



## Simulación Monte Carlo del Proceso de Relajación Superficial en Nanopartículas de Magnetita

J. Mazo-Zuluaga<sup>1</sup>, J. Restrepo<sup>1</sup> y Y. Labaye<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Estado Sólido, Grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica, Instituto de Física, Universidad de Antioquia. A. A. 1226 Medellín-Colombia.

<sup>2</sup> Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Universidad de Maine, Le Mans, Francia.

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

### Resumen

El presente trabajo se enfoca en el proceso de relajación de los átomos de superficie en nanopartículas de magnetita. Con este propósito se simula una nanopartícula de magnetita de 3 nm de diámetro y se monitorea su energía como resultado de los cambios estructurales en función de la temperatura siguiendo un proceso de “*simulated annealing*”. Para el proceso de optimización energético se implementa el método de Monte Carlo y se calcula la energía del sistema tomando en cuenta potenciales tipo Buckingham para las interacciones de corto alcance que tienen lugar entre pares de iones:  $O^{2-}-O^{2-}$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_A$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_B$  y  $O^{2-}-Fe^{2+}_B$ . Se incluye también en el cálculo un potencial Coulombiano que responde por las interacciones de largo alcance, esta contribución a la energía se calcula de manera exacta sobre toda la muestra considerando las interacciones entre todos los posibles pares de iones en el sistema. Finalmente se presentan resultados de las funciones de distribución radial y angular antes y después del proceso de relajación.

**Palabras claves:** nanopartículas, magnetita, relajación estructural.

### Abstract

This study is focused on the relaxation process for atoms in the surface of magnetite nanoparticles. To fulfill this purpose we simulate a magnetite nanoparticle 3 nm in diameter, and register its energy, as a function of temperature, resulting from structural changes by following a simulated annealing process. For the energetic optimization process a Monte Carlo method is implemented and the system energy, involving Buckingham potentials for short-range interactions taking place for  $O^{2-}-O^{2-}$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_A$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_B$  and  $O^{2-}-Fe^{2+}_B$  pairs, is computed. A Coulombian potential, for taking into account long-range interactions, is also included in this calculation. Such a contribution is computed exactly, over the complete sample, by counting interactions between all possible pairs in the system. Finally, results on the radial and angular distribution functions, before and after the relaxation process, are presented.

**Keywords:** nanoparticles, magnetite, structural relaxation.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

### 1. Introducción

El estudio y modelamiento de la estructura atómica de interfaces ha sido un aspecto de amplio interés en el campo de los materiales nanoestructurados. Por otro lado, dependiendo del tamaño de la muestra un determinado compuesto puede exhibir propiedades físicas diferentes a las que presenta en forma de material masivo (*bulk*), debido a diversos

factores conocidos como efectos de tamaño finito. Entre estos se puede contar: cambios en el número de coordinación, presencia de espines no-compensados como resultado del rompimiento de simetría en los bordes, rugosidad, desorden estructural en la superficie, cambios en la estequiometría etc [1]. En este trabajo se pretende abordar el estudio del desorden estructural superficial y realizar la simulación

de un proceso de relajación térmica en la superficie de magnetita en forma de nanopartículas.

## 2. Modelo y detalles computacionales

Para calcular la energía total del sistema de estudio se emplea el método de Monte Carlo con dinámica de Metropolis y un esquema de “*simulated annealing*”. La muestra se construye partiendo de la estructura propia de la magnetita *Fd3m* (con 32 oxígenos y 24 hierros por celda unidad) y llevando a cabo un proceso de esculpido para iones que queden a una distancia mayor de 3 nm, contados a partir de un ion central. Con esto la muestra resultante contiene 1259 iones en total. En el proceso de relajación se tiene en cuenta una función de energía estructural total de la forma:

$$E = \sum_{\langle i,j \rangle} \left( A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - C_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

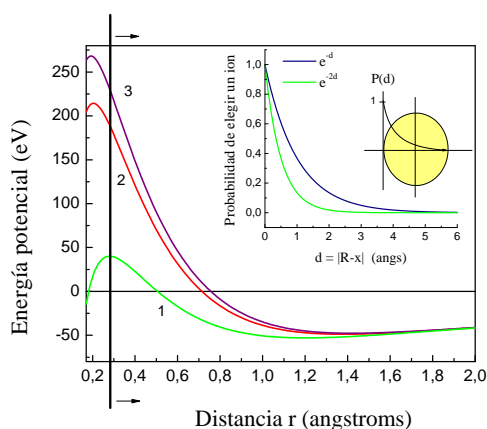
La primer suma involucra potenciales tipo Buckingham para el conteo de las interacciones de corto alcance y se realiza sobre pares de iones primeros vecinos, siendo  $r_{ij}$  la distancia entre los iones.  $A$ ,  $\rho$  y  $C$  son parámetros que se determinan mediante ajustes empíricos, en este caso, para magnetita se han tomado los valores reportados por Woodley [2,3] de acuerdo al tipo de iones que interactúan:  $O^{2-}-O^{2-}$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_A$ ,  $O^{2-}-Fe^{3+}_B$  y  $O^{2-}-Fe^{2+}_B$ . Este es un enfoque de potenciales interatómicos empíricos del tipo “*many-body*” que se emplea para modelar la repulsión de Pauli y las fuerzas de Van der Waals entre pares de iones en nuestro sistema. Usualmente, cuando estos potenciales se ajustan de manera empírica, los iones se encuentran en sus posiciones de equilibrio. La forma resultante para dichos potenciales se muestra en la Fig.1. para  $O^{2-}-Fe^{2+}_B$  (curva 1),  $O^{2-}-Fe^{3+}_B$  (curva 2) y  $O^{2-}-Fe^{3+}_A$  (línea 3). La segunda suma en la Eqn. 1 responde por la interacción electrostática de largo alcance y se calcula entre todo posible par de cargas  $q_i q_j$  en la muestra. En el proceso de relajación se tiene en cuenta también una función de probabilidad de selección del ion para intentar su movida de acuerdo con la expresión  $P(d) = e^{-\alpha d}$  [1], donde  $d$  es la distancia entre el ion considerado y la superficie (interface partícula-vacío). Aquí  $\alpha$  es un parámetro ajustable con valores entre 0.5 y 2  $\text{angs}^{-1}$  [1] que permite obtener un sistema con una variación suave en la interface *core-superficie*. Así, son los iones estructuralmente más cercanos a la superficie los que sufren principalmente el proceso de relajación, mientras que los iones más internos tienen una probabilidad baja (pero no nula) de moverse en el proceso (ver inserto en la Fig.1.), simulando así su mayor ligadura al estar localizados más adentro en la estructura (simetría

completa a diferencia de los átomos superficiales). El proceso de “*simulated annealing*” se realizó en el rango de temperaturas [800 K, 0.1 K] siguiendo una ley  $T_{i+1} = \lambda T_i$  con  $\lambda = 0.96$  y sobre  $1 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo; y el tamaño del paso de movida,  $\Delta x_0$ , se varió entre 0.5 y 3 angstroms. Finalmente, se calculan los histogramas de distribución radial (FDR) y distribución angular (FDA) antes y después de la relajación para evaluar el desorden resultante.

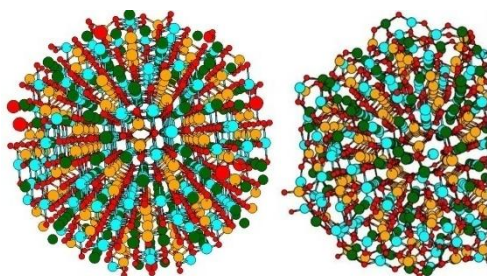
## 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la forma de la energía potencial tipo Buckingham empleada para las interacciones Fe – O. Se muestra también la distancia mínima aceptada entre dos iones (ligadura de 3-cuerpos) para evitar que se dé una contracción infinita en el sistema por efecto de la forma del potencial a distancias pequeñas ( $< 0.3$  angstroms). Se muestra también, en el inserto de esta figura, la forma de la probabilidad de elección  $P(d)$  de los iones, en función de la distancia  $d$  a la superficie, para dos valores del parámetro  $\alpha$ . En la Figura 2 se muestra un esquema de la nanopartícula antes y después del proceso de relajación. Aquí los iones de oxígeno se representan por esferas de color rojo, los iones  $Fe^{3+}_A$  se muestran en amarillo, mientras que los iones  $Fe^{3+}_B$  y  $Fe^{2+}_B$  aparecen en azul claro y verde respectivamente. Nótese los cambios leves en la estructura, principalmente a nivel de la superficie, a consecuencia del efecto de desorden superficial como resultado del rompimiento de simetría estructural debido a la superficie.

Para confirmar la presencia de desorden estructural, en las Figuras 3 y 4 se reportan los resultados obtenidos para el proceso de relajación correspondientes a  $\alpha = 2 \text{ angstroms}^{-1}$  y  $\Delta x_0 = 1.8 \text{ angstroms}$ . Se muestran los histogramas de la FDR (calculado hasta 8 angstroms) y la FDA (entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ) antes y después de la relajación. Esta FDR presenta información estructural del sistema, en cuanto da, para cada átomo, el número de átomos localizados a una distancia  $r$  dentro de un cascarón esférico de espesor  $dr$  (i.e. entre  $r$  y  $r+dr$ ). Como primera observación, se nota que para la muestra original, antes del proceso de relajación, la FDR presenta los picos característicos de la magnetita dando la ubicación de primeros, segundos, terceros vecinos, etc. Así como en la FDA se obtienen los picos correspondientes a los valores de ángulos para los respectivos enlaces en la estructura ( $90^\circ$  y  $125^\circ$ ). Sin embargo, como resultado de la relajación, los picos en la FDR se hacen más anchos, indicando la existencia de varios tipos de ambientes atómicos. De la misma forma ocurre para los picos en la FDA. Estos resultados pueden interpretarse como debidos a la existencia de un tipo de desorden local como resultado de excesos de energía en la muestra dada la condición de rompimiento de simetría estructural en la superficie.



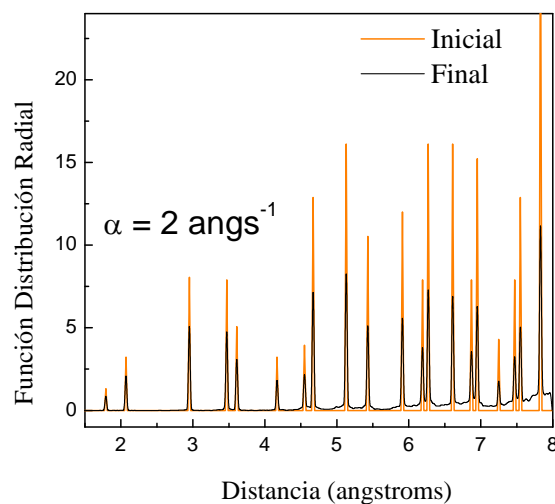
**Fig. 1.** Funciones de energía potencial para pares de iones  $O^{2-}-Fe^{2+}_B$  (1),  $O^{2-}-Fe^{3+}_B$  (2) y  $O^{2-}-Fe^{3+}_A$  (3). El inserto ilustra la función de probabilidad para elección de un ion para el intento de una movida.



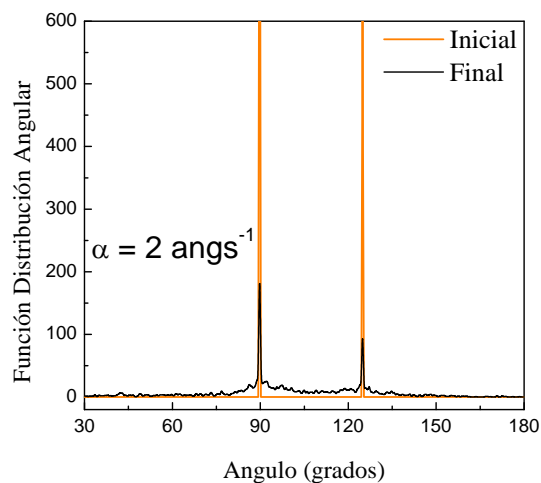
**Fig. 2.** Representación de la nanopartícula antes (izquierda) y después (derecha) de la relajación. Nótese los cambios leves en la estructura, principalmente a nivel de la superficie.

### Agradecimientos

Este trabajo recibió apoyo de los siguientes proyectos: Ecos-Nord Colombia-Francia 2007-2008; COLCIENCIAS No. 1115-05-17603, Sostenibilidad 2007-2008 GICM UdeA, Sostenibilidad 2007-2008 GES de la Universidad de Antioquia. Uno de los autores (J. M-Z) agradece muy especialmente el apoyo de COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia.



**Fig. 3.** Histograma de las posiciones atómicas antes y después del proceso de relajación.



**Fig. 4.** Histograma de distribución angular antes y después (línea oscura) del proceso de relajación.

### Referencias

- [1] M. Grafouté, Y. Labaye, F. Calvayrac and J.M. Greneche, Eur. Phys. J. B **45**, 419 (2005).
- [2] S.M. Woodley, C.R. Catlow, P. Piszora, K. Stempin and E. Wolska, J. Sol. Sta. Chem. **153**, 310 (2000).
- [3] S.M. Woodley, P.D. Battle, J.D. Gale and C.R. Catlow, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 2535 (1999).