

POTENCIAL TIPO 'ÁTOMO EMBEBIDO' PARA LA INTERACCIÓN MG-NI

M. Ruda ^(a,b)*1, G. García ^(c), D. Farkas ^(d), J. Abriata ^(a,c)

^(a)Centro Atómico Bariloche CNEA, (8400) Bariloche Río Negro- Argentina

^(b)CRUB, Univ. Nac. Comahue

^(c)Instituto Balseiro Univ. Nac. de Cuyo.

^(d)Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0237

e-mail: ruda@cab.cnea.edu.ar

El sistema Mg-Ni ha recibido particular atención por su uso en el almacenamiento de H. En este trabajo presentamos un potencial de interacción tipo 'átomo embebido' para el sistema Mg-Ni, con vistas a la simulación posterior del ternario Mg-Ni-H. El potencial de Mg-Ni fue obtenido por combinación de los potenciales de Mg puro y de Ni puro de la literatura, ambos transformados a 'pares efectivos' y normalizados a densidades atómicas similares para asegurar su compatibilidad. Este potencial de Mg-Ni fue ajustado a los parámetros de red y al módulo de compresibilidad de estructuras hipotéticas más simples que las de los intermetálicos experimentales, calculadas a partir de primeros principios. Las estructuras simples utilizadas, B2, NaCl y L1₀, fueron calculadas con el método FP-LAPW, con 800 puntos k totales y convergencia de 0.001 Ry. El potencial de Mg-Ni así obtenido reproduce bastante bien las propiedades termodinámicas de los intermetálicos observados experimentalmente, Mg₂Ni (hP18) y MgNi₂ (hP24). También hemos calculado la estructura metaestable anti-fluorita de Mg₂Ni (cF12).

The Mg-Ni system has received considerable attention as a suitable material for hydrogen storage. In this work we present an interatomic potential of the 'embedded atom' (EAM) type for the Mg-Ni interaction that can be used in the atomistic simulation of the ternary system Mg-Ni-H. The Mg-Ni interatomic potential was obtained as a combination of the pure Mg and Ni potentials taken from the literature. Both sets of EAM functions were transformed to effective pairs and normalized to similar atomic densities in order to assure compatibility. The Mg-Ni interatomic potential was fitted to the lattice parameters and the bulk moduli of hypothetical MgNi structures calculated from first-principles that are simpler than the experimental Mg-Ni intermetallics. The more simple B2, NaCl and L1₀ structures were calculated using the FP-LAPW method, with 800 k-points and 0.001 Ry convergence. The Mg-Ni interatomic potential thus obtained reproduces quite well the thermodynamic properties of the experimental intermetallics Mg₂Ni (hP18) and MgNi₂ (hP24). We also calculated the metaestable anti-fluorite (cF12) structure for Mg₂Ni.

I. INTRODUCCION

El conocimiento de las propiedades termoquímicas del sistema Mg-Ni-H es directamente aplicable al diseño racional de aleaciones apropiadas para almacenar hidrógeno. El magnesio es un material ideal para este propósito por ser liviano y por su bajo costo, y su hidruro contiene 7.52% en peso de H. Sin embargo, la cinética de formación de este hidruro es lenta, y el níquel parece jugar un papel importante como catalizador.

Una forma de estudiar el sistema consiste en la simulación atomística del mismo con el método de potenciales semiempíricos tipo 'átomo embebido' (EAM)⁽¹⁾. Estos potenciales reducen considerablemente el tiempo de cálculo con respecto a cálculos *ab-initio* que están todavía limitados a unos pocos cientos de átomos, y pueden ser aplicados en problemas de mayor escala (hasta 10⁷ - 10⁸ átomos). Para aplicar el EAM en aleaciones es necesario contar con un conjunto de tres funciones para cada elemento interviniente, y un potencial de interacción por cada par de elementos distintos. Todas estas funciones deben ser compatibles

entre sí. A través de una transformación a 'pares efectivos'⁽²⁾ y una normalización de las densidades electrónicas a valores similares, contamos con potenciales EAM compatibles para el Mg⁽³⁾, el Ni⁽⁴⁾ y el H^(1,5) y hemos desarrollado en otros trabajos potenciales de interacción Ni-H⁽⁵⁾ y Mg-H⁽⁶⁾ también compatibles.

En este trabajo nos propusimos la obtención de un potencial de interacción tipo EAM para el Mg-Ni. Del diagrama de fases del sistema ⁽⁷⁾ se observa que sólo existen dos intermetálicos: Mg₂Ni (hP18) y MgNi₂ (hP24), y que las soluciones sólidas en ambos extremos del diagrama son casi inexistentes. Decidimos ajustar el potencial a la información generada a partir de cálculos de primeros principios para estructuras simples, y verificar a posteriori los datos termodinámicos experimentales.

En la siguiente sección se presentan los fundamentos del método de primeros principios utilizado y los resultados obtenidos para las estructuras B2, NaCl and L1₀. A continuación se discute el método de 'átomo embebido', y se presenta el potencial Mg-Ni desarrollado comparando los resultados de la simulación con los valores experimentales.

¹ Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

II. CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS (FP-LAPW) PARA EL SISTEMA MG-NI

Los cálculos de primeros principios fueron realizados con el método FP-LAPW dentro del formalismo de funcional densidad en la aproximación de densidad local. Las ecuaciones de Kohn y Sham fueron resueltas en una base linealizada de ondas planas aumentadas, considerando el potencial autoconsistente de carozos iónicos y electrones. El programa de cálculo utilizado es el WIEN97⁽⁸⁾. Los únicos datos de entrada necesarios en un cálculo de estas características son la posición de los átomos y su número atómico. A partir de estos datos es posible obtener la energía total del sistema, la densidad de carga electrónica, las fuerzas interatómicas y la estructura electrónica (bandas y densidad de estados). En los cálculos presentados en este trabajo los parámetros numéricos utilizados por el programa fueron: 800 puntos k, convergencia de 0.001 Ry y RMT=1.8 au.

El volumen de equilibrio del cristal V_0 y el módulo de compresibilidad B_0 de los compuestos ficticios de composición MgNi fueron determinados calculando energías totales como función de parámetros de red. La energía de cohesión E_0 se define como la diferencia de energía total en $V=V_0$ y la energía de los átomos libres en el nivel cero. La Figura 1 muestra la variación de la de energía de cohesión por átomo con el volumen atómico para las estructuras B2, NaCl y $L1_0$. Se observa que la estructura B2 es la más favorecida energéticamente.

Hay varias formas posibles para obtener V_0 y B_0 a partir de las curvas de la Figura 1⁽⁹⁾. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por un lado ajustando a una parábola los puntos cercanos al mínimo de cada curva, y por otro ajustando todos los puntos a la ecuación de estado de Rose et al.⁽¹⁰⁾

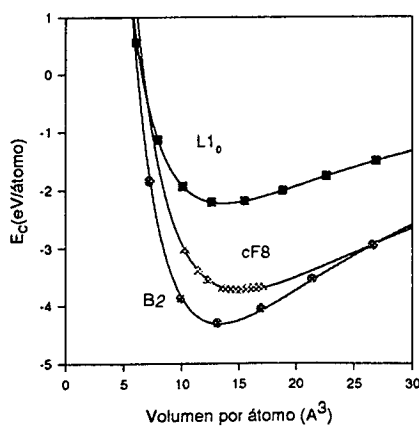


Figura 1. Los símbolos corresponden a nuestros cálculos FP-LAPW de estructuras hipotéticas de composición MgNi. Las líneas muestran los ajustes de cada estructura a la ecuación de estado de Rose et al.⁽⁸⁾.

TABLA I: RESULTADOS DE CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

| Estructura | Parábola. ⁽⁹⁾ | | | Rose et al. ⁽¹⁰⁾ | | |
|------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
| | E_0 eV/at | V_0 Å ³ /at | B_0 GPa | E_0 eV/at | V_0 Å ³ /at | B_0 GPa |
| B2 | -4.413 | 13.12 | 117.6 | -4.33 | 13.30 | 113.5 |
| NaCl | -3.386 | 15.15 | 69.8 | -3.74 | 15.17 | 20.7 |
| $L1_0$ | -2.21 | 15.5 | 58.9 | -2.22 | 13.63 | 62.0 |

III. MÉTODO DE 'ÁTOMO EMBEBIDO'

La expresión de la energía de cohesión de un sistema metálico, según el EAM, es de la forma:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

donde:

$V_{ij}(R_{ij})$: potencial de repulsión entre los átomos i, j separados una distancia R_{ij}

$F_i(\rho)$: energía para embeber el átomo i en la densidad electrónica ρ

$\rho_{h,i}$: densidad electrónica en el átomo i debida a los otros átomos del sistema.

$$\rho_{h,i} = \sum_j \rho_j(R_{ij}) \quad (2)$$

Para metales puros, la energía de cohesión queda determinada conociendo las funciones F , V y ρ . En el caso de aleaciones, es necesario determinar la interacción entre los átomos de los distintos elementos. Para asegurar compatibilidad entre los potenciales es conveniente usar la siguiente transformación a 'pares efectivos'

$$F^{ef}(\rho) = F(\rho) - r F(\rho_0) \quad (3)$$

$$V^{ef}(R) = V(R) + 2 \rho(R) F(\rho_0) \quad (4)$$

Esta transformación no modifica la energía total, pero hace que la primera derivada de la función F^{ef} sea cero en la densidad electrónica de la red perfecta del metal (ρ_0); como además F^{ef} tiene muy escasa curvatura esto implica que la contribución de esta función a la energía de un defecto es muy pequeña. Asimismo, en este método de cálculo, la densidad electrónica de los metales puros está determinada a menos de una constante, de manera que se puede normalizar a distintos valores sin cambiar la energía total de dichos metales puros. En las aleaciones es conveniente tener todas las densidades electrónicas de los elementos intervinientes normalizadas en un valor similar, para asegurar la compatibilidad de los potenciales⁽²⁾

En el presente trabajo hemos usado para el Ni las funciones empíricas determinadas por Voter y Chen⁽⁴⁾ y para el Mg las de Pasianot et al.⁽³⁾ Para el potencial de interacción Mg-Ni se propuso una combinación simple de los dos potenciales de pares del Mg y Ni puros, de manera que la forma del potencial mezclado es similar a la de V^{ef} de los elementos puros.

Se ajustó la misma a los parámetros de red y módulos de compresibilidad de las estructuras B2 y NaCl de la Tabla 1 (Rose et al). El potencial de pares Mg-Ni resultante del ajuste está representado en la Figura 2, junto con los potenciales efectivos del Mg y Ni puros.

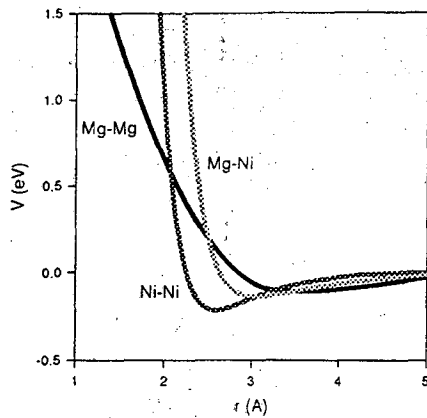


Figura 2. Potenciales de interacción V^{ef} para el $Mg^{(3)}$ y el $Ni^{(4)}$ normalizados a $\rho_0 = 0.38 \text{ \AA}^{-3}$, y potencial de interacción Mg-Ni ajustado a parámetros de estructuras hipotéticas calculadas a partir de primeros principios en este trabajo.

Con este potencial se simularon las estructuras de los intermetálicos reales y de la fluorita. Este último compuesto es de interés porque su estructura es la que presenta la variedad de alta temperatura del hidruro Mg_2NiH_4 , con los átomos de H colocados en sitios intersticiales⁽¹¹⁾. Los resultados se pueden ver en la Tabla 2.

TABLA 2: RESULTADOS DEL POTENCIAL DE INTERACCIÓN MG-NI OBTENIDO EN ESTE TRABAJO

| Compuesto | $-E_0$ (eV/at) | a_0 (Å) | c_0 (Å) |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Mg_2Ni hP18 | 2.45 2.55 exp ⁽⁷⁾ | 5.216 5.216 exp ⁽⁷⁾ | 13.25 13.20 exp ⁽⁷⁾ |
| Mg_2Ni cF12 | 2.28 1.28 ^{FPLAPW} | 6.00 6.000 ^{FPLAPW} | |
| $MgNi_2$ hP24 | 3.41 3.53 exp ⁽⁷⁾ | 4.80 4.805 exp ⁽⁷⁾ | 15.78 15.77 exp ⁽⁷⁾ |

Los valores de energía de cohesión de los compuestos intermetálicos experimentales han sido calculados a 0K a partir de las entalpías de formación de dichos compuestos referidas a los elementos puros Mg hcp y Ni fcc. Se observa que tanto los valores de energía como las constantes de red predichas por nuestro potencial se ajustan satisfactoriamente. La fluorita es una estructura metaestable, hecho que nuestro cálculo reproduce.

IV. CONCLUSIONES

Hemos desarrollado un potencial tipo 'átomo embebido' para la interacción Mg-Ni ajustándolo a propiedades estructurales de fases metaestables calculadas a partir de primeros principios. El potencial así obtenido predice satisfactoriamente las energías de cohesión y los parámetros de red de los intermetálicos experimentales del sistema Mg-Ni. Además es en principio compatible con otros potenciales necesarios para simular el comportamiento del hidrógeno en aleaciones de Mg-Ni.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Fundación Balseiro, la Cooperativa de Electricidad Bariloche, y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a quienes agradecemos.

REFERENCIAS

- Daw M.S. y M.J. Baskes Phys. Rev. B 29 6443 (1984).
- Johnson R.A. en Many Atoms Interactions in Solids, Springer Verlag, Berlin (1990).
- Pasianot R. y E. Savino Phys. Rev. B 45, 12704 (1992).
- Voter A. y S. Chen, Materials Res. Soc. Symp. Proceedings 82 175 (1987).
- Ruda M., D. Farkas y J. Abriata, Phys. Rev. B 54, 9765 (1996)
- Ruda M., J. Abriata y D. Farkas. Anales Asoc. Quim. Arg. 84, 393 (1996).
- Ruda M. y J. Abriata, Anales Afa, en prensa.
- Blaha, P., K. Schwarz y J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- Elsasser, C., J. Zhu, S.G. Louie, M. Fahnle y C.T. Chang, J. Phys: Condens. Matter 10 5081 (1998).
- Rose, J.H., J.R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. B 29 2963 (1984).
- Villars, P., A. Prince y H. Okamoto, en Handbook of Ternary Phase Diagrams, 9, 11659 (1995).