del sistema.

Los cúmulos de titanio han recibido mucha atención desde el punto de vista teórico usando métodos basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad (TFD): cúmulos neutros  $Ti_n$  con  $n \leq 5$  [1] y cúmulos aniónicos con  $n = 3-8$  y  $n = 13$  han sido estudiados [2]. No existe en la literatura científica, reportes de estudios de estos cúmulos usando otro nivel de teoría para corroborar los resultados experimentales.

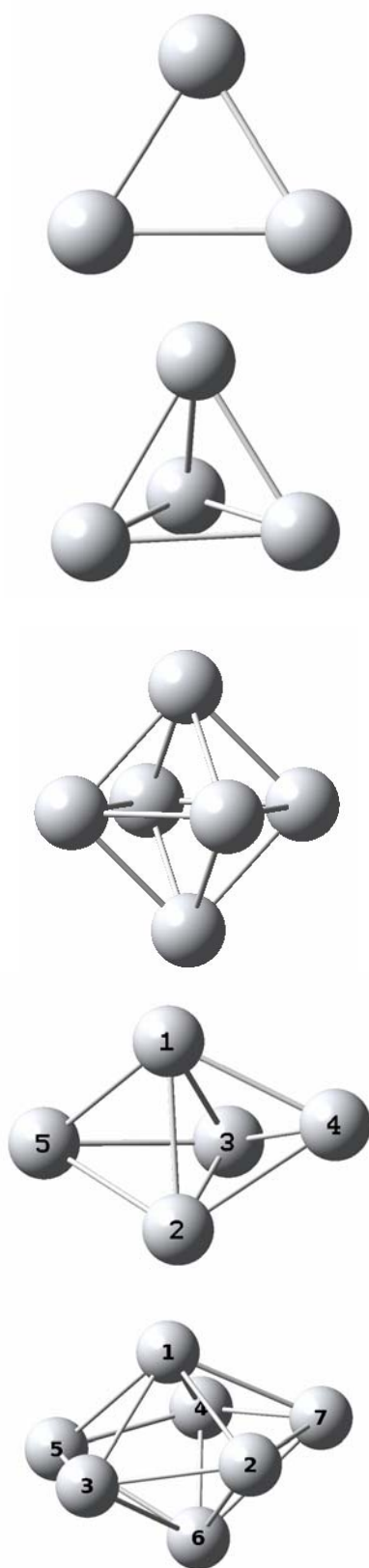
Además de los cúmulos homo nucleares de Ti, existen investigaciones sobre las propiedades magnéticas de cúmulos binarios Ni-Ti [3] y el estudio de las propiedades mecánicas de nanoalambres de  $TiSi_2$  [4].

En este trabajo, presentamos resultados del estudio de las propiedades magnéticas de las estructuras de mínima energía de cúmulos pequeños  $Ti_n$  ( $n \leq 7$ ) usando el esquema de la TFD. El resto del artículo está organizado como sigue.

En la sección 2 se presenta una descripción del método computacional usado; en la sección 3 presentamos los resultados y la discusión de ellos y finalmente presentamos las conclusiones de nuestro trabajo.

\*pal@fciencias.uaslp.mx

\*\* En estancia sabática de la Facultad de Contaduría y Administración de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí



**Figura 1.** Estructuras de mínima energía para cúmulos  $Ti_n$ , para  $n = 3$ ,  $n = 4$  y  $n = 6$ , todos los sitios atómicos son equivalentes.

## 2. Método de cómputo

El estudio de los cúmulos de Ti presentado en este trabajo fue realizado usando la TFD a través del programa SIESTA [5] dentro de la aproximación de gradiente generalizado (AGG), para el potencial de intercambio-correlación hemos usado la aproximación de Perdew, Burke and Ernzerhof [6] y el pseudo potencial que hemos usado es el propuesto por Troullier-Martins [7] en la forma factorizada de Kleinman-Bylander [8] y los electrones de valencia son descritos por combinaciones lineales de orbitales pseudo atómicos numéricos usando una base doble-zeta que toma en cuenta funciones de polarización (DZP) [9].

Para representar la densidad de carga eléctrica hemos usado una red de integración en un corte de 150 Ry.

Todos los cúmulos fueron totalmente relajados sin ninguna restricción y la geometría optimizada se alcanzó hasta que las fuerzas fueran menos que 0.01 eV/Å.

La energía de enlace promedio de los cúmulos de titanio es definida como:

$$E_b = (-E_{\text{total}} + nE_0)/n$$

Donde  $E_0$  es la energía del átomo Ti,  $E_{\text{total}}$  es la energía total del cúmulo  $Ti_n$ .

Para obtener las estructuras de mínima energía para cada cúmulo, en el proceso de optimización, se tomaron en cuenta varias estructuras geométricas, lineales, bidimensionales y tridimensionales.

En este nivel de aproximación, obtuvimos las estructuras optimizadas y el comportamiento magnético de cada uno de los cúmulos estudiados en este trabajo.

## 3. Resultados y discusión

La molécula diatómica  $Ti_2$  fue estudiada experimentalmente por Doverstål y colaboradores [10] usando técnicas de fotoionización, y la longitud de enlace que obtuvieron fue de 1.9429 Å.

Teóricamente Wie [11] obtuvo una longitud de enlace de 1.933 Å usando la aproximación local de espín. Nuestros resultados muestran una longitud de enlace de 1.947 Å estando en buena concordancia con los resultados anteriores, además con un estado base de espín total 1, mostrando comportamiento magnético.

En la figura 1, mostramos los arreglos geométricos de mínima energía para las estructuras  $Ti_n$  con  $n \geq 3$  y en la tabla 1 se proporcionan los resultados para el momento magnético promedio, la energía de enlace por átomo y la longitud de enlace promedio para cada una de las estructuras optimizadas.

Para el proceso de optimización del cúmulo  $Ti_3$ , los arreglos geométricos de prueba que consideramos fueron triángulos y líneas rectas; siendo el triángulo equilátero el

**Tabla 1.** Valores del momento magnético promedio (en unidades de  $\mu_B$ ), energía de enlace por átomo (en unidades de eV/átomo) y la longitud de enlace promedio (en unidades de Å) de todos los cúmulos estudiados en este trabajo.

Cúmulo	Momento magnético promedio	Energía de enlace promedio	Longitud de enlace promedio
Ti <sub>2</sub>	1.0	2.45	1.94
Ti <sub>3</sub>	1.33	3.04	2.32
Ti <sub>4</sub>	1.0	3.19	2.4
Ti <sub>5</sub>	0.044	3.78	2.47
Ti <sub>6</sub>	0.0	3.98	2.51
Ti <sub>7</sub>	0.0	4.22	2.5

de mínima energía con lados de 2.32 Å, ver figura 1. En esta estructura los momentos magnéticos locales apuntan en la misma dirección siendo el orden magnético del tipo ferromagnético y el momento magnético promedio de este cúmulo es de 1.33  $\mu_B$ .

Para  $n \geq 4$ , para obtener la estructura de mínima energía, como geometría de prueba, se consideraron arreglos geométricos lineales, bidimensionales y tridimensionales, por ejemplo para el cúmulo Ti<sub>5</sub>, se considero la línea recta, pentágonos regulares y no regulares (como estructuras planas) y como arreglos tridimensionales se consideraron tetraedros, octaedros regulares y no regulares y otras estructuras.

Para la molécula de Ti con 4 átomos, la geometría optimizada corresponde a un tetraedro regular con longitudes de enlaces de 2.4 Å; todos los sitios tienen la misma coordinación  $z = 3$  y los momentos magnéticos locales están acoplados de manera ferromagnética y el momento magnético promedio es 1  $\mu_B$ . La estructura plana y el arreglo lineal están por encima del cúmulo optimizado a 0.24 eV y 0.67 eV respectivamente.

Zhao y colaboradores [12] usando el método de ondas planas, obtuvieron un tetraedro regular de lados 2.51 Å.

La geometría de mínima energía para el cúmulo Ti<sub>5</sub> corresponde a una bipirámide trigonal, presenta 2 tipos de átomos equivalentes; el primero de ellos, sitios 1, 2 y 3, están localizados en un plano vertical, con una longitud de enlace de 2.47 Å, cada uno de estos átomos tiene coordinación  $z = 4$ ; los otros átomos con posiciones equivalentes están localizados a los lados del plano vertical (sitios 4 y 5), ver figura 1, cada uno de ellos tienen 3 átomos de Ti como primeros vecinos con una longitud de enlace de 2.47 Å. En esta estructura el orden magnético es del tipo antiferromagnético, el valor de los momentos magnéticos locales de los átomos en el plano vertical es de 0.56  $\mu_B$  y los de los otros átomos es de -0.73  $\mu_B$ .

Para la estructura con 6 átomos, la geometría optimizada corresponde a un octaedro regular con aristas de 2.51 Å, en este cúmulo encontramos la ausencia de orden magnético, este mismo comportamiento lo encontramos en Ti<sub>7</sub>, donde la estructura con la mas baja energía es una bipirámide pentagonal con 2 tipos de átomos equivalentes; los átomos localizados en un plano horizontal (átomos ecuatoriales),

sitios 2, 3, 4, 5 y 7, y átomos que están localizados encima y debajo de este plano (átomos polares), sitios 1 y 6, ver figura 1. La longitud de enlace entre los átomos ecuatoriales es 2.47 Å y la distancia entre cada uno de estos átomos con los átomos polares es 2.54 Å.

De la tabla 1, podemos notar que en todos los cúmulos estudiados, la longitud de enlace promedio es mas baja que 2.89 Å, que representa la distancia a primeros vecinos en el sólido infinito de Ti, pero aumenta con el tamaño del cúmulo.

Los resultados obtenidos en este trabajo para  $n \leq 6$ , concuerdan muy bien con los reportados en la referencia [12], para Ti<sub>3</sub> ellos obtuvieron un triángulo equilátero con una longitud de enlace de 2.28 Å, y para Ti<sub>4</sub> su estructura de mas baja energía es un tetraedro regular con aristas de 2.51 Å de longitud, para  $n = 5$  y  $n = 6$  sus resultados muestran una bipirámide trigonal de 2.54 Å de arista y un octaedro regular con 2.62 Å de longitud de enlace, respectivamente.

En la referencia [2], la geometría optimizada para Ti<sub>7</sub> es una bipirámide pentagonal con longitudes de enlace en el rango 2.55 Å – 2.62 Å, nuestro resultado para este cúmulo, muestra el mismo arreglo geométrico pero con longitudes de enlace en el rango 2.47 Å – 2.51 Å.

#### 4. Conclusiones

Se estudio el comportamiento magnético de pequeños cúmulos de Ti usando la TFD en el nivel de teoría AGG y la base DZP. Y nuestras conclusiones son presentadas:

- Todas las estructuras optimizadas son compactas, altamente simétricas y altamente coordinadas.
- Todos los cúmulos tienen longitud de enlace promedio más bajo que la distancia a primeros vecinos en el sólido infinito de Ti.
- El estado base para cúmulos Ti<sub>n</sub> con  $n=2-4$  presentan orden magnético del tipo ferromagnético, mientras que para  $n=5$ , el orden magnético del tipo antiferromagnético esta presente.
- El estado base para Ti<sub>n</sub> con  $n = 6$  y  $n = 7$ , no presenta orden magnético.

#### References

- [1]. Jiguang Du, Hongyan Wang, and Gang Jiang, J. Mol. Structure: THEOCHEM **817**, 47 (2007).
- [2]. Miguel Castro, Shu-Rong Liu, et al, J. Chem. Phys. **18**, 2116 (2003).
- [3]. Natarajan Sathiyamoorthy Venkataramanan, J. Mol. Structure: THEOCHEM **856**, 9 (2008).
- [4]. Chenxia Zou, Guangyin Jing, et al, Phys. Lett. A **373**, 2065 (2009).
- [5]. Ordejon, E Artacho, and J.M. Soler, Phys. Rev. B **53**, 10441 (1996).
- [6]. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [7]. N. Troulliers and J.L. Martrins, Phys. Rev. **43**, 1993 (1991).

- [8]. L. Kleinman, and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [9]. O.F. Sankey, and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).
- [10]. M. Doverstål, L. Karlsson, B. Lindgren, and U. Sassenberg, Chem. Phys. Lett. **270**, 273 (1997).
- [11]. S.H. Wie, Z. eng, J.Q. You, X.H. Yan, and X.G. Gong, J. Chem. Phys. **113**, 11127 (2000).
- [12]. Jijun Zhao, Qi Qiu, Baoiln Wang, et al, Solid State Commun. **118**, 157 (2001).