

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

UNIVERSITÉ DE LA MEDITERRANÉE AIX-MARSEILLE II
FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY
163 Avenue de Luminy, 13288 MARSEILLE CEDEX 9

Estudio de la estructura, termodinámica, y
propiedades magnéticas de nanoestructuras de
metales de transición y sus aleaciones^(*)

por Tristana Sondón

(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología Mención
Física y de Docteur de l'Université de la Méditerranée

Miembros del Jurado

Dr. Ezequiel Leiva
Dr. Julián Fernandez
Dr. Mariana Weismann
Dr. Marcelo Rozenberg
Dr. Ives Mathey

Dr. Javier Guevara (Director de Tesis)
Dr. Andrés Saúl (Director de Tesis)

8 de julio de 2008

Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades de nanoestructuras de los metales de transición Ni, Co, Rh, Os, Ir y Pt, y algunas de sus aleaciones binarias. El trabajo queda naturalmente dividido en dos grandes partes, según los sistemas estudiados, ya que estos determinan a su vez el tipo de métodos que se utilizan en los cálculos.

En la primera parte se estudian agregados atómicos de Ni y Rh de 55 átomos en todo el rango de composiciones. Se analiza la combinación de los efectos de tamaño y de aleación sobre las propiedades de segregación y magnéticas, así como en la determinación de las estructuras de menor energía y sus isómeros cercanos.

Para este estudio se utilizaron simulaciones de dinámica molecular con las fuerzas que se obtienen de un potencial semi-empírico derivado del segundo momento de la densidad de estados al modelo de Tight-Binding. Encontramos que tanto la geometría como el tamaño de los clusters tiene un efecto muy grande sobre la segregación de los átomos de Rh, y obtenemos en todos los casos estructuras icosaédricas. Hemos encontrado que el balance entre los efectos de las diferencias de energías de superficie y de tamaños atómicos dividen en tres regiones el comportamiento de segregación en función de la composición: una región de bajo contenido de Rh donde éstos átomos se ubican en la superficie, una zona central donde obtenemos un “orden efectivo” y una zona de alta composición de Rh, donde siempre permanece un Ni en la posición central debido a las tensiones mecánicas presentes en este tipo de clusters.

El estudio de las propiedades magnéticas se realiza con un Hamiltoniano de Tight-Binding que incluye interacciones electrón-electrón, y que se resuelve autoconsistentemente. Para los clusters puros de Ni icosaédricos y cuboctaédricos, encontramos que la reducción de tamaño tiene como efecto aumentar los momentos magnéticos del Ni, mientras que para los clusters de Rh puro, produce un pequeño momento magnético para el cluster cuboctaédrico, pero un momento nulo para el cluster icosaédrico. Cuando introducimos una impureza de Rh en un cluster de Ni, su contribución al magnetismo del cluster, que difiere según sea su ubicación en el mismo, contribuye siempre a aumentar el momento magnético total. Comparados con nuestros cálculos de bulk, el Rh puede llegar a doblar su momento magnético como impureza en un cluster.

Para bajas concentraciones de Rh, existe un aumento del momento magnético debido principalmente a efectos de superficie. En la zona central de concentraciones, los momen-

tos magnéticos resultantes son una combinación de efectos de superficie y de hibridización entre los orbitales de Ni y Rh, y mostramos que estos momentos están directamente relacionados con la coordinación relativa Rh-Rh, para el conjunto de isómeros de menor energía. Encontramos que la concentración crítica a partir de la cual el orden magnético se pierde se ve extendida desde 25 %at. Rh para la aleación en bulk, a casi 76 %at. Rh en los clusters.

En la segunda parte del trabajo se estudian hilos puros y de aleaciones de Ni-Rh y Co-Rh con un método *ab-initio* basado en la teoría de la funcional de la densidad. Los resultados muestran que el magnetismo en los hilos mixtos se ve incrementado de forma importante con la presencia del Rh, para bajas composiciones. Esto refuerza los resultados obtenidos para los clusters, ya que obtenemos las mismas tendencias.

Luego se estudiaron cadenas lineales de Pt, Ir y Os, y sus aleaciones, describiendo en detalle el efecto del acoplamiento espín-órbita sobre las propiedades magnéticas. Se logró explicar la aparición de magnetismo mediante el criterio de Stoner para todos los hilos puros, obteniendo resultados que concuerdan con otras publicaciones.

Los hilos bimetálicos presentan momentos magnéticos grandes para los hilos que contienen Os, incluso cuando tanto las cadenas lineales de Ir puro y de Pt puro no presentan magnetismo cuando se incluyen los efectos relativistas. También es notable el resultado que encontramos para los hilos mixtos de PtIr ya que la aleación presenta momentos magnéticos importantes. Todos los hilos mixtos presentan energías de anisotropía magnética mucho mayores que para los hilos puros, siendo para los hilos que contienen Os favorable la dirección de la magnetización en la dirección perpendicular al hilo, mientras que el resto de los hilos tienen una configuración de menor energía con la magnetización paralela a la dirección del hilo.

Abstract

The goal of this work is to study the properties of nano-structures of the transition metals Ni, Co, Rh, Os, Ir and Pt, and their bimetallic alloys. The research work is divided in two main areas, depending on the kind of nanostructure under study, which determines at the same time the calculation methods applied for their study.

In the first part Ni and Rh 55 atoms clusters are studied in the whole range of concentrations. We analyze the combined effect of the size reduction and alloying over the segregation and magnetic properties, while we determine the stable cluster structures and their lowest energy isomers.

We have used for this study molecular dynamics simulations with forces calculated from a semi-empirical potential, derived from the second moment approximation to the density of states for the Tight-Binding Method. We have found that the morphology and size of the clusters have a very important effect on the Rh atoms segregation. We obtain in all cases icosahedral structures. We found that the balance between the two driving forces for segregation, the difference in surface energies and the atomic size difference divide the segregation behaviour in three main zones, depending on the Rh concentration: a low Rh concentration region, where they tend to be on the surface, an intermediate range of concentrations where we obtain an "effective order", and a region of high Rh concentration where a Ni atom is always placed at the center of the cluster due to the stress present in this type of clusters.

The study of magnetic properties is performed with a Tight-Binding Hamiltonian with electron-electron interactions, which is solved in a self-consistent calculation. For pure Ni icosahedral and cuboctahedral clusters we found that the size reduction has the effect of enhancing their magnetic moments, while we found that for Rh clusters, appears a magnetic moment for the cuboctahedral cluster, but non for the icosahedral. When we introduce a Rh impurity on pure Ni clusters, the effect on the total magnetic moments is very important, even when it depends on the position of the impurity in the cluster.

We found that the magnetic moments obtained in the whole range of concentrations depends on the Rh-Rh coordination and on surface effects. The hybridization of Ni and Rh states is the principal effect on the enhancement of the magnetic moments on these systems. We found that the critical concentration of Rh for which the magnetic order is destroyed is extended from 25 %at. for the bulk alloy, to 76 %at for the clusters.

In the second part of this work, we study pure and alloyed Ni-Rh and Co-Rh linear chains by an *ab-initio* method based on density functional theory. Our results show that the magnetism in these wires gets enhanced by alloying with Rh, for low concentrations of this metal. Again the combined effect of hybridization with alloying plays a fundamental role. We found these results coherent with the ones obtained for Ni-Rh clusters.

We then studied Pt, Ir and Os linear chains and their alloys, presenting a detailed study of the effect of spin-orbit coupling on the magnetic properties of these nanowires. We have explained by using the Stoner criterion when we can expect the appearance of magnetism on these nanowires, and agrees with results published in the literature.

The bimetallic wires present very high magnetic moments when Os is one of the metals, even when the Ir and Pt spin-orbit calculations for pure wires lead to null magnetic moments. Is very interesting the result that we found for PtIr nanowires, because we obtain a big magnetic moment while the pure wires of these metals show no magnetic order. All mixed nanowires present very high magnetic anisotropy energies much higher than for the pure nanowires. We found that for the wires containing Os, the magnetization direction is favoured in a direction perpendicular to the wire, while for the rest of them, is favored in a direction parallel to the wire.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés électroniques, structurales et magnétiques de nanostructures de métaux de transition 3d (Ni, Co), 4d (Rh) et 5d (Os, Ir et Pt) et de leurs alliages binaires. Le travail se sépare naturellement en deux parties selon les systèmes et propriétés étudiés qui déterminent aussi les méthodes de calcul utilisées.

La première partie est consacrée aux agrégats bimétalliques de Ni et Rh dans toute la gamme de concentration. Nous analysons ainsi le couplage entre les effets d'alliage et de taille finie sur les configurations de plus basse énergie et sur leurs propriétés magnétiques. Pour cela nous avons effectué des simulations numériques par dynamique moléculaire dans un potentiel semi-empirique issu d'une approximation au second moment de la densité d'états dans le formalisme des Liaisons Fortes. Nous avons limité notre étude à des agrégats bi-métalliques de 55 atomes. Nos résultats montrent que l'icosaèdre est la structure de plus basse énergie quelque soit la concentration de Rh et que les propriétés de ségrégation sont déterminées par les déformations locales à l'intérieur de l'agrégat et les différences d'énergie de surface et de taille entre les deux éléments. En fonction de la concentration croissante en atomes de Rh, ceux-ci commencent par se localiser sur les arêtes de l'agrégat, puis occupent progressivement la couche sous-jacente en s'évitant les uns les autres (ordre effectif) pour finalement remplir l'agrégat en évitant jusqu'au bout d'occuper la position centrale. L'étude des propriétés magnétiques de ces structures a ensuite été effectuée en utilisant un Hamiltonien de Liaisons Fortes auto-cohérent incluant les interactions coulombiennes. Dans la limite diluée en Rh, l'inclusion de quelques impuretés dans un agrégat de Ni contribue à augmenter le moment magnétique total. Cet effet qui existe aussi dans le volume se trouve renforcé par la diminution de la taille. Quand la concentration augmente, le magnétisme résulte d'une combinaison entre effets de surface et hybridation entre les orbitales Ni et Rh, de sorte que le moment magnétique est directement relié au nombre de paires Rh-Rh. Enfin, au delà de 76 % de Rh, le moment magnétique de l'agrégat disparaît.

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et magnétiques de fils purs et mixtes des métaux de transition des séries 3d (Co, Ni), 4d (Rh) et 5d (Os, Pt, Ir), que nous avons étudiées par une méthode de calcul basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Pour des fils mixtes CoRh et NiRh, nos résultats montrent que comme pour les agrégats l'introduction d'une faible concentration de Rh augmente le moment magnétique par rapport aux fils purs de Ni et Co. Pour des fils purs d'éléments 5d le magnétisme est intimement lié à la prise en compte du couplage spin-

orbite qui le fait apparaître dans le cas de Os et Pt et au contraire disparaître dans le cas de Ir. Ce comportement s'explique parfaitement dans le cadre du modèle de Stoner. Ces calculs ont été étendus au cas des fils bi-métalliques correspondants.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres y a Santiago, por haberme alentado a finalizar esta tesis.

A Rubén Weht por haberme ayudado en incontables ocasiones, con problemas de computación, de física, y de los otros.

A Ana María y Mariana por mantener un grupo de estructura electrónica muy activo, mediante la organización de congresos, colaboraciones con otros grupos y sobre todo porque es alentadora su permanente curiosidad por temas nuevos y la difusión de los temas en los que trabajan.

Al grupo de Materia Condensada y a la Unidad de Actividad Física por brindarme un espacio de trabajo, y a la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Conicet, por haberme otorgado la beca que me permitió realizar este doctorado.

A la colaboración ECOS-Secyt por haberme brindado la posibilidad de viajar a Francia y conocer la dinámica de trabajo en otro laboratorio. También agradezco al gobierno francés por haberme otorgado la beca que me permitió hacer una larga estadía en Francia en el último año de tesis.

Les agradezco a Guy y Christine por sus aportes y discusiones sobre potenciales SMA y clusters. A Christophe por las útiles discusiones sobre Monte Carlo y su permanente buena onda. A Roland, Thomas, Dany y al gallego Manolo, y a todos los de arriba por haber hecho muy placentera mi estadía en Francia, y muy especialmente a Andrés, por haberme ayudado siempre como traductor, con el alojamiento, y un largo etc. Y sobre todo por su esfuerzo en que se firmara la cotutela librando una permanente lucha contra la burocracia.

A Nico, Darío, Noelia y Fede porque compartimos las mismas “frustraciones” y alegrías de llevar a cabo una tesis de doctorado.

Y finalmente, lo más importante: quiero agradecerles muy especialmente a Javier y Andrés por haber sido mis directores y sobre todo por su calidad humana. Porque durante los últimos dos años me han ayudado sobrepasando ampliamente sus “obligaciones” como directores de tesis, y porque sin su enorme enorme empuje y colaboración la finalización de esta tesis no hubiera sido posible, GRACIAS!

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Agregados atómicos	2
1.2. Contactos atómicos y nano-hilos	3
1.3. Magnetismo de metales de transición en baja dimensionalidad	10
2. Métodos de Cálculo	15
2.1. Introducción	15
2.2. Método de Tight-Binding	16
2.2.1. Método de Slater y Koster	18
2.2.2. Magnetismo en este Hamiltoniano	19
2.2.3. Densidad de estados electrónicos	19
2.2.4. Método de los momentos	20
2.3. Cohesión en metales de transición	22
2.4. Potencial del segundo momento de la densidad de estados	24
2.5. Dinámica Molecular	24
2.6. Cálculos de primeros principios (<i>ab-initio</i>)	25
2.6.1. Breve introducción a la teoría de la funcionalidad de la densidad . .	25
2.6.1.1. Primera etapa: aproximación de Born-Oppenheimer	26
2.6.1.2. Segunda etapa: teoría de la funcional de la densidad . . .	28
2.6.1.3. Tercera etapa: formulación de las ecuaciones de Kohn-Sham	29
2.6.1.4. Cuarta etapa: aproximación a la funcional de intercambio y correlación	31
2.6.1.5. Quinta etapa: resolución de las ecuaciones	32
2.6.2. Código de cálculo Wien2k	33

2.6.2.1.	El método APW	33
2.6.2.2.	El método LAPW	35
2.6.2.3.	LAPW con Orbitales Locales (LO)	36
2.6.2.4.	El método APW con orbitales locales (lo)	37
2.6.2.5.	Método mixto LAPW con APW + lo	38
2.6.2.6.	APW + lo con Orbitales Locales (LO)	39
2.7.	Efectos Relativistas	39
3.	Agregados atómicos de Ni-Rh	41
3.1.	Introducción	41
3.2.	Parametrización del potencial SMA para los elementos puros.	43
3.2.1.	Energías de superficie.	44
3.3.	Parametrización del potencial para la aleación Ni-Rh	44
3.3.1.	Parámetros y entalpías de mezcla.	44
3.3.2.	Entalpías de segregación.	46
3.4.	Simulaciones de Dinámica Molecular y Monte Carlo.	47
3.5.	Parámetros del cálculo Tight-Binding	48
3.6.	Cálculo de los momentos magnéticos	50
3.6.1.	Cálculos con el código de Tight-Binding para el volumen.	50
3.7.	Resultados obtenidos para los clusters	52
3.7.1.	Estructura de los agregados de Ni y Rh de 55 átomos	52
3.7.1.1.	Baja concentración de Rh	53
3.7.1.2.	Mayores concentraciones de Rh	54
3.7.1.3.	Rango completo de concentraciones de Rh	56
3.8.	Magnetismo de clusters de Ni y Rh	57
3.8.1.	Clusters puros	58
3.8.2.	Baja concentración de Rh	59
3.8.3.	Rango completo de concentraciones	59
3.8.4.	Conclusiones	62
4.	Magnetismo en cadenas lineales de metales 3d, 4d y sus aleaciones	65
4.1.	Introducción	65
4.2.	Metodología de cálculo	66

4.3. Cálculos de metales en bulk: Co, Ni y Rh	67
4.4. Hilos puros de Ni, Co y Rh	69
4.4.1. Comparación con otros trabajos	71
4.5. Hilos de aleaciones Co-Rh	72
4.6. Hilos de aleaciones Ni-Rh	73
4.7. Conclusiones	74
5. Efecto del acoplamiento espín-órbita sobre las propiedades magnéticas en metales de la serie 5d.	77
5.1. Introducción del acoplamiento espín-órbita	77
5.2. Metales 5d en bulk: Os, Ir, Pt y Au	78
5.3. Hilos puros de metales 5d	81
5.4. Análisis de la estructura de bandas de hilos de metales 5d	83
5.4.1. Cadenas lineales infinitas sin polarización de espín y sin acoplamiento espín-órbita	85
5.4.2. Introducción del acoplamiento espín-órbita	88
5.4.3. Polarización de espín para el hilo de Os sin SOC.	92
5.4.4. Polarización de espín para el hilo de Os con SOC.	93
5.5. Hilos de aleaciones de metales 5d	96
5.6. Conclusiones	98
Conclusiones	99
A. Matrices del acoplamiento espín-órbita	101
A.1. Acoplamiento espín-órbita para orbitales <i>d</i>	101
A.2. Acoplamiento espín-órbita en una dirección arbitraria del espín	103
Bibliografía	107

Capítulo 1

Introducción

El estudio de los procesos magnéticos a escala nanométrica ha adquirido gran importancia en los últimos 20 años ligado a aplicaciones industriales en el almacenamiento de información. El descubrimiento en 1988 del efecto de magnetorresistencia gigante (GMR) en sistemas de multicapas [1, 2] ha dado a lugar a numerosos avances, como la miniaturización y el aumento de la capacidad de dispositivos como por ejemplo los discos rígidos. Tan importante ha sido este descubrimiento que en el año 2007 les fué otorgado el premio Nobel de Física por este tema a Albert Fert y Peter Grünberg, y que ha abierto un campo que se denomina “electrónica de espín” o espintrónica, cuyo interés tecnológico consiste en la utilización del espín como un nuevo grado de libertad del electrón.

Si se continúan bajando las dimensiones desde las multicapas hacia las superficies, hilos y agregados atómicos, aparecen nuevos efectos relacionados con la fracción de átomos que estos sistemas tienen en la superficie comparados con los que pueden considerarse como parte del volumen. Esta aparición de nuevos fenómenos empieza a ser importante para estructuras de tamaños del orden de nanómetros y menores, y que define un campo de investigación que se denomina globalmente como “nano-ciencia” o “nano-tecnología” que concentra una gran atención por parte de la comunidad científica en la actualidad.

Sumado a los fenómenos que aparecen por la reducción del tamaño en los metales de transición, resulta interesante estudiar cuál sería el efecto de aleación de dos metales sobre las propiedades electrónicas y termodinámicas cuando forman agregados atómicos y cadenas lineales.

Las nanoestructuras bimetalicas que deseamos estudiar están compuestas de pocos átomos. Cuando tenemos átomos agregados sin ninguna periodicidad, podemos estudiar las estructuras de equilibrio y sus propiedades de segregación. En este caso, serán muy importantes las relaciones existentes entre el tamaño atómico de ambos elementos, sus propiedades químicas, es decir de aleación, y las diferencias de energías de superficie. Estas estructuras presentan propiedades intermedias entre las de una aleación en volumen y las propiedades atómicas, dando lugar a un abanico grande de propiedades posibles que tornan a este tipo de sistemas en materiales muy interesantes desde el punto de vista del estudio

científico de sus propiedades, así como de sus aplicaciones tecnológicas actuales y futuras.

Muchos estudios se han realizado en nanoestructuras de metales puros, pero muy pocos para sus aleaciones. En particular, los agregados atómicos bimetalicos son muy difíciles de fabricar y de caracterizar correctamente. En este sentido los métodos teóricos y de simulación ofrecen la ventaja de poder estudiar con mucho detalle los fenómenos involucrados y de poder entender su efecto en conjunto sobre las propiedades electrónicas y magnéticas.

En el caso de nanohilos bimetalicos tampoco se conocen trabajos experimentales por lo cual el avance teórico en el entendimiento de los fenómenos puede tener gran importancia en la futura fabricación de dispositivos en la industria electrónica.

A continuación se describirán algunos experimentos que han impulsado la investigación en este campo y que generaron una gran cantidad de estudios teóricos que buscaban explicar los fenómenos observados. Desde los primeros experimentos también se fue logrando un avance en las técnicas experimentales para fabricar mejores instrumentos de medición, mejores muestras y dispositivos, y mejores técnicas de caracterización, que permiten obtener cada vez mayor información sobre los sistemas. Las secciones siguientes no constituyen de ninguna manera una revisión completa de la bibliografía sobre estos temas que es muy amplia, sino una breve introducción a los agregados e hilos. En cada capítulo se mencionará la bibliografía específica relacionada con nuestros resultados.

1.1. Agregados atómicos

Los agregados atómicos o clusters son conjuntos de átomos que van desde una molécula diatómica hasta varios cientos de miles de átomos. Antes de poder fabricarlos experimentalmente, se pensaban los clusters como moléculas y que sus propiedades dependían individualmente de cada configuración con lo cual su estudio se tornaba prácticamente imposible. Recién en 1983, W. A. de Heer y colaboradores lograron producir y medir clusters de metales alcalinos de tamaños de hasta 100 átomos. A partir de este momento se dieron cuenta que había un orden asociado al tamaño de los clusters, ya que aparecían mediciones de abundancias relativas que indicaban que ciertos tamaños eran mucho más estables con respecto a otros. Este fenómeno se pudo modelar como si fuera un pozo de potencial esférico, donde los clusters equivalentes a “capas” cerradas eran los que aparecían con mucha mayor probabilidad. La Ref. [3] es una excelente recopilación de resultados y detalles experimentales de medición y fabricación de este tipo de agregados.

Posteriormente los investigadores empezaron a fabricar y medir agregados de metales ferromagnéticos como Fe, Co y Ni que mostraron un aumento muy importante de los momentos magnéticos con respecto a los materiales en el volumen. Como ejemplo, se muestran en la Figura 1.1 las mediciones efectuadas sobre clusters de Fe libres [4], donde puede verse la tendencia asintótica hacia el valor de magnetización por átomo correspondiente al Fe en volumen, recién para tamaños superiores a 700 átomos.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados experimentales de agregados de Ni y Rh que

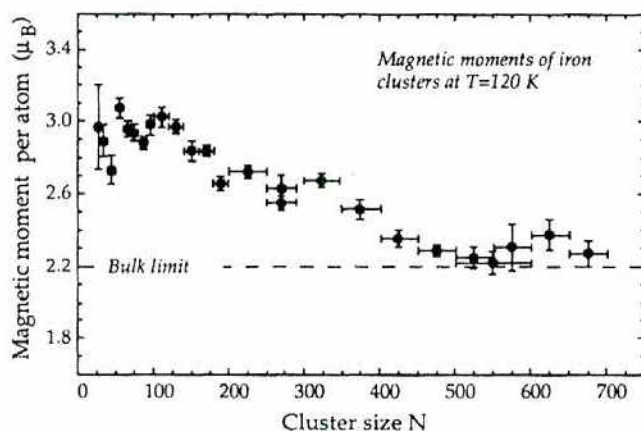


Figura 1.1: Momentos magnéticos de agregados de Fe en función del tamaño [4].

tienen una directa relación con este trabajo y se describen con más detalle sus propiedades.

1.2. Contactos atómicos y nano-hilos

En 1992, el grupo de van Ruitenbeek [5] logró fabricar contactos atómicos y medir su conductancia. A partir de este experimento, enorme cantidad de grupos experimentales y teóricos se volcaron al estudio de este tema. En el experimento mencionado, el método de fabricación consiste en la rotura de una juntura que se asemejaría en escala nanométrica a una probeta de tracción, y la medición simultánea de su conductancia que permite tratar de entender el proceso de formación del contacto. En la Figura 1.2 se puede ver el dispositivo utilizado, al que se le adhiere una lámina de Au o del material a estudiar y que se le han producido indentaciones previamente para generar una zona de angostamiento. Luego se procede a la aplicación de tensión mecánica desde abajo que resulta en una tensión de tracción sobre la juntura que la deforma hasta su eventual rotura.

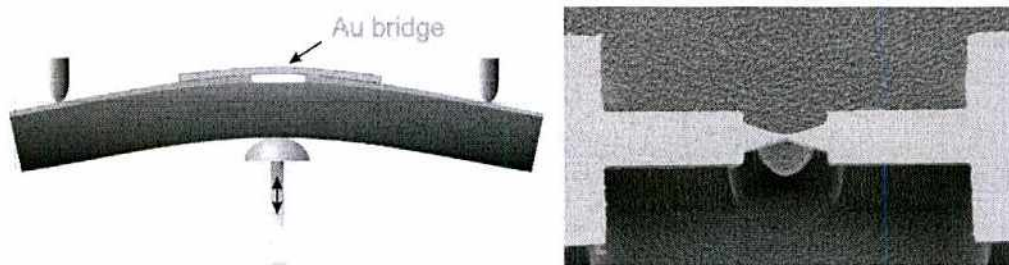


Figura 1.2: Esquema de la muestra y del experimento de formación de contactos mediante la rotura controlada de junturas.

En 1993, un grupo de Madrid [6] presenta una de las primeras mediciones de conductancia de una cadena lineal, mediante experimentos de STM (Microscopio de Efecto Túnel). Este tipo de experimentos consisten en utilizar una muestra y la punta del microscopio del mismo metal, por ejemplo Au, y realizar ciclos en los cuales la punta se acerca a la muestra hasta unirse y volver a retirarla. En este proceso se van formando contactos que pueden tener un grosor diferente. En la Figura 1.3 se muestra un esquema de un microscopio de efecto túnel y en la Figura 1.4 se pueden ver los ciclos de medición de la conductancia al acercar y alejar la punta de la muestra en el experimento de la Referencia [6].

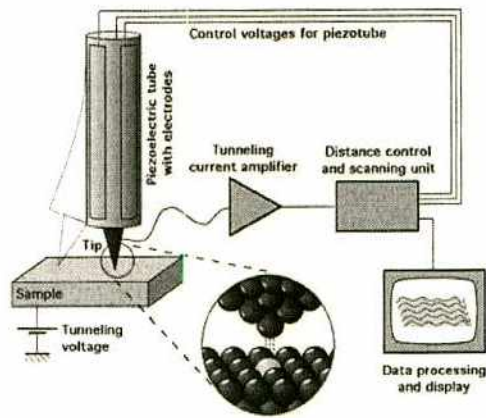


Figura 1.3: Esquema de un microscopio de efecto túnel (STM).

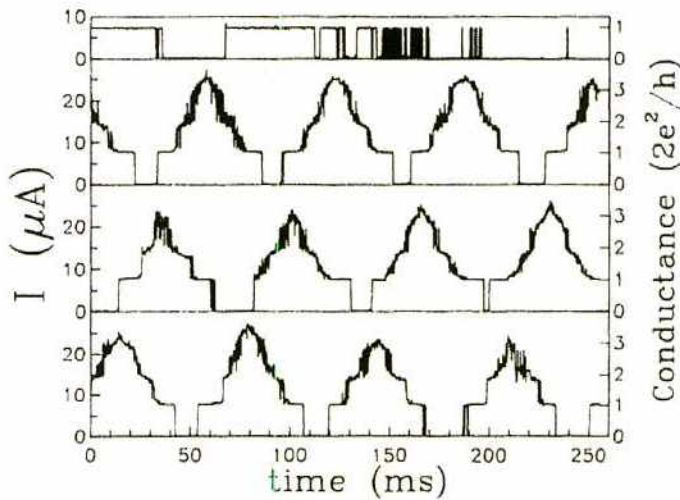


Figura 1.4: Medición de conductancia a medida que se forman contactos utilizando un microscopio de efecto túnel [6].

Este mismo grupo en 1995 y 1996 [7, 8] presenta trabajos en los que miden simultáneamente la conductancia y la variación en la tensión mecánica, con lo cual logran relacionar los saltos en la conductancia con posibles variaciones de la geometría debido a desplazamientos atómicos. Los autores presentan resultados para junturas de grosor de algunos nanómetros [7] y para junturas de tamaño de muy pocos átomos [8]. En la Figura 1.5 se puede ver un ejemplo de las mediciones que realizan. Cabe aclarar que la conductancia que se mide no es la del transporte túnel que normalmente se mide cuando se utiliza un STM, sino la conductancia que se obtiene al quedar formada la juntura con la punta y la muestra como si fueran una sola pieza.

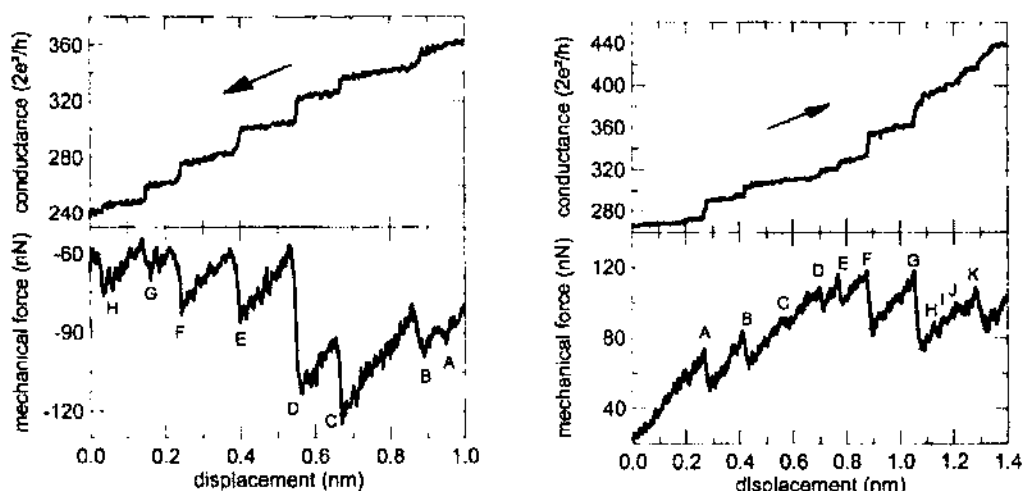


Figura 1.5: Medición de conductancia a medida que se forman junturas utilizando un microscopio de efecto túnel (arriba) y la medición de la fuerza que permite inferir que en cada salto se obtienen reordenamientos atómicos en el contacto [7]. A la izquierda se ven los resultados cuando la punta y la muestra se están alejando, y a la derecha cuando se están acercando.

Luego de los primeros experimentos, empiezan a aparecer trabajos teóricos de cálculos de conductancia en estos sistemas que intentan explicar los resultados experimentales. La Ref. [9] contiene una revisión extensa de este tema.

Alrededor del año 2000 empiezan también a hacerse simulaciones para tratar reproducir y entender el proceso de formación del hilo. En 2001, Tosatti [10] publica un trabajo en el que estudian con dinámica molecular la evolución de los contactos.

Hasta esa fecha aproximadamente, se habían logrado obtener cadenas monoatómicas de Au con el método de la rotura de junturas, pero sin embargo, las mediciones de conductancia indicaban que tanto para Cu como Ag, se formaba un contacto de un sólo átomo y luego se rompía la juntura. Se conocía experimentalmente que las superficies de bajo índice (como las 001 y la 110) de los metales 5d, como Pt, Ir y Au, mostraban reconstrucciones que no aparecían en los metales de la serie 4d. Los investigadores han tratado de

explicar este fenómeno notando que la diferencia no puede provenir de los detalles de las bandas d , sino de una modificación de los orbitales d y s debido a efectos relativistas, por lo cual una explicación posible para este fenómeno sería que un aumento de la energía de ligadura de los átomos de baja coordinación (gracias a un incremento en la ligadura de los orbitales d), mejora la estabilidad de los enlaces en los elementos $5d$ con respecto a los $4d$. van Ruitenbeek y colaboradores [11] quieren entender el comportamiento de los hilos gracias a este fenómeno, y realizan experimentos para tratar de obtener hilos de Rh, Pd y Ag (de la serie $4d$) e Ir, Pt y Au (de la serie $5d$). Comparando los histogramas de las mesetas de la conductancia, encuentran que para los metales $5d$ se forman hilos de varios átomos de longitud, mientras que para los de la serie $4d$ indican que se forman contactos atómicos de un átomo, y que luego se rompen. En la Figura 1.6 se puede ver para los metales que estudiaron la fracción de hilos con longitudes de plateaus mas largos. De estos experimentos puede inferirse que al menos para las mismas condiciones experimentales, la probabilidad de formar hilos para los metales $5d$ es muy superior que para los metales $4d$.

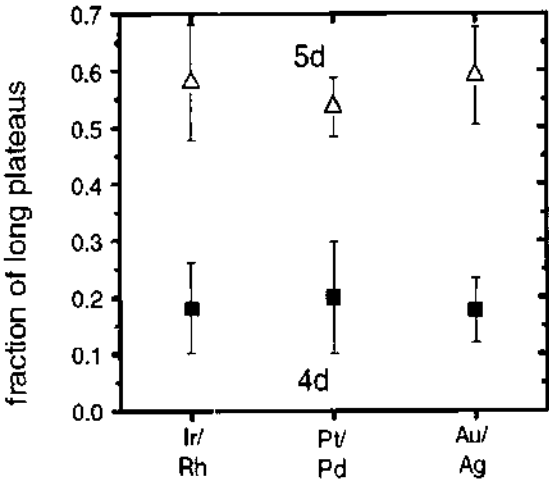


Figura 1.6: Resultados experimentales que comparan las longitudes de las mesetas de conductancia para junturas de metales $5d$ y $4d$, que son proporcionales al largo de las cadenas [11].

Según los autores, esto indicaría que el efecto físico responsable por las reconstrucciones en las superficies de bajo índice sería el responsable también de la formación de las cadenas lineales. Esto reforzaría la importancia de los efectos relativistas para estructuras de baja dimensionalidad en los metales de la serie $5d$.

Posteriormente, Bahn [12] y colaboradores realizan simulaciones de dinámica molecular en hilos de Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au, encontrando que las cadenas lineales de varios átomos se forman sólo en los casos de Pt y Au. En la Figura 1.7 pueden verse los resultados que obtiene para Au, que forma una cadena, y para Cu, que forma sólo un contacto atómico y

luego se rompe. También atribuyen la formación de las cadenas a un aumento de la energía de ligadura por átomo.

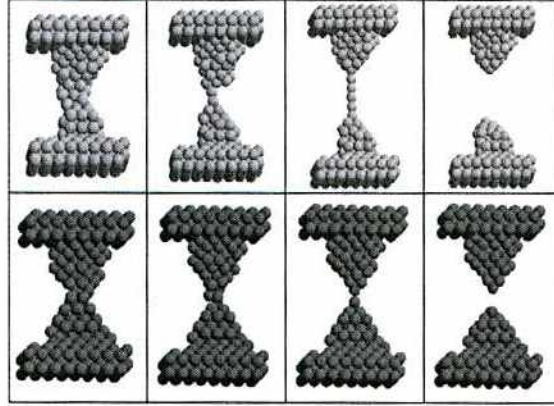


Figura 1.7: Resultados de simulaciones de dinámica molecular, para hilos de Au (arriba) y Cu (debajo) [12].

Pasando ahora a hilos magnéticos, en el 2002, Gambardella y colaboradores publicaron un trabajo en el que fabrican y miden cadenas lineales de Co depositadas sobre una superficie vecinal (997) del Pt. En este trabajo logran construir cadenas de longitud aproximada de 80 átomos crecidas en los escalones de la superficie de Pt. Encuentran que las cadenas se comportan de una forma super-paramagnética, ya que miden un orden magnético de corto alcance por encima de la temperatura de bloqueo, y un comportamiento ferromagnético por debajo de la misma [13].

Otro resultado interesante de este trabajo es la aparición de grandes momentos orbitales para los átomos de Co, con una correspondiente alta energía de anisotropía magnética (MAE). Por encima de la temperatura de bloqueo, el momento que obtienen es de $m_{Co} = m_L + m_s = 2.8 \mu_B$ con una anisotropía magnética de $\sim 2 meV$. Por debajo de la temperatura de bloqueo, la anisotropía magnética es de $31 meV$. Como referencia presentan valores para la MAE para Co bulk que es de $40 \mu eV/at.$ y para una monocapa de Co sobre Pt(997): $0.14 meV/at.$.

En la Figura 1.8 se pueden ver los hilos de Co sobre Pt, y mediciones de momentos magnéticos en función del ángulo del campo magnético aplicado.

En 2003, Ugarte y colaboradores [14] publican un trabajo donde a partir de mediciones de conductancia deducen la existencia de magnetización en junturas de Co, Ni, Fe, Pd y Pt. La medición de conductancia muestra una meseta en $0.5 G_0$ lo cual indicaría un transporte en un solo canal polarizado en espín, como puede verse en la Figura 1.9.

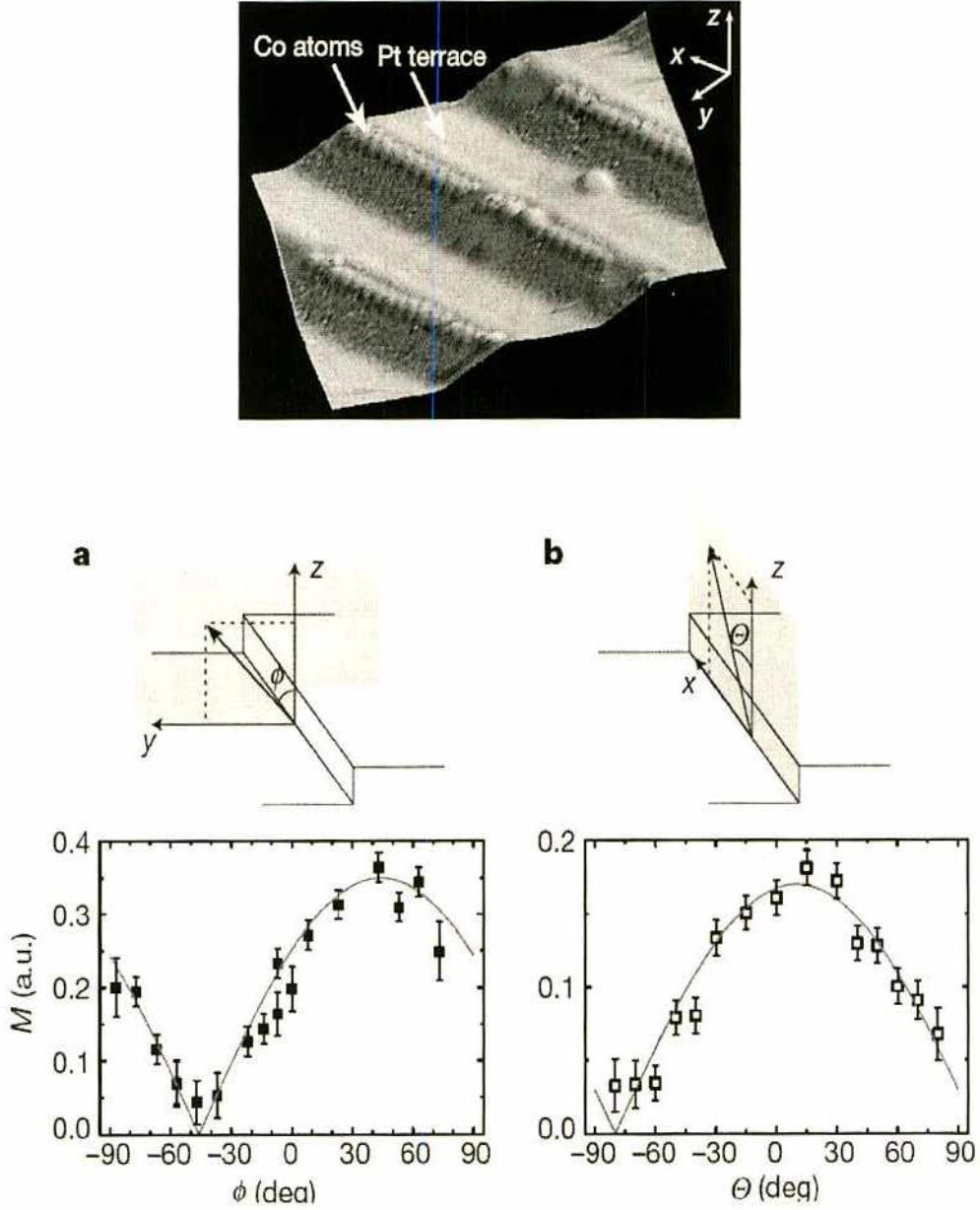


Figura 1.8: Hilos de Co depositados sobre Pt(997). Arriba se ve una micrografía de la muestra, y abajo se pueden ver los resultados de los momentos magnéticos en función del ángulo del campo magnético aplicado [13].

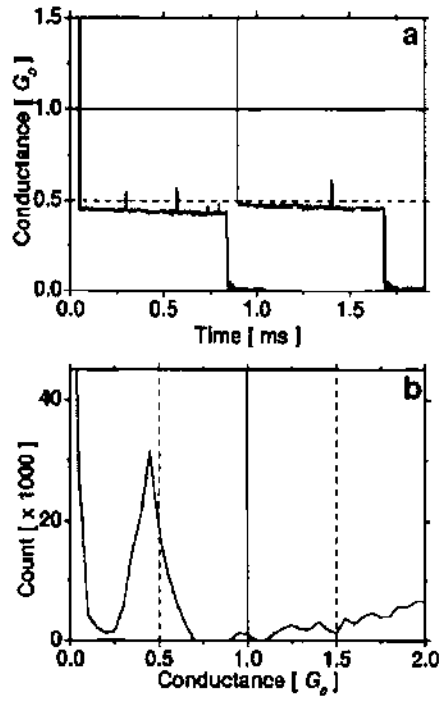


Figura 1.9: Mediciones de conductancia para hilos de Co en el que puede verse que aparece una meseta en $0.5 G_0$ y un pico en el histograma alrededor de ese valor, indicando la presencia de transporte polarizado en espín. El mismo fenómeno también se observa para Pd y en menor medida para el Pt [14].

1.3. Magnetismo de metales de transición en baja dimensionalidad

Ahora veremos los aspectos más importantes que determinan las propiedades magnéticas en nanoestructuras. La reducción de las dimensiones modifica en general la estructura electrónica de los materiales. Por ejemplo, una reducción del número de coordinación significa que los electrones tienen menos oportunidad de saltar de átomo a átomo y por lo tanto la energía cinética, y en consecuencia el ancho de la banda electrónica W se ven reducidas. Esto lleva a que el cociente entre la interacción Coulombiana U entre los electrones de un dado sitio y el ancho de banda, (U/W) aumente, y se tiene ahora una mayor interacción entre los electrones, y por lo tanto la correlación electrónica se vuelve más importante. Esto incrementa la tendencia a la aparición de magnetismo. Un entendimiento de estos fenómenos requiere un tratamiento correcto de las interacciones electrónicas como por ejemplo las introducidas en las varias aproximaciones de la teoría de la funcional de la densidad (DFT) o en las teorías de electrones fuertemente correlacionados.

Como ejemplo para describir este fenómeno empezamos notando que casi todos los 30 átomos aislados de metales de transición tienen momentos magnéticos de espín no nulos. Los momentos más grandes ocurren en el centro de las series d , por ejemplo $5\mu_B$ para Cr y Mn en la serie $3d$ y la física está bien descrita por la primera regla de Hund, que indica que todos los spines de los electrones d van a estar alineados paralelamente de forma de dar un spin total de $S_z = 5/2\hbar$. Por otro lado, es bien sabido que sólo 5 de los 30 metales de transición son magnéticos en su estado en volumen: Co y Ni son ferromagnéticos, Cr es antiferromagnético, y Mn y Fe son ferromagnéticos o antiferromagnéticos dependiendo de su estructura cristalina. Un gráfico de la variación de momentos magnéticos a lo largo de la serie $3d$ puede verse en la Fig. 1.10.

Los metales de transición en baja dimensionalidad deberían caer entre los dos extremos de los casos discutidos, mostrando un comportamiento entre las propiedades atómicas y las de los sólidos. Incluso metales que en el volumen no son magnéticos pueden presentar magnetismo al formar nanoestructuras. Aunque este argumento se aplica, otros factores como las transferencias de carga, el rompimiento de degeneraciones, y cambios estructurales, termodinámicos y de morfología pueden afectar la interpolación de estas propiedades. Ahora nos focalizaremos en el rol que tiene sobre la estructura electrónica, la reducción del ancho de las bandas d de los metales de transición gracias a la baja dimensionalidad.

El modelo más simple del magnetismo en los metales de transición es el modelo de Stoner que describiremos a continuación. En el caso de los metales puros, la ocurrencia del ferromagnetismo puede ser estudiada mediante una condición de inestabilidad que expresa la competencia entre la interacción de intercambio, que lleva al sistema al ferromagnetismo, y el aumento de la energía cinética. El criterio de Stoner describe esta inestabilidad, de forma tal que si se cumple la siguiente condición, el sistema se torna ferromagnético:

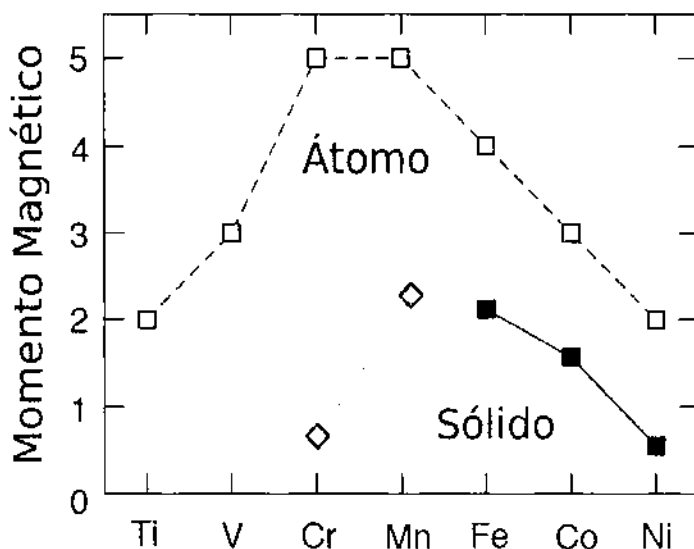


Figura 1.10: Momentos magnéticos locales para átomos de la serie 3d aislados y en estado sólido. El momento de los átomos aislados solo incluye el momento debido a los electrones d . Para los sólidos, se muestran los momentos experimentales, donde los rombos indican antiferromagnetismo y los cuadrados negros ferromagnetismo.

$$In(\epsilon_F) > 1 \quad (1.1)$$

donde I es un parámetro asociado a la interacción de intercambio, denominado parámetro de Stoner, y $n(\epsilon_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi para la fase paramagnética. Por lo tanto es de esperar que aparezca magnetismo en sistemas con un fuerte parámetro de intercambio y con una alta densidad de estados en el nivel de Fermi.

Cuando el sistema pasa a ser ferromagnético, las bandas mayoritaria y minoritaria se desplazan rígidamente según este modelo, donde ahora las energías tienen la siguiente forma:

$$\epsilon_{k\uparrow} = \epsilon_k - \frac{1}{2}IM \quad (1.2)$$

$$\epsilon_{k\downarrow} = \epsilon_k + \frac{1}{2}IM \quad (1.3)$$

donde M es el valor de momento magnético local. En general este modelo de desplazamiento rígido de las bandas es bueno para los metales en bulk, ya que el desplazamiento es pequeño, sin embargo, se encuentran desviaciones del modelo para films o hilos, ya que el splitting de intercambio es mayor.

La integral de intercambio I es en principio intra-atómica y específica del elemento en cuestión, y en la aproximación más simple se puede considerar como independiente del entorno local, tanto químico como de coordinación. De acuerdo con Gunnarson [15] y Janak [16], una tendencia global de este parámetro para los metales de las series d , es la siguiente:

$$I_{3d} > I_{4d} > I_{5d} \quad (1.4)$$

Si nos centramos en los electrones d como responsables del magnetismo itinerante, la DOS depende del número de coordinación N_{nn} y de la integral de salto t_d entre los electrones d . Esto se puede ver de la siguiente forma: la integral sobre el ancho de la banda $\int_W n_l(\epsilon) d\epsilon = 2l + 1$, de la densidad local de estados para los estados de momento angular l , normalizado sobre los $2l + 1$ estados. En la aproximación más simple, una DOS rectangular, uno puede asumir que la DOS es inversamente proporcional al ancho de la banda:

$$n(\epsilon_F) \sim \frac{1}{W} \quad (1.5)$$

En el límite atómico, el ancho de la banda converge a cero, el criterio de Stoner siempre se cumple, y los momentos son los correspondientes a las reglas de Hund. En general, la DOS tiene contribuciones de los orbitales s , p , d y f . Pero para metales de transición, la mayor contribución viene de los orbitales d , y la hibridización $d - d$ es la que determina mayormente la forma de la densidad de estados. De ahora en más nos restringimos a los orbitales d y escribimos:

$$n(\epsilon_F) \approx n_d(\epsilon_F) \sim \frac{1}{W_d} \quad (1.6)$$

El ancho medio local de una banda $\bar{W}_d(\vec{R}_i)$ puede estimarse para un modelo de Tight-Binding a primeros vecinos como:

$$W_d \approx \bar{W}_d(\vec{R}_i) = 2\sqrt{N_{nn}(\vec{R}_i)} t_d(R_{nn}) \quad (1.7)$$

según esta expresión, el ancho medio depende de la integral de salto entre los orbitales d : h_d y el número de primeros vecinos N_{nn} .

La integral de salto depende del overlap de las funciones de onda d y por lo tanto disminuye al aumentar la distancia interatómica R_{nn} , y para una dada constante de red, se incrementa al incrementarse la extensión de la función de onda, o equivalentemente, en número de nodos que posee. En la Figura 1.11 se representan esquemáticamente los anchos de bandas de los metales de transición en bulk de las series $3d$, $4d$, y $5d$, junto con los anchos de banda para las tierras raras y actínidos. Se puede observar una tendencia general comparando las series d , ya que globalmente se cumple que:

$$t_{3d} < t_{4d} < t_{5d} \implies W_{3d} < W_{4d} < W_{5d} \implies n_{3d}(\epsilon_F) > n_{4d}(\epsilon_F) > n_{5d}(\epsilon_F) \quad (1.8)$$

De la Figura 1.11 se puede ver que aparte de esta macro tendencia, se puede ver una micro tendencia dentro de cada serie debido al apantallamiento incompleto del potencial del núcleo debido a los electrones d , las funciones de onda d están más extendidas en el inicio de la serie que al final, y por lo tanto las integrales de salto son más grandes en el inicio de la serie, afectando como ya se mencionó al ancho de banda y a la densidad de estados en el nivel de Fermi. Los electrones $5f$ de los primeros actínidos junto con los electrones $3d$ dan lugar a materiales que poseen magnetismo itinerante. Los ultimos actínidos y las tierras raras presentan magnetismo localizado, y sus propiedades se describen mejor con las reglas de Hund.

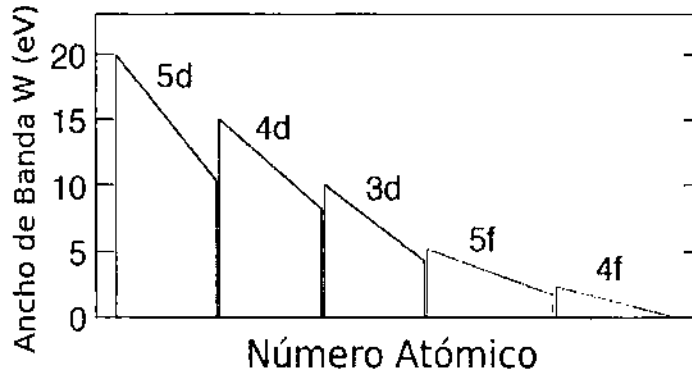


Figura 1.11: Gráfico esquemático de los anchos de banda W para las series de los metales de transición junto con las tierras raras ($4f$) y los actínidos ($5f$), para sólidos.

Cuanto más baja sea la coordinación, más baja será la hibridización $d-d$, y más bajo será el ancho de la banda. Manteniendo constante la distancia interatómica, uno puede sacar una relación entre los anchos de banda en función de la coordinación, y así se tiene por ejemplo:

$$W_d^{cadena} : W_d^{monocapa} : W_d^{sup-001} : W_d^{fcc} = 0,41 : 0,58 : 0,82 : 1 \quad (1.9)$$

y por lo tanto las densidades de estados en el nivel de Fermi cumplen la relación:

$$n_d^{cadena}(\epsilon_F) : n_d^{monocapa}(\epsilon_F) : n_d^{sup-001}(\epsilon_F) : n_d^{fcc}(\epsilon_F) = 2,45 : 1,73 : 1,22 : 1 \quad (1.10)$$

Usando este simple modelo se puede predecir que en estructuras de baja dimensionalidad, la tendencia hacia el magnetismo se ve considerablemente aumentada.

Capítulo 2

Métodos de Cálculo

2.1. Introducción

Para el estudio de las propiedades electrónicas de la materia se han desarrollado diferentes métodos de cálculo. El modelo de uniones fuertes (Tight-Binding) y la utilización de bases de orbitales atómicos ha sido uno de los métodos más fructíferos desde los años 20 del siglo XX. Este esquema se desarrolló en sus inicios principalmente para sólidos con periodicidad. Pero sufrió simplificaciones como ser el hecho de utilizar sólo orbitales de tipo d para metales de transición, considerar primeros o a lo sumo segundos vecinos para las integrales de dos centros y despreciar las de 3 centros, o por otro lado complejizándose al introducir integrales de intercambio para poder tener en cuenta el magnetismo itinerante, integrales de Coulomb directas para las correlaciones, etc. El de uniones fuertes es un Hamiltoniano conceptual y computacionalmente simple, donde cambios en los parámetros en juego se manifiestan claramente en la física del problema.

Por otro lado son los parámetros también las limitaciones de este método, y es por eso que se han desarrollado los métodos *ab-initio* o de primeros principios, que no requieren parámetros. En esta Tesis se han utilizado dos parametrizaciones, la de Andersen *et al.* y la de Papaconstantopoulos, siendo los parámetros de la primera ajustados a cálculos *ab-initio* LMTO-ASA del sólido correspondiente y de la segunda a diferentes estructuras y arreglos posibles de los elementos en cuestión.

A partir de los años 60, los teoremas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham, y la evolución de las facilidades computacionales, han permitido que los métodos de cálculo *ab-initio* se instalaran como una herramienta muy poderosa. Como en el caso del Hamiltoniano de uniones fuertes, estos métodos han evolucionado, exigiendo cada vez más tiempo y memoria de cálculo pero dando soluciones a problemas físicos de creciente interés. Las diferencias entre los distintos métodos *ab-initio* son muchas veces sutiles y se usan códigos que actúan muchas veces como cajas negras ya que han sido escritos por partes y por diferentes autores. Pero hoy en día son referentes para la interpretación y predicción de

problemas físicos. En nuestro caso se ha utilizado el código Wien2k, que utiliza ondas planas en la región intersticial, tal como se describirá más adelante.

Si estamos interesados en las estructuras a una temperatura determinada, procesos de segregación involucrados en algún sistema, transiciones de fases estructurales, reordenamiento de alguna superficie, procesos de fractura, etc, es mejor hacer simulaciones de Dinámica Molecular o Monte Carlo y muchas veces alcanza con potenciales clásicos. Estos potenciales también han tenidos su evolución desde “potenciales de a pares” como los de Leonard-Jones o de Morse hasta los hoy muy utilizados, que tienen en cuenta el entorno de cada uno de los dos átomos a los que se les quiere calcular la fuerza interactuante, como son los “embedded atom method” (EAM) y “potenciales de segundo momento” (SMA), pero hay también potenciales para estructuras no muy compactas y potenciales que tienen en cuenta las direcciones de los enlaces atómicos, etc. En nuestro caso se han utilizado potenciales SMA, parametrizados en forma usual para los potenciales en átomos de una misma especie y en forma particular para el caso de Ni-Rh.

En este capítulo hablaremos primero sobre el método de uniones fuertes, los potenciales derivados de la aproximación del segundo momento del Hamiltoniano de Uniones Fuertes, y métodos ab-initio, todos ellos usados en distintas etapas y estadios de esta Tesis.

2.2. Método de Tight-Binding

La aproximación de Uniones Fuertes es útil en física del estado sólido para describir sistemas en los cuales los electrones se encuentran fuertemente ligados a sus átomos y por lo tanto interactúan débilmente. Los orbitales atómicos que se usan como base son funciones localizadas alrededor de la posición de cada átomo en la red, el solapamiento entre ellos se considera despreciable y la interacción decae tan rápidamente que se considera no nula tan sólo a la interacción entre los primeros vecinos.

El modelo consiste básicamente en formular una combinación lineal de estos orbitales atómicos, que dé lugar a los estados electrónicos en el sólido [26].

El Hamiltoniano para un electrón en un sólido se puede escribir como:

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \quad (2.1)$$

donde T representa la energía cinética y V_i el potencial atómico centrado sobre el átomo i . Los autoestados de este hamiltoniano se pueden escribir como una combinación lineal de orbitales atómicos. En esta base los elementos de matriz del Hamiltoniano son:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | T + \sum_k V_k | j\mu \rangle = \langle i\lambda | T + V_j | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (2.2)$$

donde i, j y k representan átomos, λ y μ son orbitales atómicos.

Como cada orbital es solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo aislado, se tiene:

$$(T + V_j) |j\mu\rangle = \epsilon_{j\mu} |j\mu\rangle \quad (2.3)$$

donde $\epsilon_{j\mu}$ es la energía del nivel atómico del átomo j en el orbital μ . Esto permite escribir en una base ortonormal:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \epsilon_{j\mu} \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \quad (2.4)$$

El segundo término de la derecha está constituido por integrales de dos y tres centros. La aproximación más común es tomar las integrales de dos centros entre primeros vecinos y considerar despreciables las de tres centros.

Los elementos de matriz para el átomo i se escriben como:

$$H_{ii}^{\lambda\mu} = \epsilon_{i\lambda} \delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i} V_k | i\mu \rangle \quad (2.5)$$

donde el segundo término se denomina integral de campo cristalino, y su efecto es el de bajar levemente los niveles atómicos.

Los elementos interatómicos se denominan integrales de salto y son de la forma:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | V_i | j\mu \rangle = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (2.6)$$

Estas integrales son las responsables de la formación de las bandas en un sólido a partir de niveles atómicos discretos y levantan la degeneración.

En función de los niveles atómicos $\epsilon_{i\lambda}$ y de las integrales de salto $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$, el hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \epsilon_{i\lambda} \langle i\lambda| + \sum_{i,j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle j\mu| \quad (2.7)$$

donde los sitios i y j son primeros vecinos.

Se resuelve la ecuación de Schrödinger

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2.8)$$

donde los autoestados los escribimos como combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO):

$$|n\rangle = \sum_{i\lambda} c_{i\lambda} |i\lambda\rangle \text{ donde } i = 1, \dots, N \text{ y } \lambda = 1, \dots, l \quad (2.9)$$

Aplicando el teorema de Bloch (ver por ejemplo Ref. [26]) se obtiene que:

$$c_{i\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_\lambda(\vec{k}) \quad (2.10)$$

y las ecuaciones a resolver quedan de la forma:

$$(E_0^\lambda - E) c_\lambda(\vec{k}) + \sum_{i,\lambda} \beta_{\lambda\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} c_\mu(\vec{k}) = 0 \quad (2.11)$$

Los autovalores solución $E(\vec{k})$ constituyen la estructura de bandas del sólido.

2.2.1. Método de Slater y Koster

El método de Slater y Koster [27] es una forma resolver un problema de Tight-Binding tomando resultados de cálculos ab-initio y utilizando el método de combinación lineal de orbitales atómicos como método de interpolación. Este método tiene la ventaja de ser liviano computacionalmente para encontrar por ejemplo las bandas y densidades de estados de un dado material. Es un método fácilmente adaptable para la construcción de hamiltonianos de TB que permiten estudiar defectos, superficies, interfases, y materiales amorfos. Como otra ventaja se puede mencionar que el modelo es suficientemente simple para permitir un mejor entendimiento de los fenómenos involucrados, pero de complejidad suficiente para conservar la física relevante [28].

Como se vió anteriormente, en el método LCAO, las funciones de onda de un electrón se escriben como combinación lineal de sumas de Bloch. Cuando esta expansión de la función de onda se introduce en la ecuación de Schrödinger se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales simultáneas que tienen solución no nula si se anula el determinante:

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \quad (2.12)$$

donde los elementos de matriz de la ecuación anterior son:

$$H_{nm} = \sum_{\vec{R}_j} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dV \quad (2.13)$$

$$S_{nm} = \sum_{\vec{R}_j} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dV \quad (2.14)$$

donde $\vec{R}_j$ y $\vec{R}_i$ son las posiciones de los átomos donde están centrados los orbitales ϕ_n y ϕ_m respectivamente. El tamaño de las matrices H y S está dado por el número de átomos en la celda unidad, y el número de orbitales por átomo. En nuestro caso tomamos una base ortogonal y S es la identidad. Las aproximaciones que se utilizan generalmente son las que implican hacer la sumatoria en los elementos de matriz sobre los $\vec{R}_j$ primeros vecinos, o bien sobre primeros y segundos vecinos.

Las integrales de H_{nm} y S_{nm} se obtienen haciendo un ajuste a determinadas energías de la estructura electrónica calculada con métodos ab-initio. Estos parámetros se relacionan entre sí por operaciones de simetría, de forma tal de contar finalmente con un número de parámetros independientes que permitan reproducir la estructura electrónica del elemento en cuestión.

2.2.2. Magnetismo en este Hamiltoniano

El magnetismo se obtiene, dentro de la aproximación de partícula independiente, teniendo en cuenta las interacciones de muchos cuerpos sólo a través de un término de tipo Stoner en los elementos diagonales del Hamiltoniano. Los momentos magnéticos se calculan como la diferencia entre las ocupaciones de los orbitales mayoritarios y minoritarios. Este término es del tipo Hubbard y se resuelve autoconsistentemente en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta. Cada uno de estos términos y su resolución son discutidos en detalle en el Capítulo 333.

2.2.3. Densidad de estados electrónicos

La densidad total de estados electrónicos $n(E)$ es el número de estados con energías comprendidas entre E y $E + dE$, formalmente dada por:

$$n(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.15)$$

donde las energías ϵ_{α} son los autovalores del Hamiltoniano. Definiendo el operador $\delta(E - H)$ de la siguiente forma:

$$\delta(E - H) |\psi_{\alpha} \rangle = \delta(E - \epsilon_{\alpha}) |\psi_{\alpha} \rangle \quad (2.16)$$

se puede escribir la densidad de estados como:

$$n(E) = Tr \delta(E - H) \quad (2.17)$$

donde la traza está definida para un conjunto de estados electrónicos en una base cualquiera, por ejemplo la base de orbitales atómicos. Se puede definir la densidad local de estados $n_i(E)$ a partir de la proyección de la densidad de estados sobre cada orbital λ :

$$n_i(E) = \sum_{\lambda=1}^l n_{i\lambda}(E) \quad (2.18)$$

donde las $n_{i\lambda}(E)$ se definen como:

$$n_{i\lambda}(E) = \sum_N c_{i\lambda}^*(E_n) c_{i\lambda}(E_n) \delta(E - E_n) \quad (2.19)$$

junto con la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_{i\lambda}(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} n_i(E) dE = 1 \quad (2.20)$$

La densidad total de estados está definida por la suma normalizada de todas las densidades locales:

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(E) = \frac{1}{lN} \sum_{\lambda=1}^l \sum_{i=1}^N n_{i\lambda}(E) \quad (2.21)$$

Existen muchos métodos para caracterizar la densidad de estados electrónicos, entre ellos el método de los momentos que permite la construcción de un potencial analítico.

2.2.4. Método de los momentos

De una manera general la densidad de estados puede caracterizarse por todos sus momentos, siendo el momento de orden p de la forma:

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE \quad (2.22)$$

Utilizando la expresión de la densidad de estados en función de la traza, se deduce que:

$$E^n \text{Tr} \delta(E - H) = \text{Tr} H^n \delta(E - H) \quad (2.23)$$

y por lo tanto el momento de orden p se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mu_p = \frac{1}{Nl} \text{Tr} H^p = \frac{1}{Nl} \sum_{i,\lambda} \langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle \quad (2.24)$$

La segunda igualdad se obtiene desarrollando la traza en la base de orbitales atómicos, dado que la misma es invariante ante cualquier cambio de base. Introduciendo la relación de completitud

$$\sum_{j\mu} |j\mu\rangle\langle j\mu| = 1 \quad (2.25)$$

se obtiene:

$$\mu_p = \frac{1}{Nl} \sum_{i\lambda, j\mu, k\alpha, \dots} \langle i\lambda | H | j\mu \rangle \langle j\mu | H | k\alpha \rangle \dots \langle \dots | H | i\lambda \rangle \quad (2.26)$$

donde el producto es de p elementos de matriz.

De la expresión del Hamiltoniano se obtiene una relación simple entre el momento de orden p y los parametros $\epsilon_{i\lambda}^0$ y $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$. Esta relación tiene en cuenta todos los caminos formados por p saltos del sitio i y orbital λ a otros sitios y orbitales, y de vuelta al sitio i .

Los primeros momentos tienen la siguiente expresión:

$$\mu_0 = \frac{1}{Nl} \sum_{i,\lambda} \langle i\lambda | i\lambda \rangle = 1 \quad (2.27)$$

que representa el número total de autoestados disponibles normalizado.

$$\mu_1 = \frac{1}{Nl} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | H | i\lambda \rangle = \frac{1}{Nl} \sum_{i\lambda} \epsilon_{i\lambda}^0 \quad (2.28)$$

que es el centro de gravedad del espectro, y

$$\mu_2 = \frac{1}{Nl} \sum_{i,\lambda} \langle i\lambda | H^2 | i\lambda \rangle = \frac{1}{Nl} \epsilon_i^\lambda + \frac{1}{Nl} \sum_{i,j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} \left(\beta_{ij}^{\lambda\mu} \right)^2 \quad (2.29)$$

que representa el segundo momento de la densidad de estados y está relacionado con el ancho cuadrático medio del espectro.

El tercer momento representa la asimetría de la banda. El conocimiento de todos los momentos permite describir la densidad de estados gracias a la función característica de momentos:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \mu_n \quad (2.30)$$

Se obtiene la densidad de estados mediante la transformada de Fourier:

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} f(t) dt \quad (2.31)$$

Como es imposible conocer todos los momentos, se puede aproximar la densidad de estados por una función que depende sólo de los primeros momentos.

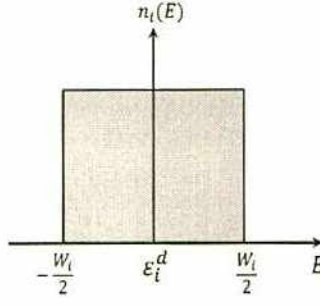


Figura 2.1: Densidad de estados en el modelo de Friedel.

2.3. Cohesión en metales de transición

La energía de la banda d , medida con respecto al centro de gravedad de la banda (E_d) se calcula como:

$$U_{banda} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_d) n_d(E) dE \quad (2.32)$$

donde $n_d(E)$ es la densidad de estados de la banda d . En el modelo de Friedel [29] se asume una densidad de estados rectangular de ancho W (ver Figura 2.1) y por lo tanto la densidad de estados por átomo toma un valor constante $10/W$ para la banda d ya que contiene 10 electrones. Evaluando la integral anterior se obtiene:

$$U_{banda} = -\frac{1}{20} W N_d (10 - N_d) \quad (2.33)$$

donde N_d es el número de electrones en la banda. Esta expresión muestra una variación parabólica a lo largo de las series 3d y 4d con el llenado de la banda, como puede verse en la Figura 2.2 [30].

Dentro del modelo de banda rectangular para los electrones d , la energía de cohesión es proporcional al ancho de la banda W . Se puede relacionar este ancho con las integrales de enlace considerando el segundo momento de la densidad local de estados asociada con el átomo i . Teniendo en cuenta que la banda d tiene 5 orbitales por sitio, designados α y β en la siguiente ecuación, se tiene:

$$\mu_2^{(i)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_d)^2 n_d^{(i)}(E) dE = 2 \sum_{j \neq i} \sum_{\alpha, \beta} H_{i\alpha, j\beta} H_{j\beta, i\alpha} \quad (2.34)$$

Donde el factor 2 corresponde a la degeneración de espín.

y calculando el segundo momento tenemos:

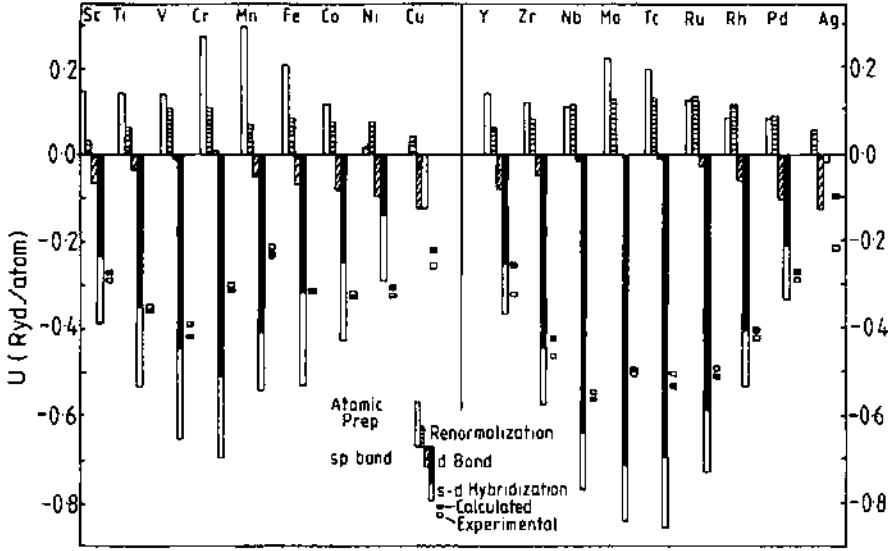


Figura 2.2: Variación parabólica de la energía de cohesión, en las series 3d y 4d de metales de transición [30].

$$\mu_2^{(i)} = \frac{1}{10} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 n_d^{(i)}(E) dE = \frac{W_i^2}{12} \quad (2.35)$$

Entonces podemos relacionar el ancho de la banda con los β de la ecuación 2.29 de la siguiente forma:

$$W_i = \sqrt{12 \sum_j (\beta_{ij})^2} \quad (2.36)$$

Considerando que un Hamiltoniano de Uniones Fuertes las integrales de salto decaen rápidamente con la distancia, se suele utilizar una expresión exponencial para dicha función con la distancia, entonces la energía de banda se puede escribir ahora como:

$$U_b^i = - \sqrt{\xi^2 \sum_{j \neq i}^N e^{-2q(r_{ij}/r_0 - 1)}} \quad (2.37)$$

donde ξ^2 representa la integral parametrizada y $2q$ el exponente con que decae.

2.4. Potencial del segundo momento de la densidad de estados

El modelo más simple para describir la ligadura en los metales de transición consiste en escribir la energía de ligadura por átomo como:

$$U = U_{rep} + U_{banda} \quad (2.38)$$

Donde la contribución repulsiva se puede aproximar por un potencial de pares y tiene la siguiente expresión:

$$U_{rep} = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi_{rep}(R_{ij}) \quad (2.39)$$

El término repulsivo es un potencial de pares del tipo de Born-Mayer, que tiene la siguiente forma:

$$U_{rep}^{(i)} = A \sum_{j \neq i} e^{-p[\frac{r_{ij}}{r_0} - 1]} \quad (2.40)$$

Esto permite construir una expresión analítica para la energía de cohesión (para sistemas formados por metales de transición) en función de las distancias interatómicas.

$$U_{tot} = A \sum_i \sum_{j \neq i} e^{-p[r_{ij}/r_0 - 1]} - \xi \sum_i \left[\sum_{j \neq i} e^{-2q[r_{ij}/r_0 - 1]} \right]^{1/2} \quad (2.41)$$

Estos potenciales son ampliamente utilizados ya que reproducen bastante bien las propiedades estructurales y termodinámicas de la mayoría de los metales de transición [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. En nuestro caso es muy útil ya que la expresión analítica de este potencial permite realizar un gran número de simulaciones de dinámica molecular en un tiempo razonable, dado que pueden calcularse las energías y fuerzas muy fácilmente.

2.5. Dinámica Molecular

El método de dinámica molecular permite hacer simulaciones de sistemas de muchos cuerpos, utilizando para ello las ecuaciones de Newton, que se van integrando a lo largo de las trayectorias de las partículas. A partir de un dado potencial se calculan las fuerzas a cada instante de tiempo, y esto determina la posición en el instante siguiente de todos los átomos del sistema.

Pueden utilizarse diversos algoritmos de integración de las ecuaciones de Newton. En general el más utilizado es el algoritmo de Verlet, que permite calcular las nuevas posiciones atómicas en el instante siguiente, a partir de las posiciones actuales y las del paso anterior. La expresión que se utiliza para ello es la siguiente [24]:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 \quad (2.42)$$

El cálculo de la nueva posición contiene un error del orden de Δt^4 . Si bien no se requieren las velocidades para el cálculo de esta nueva posición es posible obtenerla de la siguiente forma:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.43)$$

donde estas velocidades contienen errores del orden de Δt^2 . Con esta expresión de las velocidades es posible obtener la energía cinética del sistema en cada instante de tiempo, y por lo tanto su temperatura. En general se toman en cuenta como “medición” de las propiedades del sistema a los promedios de estas cantidades luego de un número grande de pasos [25].

2.6. Cálculos de primeros principios (*ab-initio*)

En esta sección se describen los conceptos necesarios para poder realizar cálculos de primeros principios o *ab-initio*. Se presenta una introducción al método de la funcional de la densidad (DFT), en la que se discuten los teoremas sobre los que se basa esta teoría y el grado de aproximación que implican, llegando a la formulación de las ecuaciones de Kohn y Sham que son las que finalmente permiten hacer de esta teoría un método práctico de cálculo de estructura electrónica. Luego de esta introducción se presenta una descripción del código de cálculo utilizado, discutiendo los conceptos más importantes necesarios para entender su funcionamiento. En este caso se discuten las bases utilizadas por el programa en las cuales se desarrollan las autofunciones del Hamiltoniano que se desea resolver. También se discuten algunos conceptos asociados a la precisión del método en función de algunos parámetros característicos del método de cálculo.

2.6.1. Breve introducción a la teoría de la funcionalidad de la densidad

Un sólido está compuesto de partículas pesadas cargadas positivamente, los núcleos, y partículas mucho más livianas cargadas negativamente, los electrones. Si tenemos un sólido formado por N átomos idénticos, el problema es de $N + ZN$ partículas cargadas

interactuantes, donde Z es el número atómico del elemento que estamos describiendo. Este es un problema cuántico de muchos cuerpos, cuyo Hamiltoniano exacto no relativista puede escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,J} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_J|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.44)$$

Donde los índices en mayúsculas numeran los núcleos (de 1 a N), los índices en minúsculas los electrones (de 1 a ZN), la masa de los núcleos ubicados en los $\vec{R}_I$ es M_I , la masa de los electrones es m_e y sus coordenadas están dadas por los vectores de posición $\vec{r}_i$. Los primeros dos términos del Hamiltoniano son los operadores de la energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente. Los últimos tres términos describen las interacciones Coulombianas entre los electrones y los núcleos, entre los electrones con otros electrones, y de los núcleos entre si. Este problema es sumamente complejo y es imposible resolverlo de forma exacta.

La resolución de este problema se puede dividir en diferentes etapas que implican aproximaciones, desarrollos teóricos o herramientas prácticas de resolución. La primera aproximación se denomina de Born-Oppenheimer, y lleva el problema de un sólido al problema de muchos electrones bajo la influencia de un potencial externo. Al problema resultante se le aplica la teoría de la funcional de la densidad que es, al menos en su formulación teórica, exacta. Luego se lleva el problema a una formulación de ecuaciones de autovalores, denominadas ecuaciones de Kohn y Sham, que aportan una forma práctica de resolver el problema. Aún no se pueden resolver estas ecuaciones a menos que se pase a la siguiente aproximación que es la de la funcional de intercambio y correlación. Una vez adoptada una de estas aproximaciones se pasa a una etapa práctica de resolución del problema numérico, que involucra una elección de las funciones de la base en la cual se expresan las ecuaciones de Kohn y Sham, el tamaño de la misma, y finalmente la elección de la precisión numérica de la solución final.

En la Figura 2.3 se puede ver un esquema de las diferentes etapas de resolución que permite tener una idea de los pasos a seguir que se describirán con más detalle a continuación en las diferentes Subsecciones.

2.6.1.1. Primera etapa: aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por lo tanto se mueven mucho más lentamente, la primera aproximación que se puede hacer es suponer que estos núcleos se encuentran en posiciones fijas y que los electrones se encuentran en equilibrio instantáneo con estos núcleos. Los núcleos pasan a considerarse una fuente de carga positiva externa al sistema de electrones, o sea que tenemos un problema de ZN electrones que interactúan entre sí y que se mueven en el potencial externo generado por los núcleos.

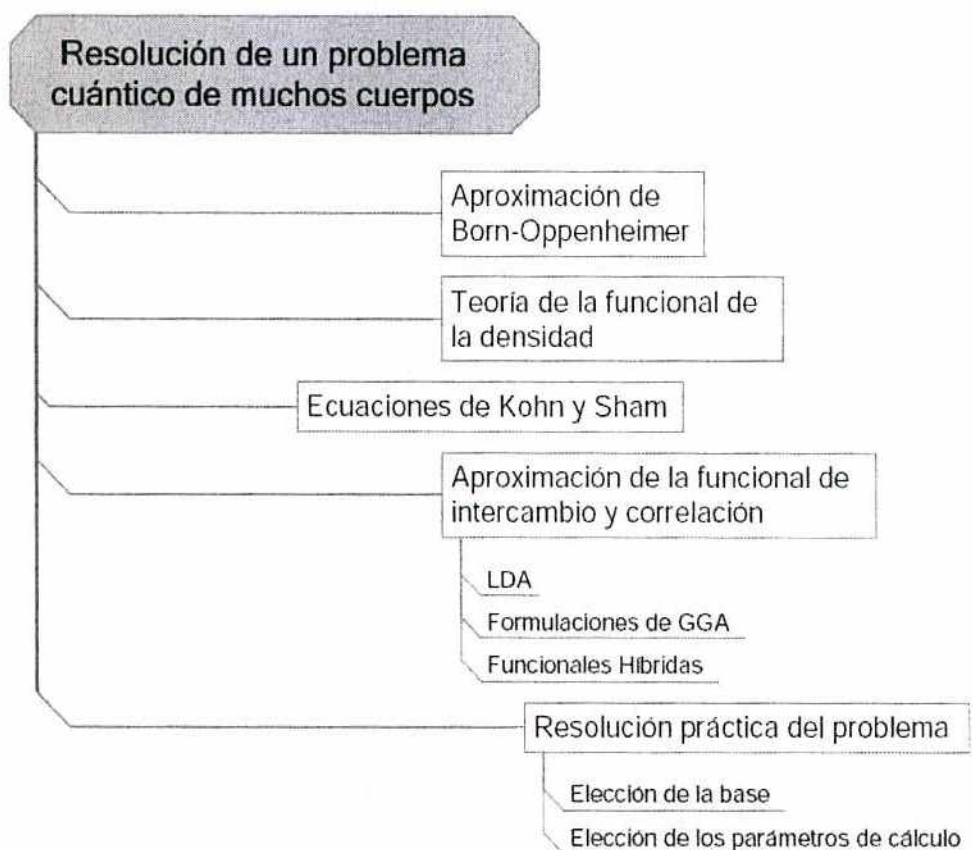


Figura 2.3: Etapas de resolución de un problema cuántico de muchos cuerpos.

Esta aproximación simplifica la ecuación (2.44), ya que ahora el primer término de energía cinética de los núcleos se considera nulo y el último tiene un valor constante si consideramos a los núcleos fijos. Los términos que nos quedan entonces son la energía cinética de los electrones, la interacción de los electrones entre sí y la interacción de los electrones con el potencial externo. Esto se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.45)$$

Es interesante notar que en la ecuación (2.45), los dos primeros términos dependen sólo del hecho de tener un sistema multi-electrónico y no del tipo de átomo que tengamos en particular. En este sentido los dos primeros términos son universales y pueden describir cualquier sistema; la información relativa al sistema en particular recién aparece en el último término, en el $\hat{V}_{ext}$.

2.6.1.2. Segunda etapa: teoría de la funcional de la densidad

El sistema ha quedado más simple luego de la aproximación de Born-Oppenheimer, pero todavía es muy difícil de resolver. Muchos métodos existen para tratar de resolver este problema, uno de los cuales es el método de Hartree-Fock que representa muy bien las propiedades de los átomos o moléculas, pero no tan bien las de los sólidos [31]. El método que discutiremos aquí es el de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), que es un método general para resolver problemas cuánticos de muchos cuerpos.

El inicio formal de esta teoría se produce en el año 1964 a raíz de la publicación de dos teoremas por Hohenberg y Kohn [32], que describiremos brevemente a continuación.

Primer Teorema: Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de un sistema de muchos cuerpos y el potencial externo $\tilde{V}_{ext}$.

Una consecuencia inmediata de esto es que el valor medio de cualquier observable $\hat{O}$ es una funcional única de la densidad electrónica exacta del estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.46)$$

Segundo Teorema: cuando $\hat{O}$ es el Hamiltoniano $\hat{H}$, la funcional de la energía total del estado fundamental $E[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ tiene la forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.47)$$

donde la funcional de la densidad $F_{HK}[\rho]$ es universal, es decir que es la misma para cualquier sistema. $E_{V_{ext}}[\rho]$ tiene un valor mínimo igual a la energía del estado fundamental para la densidad electrónica del estado fundamental correspondiente al V_{ext} .

No se demostrarán aquí estos teoremas, pero si se destacarán algunos puntos importantes:

- Primero, la correspondencia uno a uno entre la densidad y el potencial externo. Es obvio que un sistema de muchos cuerpos tienen un único potencial externo, que por la ecuación de Schrödinger da lugar a una sola función de onda de muchos cuerpos correspondiente a este potencial. A partir de esta función de onda, se puede encontrar muy fácilmente la densidad, por lo tanto es claro que un potencial externo dado, da lugar a una determinada densidad electrónica. Pero parecería que la densidad contiene menos información que la función de onda. Si esto fuera cierto, no sería posible encontrar un potencial externo único a partir de una dada densidad de estado fundamental. El primer teorema de Hohenberg y Kohn dice que esto es posible. La densidad contiene tanta información como la función de onda, es decir todo lo que podría saberse del sistema en cuestión. Por lo tanto, cualquier observable puede hallarse como una funcional de la densidad, conociendo sólo ésta.

- Otro punto importante es la universalidad de la funcional $F_{HK}[\rho]$. La ecuación 2.47 se puede escribir fácilmente usando el operador de densidad, y suponiendo que la densidad de estado fundamental es conocida, la contribución a la energía del potencial externo puede calcularse. No se conoce una expresión explícita para la funcional $F_{HK}[\rho]$, pero como no contiene información sobre los núcleos y sus posiciones, es una funcional universal de cualquier sistema multi-electrónico. Esto significa que en principio existe una expresión $F_{HK}[\rho]$ que es válida para cada átomo, molécula o sólido conocidos.
- El tercer punto es que el segundo teorema permite utilizar el principio variacional de Rayleigh-Ritz para encontrar la densidad del estado fundamental. De todas las infinitas posibles densidades, la que minimiza $E_{V_{ext}}[\rho]$, es la densidad electrónica correspondiente al potencial externo V_{ext} . Esto puede hacerse siempre que se cuente con una expresión aproximada para $F_{HK}[\rho]$, pero teniendo ρ , todo el conocimiento sobre el sistema podría encontrarse. Cabe destacar que cuando la funcional de la energía $E_{V_{ext}}[\rho]$ es evaluada para la densidad particular correspondiente al V_{ext} , se obtiene la energía del estado fundamental, sin embargo, cuando es evaluada para cualquier otra densidad el resultado no tiene significado físico.

2.6.1.3. Tercera etapa: formulación de las ecuaciones de Kohn-Sham

Estas ecuaciones publicadas en 1965 convirtieron a la DFT en una herramienta práctica para obtener la densidad del estado fundamental. En primer lugar reescribimos la funcional de Hohenberg-Kohn de una manera más conveniente. La energía de correlación se define como la parte de la energía total que está presente en la solución exacta pero no en la solución de Hartree-Fock. La funcional de la energía $E_e[\rho]$ y $E_{HF}[\rho]$ correspondientes los hamiltonianos exactos y de Hartree-Fock respectivamente son:

$$E_e = T + V \quad (2.48)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (2.49)$$

$$= T_0 + V \quad (2.50)$$

Acá, T y V son las funcionales exactas de la energía cinética y potencial, T_0 es la funcional para la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes, V_H es la contribución de Hartree y V_x es la contribución de intercambio. Haciendo la resta de las expresiones anteriores, la contribución de la correlación es:

$$V_c = T - T_0 \quad (2.51)$$

La contribución de intercambio a la energía total está definida como la parte presente en la solución de Hartree-Fock, que no está presente en la solución de Hartree. Siendo la funcional de Hartree:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (2.52)$$

la parte de intercambio puede definirse como:

$$V_x = V - V_H \quad (2.53)$$

entonces podemos escribir la funcional de Hohenberg-Kohn de la siguiente forma:

$$F_{HK} = T_0 + V_H + (V_x + V_c) = T_0 + V_H + V_{xc} \quad (2.54)$$

donde ahora V_{xc} es la funcional de la energía de intercambio y correlación. Esta funcional no se conoce formalmente, ya que contiene *la parte más compleja* de las interacciones. Si asumimos que conocemos esta funcional, podemos escribir explícitamente la funcional de la energía para un potencial externo:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.55)$$

La expresión de arriba puede interpretarse como la funcional de la energía de un sistema de electrones clásico no interactuantes, sujetos a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos, y otro debido a efectos de intercambio y correlación. El Hamiltoniano correspondiente, que se llama de Kohn y Sham es:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.56)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.57)$$

donde el potencial de intercambio y correlación está dado por la derivada funcional:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.58)$$

Entonces, el teorema de Kohn y Sham puede formularse de la siguiente manera:

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental de un sistema de N electrones es:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.59)$$

donde las autofunciones de las pseudo-partículas son las N soluciones de menor energía de las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.60)$$

Ahora, para encontrar la densidad del estado fundamental, no necesitamos utilizar explícitamente el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, sino resolver ecuaciones del tipo de la de Schrödinger para partículas no interactuantes. Hay que tener en cuenta que las autofunciones de esta ecuación no son las funciones de onda de los electrones, sólo describen matemáticamente cuasipartículas que no tienen una interpretación física directa. Solo la densidad total generada por estas cuasipartículas es igual a la densidad verdadera de los electrones. Tampoco las energías ϵ_i son energías correspondientes a cada electrón.

Tanto los operadores de Hartree como el de intercambio y correlación dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$, que a su vez dependen de las ϕ_i que estamos buscando. Por lo tanto se tiene un problema autoconsistente: las ϕ_i determinan los V_H y V_{xc} en el H_{KS} , y luego las ecuaciones deben resolverse para obtener las ϕ_i , por lo cual es necesario un proceso iterativo: se supone una densidad inicial ρ_0 , se calculan los términos del Hamiltoniano H_{KS} , se resuelve el problema de autovalores, y como resultado se obtienen las ϕ_i a partir de las cuales se calcula una nueva densidad de entrada que probablemente difiera de la anterior. Se repite el proceso con esta densidad hasta que converja a una densidad final, que genera un H_{KS} que es consistente con esa solución.

2.6.1.4. Cuarta etapa: aproximación a la funcional de intercambio y correlación

El esquema de Kohn y Sham descripto anteriormente es exacto, salvo la aproximación inicial de Born-Oppenheimer. Pero el problema es que no conocemos la forma exacta de la funcional de intercambio y correlación. Es en este término que se hacen las aproximaciones. Una aproximación ampliamente utilizada es la de la densidad local (LDA), que postula que la funcional de intercambio y correlación tiene la siguiente forma funcional:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.61)$$

La función (no funcional) $\epsilon_{xc}(\rho)$ para un gas homogéneo se puede calcular numéricamente. Esta aproximación permite calcular, dividiendo el material en partes infinitamente pequeñas con una densidad constante, la contribución a la funcional de intercambio y correlación. Cada volumen contribuye con una energía de intercambio y correlación igual a la de un volumen que contiene un gas homogéneo, que tiene la misma densidad que la que el material original tiene en ese volumen. Nada asegura que la E_{xc} verdadera sea de esta forma, pero se espera que se comporte relativamente bien para sistemas cuya densidad varía suavemente.

El paso siguiente para mejorar la funcional LDA, es hacer que la contribución correspondiente a cada volumen infinitesimal dependa no sólo de la densidad en ese volumen,

sino también de la densidad de los volúmenes vecinos. Es decir que el gradiente de la densidad también es tenido en cuenta y esta aproximación se llama aproximación de los gradientes generalizados (GGA). Aunque la funcional GGA se comporta un poco mejor que la LDA, tiene una desventaja, que es que mientras existe una sola definición para la LDA, hay varias formas de incorporar el gradiente, y por lo tanto existen muchas versiones de la funcional GGA. En la práctica, se ajustan los parámetros de una funcional posible GGA a un conjunto grande de datos experimentales de átomos y moléculas, con lo cual deja de ser un cálculo estrictamente *ab-initio*. De todas formas, existen algunas versiones de GGA que no contienen parámetros.

2.6.1.5. Quinta etapa: resolución de las ecuaciones

Sin importar si uno ha utilizado las aproximaciones de Hartree-Fock o de DFT, uno llega a un conjunto infinito de ecuaciones del siguiente tipo, donde m denota un entero que numera la ecuación:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.62)$$

$$\hat{H}_{sp} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.63)$$

donde $\hat{H}_{sp}$ es un hamiltoniano de una sola partícula. En la aproximación de Hartree-Fock, V_α es el operador de intercambio. Las $\phi_m(\vec{r})$ son los orbitales verdaderos de una partícula para HF. El intercambio se trata exactamente en este caso, pero los efectos de correlación no están incluidos, aunque pueden incorporarse en versiones más elaboradas de HF.

En DFT, V_α es el operador de intercambio y correlación, en las aproximaciones LDA o GGA, o alguna otra aproximación. El intercambio y correlación están incluidos, pero ambos de forma aproximada. Los $\phi_m(\vec{r})$ son orbitales matemáticos de una partícula.

La similitud entre las ecuaciones de Hartree-Fock y DFT permite resolver de forma similar ambos casos. En general lo que se busca son los coeficientes c_p^m necesarios para expresar $\phi_m(\vec{r})$ en una dada base ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (2.64)$$

Las funciones ϕ_m pertenecen a un espacio que tiene infinitas dimensiones, y P es en principio infinito. Pero por supuesto en la práctica uno trabaja con un número limitado de funciones en la base, y por lo tanto esta base nunca va a poder describir de forma exacta a la ϕ_m , pero uno puede tratar de encontrar una función lo más cercana a ϕ_m posible.

Una vez que uno ha elegido la base, y fijado un número finito P , el problema se puede resolver en forma matricial como un problema de autovalores. Cuanto mayor sea el P , mayor costo computacional se tendrá para resolver el sistema.

Si las funciones de la base se parecen a la solución que estamos buscando, necesitaremos pocas funciones para representarla, y tendremos una base *eficiente*. Pero en general, queremos poder representar varias soluciones, y en consecuencia el número de funciones en la base debe ser mayor. Es un tema complejo encontrar una base que pueda representar las soluciones generales de los problemas que queremos resolver y además, contar con una base con un número limitado de funciones que permita realizar el cálculo en un tiempo razonable.

2.6.2. Código de cálculo Wien2k

Para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de nanoestructuras bimetálicas hemos utilizado el código Wien2k [33], que implementa el cálculo de la estructura electrónica bajo la Teoría de la Funcional de la Densidad, utilizando dos esquemas diferentes: el método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave method) y el APW + lo (Augmented Plane Wave method + local orbitals). Se describirán muy brevemente los dos esquemas ya que en la práctica es posible utilizar uno u otro, o una combinación de ambos, en la versión actual del código.

Estos métodos son unos de los más precisos que existen en la actualidad para realizar cálculos de estructura electrónica de cristales y son una forma de resolver la ecuaciones de Kohn y Sham para obtener la densidad electrónica del nivel fundamental, la energía total, los autovalores del sistema (bandas de energía), y otras magnitudes relevantes, utilizando una base específicamente adaptada al sistema que se quiere resolver. Para esto, la celda unidad del sistema que se desea resolver se divide en dos tipos de zonas: esferas atómicas que no se superponen centradas en los sitios atómicos y una parte intersticial que es todo el resto (ver Figura 2.4).

Según su energía y localización espacial, los estados de cada átomo en el sólido pueden dividirse en estados de núcleo (core), de semi-core, o de valencia. Para los estados de core que son los más ligados se utiliza una resolución totalmente relativista dentro de las esferas. Para los estados de valencia se utiliza una base de ondas planas aumentadas con otras funciones, y pueden tratarse de forma relativista escalar, o incluir el acoplamiento espin-órbita utilizando un método variacional denominado "second variational method" [34]. Para los estados de semicore se describirán en las siguientes secciones las aproximaciones utilizadas.

2.6.2.1. El método APW

Brevemente se describe este método de ondas planas aumentadas [35, 36, 37], ya que sirve como base para los métodos siguientes, si bien el método original APW no es eficiente en sí mismo para realizar cálculos. La idea de estos métodos es que lejos del núcleo, los

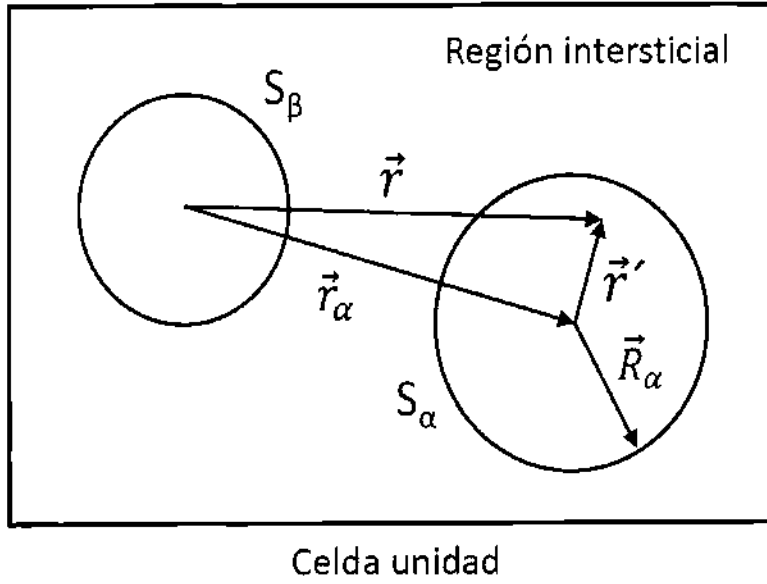


Figura 2.4: Esquema de la separación del espacio en la celda unidad en esferas centradas en los átomos y región intersticial. Ejemplo de una celda con dos tipos de átomos.

electrones se comportan de manera similar a electrones libres, que son descriptos muy bien por ondas planas. Cerca del núcleo, los electrones se comportan como si estuvieran más bien ligados a átomos libres, y se describirían mejor si se usaran funciones atómicas. Como se mencionó antes, el espacio está dividido en dos regiones: esferas atómicas de radio R_α (que normalmente se denomina región de “muffin-tin”), y el resto que se denomina región intersticial I . Una onda plana aumentada (APW) de vector de onda $\vec{K} + \vec{k}$, utilizada en la expansión de las autofunciones $\psi_{\vec{k}}^n$ se define como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(r') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.65)$$

donde $\vec{k}$ es un vector dentro de la primera zona de Brillouin, y $\vec{K}$ un vector de la red recíproca (con $|\vec{K}| < |\vec{K}_{max}|$), donde $\vec{K}_{max}$ es un parámetro de corte que se define en tiempo de ejecución del código, y que se describirá más adelante. V es el volumen de la celda unidad. $\vec{r}'$ son las posiciones con respecto al centro de la esfera y los Y_m^l son armónicos esféricos. Las funciones u_l^α son las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schroedinger en un átomo, pero dependientes de una energía E . Hay que recordar que cuando se resuelve la ecuación de Schroedinger para un átomo libre, la condición

de contorno de que las funciones de onda no diverjan en el infinito da lugar a valores discretos de la energía, cuyos autovectores tienen asociado un número cuántico entero n correspondiente. En el caso de cristales, esa condición de contorno ya no existe, y por lo tanto se puede encontrar numericamente una función solución u_l^α que corresponda a una energía E que puede variar continuamente, y que por lo tanto ya no tiene el número cuántico discreto n asociado a ella. Intuitivamente se puede ver que estas funciones u_l^α serán muy eficientes como base para describir estados cercanos al núcleo.

Estas funciones tienen que ser continuas en el borde de la esfera ya que sino habría problemas para definir la energía cinética. Por lo tanto, para poder “pegar” una onda plana con las funciones u_l^α , ésta se desarrolla en armónicos esféricos, y de esta condición de continuidad se obtienen los coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$. En principio, el desarrollo de la onda plana en armónicos esféricos tiene infinitos términos, pero en la práctica, se trunca este desarrollo en un l_{max} . ¿Cómo se elige este valor? Para un dado l_{max} , el $Y_m^{l_{max}}(\theta, \phi)$ correspondiente tiene como máximo $2l_{max}$ nodos en una circunferencia de ϕ fijo, variando θ entre 0 y π . Igualando la cantidad de nodos por unidad de longitud entre este armónico y una onda plana se obtiene fácilmente la relación: $R_\alpha K_{max} \simeq l_{max}$ donde K_{max} es el valor del vector de la red recíproca más grande considerado, que por lo tanto da lugar a la longitud de onda más corta (con más nodos por unidad de longitud). Cabe destacar que para que este grado de aproximación sea el mismo en todas las regiones de la celda unidad, conviene que los radios de muffin-tin de las esferas no sean muy distintos entre sí, para los diferentes átomos de la celda.

Las funciones solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se escriben en la base de ondas planas aumentadas de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) \quad (2.66)$$

donde los $c_{\vec{K}}$ son los coeficientes de la expansión, que no deben confundirse con los coeficientes que definen las funciones de la base.

Queda aún por definir la energía E . Para que los autoestados estén bien descriptos, esta energía tiene que ser en principio igual a los autovalores $\epsilon_{\vec{k}}^n$. Con lo cual habría que utilizar un método iterativo para cada energía, luego definir la APW correspondiente, y recién ahí escribir los elementos de matriz del hamiltoniano. Esto da como resultado finalmente un método muy lento.

2.6.2.2. El método LAPW

El problema de la dependencia de la energía de las funciones radiales puede solucionarse si uno las calcula en una energía fija, y luego hace un desarrollo de Taylor de las mismas alrededor de esta energía. Si la energía fija fue razonablemente bien elegida, la diferencia

entre el autovalor real y esta energía será chico, y uno se puede quedar con el primer término del desarrollo, correspondiente a la derivada primera de la función radial. De esta forma se define una LAPW (onda plana aumentada linearizada) [38, 39, 40]. Sustituyendo los dos primeros términos del desarrollo en la definición de una APW, se obtiene:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) \right] Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.67)$$

En este caso, las $E_{1,l}^{\alpha}$ son energías fijas en las que se ubican las u_l^{α} , alrededor de las cuales se han linearizado estas funciones. Para determinar los coeficientes $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ y los $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ se requiere que el valor de la función y su derivada sean iguales a los valores correspondientes de la onda plana en el borde de la esfera. Las energías $E_{1,l}^{\alpha}$ dependen del l porque si uno quiere describir una función de carácter p predominante por ejemplo, la energía que va a producir la mejor aproximación va a ser una que se elija en el centro de la banda p ; lo mismo sucederá con todos los valores relevantes de l , es decir hasta $l = 3$. Con este valor de la E fija, las funciones de la base se pueden calcular una sola vez, y por lo tanto una sola diagonalización da lugar a todas las autoenergías para un dado $\vec{k}$.

Las funciones solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se escriben en la base de las LAPWs de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.68)$$

donde como antes, los $c_{\vec{K}}$ son los coeficientes de la expansión, que no deben confundirse con los coeficientes que definen las funciones de la base.

Como en el caso anterior, la precisión del método está determinada por la elección del producto $R_{\alpha}^{min} K_{max}$. Reducir el K_{max} reduce el tamaño de las matrices a diagonalizar, y por lo tanto puede acortar mucho el tiempo de cálculo, por lo cual conviene elegir los R_{α} lo más grandes posibles, pero teniendo en cuenta que las ondas planas son las funciones que mejor representan a los electrones más lejos del núcleo.

2.6.2.3. LAPW con Orbitales Locales (LO)

En la sección anterior no se ha dicho cuales orbitales son los que se tratarán con el método LAPW. Habíamos dicho que los estados de core son los que no intervienen en el enlace químico del átomo con otros átomos, y por lo tanto son estados que están contenidos enteramente en las esferas atómicas. Los estados que salen de las esferas son los de valencia que participan en el enlace químico, y que son los estados que se tratan con las LAPWs.

Muchas veces sucede que al aplicar esta definición, estados con un mismo l pero diferente número cuántico principal n quedan como estados de valencia, por ejemplo un estado $4p$ y uno $3p$ en un metal de transición. El estado $3p$ está mucho más abajo en energía, pero no está enteramente confinado en la esfera. Este tipo de estados son los denominados de *semi-core*. Surje el problema de elegir la energía para los estados con $l = 1$: ¿es la correspondiente al $3p$ o al $4p$? Esto se resuelve agregando funciones a la base LAPW denominados Orbitales Locales (LO), definidos como:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left[A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right] Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.69)$$

Un LO se define para un dado l , m y un átomo α particular. El LO es cero en la región intersticial, y en la región de muffin-tin de los otros átomos. La energía $E_{1,l}^{\alpha}$ es la correspondiente al valor más alto de energía (el $4p$ en nuestro ejemplo) y el otro estado define la energía $E_{2,l}^{\alpha}$, (el $3p$) para el cual se incluye sólo la función u y no la derivada, ya que está mucho más localizado en la energía $E_{2,l}^{\alpha}$ al ser un estado que se asemeja más al de un átomo libre. Los LO no están conectados con las ondas planas, y por lo tanto no tienen dependencia con $\vec{k}$ o $\vec{K}$. Los coeficientes A , B y C se determinan con las condiciones de que el LO esté normalizado, y que tenga valor nulo y derivada nula en el borde de la esfera.

Al agregar Orbitales Locales uno aumenta el número de funciones de la base. Para un determinado l , se agregan $(2l + 1)$ LO para cada átomo en particular. Este es un número pequeño en relación a la cantidad total de funciones LAPW en la base, y por lo tanto el precio que se paga por tener una base ligeramente más grande está compensado por la mayor flexibilidad que se obtiene al agregar estos orbitales.

Las funciones solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se escriben en la base de las $LAPW + LO$ de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{l,m} d_{l,m} \phi_{l,m}^{LO} \quad (2.70)$$

donde los $c_{\vec{K}}$ y $d_{l,m}$ son los coeficientes de la expansión.

2.6.2.4. El método APW con orbitales locales (lo)

El problema que existía con la base APW era la dependencia en energía de la base. Esta dependencia se eliminaba en el método LAPW + LO, con el costo de aumentar la base. El método APW + lo [41, 42, 43] contiene funciones de base de dos tipos. El primer tipo son las APW descriptas anteriormente, pero con energías fijas $E_{1,l}^{\alpha}$:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.71)$$

Ahora esta base es aumentada con el segundo tipo de funciones, que son los denominados orbitales locales (lo), cuya definición es:

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,lo} \tilde{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.72)$$

Los coeficientes A y B se determinan pidiendo que el “lo” esté normalizado, y que sea nulo en el borde de la esfera. Por lo tanto, las APW y los “lo” tienen discontinuidad en su derivada en el borde de la esfera.

Las funciones solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se escriben en la base de las APW + lo de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{l,m} d_{l,m} \phi_{l,m}^{lo} \quad (2.73)$$

donde los $c_{\vec{K}}$ y $d_{l,m}$ son los coeficientes de la expansión.

Como comparación entre los métodos LAPW y APW + lo, se menciona que para obtener resultados precisos, el método APW + lo requiere un $K_{max} \approx 3,5 a.u.^{-1}$ que da como resultado un valor aproximado de 130 funciones en la base, que es menor que el requerido por el método LAPW + LO, que es un $K_{max} \approx 4 a.u.^{-1}$, es decir casi 200 funciones en la base, lo cual reduce bastante el tiempo de cálculo, para un radio de MT de 2 unidades atómicas, típico de un metal de transición[31].

2.6.2.5. Método mixto LAPW con APW + lo

El método LAPW requiere un K_{max} mayor para lograr la misma precisión que el APW + lo, pero en este último, para cada átomo y estado, tengo que agregar a la base $2l + 1$ funciones. Por lo cual, algunas veces es conveniente utilizar un esquema mixto para reducir el tiempo de cálculo, y para algunos estados utilizar APW + lo, y para otros funciones LAPW. Este esquema mixto es lo que se recomienda para cálculos con el Wien2k.

2.6.2.6. APW + lo con Orbitales Locales (LO)

Con la base APW + lo, el mismo problema surge que con el LAPW respecto al tratamiento de los estados de *semi-core*, y se utiliza la misma solución: agregar Orbitales Locales, cuya definición, para una base APW + lo es:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left[A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right] Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.74)$$

En este caso no hay derivada de u con respecto a la energía. Los dos coeficientes A y C se determinan requiriendo que los LO estén normalizados, y tengan valor nulo en el borde de la esfera.

Las funciones solución de las ecuaciones de Kohn y Sham se escriben en la base de las APW + lo + LO de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{l,m} d_{l,m} \phi_{l,m}^{lo} + \sum_{l',m'} e_{l',m'} \phi_{l',m'}^{LO} \quad (2.75)$$

donde los $c_{\vec{K}}$ y $d_{l,m}$ son los coeficientes de la expansión.

2.7. Efectos Relativistas

Las correcciones relativistas en la estructura electrónica son importantes si la energía cinética del electrón es comparable a la energía en reposo: $E = m_0 c^2$. En un átomo multielectrónico de número atómico Z , la energía cinética aumenta con Z^2 y es más grande para los electrones del core ya que están mucho más cerca del núcleo. Para un átomo hidrogenoide la energía total de un electrón de la capa n es:

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} \quad (2.76)$$

y su energía cinética es $T_n = -E_n$.

Para estimar la importancia de este efecto podemos comparar la energía del nivel 1s con mc^2 :

$$\frac{T_{1s}}{mc^2} = \frac{Z^2 \alpha^2}{2} \quad (2.77)$$

donde α es la constante de estructura fina. Para el Cu, Ag y Au, estos efectos son respectivamente de 2 %, 6 % y 17 %

La introducción de los efectos relativistas produce la contracción del orbital $1s$ (efecto directo) y también la contracción de los electrones s de capas superiores por ortogonalidad (efecto indirecto). Estas contracciones aumentan el apantallamiento del núcleo visto por los electrones d lo que es la causa de su deslocalización (efecto indirecto) [44].

Otro efecto relativista que introduce modificaciones en la estructura electrónica y que aumenta también con Z^2 es el efecto del acoplamiento espín-órbita [45]. Este término mezcla las variables de espín con las coordenadas espaciales y es responsable de la aparición de propiedades interesantes como la anisotropía magneto-cristalina. En el Capítulo 5 veremos como este acoplamiento modifica de forma notable la estructura electrónica de hilos de metales de la serie $5d$.

Capítulo 3

Agregados atómicos de Ni-Rh

3.1. Introducción

En este capítulo se desarrollarán los métodos aplicados y los resultados obtenidos para la estructura electrónica de agregados atómicos (clusters) de 55 átomos de Ni, Rh y sus aleaciones. Los clusters puros de metales de transición han sido ampliamente estudiados tanto desde el punto de vista teórico como experimentalmente. En particular, se ha encontrado experimentalmente, que para agregados que van desde dímeros a clusters de varios cientos de átomos, las propiedades electrónicas y magnéticas presentan oscilaciones estrechamente relacionadas con la estructura de equilibrio de estos sistemas [46, 47, 48]. En el caso de clusters mixtos donde están presentes dos tipos de átomos, la determinación de la estructura que adoptarán estos clusters, así como el comportamiento químico del sistema son fundamentales para la determinación de sus propiedades.

Dada la cantidad de átomos que tienen estos agregados, no es posible hacer un estudio sistemático de sus propiedades electrónicas en todo el rango de composiciones, por métodos *ab-initio*, ya que el tiempo de cálculo sería enorme. Es por esto que el enfoque adoptado combina la búsqueda de estructuras de menor energía para cada composición realizando simulaciones de dinámica molecular (DM) y Monte Carlo (MC). Una vez determinadas estas estructuras de equilibrio se procede a realizar los cálculos de propiedades electrónicas y magnéticas con un código de Tight-Binding autoconsistente, que tiene en cuenta términos de interacción entre los electrones.

Todos los metales ferromagnéticos en volumen presentan cambios en su magnetismo cuando se reduce la dimensionalidad, este es el caso en particular del Ni que presenta momentos magnéticos mayores a los del bulk cuando se forman agregados de pocos átomos [49, 46]. Además, se ha encontrado que pequeños clusters de metales 4d que no son magnéticos en el volumen, presentan magnetismo cuando forman pequeños clusters. En particular, se predijo teóricamente que clusters de Rh serían ferromagnéticos para tamaños menores a los 30 átomos [50, 51], y luego fue corroborado experimentalmente que se

vuelven magnéticos al bajar sus dimensiones [52].

En la Figura 3.1 se muestran los resultados experimentales de momentos magnéticos de clusters puros de Ni [46] y Rh [53] en función del número de átomos. Se pueden observar las oscilaciones de los momentos y la tendencia general a la disminución de estos valores al aumentar el tamaño de los clusters. Para el caso de los clusters de Rh, se ve que los momentos tienden a un valor nulo, que es el correspondiente del bulk. Para los clusters de Ni, se recuperan los valores del momento magnético del Ni en volumen.

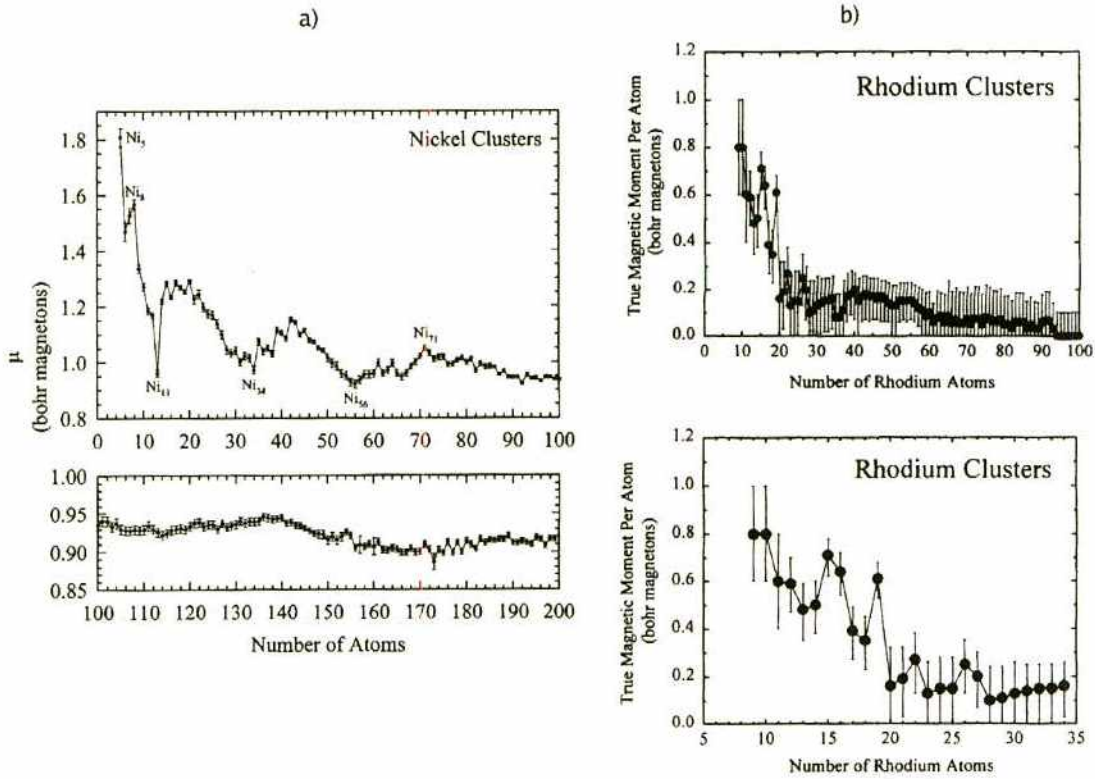


Figura 3.1: Resultados experimentales de momentos magnéticos de clusters puros de Ni [46] a) y Rh [53] b).

Se han estudiado teóricamente con distintos métodos de cálculo clusters de Ni puro [54] y Rh puro [55] pero existen muy pocos trabajos de clusters bimetalicos, en particular para esta aleación no existen trabajos previos, a excepción de un trabajo preliminar publicado por nosotros [56].

Las propiedades electrónicas de los sistemas bimetalicos son extremadamente dependientes de la morfología, composición y el entorno local que cada átomo tiene en el cluster. El objetivo de este estudio es determinar los efectos combinados de la reducción del tamaño, y efectos de aleación en las propiedades magnéticas de agregados atómicos de 55

átomos de Ni y Rh. Este tamaño ha sido elegido porque se conoce que para clusters de metales de transición presenta una gran estabilidad frente a otros tamaños cercanos, y nos da la posibilidad de explorar una gran cantidad de isómeros químicos en función de la composición de Rh.

Dado que estudiamos las propiedades magnéticas en todo el rango de composiciones, primero hacemos un estudio de las estructuras de menor energía y su segregación mediante simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo que nos permiten identificar para cada composición los isómeros de menor energía cercanos a la estructura de equilibrio. Para hacer estas simulaciones usamos un potencial derivado del segundo momento de la densidad de estados (SMA), que fué parametrizado no solo para los metales puros, sino también para la aleación respetando sus propiedades termodinámicas. La parametrización y las propiedades de segregación se describen en las secciones 3.2 y 3.3.

Las propiedades magnéticas fueron calculadas con un hamiltoniano de Tight-Binding en la aproximación de Hartree-Fock no restringida, parametrizado a los metales del bulk. Los detalles de este método de cálculo se mencionan en la sección 3.5.

3.2. Parametrización del potencial SMA para los elementos puros.

Para las simulaciones de dinámica molecular se utilizó un potencial semi-empírico derivado de la aproximación del segundo momento de la densidad de estados (SMA) al modelo de Tight-Binding [57]. Se hizo una descripción general de este potencial en la Sección 2.4 y ahora discutiremos su parametrización para nuestro sistema.

Para un elemento puro, tenemos (expresión 2.41) que la energía total puede escribirse de la siguiente forma:

$$U_{tot} = A \sum_i \sum_{j \neq i} e^{-p|r_{ij}/r_0-1|} - \xi \sum_i \left[\sum_{j \neq i} e^{-2q|r_{ij}/r_0-1|} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

donde A , ξ , p y q son parámetros ajustados a un conjunto de datos experimentales y r_0 es la distancia interatómica en el volumen.

En el primer trabajo realizado sobre clusters de Ni y Rh [56] utilizamos una parametrización obtenida de la literatura, pero luego de un análisis mas detallado de la misma se decidió adoptar otra parametrización que reprodujera correctamente algunos de los fenómenos que necesitábamos que estuvieran bien representados. En particular, la parametrización anterior no reproducía correctamente la diferencia de energías de superficie entre ambos metales, dando un signo equivocado, lo cual era un punto de partida totalmente erróneo para el análisis de la segregación; tampoco reproducía correctamente la dirección de la relajación de las superficies y tenía una entalpía de mezcla muy grande, ya que no se tenían

en cuenta los datos de la aleación para la parametrización del potencial mixto.

En la nueva parametrización, los parámetros para los metales puros fueron ajustados de forma tal que reproducen exactamente la energía de cohesión y la distancia interatómica del bulk, y aproximadamente el módulo de compresión y las constantes elásticas C' y C_{44} de los metales [58]. Para cada átomo i , la expresión SMA se toma hasta una distancia de segundos vecinos del bulk fcc respectivo, y entre las distancias de segundos y terceros vecinos se utiliza una expresión polinomial de quinto orden de forma tal que las fuerzas son nulas en la distancia de terceros vecinos, y se corresponden perfectamente en el valor y su derivada con la expresión SMA en la distancia de segundos vecinos. Los valores obtenidos de los parámetros pueden verse en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros del potencial SMA para elementos puros provenientes de la Ref. [58]. r_0 y E_{coh} de la Ref. [59]. Los parámetros mixtos fueron ajustados en este trabajo a datos termodinámicos experimentales (ver Sección 3.3.)

Metal	$A(\text{eV})$	$\xi(\text{eV})$	p	q	$r_0(\text{\AA})$	$E_{coh}(\text{eV})$
Rh	0.0937	1.919	14.92	2.380	3.803	5.752
Ni	0.0952	1.554	11.34	2.270	3.523	4.435
NiRh	0.0642	1.745	13.13	2.325	3.663	

3.2.1. Energías de superficie.

Calculamos las energías de superficie en la dirección (100) relajando un slab de 22 capas usando dinámica molecular [60]. En la Figura 3.2 puede verse esquemáticamente el procedimiento seguido. Para esta orientación de la superficie los valores de las energías de superficie son 1633 mJ/m^2 (0.633 eV/átomo) y 1943 mJ/m^2 (0.877 eV/átomo) para Ni y Rh respectivamente, siendo los valores experimentales 2450 mJ/m^2 para Ni y 2700 mJ/m^2 para Rh. [61] Aunque las energías de superficies calculadas son sistemáticamente más bajas que las experimentales, lo cual es una desventaja conocida del potencial SMA, la tendencia que obtenemos es la correcta: la diferencia de energías calculada es 310 mJ/m^2 , mientras que la experimental es 250 mJ/m^2 .

3.3. Parametrización del potencial para la aleación Ni-Rh

3.3.1. Parámetros y entalpías de mezcla.

Dado que estábamos interesados en las propiedades de una aleación, se ajustaron los parámetros mixtos del potencial SMA teniendo en cuenta las entalpías de solución en ambos

$$E_S = \frac{1}{2} \left\{ E \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{A} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right] + E \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{A} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right] \right\}$$

Figura 3.2: Esquema del procedimiento seguido para calcular las energías de superficie. El primer término se calcula relajando con dinámica molecular un slab con la orientación adecuada, y el segundo término corresponde a un cálculo del bulk.

extremos del diagrama de fases de la aleación en volumen [62], que puede verse en la Figura 3.3. Dado que no existe evidencia experimental de la existencia de fases ordenadas, y existe un gap de miscibilidad a muy baja temperatura (por debajo de los 300K), ajustamos los parámetros suponiendo que ambas entalpías son cercanas a cero, lo cual corresponde a un sistema que no tiene ni una tendencia neta al orden ni a la separación de fases.

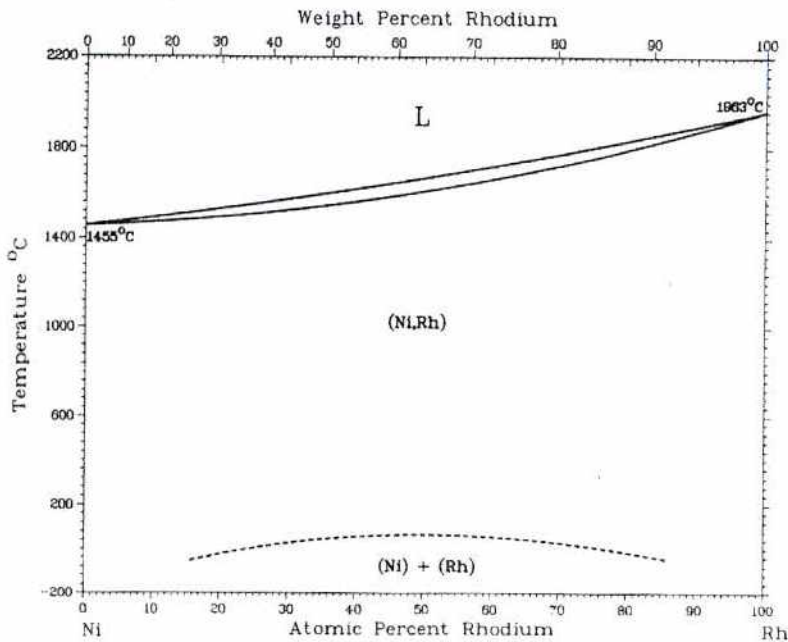


Figura 3.3: Diagrama de fases experimental de la aleación Ni-Rh, proveniente de la Ref. [62].

Los parámetros mixtos p_{NiRh} , q_{NiRh} and r_0 se tomaron como la media aritmética de los correspondientes a los metales puros. En este caso, se toma la expresión del SMA hasta la distancia de segundos vecinos del átomo mas grande (Rh) y la expresión polinomial se toma desde esa distancia hasta la distancia de terceros vecinos del átomo mas chico, en este caso Ni. Los otros dos parámetros (A y ξ) se muestran en la Tabla 3.1. Las entalpías de mezcla resultantes son $\Delta H_m = -0,01562$ eV/átomo para Ni(Rh) y $\Delta H_m = 0,00487$ eV/átomo para Rh(Ni), donde Ni(Rh) significa Rh diluido en una matriz de Ni y viceversa. La forma de calcular las entalpías de mezcla consiste en relajar las estructuras con dinámica molecular representadas esquematicamente en la Figura 3.4.

$$\Delta H_{mix}^{A(B)} = E \left[\begin{array}{c} \text{B} \\ \text{A} \end{array} \right] - E \left[\begin{array}{c} \text{A} \end{array} \right] - \mu_B + \mu_A$$

$$\Delta H_{mix}^{A(B)} = E_{TOT} + (N-1) E_{coh}^A + E_{coh}^B$$

Figura 3.4: Esquema del procedimiento seguido para calcular las entalpías de mezcla para un metal B diluido en una matriz de A . μ_A y μ_B son los potenciales químicos de los metales A y B puros.

3.3.2. Entalpías de segregación.

Las entalpías de segregación a la superficie ΔH_0 y a la capa subsuperficial ΔH_1 fueron calculadas en ambos extremos del diagrama de fases: Rh diluido en Ni y Ni diluido en Rh. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla 3.2. En la Figura 3.5 se presenta los métodos seguidos para calcular las entalpías de segregación.

Dado que el tamaño de los átomos de Rh es mayor que el de los de Ni, y que Rh tiene una energía de superficie mayor que el Ni, en el extremo de Rh diluido la competencia de estos dos efectos determinará la segregación en este rango de composiciones. De la Tabla ?? podemos ver que en esta región existe una tendencia a segregar átomos de Rh a la capa subsuperficial, ΔH_1 negativo, lo cual significa que el efecto mas importante en esta región es la diferencia de energías de superficie. Por otro lado, en la zona rica en Rh, ambos efectos contribuyen a la segregación del Ni hacia la superficie, lo cual es coherente con nuestro cálculo ya que obtenemos un ΔH_0 negativo.

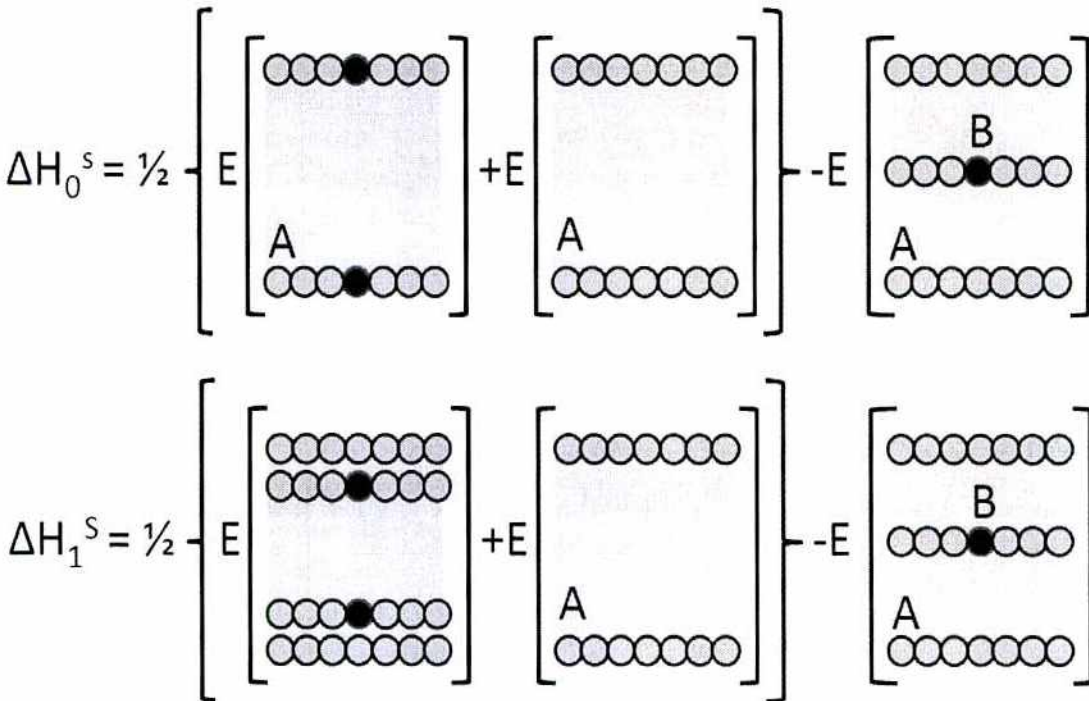


Figura 3.5: Esquema del procedimiento seguido para calcular las entalpías de segregación a la superficie y a la capa subsuperficial, ΔH_0 y ΔH_1 respectivamente.

Tabla 3.2: Entalpías de segregación a la superficie ΔH_0 y a la capa subsuperficial ΔH_1 calculadas con nuestro potencial.

	ΔH_0 (eV)	ΔH_1 (eV)
Ni(Rh)	0.108	-0.040
Rh(Ni)	-0.226	0.025

3.4. Simulaciones de Dinámica Molecular y Monte Carlo.

Utilizamos simulaciones de dinámica molecular [25, 24] (DM) con el potencial SMA para obtener las estructuras de menor energía de los clusters. Para cada concentración el método seguido fue el siguiente: tomamos inicialmente varias configuraciones de alta energía que diferían en las posiciones relativas de los átomos de Rh y Ni, posteriormente relajamos las estructuras con DM, para obtener las estructuras a 0K de temperatura, y entre ellas, seleccionamos las de mas baja energía y sus isómeros mas cercanos. Esto nos permitió estudiar estructuras con entornos químicos no equivalentes y variaciones de las

ubicaciones de los átomos de Rh con respecto a la superficie. Del análisis detallado de los resultados para bajas concentraciones de Rh, adquirimos una intuición que nos sirvió para hacer mejores predicciones de las ubicaciones de los átomos de Rh en clusters de mayor concentración de Rh, donde la cantidad de isómeros posibles es extremadamente grande. De todas formas, en el rango medio de composiciones también utilizamos simulaciones Monte Carlo para buscar posibles estructuras que no hubieran sido previstas, aunque en todos los casos estas simulaciones MC sirvieron para confirmar nuestras predicciones.

3.5. Parámetros del cálculo Tight-Binding

El método de cálculo de la estructura electrónica consiste en un Hamiltoniano de Tight-Binding con una base de orbitales *spd* y la inclusión de interacciones electrónicas intra-atómicas siguiendo la aproximación de Hubbard. Las energías de sitio y las integrales de salto utilizadas se toman del ajuste de Andersen y Jepsen de bandas paramagnéticas a cálculos LMTO-ASA [63]. En esta parametrización del bulk, se toman en cuenta solo integrales a primeros vecinos de dos centros y la dependencia de estas integrales con la distancia interatómica r se calcula a través del exponente de Andersen l_A , como $(\frac{r_0}{r})^{l_A}$, con $l_A = l + l' + 1$, donde l y l' son los números cuánticos del momento angular para los orbitales correspondientes y r_0 es la distancia experimental del volumen.

Las soluciones magnéticas se encuentran resolviendo el Hamiltoniano de Tight-Binding en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta, donde las energías del átomo i -ésimo, orbital m , y espín σ se calculan de la siguiente forma:

$$\epsilon_{im\sigma} = \epsilon_{im}^0 + \sum_{m'} U_{imm'} \Delta\eta_{im'} \pm \sum_{m'} \frac{J_{imm'}}{2} \mu_{im'} + \Delta\epsilon_i^{MAD} \quad (3.2)$$

donde $\Delta\eta_{im'}$ es la diferencia en la ocupación electrónica con respecto a los valores paramagnéticos de bulk para el orbital m' . $\mu_{im'}$ es la diferencia entre las ocupaciones mayoritaria y minoritaria, o sea la contribución magnética de este orbital y $\Delta\epsilon_i^{MAD}$ es un término de Madelung. El signo mas o menos determina la energía para ambas proyecciones de espín. $U_{imm'}$ son las integrales directas de Coulomb apantalladas en el sólido, cuyos valores U_{dd} se obtienen siguiendo el método de la referencia [64], usando las ocupaciones del bulk y manteniendo las relaciones U_{ss}/U_{dd} iguales a las atómicas. $J_{imm'}$ son las integrales de intercambio intra-atómicas y en nuestro modelo se asumen como nulas excepto cuando m y m' son ambos orbitales d . J_{dd} se ajusta, en el caso del Ni, de forma tal que se reproduzca la magnetización del volumen ($\mu_{Ni} = 0.6 \mu_B$). Para Rh utilizamos el valor $J_{dd} = 0.60$ eV tomado de Andersen y Jepsen [63], quienes siguieron el método de Janak [16] en sus cálculos.

El término de Madelung $\Delta\epsilon_i^{MAD}$ consiste en una suma de potenciales electrostáticos sobre todos los sitios del cluster [65]:

$$\Delta\epsilon_i^{MAD} = \sum_{l \neq i} \frac{U_i}{1 + U_i |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l|} \Delta\eta_l \quad (3.3)$$

donde cada término en la sumatoria contiene las interacciones electrostáticas entre átomos en los sitios $\mathbf{R}_i$ y $\mathbf{R}_l$, y $\Delta\eta_l$ es la diferencia de ocupación electrónica con respecto a los valores del bulk paramagnético del l -ésimo átomo del cluster. Esta expresión tiende a $U_i \Delta\eta_l$ para valores pequeños de las distancias interatómicas, y se toma U_i para cada elemento como el valor promedio de U_{dd} y U_{sp} [65]. Hemos verificado de todas formas que esta elección para U_i , así como la inclusión del término de Madelung para clusters tiene una influencia muy pequeña en los resultados finales.

Las superficies de los metales de transición muestran dos efectos característicos: spill-over electrónico y ocupaciones de los orbitales d prácticamente iguales con respecto a los valores del bulk. Ha sido mostrado previamente [65, 66] que ambos efectos pueden ser tenidos en cuenta mediante la adición de orbitales s' fuera de la superficie. Estos orbitales s' extra localizados en sitios pseudo-atómicos fuera del cluster se parametrizan de forma tal de obtener ocupaciones para los orbitales d adecuadas. El número de orbitales s' que se agregan es tal que se reproduce la coordinación que tienen los átomos en el bulk. Los parámetros utilizados para el Hamiltoniano descripto pueden observarse en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Parámetros de Tight-Binding utilizados en este trabajo provenientes de las referencias [63] y [64]. Todos los parámetros están expresados en eV, excepto los l_A , que no tienen dimensiones. Las integrales de dos sitios figuran en las columnas segunda a la cuarta. En la quinta columna, mostramos el exponente de Andersen l_A utilizado en el cálculo de la dependencia con la distancia de las integrales de salto (ver texto). ϵ_m es la energía de sitio para el orbital m , $U_{mm'}$ son las integrales directas intra-atómicas de Coulomb entre los orbitales m y m' , y J_{dd} son las integrales de intercambio entre los orbitales d .

	Ni	Rh	Ni-Rh	l_A		Ni	Rh
$ss\sigma$	-1.064	-0.966	-1.014	1	ϵ_s	1.663	1.861
$pp\sigma$	1.878	1.504	1.681	3	ϵ_p	6.646	5.923
$pp\pi$	-0.235	-0.188	-0.210	3	ϵ_{e_g}	-3.018	-2.957
$dd\sigma$	-0.555	-0.999	-0.745	5	$\epsilon_{t_{2g}}$	-3.135	-3.167
$dd\pi$	0.237	0.427	0.318	5	$\epsilon_{s'}$	5.012	5.012
$dd\delta$	-0.022	-0.039	-0.029	5	U_{ss}	1.00	0.95
$sp\sigma$	1.408	1.200	1.300	2	U_{sd}	1.20	1.05
$sd\sigma$	-0.739	-0.945	-0.836	3	U_{dd}	2.73	2.63
$pd\sigma$	-0.998	-1.199	-1.094	4	J_{dd}	1.07	0.60
$pd\pi$	0.238	0.285	0.260	4			

Dado que los términos diagonales dependen de la ocupación de cada orbital para cada espín, el Hamiltoniano se resuelve autoconsistentemente diagonalizando en cada paso las

matrices de espín up y down, hasta que la convergencia de la carga es de 10^{-4} electrones. Verificamos siempre que esta convergencia en carga da lugar a un error en los momentos magnéticos del orden de $10^{-3} \mu_B$. Para definir el nivel de Fermi, los estados se consideran degenerados si sus energías se encuentran dentro de 0.010 eV independientemente del espín. Estos estados degenerados se suponen igualmente ocupados, dando lugar en ciertas ocasiones a una ocupación fraccionaria, pero requerimos que esta ocupación sea entera en nuestros cálculos de clusters.

3.6. Cálculo de los momentos magnéticos

3.6.1. Cálculos con el código de Tight-Binding para el volumen.

Para identificar las propiedades que pertenecen exclusivamente a los clusters, calculamos las propiedades magnéticas de la aleación en volumen en todo el rango de composiciones, usando una celda de 32 átomos, con dimensiones proporcionales al contenido de Rh. En primer lugar, calculamos los sistemas puros de Ni y Rh a la distancia experimental correspondiente. Los momentos magnéticos obtenidos son $\mu_{Ni} = 0,6 \mu_B$ y $\mu_{Rh} = 0 \mu_B$, lo cual reproduce los valores experimentales y sirve como verificación de lo adecuado de la parametrización. En la Figura 3.6 a) mostramos las densidades de estados (DOS) totales de las bandas mayoritaria y minoritaria para el Ni y en la Figura 3.6 b) las del Rh. Ambas densidades de estados coinciden con las calculadas con métodos *ab-initio*, ver por ejemplo la Ref. [67], y presentan las formas típicas para metales fcc de la serie 3d para Ni, y de la serie 4d para Rh, donde se observa para este último un mayor ancho de banda, como fue discutido en la introducción.

A continuación, calculamos celdas de 32 átomos de Ni con una impureza de Rh, obteniendo un momento magnético local para este átomo de $0.81 \mu_B$. Éste es un resultado interesante ya que muestra que el Rh se polariza mucho cuando se encuentra en un entorno de átomos de Ni. La transferencia total de carga del Ni a la impureza es muy pequeña (0.08 electrones), aunque los orbitales *d* del Rh pierden 0.068 electrones. Incluso con una transferencia de carga tan pequeña, la hibridización de las bandas del Rh con los estados del Ni produce un splitting de las bandas del Rh, dando lugar a una alta polarización. Esto puede verse en la Figura 3.7, donde mostramos las DOS proyectadas de la impureza de Rh. La hibridización entre las bandas del Ni y del Rh produce picos en la DOS cerca del nivel de Fermi y en bajas energías (entre -5 y -4 eV). No solo el momento del Rh se ve incrementado, sino que el momento de los átomos de Ni se ve también levemente aumentado.

Para comparar nuestro método con valores experimentales, calculamos el comportamiento magnético de la aleación en volumen en todo el rango de composiciones. En la Figura 3.8a) mostramos los momentos magnéticos promedios de Ni y Rh de la referencia [68], y en la Figura 3.8b) los resultados de nuestros cálculos. Como se muestra en esa figura,

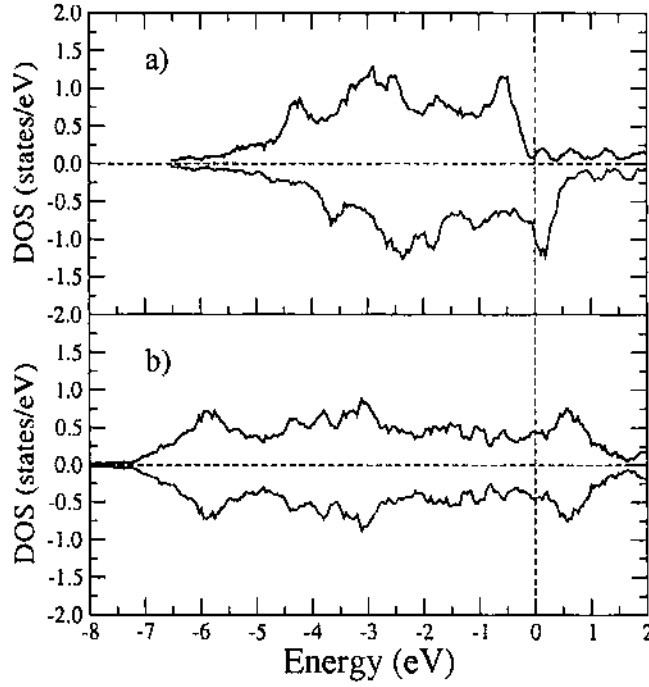


Figura 3.6: Densidades de estados totales de las bandas mayoritaria y minoritaria para los metales puros. *a)* La solución autoconsistente de nuestro Hamiltoniano conduce a la aparición de ferromagnetismo en el Ni. *b)* por el contrario, el Rh en volumen no presenta magnetismo.

nuestros cálculos Tight-Binding dan lugar a momentos magnéticos sistemáticamente más bajos, pero sigue el comportamiento general de los datos experimentales. A baja concentración de Rh, los momentos magnéticos del Rh, tanto calculados como experimentales son superiores a los del Ni hasta una composición de aproximadamente 10%Rh. Cabe destacar que nuestros cálculos dan lugar a momentos despreciables para una composición de alrededor de 25 %, mientras que los resultados experimentales indican que existen momentos apreciables hasta una composición de aproximadamente 35 %Rh.

Se puede ver en la Figura 3.8 que el momento magnético del Rh, para una concentración equivalente a una impureza en 32 átomos (3.12 %Rh), es aproximadamente $1,4\mu_B$, mientras que nosotros hemos obtenido un valor de $0,81\mu_B$. Para tratar de reproducir este valor, se hicieron cálculos variando el parámetro J_{dd}^{Rh} , con la condición de mantener el Rh bulk no magnético. Siguiendo el criterio de Stoner, J_{dd}^{Rh} debe ser menor que 1.2 eV para satisfacer esta condición. Nuestros resultados obtenidos para este J_{dd}^{Rh} para la impureza de Rh en la matriz de Ni son $\mu_{Total} = 0,620\mu_B$, $\mu_{Ni} = 0,594\mu_B$ y $\mu_{Rh} = 1,407\mu_B$. Por lo tanto es

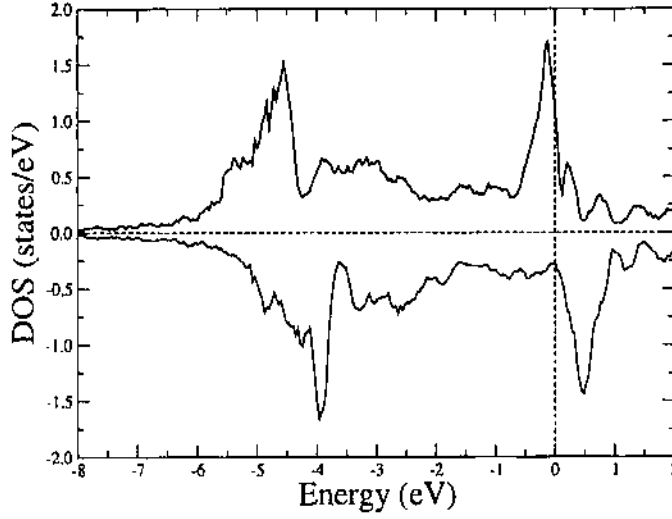


Figura 3.7: Densidades de estados totales del átomo de Rh calculado como una impureza en una matriz de Ni. La polarización obtenida es el efecto de la hibridización entre los estados del Ni y del Rh.

necesario duplicar el J_{dd}^{Rh} para obtener un momento magnético coherente con los datos experimentales. Sin embargo, encontramos que utilizando este valor de J_{dd}^{Rh} para calcular los momentos en todo el rango de composiciones obtenemos momentos en general mucho mayores que los valores experimentales. Dado que no existe una base física para introducir un parámetro tan grande de intercambio para un elemento no magnético, que sería incluso mayor que el de Ni y similar al del Co, y que las propiedades magnéticas calculadas con ese valor dan una curva de momentos magnéticos versus composición de Rh muy distinta a la experimental, continuaremos utilizando el parámetro inicial de intercambio para el Rh (que provenía de cálculos *ab-initio* como se mencionó anteriormente).

3.7. Resultados obtenidos para los clusters

3.7.1. Estructura de los agregados de Ni y Rh de 55 átomos

Los resultados de nuestras simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo, muestran que en todos los casos, las estructuras de menor energía obtenidas para los clusters de 55 átomos son icosaédricas. Para clusters puros de Rh, otros trabajos confirman que esta estructura es la mas estable. Cálculos *ab-initio* [69] muestran que para distintos tamaños de clusters, varias estructuras tales como cuboctaédricas, decaédricas o icosaédricas son posibles, pero en particular, para clusters de 55 átomos, la icosaédrica es la que presenta menor energía. Barreteau [70] ha encontrado también haciendo cálculos Tight-Binding que la estructura de menor energía para agregados de Rh de 55 átomos es la icosaédrica.

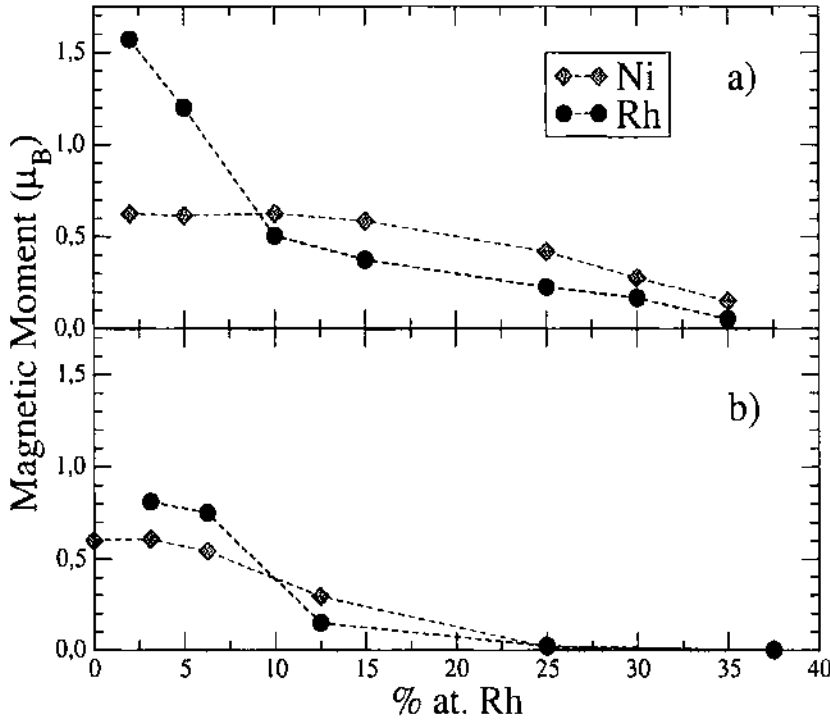


Figura 3.8: Valores de momento magnético como función de la composición de Rh (en $\mu_B/\text{átomo}$). a) Valores experimentales [68] y b) calculados con el Hamiltoniano TB. Mostramos en ambos casos los momentos de los átomos de Ni y Rh.

Para un sistema monoatómico, la morfología icosaédrica presenta 4 posiciones no equivalentes, que corresponden al átomo central (p1), 12 átomos en la segunda capa (p2) que a su vez es la capa sub-superficial, 30 átomos que tienen una coordinación mayor en la superficie (p3), y 12 átomos en los sitios de la superficie con menor coordinación (vértices). Estas posiciones pueden observarse en la Figura 3.9.

3.7.1.1. Baja concentración de Rh

Las energías y las configuraciones químicas de los clusters $\text{Ni}_{55-x}\text{Rh}_x$ icosaédricos obtenidos para bajas concentraciones de Rh pueden verse en la Tabla 3.4. Para $x=1$, encontramos que los átomos de Rh tienden a situarse en la superficie, en los sitios de mayor coordinación (p3). La siguiente configuración en energía tiene los átomos de Rh en la capa sub-superficial (p2), mientras que la configuración de mayor energía corresponde al átomo de Rh situado en el centro del cluster, posición (p1).

El cluster icosaédrico de 55 átomos tiene una topología particular, tal que en agregados puros, el átomo del centro está bajo tensión de compresión, que es suficientemente grande como para dar lugar a energías de formación de vacancias negativas [20]. En nuestro sistema,

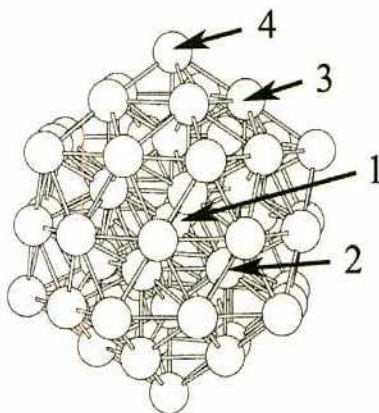


Figura 3.9: En esta figura se muestra una estructura icosaédrica de 55 átomos con los cuatro tipos de posiciones no equivalentes: (p1) centro, (p2) capa sub-superficial, (p3) sitios de la superficie con mayor coordinación, y (p4) sitios de la superficie de baja coordinación.

existe una diferencia de tamaños entre el Ni y el Rh de un 8%, de forma tal que ubicar el átomo de Rh en el centro del cluster es muy desfavorable energéticamente, con una diferencia de ≈ 1 eV con respecto a la estructura de menor energía, como puede verse en la segunda columna de la Tabla 3.4. Para la estructura de menor energía, vemos que el átomo de Rh está ubicado en la superficie, en lugar de en la capa sub-superficial como indicarían los resultados para sistemas semi-infinitos, ver Tabla ???. Esto es una consecuencia directa de la topología icosaédrica y el tamaño del cluster, ya que en los clusters icosaédricos de 55 átomos, la segunda capa (p2) está también bajo compresión, y ubicar el átomo de Rh en esa posición daría lugar a un incremento de la energía debido a las tensiones generadas en el cluster. Para verificar esta hipótesis, hemos calculado las energías de las estructuras icosaédricas y fcc (cuboctaédricas) de distintos tamaños, poniendo el átomo de Rh en la capa sub-superficial y en la superficie. Como puede verse en la Tabla 3.5, un cambio en la geometría del cluster (de icosaédrico a fcc) o un incremento en el tamaño, producen estructuras de menor energía con el átomo de Rh en la segunda capa (p2). Esto se debe a que para estas estructuras, la tensión asociada con la capa sub-superficial es menor que para el cluster icosaédrico de 55 átomos, y además, al crecer el tamaño del cluster, nos acercamos más al comportamiento del bulk.

En la Figura 3.10 se puede ver el efecto del tamaño del cluster en las energías de segregación y como se van acercando asintóticamente al comportamiento del bulk.

3.7.1.2. Mayores concentraciones de Rh

En este caso, los átomos de Rh pueden ocupar diferentes capas dentro del cluster (posiciones p1 a p4) o diferentes posiciones dentro de una capa. En ambos casos, también pueden diferir en su proximidad. Si cambiamos la posición relativa de átomos de Rh dentro

Tabla 3.4: Energías de las distintas configuraciones químicas para clusters mixtos $\text{Ni}_{55-x}\text{Rh}_x$ con $x = 1, 2$, y 3 . los números l, m, n en la primera, tercera y quinta columna representan las posiciones de los átomos de Rh en las cuatro posiciones no equivalentes para un cluster icosaédrico de 55 átomos (ver Figura 3.9). El cero de energía corresponde a la configuración de menor energía para cada concentración.

$\text{Ni}_{54}\text{Rh}_1$		$\text{Ni}_{53}\text{Rh}_2$		$\text{Ni}_{52}\text{Rh}_3$	
l	E_l (eV)	lm	E_{lm} (eV)	lmn	E_{lmn} (eV)
3	0.000	33	0.000	333	0.000
2	0.078	23	0.075	233	0.105
4	0.292	22	0.162	232	0.170
1	0.973	34	0.292	222	0.275
		44	0.572	334	0.340
		12	1.120	443	0.584
		14	1.244	...	
		...		...	

Tabla 3.5: Diferencias de energía entre las estructuras con un átomo de Rh en la superficie y en la capa sub-superficial, para clusters de dos geometrías diferentes (icosaédrica y fcc) y distintos tamaños. Para comparar con los resultados del bulk, mostramos también los resultados para un sistema semi-infinito con una superficie (100). Se puede ver que el único caso donde existe una segregación de Rh a la superficie es para el cluster icosaédrico de 55 átomos.

	55	147	309	561	∞
icosaedral	-0.078	0.010	0.071	0.090	
fcc	0.028	0.097	0.121	0.135	
Slab(100)					0.148

de una capa, el cambio máximo de energía que obtenemos es de 0.03 eV. La estructura de menor energía es siempre la que presenta los átomos de Rh alejados entre si. El cambio de posición a otra capa da lugar a mayores variaciones de energías. Por lo tanto, para las estructuras con 2 y 3 átomos de Rh ($x=2,3$), los valores mostrados en la Tabla 3.4 corresponden a la energía promedio de las configuraciones que tienen cada átomo de Rh en una dada capa. Por ejemplo, la configuración con $x = 2$ ($x = 3$), la configuración $lm = 33$ ($lmn = 333$) significa que todos los átomos de Rh se encuentran en la posición p3. Éstas son las configuraciones de menor energía. El siguiente conjunto de isómeros corresponde a mover un átomo de la superficie a la capa subsuperficial, (configuración 23 para $x = 2$ y 233 para $x = 3$). Es interesante notar que las configuraciones de mayor energía que obtenemos con nuestro potencial de muchos cuerpos, pueden predecirse de las soluciones para $x = 1$ que figuran en la Tabla 3.4, es decir: $E_{lm} \simeq E_l + E_m$ y $E_{lmn} \simeq E_l + E_m + E_n$.

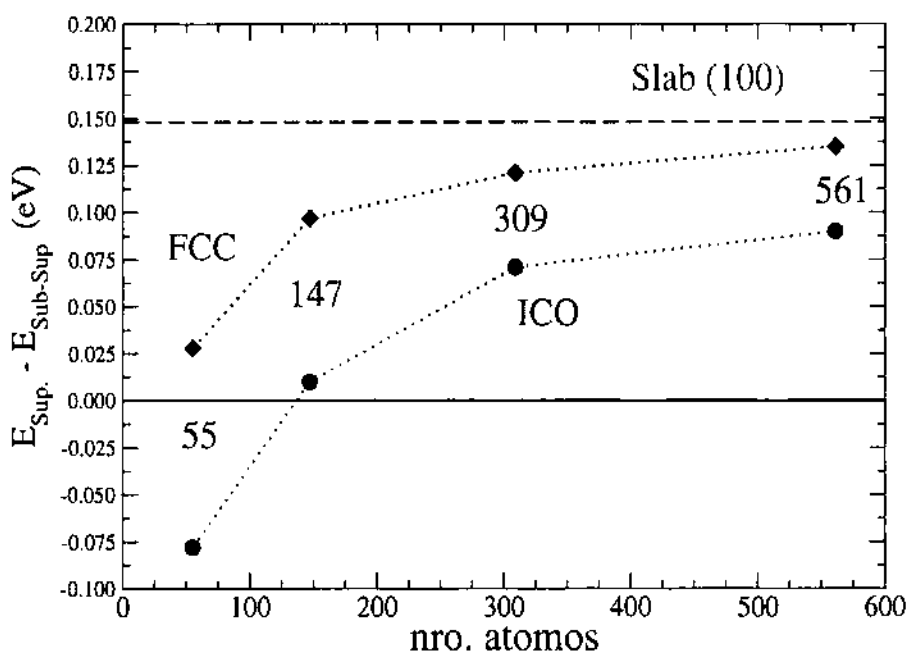


Figura 3.10: Diferencias de energía para las estructuras con un átomo de Rh en la capa superficial y en la sub-superficial, en función del tamaño del cluster y de la geometría.

3.7.1.3. Rango completo de concentraciones de Rh

Para discutir las tendencias generales de la segregación, mostramos en la Figura 3.11 la concentración normalizada de átomos de Rh para cada tipo de posición no equivalente como función del número total de átomos de Rh en cada cluster. Aquí consideramos para cada concentración las estructuras de menor energía y todos sus isómeros cercanos en energía en un rango de 0.05 eV.

Nuestros resultados muestran que existen tres zonas bien definidas de segregación. Los dos efectos principales que determinan este comportamiento son las diferencias de energías de superficie, y de tamaño entre los átomos de Rh y Ni. Como hemos discutido en la Sección 3.3.2, el primer efecto favorece que los átomos de Ni se encuentren en la superficie, y el segundo favorece la segregación del Rh. Para la zona I (concentraciones de Rh debajo de 20 átomos, 35 % at. Rh), todos los isómeros contienen sus átomos de Rh en la superficie, en las posiciones p3, indicando que hasta ésta concentración, el efecto más importante es la diferencia de tamaños. En la zona II (de 20 a 40 átomos de Rh), existen muchos isómeros muy cercanos en energía, que contienen algunos átomos en las posiciones del tipo 2. Esto significa que no todas las 30 posiciones del tipo p3 se llenan antes de empezar a ubicar átomos en la capa 2. Por lo tanto, en esta zona existe una competencia entre el efecto de diferencia de tamaños, y el de la diferencia de energías de superficie que determinan el comportamiento de segregación. Para la zona III, (altas composiciones de Rh), las posiciones de baja coordinación de la superficie (p4), comienzan a ocuparse hasta

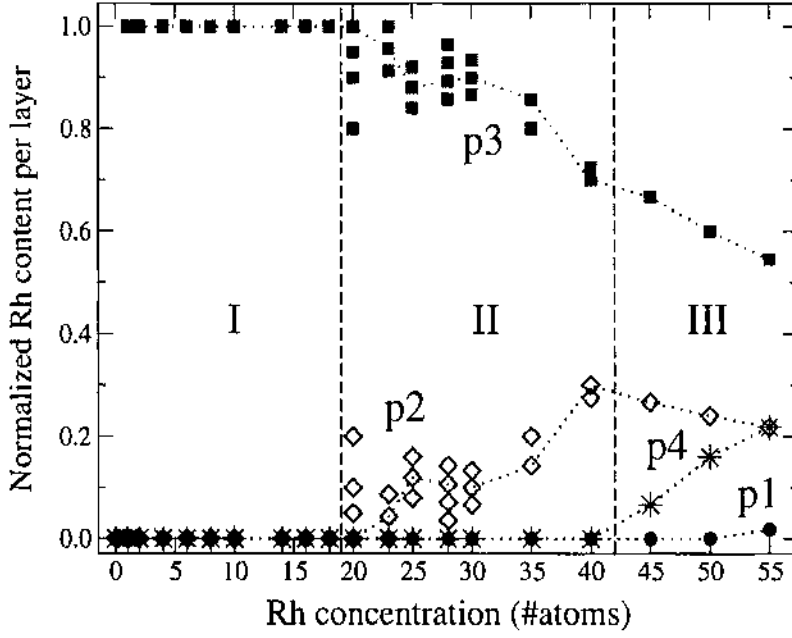


Figura 3.11: Fracción de átomos de Rh en posiciones no equivalentes (p1...p4) como función del número total de átomos de Rh en cada cluster, para cada conjunto de isómeros de menor energía. Los valores correspondientes a las estructuras de mínima energía están conectados por una línea punteada

llegar al cluster de 54 átomos de Rh, en el cual el átomo de Ni ocupa la posición central (p1). Esto concuerda con los resultados discutidos previamente sobre la tensión presente en las capas internas del cluster icosaédrico de 55 átomos, ya que para bajas concentraciones de Ni, un átomo de este metal está siempre ubicado en la posición central, incluso cuando el comportamiento del bulk (ver Tabla ??) indicaría una segregación a la superficie. En nuestro sistema queda claro que se baja la energía ubicando el átomo más pequeño en la posición de mayor tensión en el cluster que es la central.

3.8. Magnetismo de clusters de Ni y Rh

Hemos calculado los momentos magnéticos de clusters de NiRh siguiendo el método descrito en la sección 2.2. Como referencia, presentamos también resultados en clusters fcc (cuboctaédricos) relajados por dinámica molecular. Primero mostramos los resultados obtenidos para clusters icosaédricos y fcc puros. Luego analizamos el efecto de la introducción de una impureza de Rh en distintas posiciones en clusters puros de Ni, y finalmente mostramos el comportamiento magnético de clusters icosaédricos en todo el rango de composiciones. Además, hemos testeado en nuestros cálculos soluciones ferromagnéticas y anti-ferromagnéticas, encontrando en todos los casos que las soluciones ferro son las de

menor energía.

3.8.1. Clusters puros

Hemos descripto previamente la geometría de los clusters icosaédricos, en el cual desde el centro hacia afuera, el número de posiciones no equivalente es (1,12,30,12). Para clusters cuboctaédricos tenemos (1,12,6,24,12), por lo tanto, para comparar geometrías, presentamos los resultados de los clusters fcc como hicimos con los icosaédricos donde p1 a p4 tienen significados similares: p1 es la posición central, p2 es la capa sub-superficial, p4 son los sitios con mas baja coordinación en la superficie, y el resto de los átomos los suponemos en la posición 3, incluso cuando no son exactamente equivalentes, de esta forma tenemos el mismo número de átomos por capa.

En la Tabla 3.6 mostramos los momentos magnéticos de clusters puros de Ni y Rh de 55 átomos, fcc e icosaédricos. Usamos en estos casos 147 orbitales s' y mostramos su contribución magnética. El máximo momento magnético encontrado por cada orbital s' es de $0.0048 \mu_B$ para el cluster icosaédrico Ni_{55} , y aun mas bajo para el resto de los agregados. Encontramos que para los clusters de Ni, tenemos un momento aumentado ($0.727 \mu_B$) con respecto al valor de magnetización del bulk ($0.6 \mu_B$). El momento magnético total en ambos clusters es el mismo, pero difieren en la distribución de momentos capa por capa dada su diferente geometría, que introduce cambios en sus distancias interatómicas (el cluster icosaédrico es más compacto que el cuboctaédrico). Para los clusters puros icosaédricos de Rh encontramos un momento magnético nulo, pero para el cluster cuboctaédrico existe una polarización en la superficie, y en la capa subsuperficial debido a la geometría del mismo. Nuestros resultados están de acuerdo con cálculos presentados en la referencia [71] donde los autores muestran un cluster icosaédrico de 55 átomos no magnético, y uno cuboctaédrico magnético, mencionando que sus resultados están de acuerdo con resultados de cálculos *ab-initio*.

Tabla 3.6: Momentos magnéticos para clusters puros icosaédricos y fcc (cuboctaédricos). En la primera columna mostramos el momento magnético total promedio por átomo. En las siguientes cuatro columnas, se muestran los momentos obtenidos por capa de átomos inequivalentes (ver texto), y en la última columna se muestra la contribución total de los 147 orbitales s' al momento del cluster.

	Momento Magnético ($\mu_B/at.$)					$\mu_{s'}(\mu_B)$
	Total	p1	p2	p3	p4	
Ni_{55}^{ICO}	0.727	0.689	0.934	0.669	0.724	-0.711
Rh_{55}^{ICO}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni_{55}^{FCC}	0.727	0.697	0.808	0.686	0.782	-0.357
Rh_{55}^{FCC}	0.357	-0.013	0.252	0.318	0.582	0.102

3.8.2. Baja concentración de Rh

Ahora analizamos el caso de la introducción de una impureza de Rh en clusters puros de Ni tanto icosaédricos como fcc, en todas las posiciones posibles dentro del cluster. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 3.7. Es interesante notar que en todos los casos existe un aumento de los momentos magnéticos totales con respecto a los clusters puros de Ni. Esto es el resultado de la hibridización entre los orbitales de los átomos de Ni y de Rh (tal como hemos obtenido en los cálculos del bulk), junto con efectos de la superficie, que produce un aumento grande de los momentos de los átomos de Rh. Para ambas geometrías el comportamiento es similar, los momentos magnéticos de Rh van en aumento, cuando los átomos de Rh se ubican desde el centro hacia los sitios de menor coordinación en la superficie (posiciones p1 a la p4), y el momento promedio de los átomos de Ni se ven ligeramente disminuidos. Cuando un átomo de Rh se ubica en la posición central del cluster fcc, encontramos que se comporta como una impureza en el bulk, dado que su momento magnético es muy cercano al obtenido en ese caso, como fue discutido en la sección 3.6.1.

Tabla 3.7: Momentos magnéticos calculados para clusters de Ni icosaédricos y fcc con una impureza de Rh ubicada en las distintas posiciones no equivalentes (p1...p4). Se muestra también la contribución de los orbitales s' al momento magnético (última columna). Los momentos magnéticos están expresados en magnetones de Bohr (μ_B), y en todos los casos son momentos magnéticos promedio por átomo.

		$\mu_{tot}/at.$	$\mu_{Ni}/at.$	$\mu_{Rh}/at.$	$\mu_{s'}$
ICO	Ni_{55}	0.727	0.740	—	-0.711
	$Ni_{54}Rh(p1)$	0.745	0.762	0.558	-0.692
	$Ni_{54}Rh(p2)$	0.745	0.747	1.286	-0.607
	$Ni_{54}Rh(p3)$	0.745	0.745	1.452	-0.697
	$Ni_{54}Rh(p4)$	0.745	0.741	1.548	-0.555
	Rh_{55}	0.000	—	0.000	0.000
FCC	Ni_{55}	0.727	0.734	—	-0.357
	$Ni_{54}Rh(p1)$	0.745	0.752	0.799	-0.387
	$Ni_{54}Rh(p2)$	0.745	0.742	1.235	-0.289
	$Ni_{54}Rh(p3)$	0.745	0.738	1.419	-0.294
	$Ni_{54}Rh(p4)$	0.745	0.734	1.686	-0.349
	Rh_{55}	0.357	—	0.356	0.102

3.8.3. Rango completo de concentraciones

Hasta ahora hemos descripto el magnetismo en clusters puros de Ni, y con una impureza de Rh, ahora describiremos el comportamiento de clusters con mayor concentración de Rh.

Cuando hicimos el estudio de los isómeros estructurales, mencionamos que para átomos de Rh ubicados en la misma capa, no existían grandes diferencias de energía al calcular sus estructuras, y que no tenían demasiada influencia en sus propiedades de segregación. Pero por el contrario, las propiedades magnéticas son extremadamente sensibles a la proximidad relativa que tienen los átomos de Rh, en el cluster. En este caso, necesitamos más información que la coordinación total de los átomos de Rh, necesitamos saber además cuantos son primeros vecinos entre sí, dado que esto determina los efectos de hibridización con los orbitales del Ni sobre sus momentos magnéticos. Una magnitud que rápidamente nos da una idea de esto es la coordinación parcial de los átomos de Rh con otros Rh, definida como el promedio, sobre todos los átomos de Rh en el cluster, del número de primeros vecinos de Rh que tienen. La coordinación Ni-Rh está definida de la misma forma.

Para clusters de composiciones entre Ni puro hasta Rh puro, esperamos tener un comportamiento magnético que será una combinación de dos efectos: el primero es la hibridización de los orbitales de Rh con los de Ni, que incrementa su momento magnético desde cero hasta aproximadamente $0.8 \mu_B$ en el bulk. Por otro lado, el aumento del momento magnético de los átomos de Rh debido a la proximidad a la superficie (que puede llegar a incrementar al doble del valor del momento magnético de la impureza en el bulk, cuando el Rh está situado en una posición de baja coordinación p4, completamente rodeado de átomos de Ni). El primer efecto se puede analizar en función de la coordinación relativa Rh-Rh, y el segundo, en función de la coordinación total de los átomos de Rh.

Presentamos en la Figura 3.12a) los momentos promedio por átomo para Ni y Rh en función de la concentración para las estructuras de clusters icosaédricos de menor energía, junto con sus isómeros cercanos descritos anteriormente. La Figura 3.12b) describe las coordinaciones totales de los átomos de Rh y las coordinaciones parciales Rh-Rh y Rh-Ni de los clusters correspondientes.

El primer resultado importante que encontramos es que el rango de soluciones magnéticas fue extendido con respecto a los cálculos del bulk, ya que en éste no había magnetismo para composiciones mayores del 25 %at. Rh mientras que para los clusters encontramos que este rango se extiende hasta aproximadamente un 73 %at. Rh. También se puede observar que existe una enorme correspondencia entre los comportamientos de segregación y magnéticos, por lo tanto describiremos en detalle cada zona del diagrama.

La característica principal de la zona I es que para todos los clusters, encontramos momentos magnéticos aumentados con respecto al bulk de Ni puro. En particular, mostramos que para concentraciones por debajo de 10 átomos de Rh (18.8 %Rh), el momento magnético total es incluso mayor que para los clusters puros de Ni. Este aumento notorio de momentos magnéticos está estrechamente relacionado con que los átomos de Rh se ubican en la superficie, en las posiciones (p3), donde tienen menor coordinación que en el bulk y que dentro del cluster, y al hecho de que la coordinación relativa Rh-Rh permanece baja, lo cual incrementa el momentos de los átomos de Rh por hibridización. Los momentos altos encontrados son entonces, principalmente debidos a efectos de superficie.

En la zona II (intervalo central de concentraciones), obtenemos una importante dis-

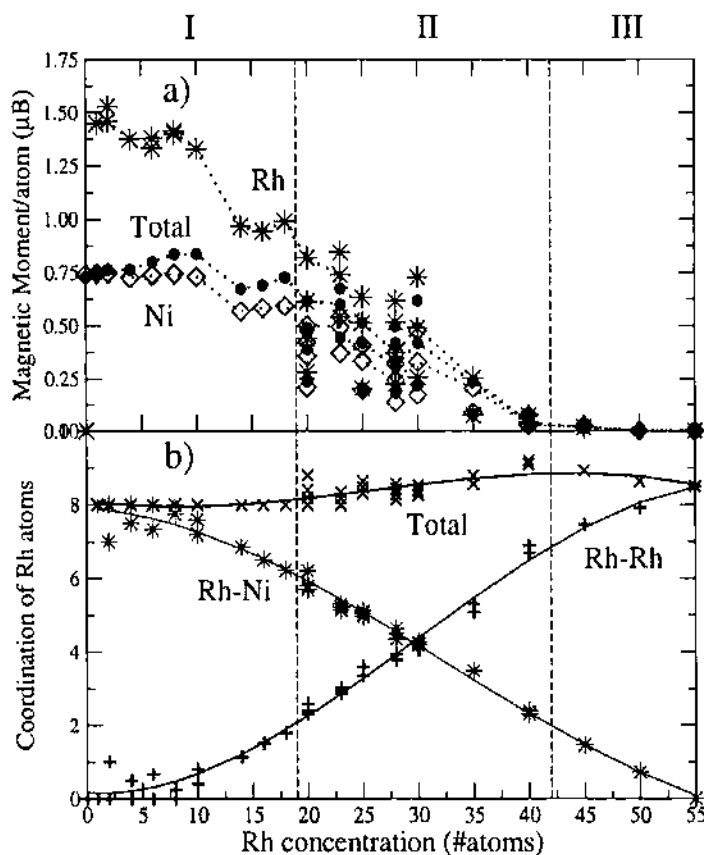


Figura 3.12: a) Momentos magnéticos promedio por átomo de Ni, de Rh y totales para los clusters icosaédricos. Se muestran para cada concentración los isómeros de menor energía. En b) se presentan las coordinaciones totales, Rh-Rh y Rh-Ni para los átomos de Rh. Ambos gráficos están divididos en tres zonas correspondientes a los diferentes comportamientos de segregación, presentados en la figura 3.11. En a) las líneas punteadas conectan las estructuras de menor energía y en b) las líneas son una guía para ver la tendencia.

persión de los momentos magnéticos para diferentes isómeros de la misma composición. Esta variación es debida al entorno atómico diferente para los átomos de Rh, lo que se ve representado en los cambios de coordinación Rh-Rh, y en la coordinación total, como puede verse claramente en la Figura 3.12b). Es en este rango de concentraciones donde se da la mayor competencia entre los efectos de superficie y de hibridización entre los estados de Ni y de Rh, determinando las propiedades magnéticas de este conjunto de isómeros.

Finalmente en la zona III, para concentraciones mayores a 42 átomos de Rh ($\sim 76\%$ at. Rh), las altas coordinaciones de Rh-Rh producen muy bajos momentos magnéticos, llegando a un valor nulo para la concentración de 100%at. Rh. En particular, para un átomo de Ni, la estructura de menor energía tiene la impureza en la posición central. En este caso, el momento del Ni es nulo, y aunque se ubicara en la superficie, su momento aumentaría solo a $0.06 \mu_B$.

Es interesante notar que el sistema Ni-Rh presenta en cierto sentido propiedades semejantes a las del sistema Co-Rh. En un trabajo previo [72], mostramos que existe un incremento del momento magnético total con respecto a los valores del bulk. Este resultado también está de acuerdo con mediciones experimentales y otros trabajos teóricos en este sistema.

Siguiendo el análisis hecho anteriormente con respecto a la segregación, dado que el Ni y el Co tiene casi el mismo tamaño, y la diferencia de energía de superficie es mas baja para Co-Rh que para Ni-Rh, se esperaría en ese sistema que hubiera una segregación más fuerte del Rh a la superficie, y por lo tanto se obtendría una zona I mas extendida.

3.8.4. Conclusiones

Hemos estudiado el rol que tienen los efectos de reducción de tamaño en combinación con los efectos de aleación en las propiedades estructurales, de segregación y magnéticas para clusters mixtos de Ni y Rh en todo el rango de composiciones.

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular utilizando un potencial semiempírico (SMA) para estudiar las estructuras de menor energía y un conjunto de isómeros cercanos a ellas para clusters mixtos en todo el rango de composiciones de Rh, obteniendo en todos los casos estructuras icosaédricas. Encontramos que la geometría y el tamaño de los clusters tiene una influencia muy grande en la segregación de Rh a la superficie e incluso cuando la entalpía de mezcla de este sistema es cercana a cero, obtenemos un “orden efectivo” en este sistema, debido a que los clusters son icosaédricos y de 55 átomos.

Las dos componentes principales que determinan el comportamiento frente a la segregación de Rh en los clusters son la diferencia de energías de superficie y de tamaños que existen entre estos dos metales. Estas dos componentes determinan tres zonas bien definidas en función de la concentración de Rh, dependiendo del balance de estos efectos que compiten entre si. Un resultado interesante es que para la zona central de concentraciones, encontramos un conjunto grande de isómeros muy cercanos en energía a la estructura de menor energía, que aunque no tienen un efecto muy distinto desde el punto de vista estructural, si presentan una variedad grande de comportamientos magnéticos, dependiendo de la ubicación relativa de los átomos de Rh.

Para los clusters puros de Ni icosaédricos y cuboctaédricos, encontramos que la reducción de tamaño tiene como efecto aumentar los momentos magnéticos del Ni, mientras que para los clusters de Rh puro, produce un pequeño momento magnético para el cluster cu-

boctaédrico, pero un momento nulo para el cluster icosaédrico. Cuando introducimos una impureza de Rh en un cluster de Ni, su contribución al magnetismo del cluster, que difiere según sea su ubicación en el mismo, contribuye siempre a aumentar el momento magnético. Comparados con nuestros cálculos de bulk, el Rh puede llegar a doblar su momento magnético como impureza en un cluster.

Encontramos que la concentración crítica a partir de la cual el orden magnético se pierde se ve extendida desde 25 %at. Rh para la aleación en bulk, a casi 76 %at. Rh en los clusters. Para bajas concentraciones de Rh, existe un aumento del momento magnético debido principalmente a efectos de superficie. En la zona central de concentraciones, los momentos magnéticos resultantes son una combinación de efectos de superficie y de hibridación entre los orbitales de Ni y Rh, y mostramos que estos momentos están directamente relacionados con la coordinación relativa Rh-Rh, para el conjunto de isómeros de menor energía. Para concentraciones por encima de 76 %at. Rh, la coordinación Ni-Rh es tan baja que da lugar a momentos magnéticos nulos en los clusters.

Capítulo 4

Magnetismo en cadenas lineales de metales 3d, 4d y sus aleaciones

4.1. Introducción

En los últimos años ha habido un gran interés en el comportamiento de los materiales a escala nanométrica. Las nanoestructuras están siendo estudiadas debido a que sus propiedades son muy variadas gracias a los efectos de reducción de tamaño, y tanto su estudio a nivel básico como sus posibles aplicaciones son sumamente interesantes. El confinamiento electrónico hace que aparezcan nuevos fenómenos que influyen notablemente las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte.

Es nuestro interés estudiar cadenas lineales de átomos de metales de transición. En particular, nos centraremos en la interacción entre los efectos de aleación que presentan estos hilos y el efecto de la reducción de tamaño. En primer lugar estudiamos cadenas de metales de transición ferromagnéticos de la serie 3d: Co y Ni, junto con el Rh (de la serie 4d) en estado puro, y luego nos centramos en las aleaciones de Co-Rh y Ni-Rh para hacer un paralelismo con los resultados obtenidos para clusters.

Existen varias publicaciones sobre cadenas lineales puras de Ni y Co [73, 74, 79, 78] y muy pocas sobre hilos de Rh [75, 74]. En estas publicaciones se han estudiado teóricamente estos hilos con varios métodos, entre ellos métodos de primeros principios. En general no existen resultados experimentales para cadenas monoatómicas, ya que la formación de los hilos aislados o “suspendidos” es muy difícil de conseguir, en particular para los metales de la serie 3d. Así mismo, es muy difícil obtener una formación controlada de hilos sobre superficies o steps, y además obtener una completa caracterización.

4.2. Metodología de cálculo

Los sistemas mencionados han sido estudiados con el código de cálculo *ab-initio* Wien2k [33], ya que la geometría de las cadenas lineales es muy simple y su cálculo no es excesivamente costoso con este código. A continuación se describirán la geometría utilizada en el programa y la elección de los parámetros más importantes del método de cálculo.

La forma de realizar un cálculo de una estructura unidimensional en un código diseñado para sólidos es construir una supercelda, que se elige en nuestro caso por simetría, de estructura hexagonal, cuyo eje c ($\hat{z}$) corresponde a la dirección del hilo, y cuyas distancias sobre este eje representan las distancias interatómicas en la cadena lineal. Para los otros dos parámetros de la celda hexagonal en el plano xy , se toman valores mucho mas grandes comparados con las distancias interatómicas, para evitar la interacción de los átomos en ese plano, y en particular en nuestro caso las tomamos como 15 y 20 unidades atómicas, para los hilos $3d/4d$ y $5d$ respectivamente, verificando que existe a partir de esta distancia una muy leve variación de las propiedades para celdas más grandes. Un esquema de esta configuración puede verse en la Figura 4.1.

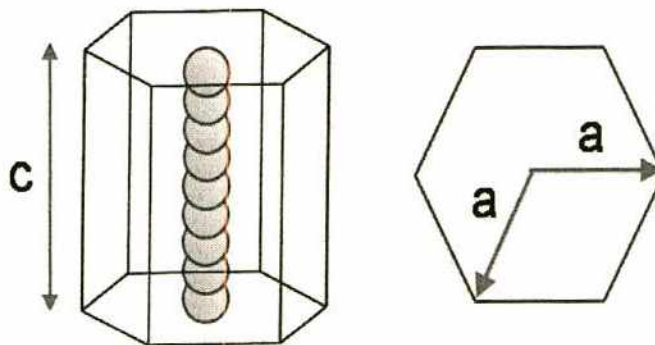


Figura 4.1: Esquema de la celda hexagonal utilizada en los cálculos de cadenas lineales.

Para hilos puros se utiliza una celda con un sólo átomo, pero para hilos de aleaciones la celda aumenta de tamaño según la composición relativa de los metales. Se ha verificado la convergencia con respecto a la cantidad de puntos $\vec{k}$ utilizados en la dirección del hilo, verificando que aproximadamente 300 puntos $\vec{k}$ en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin son suficientes para obtener valores convergidos de las energías totales y de los momentos magnéticos, en el caso de hilos puros. Para las celdas de aleaciones se disminuye esta cantidad de forma tal de mantener la densidad de puntos $\vec{k}$ constante en la primera zona de Brillouin correspondiente. Un valor de $R_{MT}K_{max} = 8$ ha sido utilizado ya que observamos que con esta base se obtienen valores convergidos. Se utilizó una convergencia

en carga de 10^{-4} ó 10^{-5} electrones.

Para la funcional de intercambio y correlación utilizamos la aproximación de gradientes generalizados (GGA) introducida por John Perdew, normalmente denominada como “PBE” [76], que es ampliamente utilizada por la comunidad para metales de transición.

4.3. Cálculos de metales en bulk: Co, Ni y Rh

Para obtener una idea de las tendencias que aparecen en las nanoestructuras es importante tener un buen punto de comparación con los resultados de los materiales en el volumen. Dado que muchos métodos de cálculo a su vez producen resultados con una determinada tendencia comparada con resultados experimentales, hemos realizado el estudio de los metales en su fase sólida, cuyos resultados nos servirán para comparar con las cadenas lineales, además de ofrecer una idea del comportamiento electrónico de cada metal en particular. En los cálculos de primeros principios es importante siempre mencionar el tipo de funcional de intercambio y correlación que se utiliza, ya que, como se comentó en el Capítulo 2, todas las aproximaciones se encuentran en ese término del Hamiltoniano de Kohn y Sham (ver Sección 2.6.1.2 y en particular la expresión 2.56). Una propiedad sensible a esta aproximación es la distancia interatómica de equilibrio. En general para metales de transición se encuentra que si se utiliza la aproximación de la densidad local (LDA) se obtienen distancias interatómicas de equilibrio reducidas en aproximadamente un 5 % con respecto a las distancias experimentales. Con las aproximaciones de gradientes generalizados (GGA) en general se obtienen las mismas distancias experimentales o levemente aumentadas, aunque el efecto es de aproximadamente un 1 %. Las propiedades magnéticas son muy dependientes de las distancias interatómicas y de la aproximación utilizada. En este estudio utilizaremos la aproximación GGA de la Ref. [76], que está implementada en el código Wien2k [33] ya que se cree que mejora los resultados con respecto a la aproximación LDA en los metales de transición.

Los parámetros de red de equilibrio se pueden encontrar realizando cálculos para celdas de distintos tamaños e identificando los que producen una energía total mínima. Los parámetros del bulk obtenidos bajo las distintas aproximaciones pueden verse en la Tabla 4.1 para todos los metales estudiados en este capítulo, junto con los parámetros de red experimentales [59]. Casi todos los metales considerados tienen estructura estable fcc, a excepción del Co. En el caso de este último, se calcularon los mínimos de energía para estructuras fcc y hcp, notando que la diferencia de energía entre estas estructuras es del orden de 10^{-3} Rydbergs en favor de la estructura hcp.

Vemos que las distancias interatómicas obtenidas para la aproximación LDA están contraídas con respecto a las del volumen en un poco más de un 2 %, mientras que con la aproximación GGA la variación con respecto a la experimental es prácticamente despreciable.

En la Tabla 4.2 se presentan los momentos magnéticos obtenidos en los cálculos para

Tabla 4.1: Parámetros de red en Å para los metales en bulk calculados con la aproximación LDA: primera columna, GGA [76]: segunda columna, y las distancias experimentales [59] en la tercera columna. El Co tiene estructura hcp estable y el resto son fcc. Se menciona entre paréntesis el porcentaje de variación del parámetro de red calculado con respecto al experimental.

Metal	a_{eq} LDA (Å)	a_{eq} GGA (Å)	a_{exp} (Å)
Co (fcc)	$a = 3.44$	$a = 3.51$	–
Co (hcp)	$a = 2.43$ (-3.05 %)	$a = 2.52$ (0.4 %)	$a = 2.51$
	$c = 3.91$ (-3.81 %)	$c = 4.04$ (-0.7 %)	$c = 4.07$
Ni (fcc)	$a = 3.44$ (-2.3 %)	$a = 3.52$ (0 %)	$a = 3.52$
Rh (fcc)	$a = 3.51$ (-2.4 %)	$a = 3.82$ (+0.5 %)	$a = 3.80$

los metales puros.

Tabla 4.2: Momentos Magnéticos del bulk, con las aproximaciones LDA y GGA [76]. Para comparar con los cálculos en hilos se presenta el momento magnético total en la celda M_{TOT} , y el momento dentro de las esferas M_{MT} .

Metal	LDA		GGA	
	M_{TOT}	M_{MT}	M_{TOT}	M_{MT}
Co (fcc)	1.55	1.59	1.64	1.71
Co (hcp)	1.52	1.57	1.62	1.70
Ni (fcc)	0.59	0.62	0.64	0.68
Rh (fcc)	–	–	–	–

Para el caso del Ni, podemos ver que los momentos magnéticos que predice la aproximación GGA son mayores que los de la aproximación LDA, incluso para las mismas distancias interatómicas. El momento calculado para la misma distancia es de un 5 % mas grande para el GGA, y el momento obtenido a las distancias de equilibrio es un 8 % mas grande para la aproximación GGA. En el caso del Co fcc, el momento GGA es un 6 % más grande que el del cálculo LDA a las distancias de equilibrio. El cálculo para el Rh bulk no presenta momento magnético en ninguna de las dos aproximaciones.

En la Figura 4.2 se pueden ver las densidades de estados para los metales Ni, Rh y Co calculados con la aproximación GGA. Se pueden ver las tendencias en los anchos de banda relacionadas con lo mencionado en la introducción: los anchos de las bandas up y down del Co son más grandes que para el Ni, aunque para estos dos metales el parámetro de red es prácticamente el mismo. El Rh pertenece a la serie 4d por lo cual su ancho de banda es mayor que para los 3d Co y Ni. Para el Co el ancho de banda es aproximadamente de 5 eV, para el Ni de ≈ 4.5 eV y para el Rh de ≈ 7.2 eV.

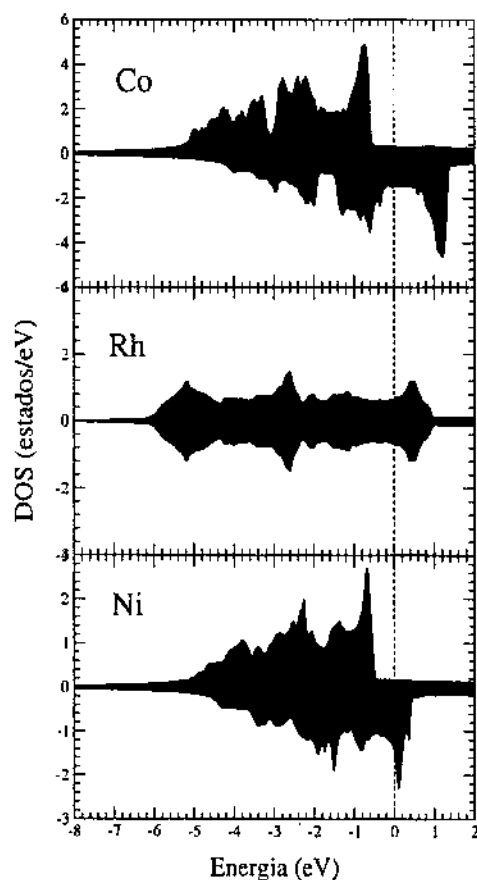


Figura 4.2: Densidad de estados para ambos espines, en el Ni bulk calculado con la aproximación GGA. El cero de energía indica el nivel de Fermi.

4.4. Hilos puros de Ni, Co y Rh

Como se mencionó en la introducción, uno de los efectos de la reducción de tamaño es la variación de las distancias interatómicas de equilibrio de las nanoestructuras con respecto al material en volumen, debido a la pérdida de coordinación de sus átomos. Es esperable una reducción de estas distancias para las cadenas lineales, por lo cual, en primer lugar se realiza una minimización de la energía total con respecto a la distancia interatómica de los átomos que forman la cadena. En la Tabla 4.3 se pueden ver los valores obtenidos para las distancias interatómicas para las cadenas puras de Co, Ni y Rh. Se puede observar una importante disminución de estas distancias con respecto a los valores del bulk, respresentada por los valores entre paréntesis. En promedio los hilos se contraen en un 15 % aproximadamente.

También se presentan en la Tabla 4.3 los valores de los momentos magnéticos obtenidos. En el caso de Co y Ni, los momentos son mayores que los correspondientes al bulk, y en el caso del Rh, aparece un momento magnético en los hilos puros, ausente para el

material en volumen. El incremento del momento magnético del Co con respecto a su valor para el bulk es de 33.8 %, y para el Ni es de 83.1 %. Esto concuerda con la visión presentada en la Sección 1.3 donde mencionamos las tendencias generales para los metales al bajar la dimensionalidad. Se puede ver cuan importante es el efecto de la disminución de tamaño tanto en la estructura de equilibrio de los hilos como en su estructura electrónica y momentos magnéticos.

Tabla 4.3: Distancias interatómicas de equilibrio en Å, y momentos magnéticos de cadenas lineales puras calculadas con GGA. Las últimas tres columnas indican el momento magnético total de la celda, el momento intersticial, y el momento dentro de las esferas atómicas, expresados en μ_B .

Metal	$d_{eq}(\text{\AA})$	$d_{bulk}(\text{\AA})$	μ_{Tot}	μ_{int}	μ_{MT}
Co	2.137 (-15.2 %)	2.52	2.198 (+34.0 %)	0.111	2.088
Ni	2.142 (-14.0 %)	2.49	1.166 (+82.3 %)	0.042	1.105
Rh	2.222 (-17.7 %)	2.70	0.288	0.055	0.233

A continuación mostramos las densidades de estados totales para las cadenas puras de los tres elementos estudiados, que pueden verse en la Figura 4.3. Se puede apreciar un angostamiento y un mayor desplazamiento relativo de las bandas mayoritaria y minoritaria con respecto a las del bulk que lleva a que exista una mayor polarización para Ni y Co, y la aparición de magnetismo para la cadena de Rh. Los anchos de banda para los hilos son los siguientes: para el Co es de ≈ 3 eV, para Ni: $\approx 2,8$ eV y para el Rh de $\approx 5,5$ eV.

Las DOS obtenidas son densidades de estados típicas de sistemas unidimensionales. En el caso de Rh, la aparición del magnetismo puede entenderse utilizando el criterio de Stoner, ya que el angostamiento de la banda d da lugar a una mayor densidad de estados en el nivel de Fermi para el caso paramagnético y por lo tanto el sistema baja su energía creando un desplazamiento entre las bandas de espín up y down.

Otro factor que puede observarse en estas densidades de estados es que para el Ni y el Co las bandas mayoritarias están completamente llenas y la densidad de estados en el nivel de Fermi es de un solo tipo de espín, resultado muy interesante desde el punto de vista del estudio del transporte polarizado en espín en este tipo de nanoestructuras. Como se mencionó en la Sección anterior, el ancho de la DOS total del Rh es mayor que para el Ni y el Co, ya que los orbitales $4d$ están mas extendidos que los $3d$ dando lugar a una mayor superposición entre orbitales vecinos, y en consecuencia un mayor ancho de banda. También puede verse que para los hilos puros el modelo de Stoner del magnetismo se cumple bastante bien, ya que existe un desplazamiento aproximadamente rígido entre las bandas mayoritaria y minoritaria generando un momento magnético pequeño pero apreciable.

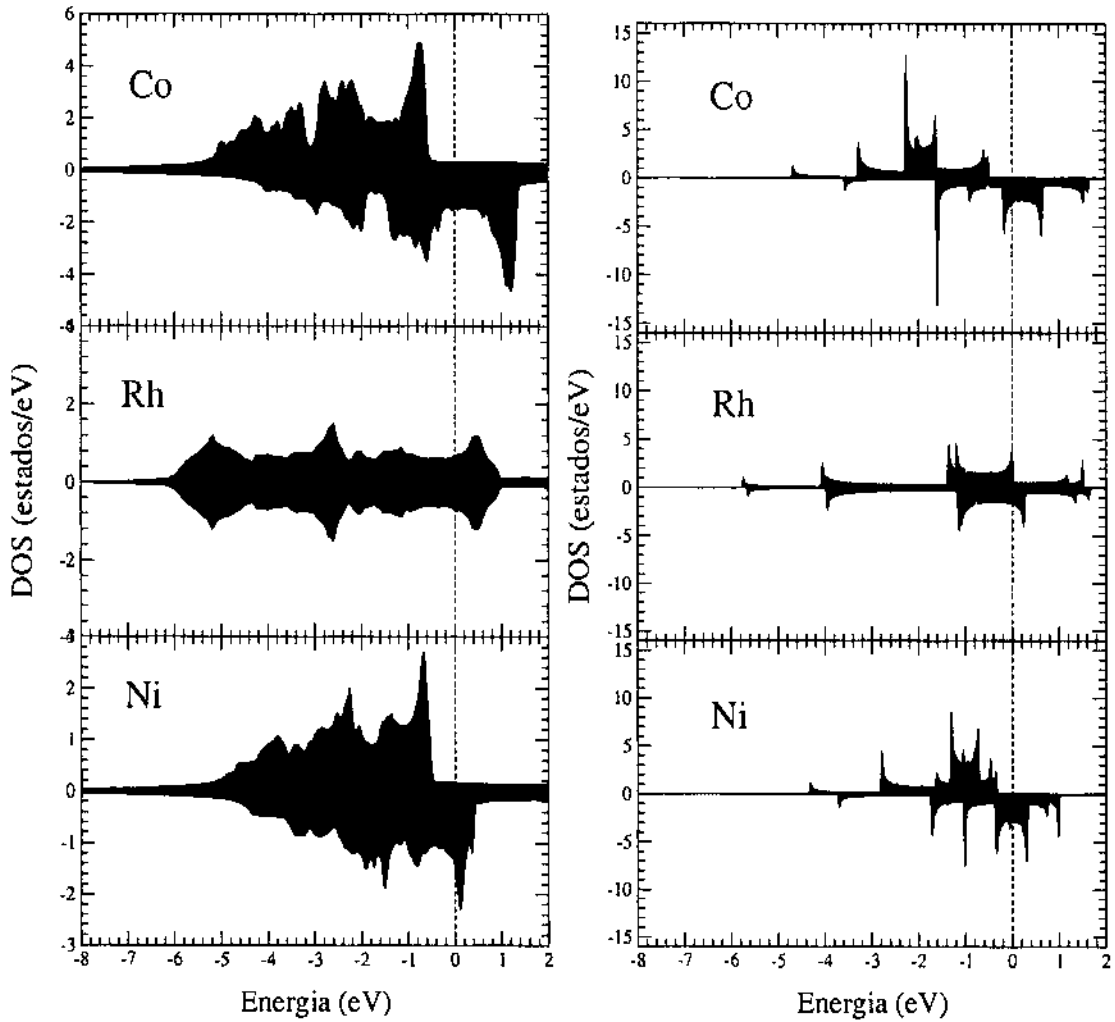


Figura 4.3: Densidad de estados total para hilos puros de Co, Ni y Rh.

4.4.1. Comparación con otros trabajos

En la Tabla 4.4 se presentan nuestros cálculos comparados con los resultados obtenidos por otros autores sobre las distancias interatómicas de equilibrio y los momentos magnéticos de los hilos puros. En primer lugar, Spisak y Hafner [75] han utilizado el código VASP utilizando la funcional GGA de Perdew y Zunger [77] para calcular las propiedades de varios nanohilos, en particular para los de Rh encuentran una distancia interatómica ligeramente mayor, y un momento magnético apenas más pequeño. Tosatti [73] y colaboradores utilizan el código SIESTA con la aproximación LDA y estudian el efecto de las correlaciones electrónicas en hilos de la serie $3d$, las distancias obtenidas son menores como cabría esperar de la utilización de la aproximación LDA, y los momentos son ligeramente superiores y encuentran que en estos hilos hacer un cálculo del tipo $LDA + U$ no influye

sobre los momentos calculados. Nautiyal [74] y colaboradores realizan cálculos con el código Wien97, con la aproximación GGA de Perdew y Wang, obteniendo también valores cercanos a los calculados en este trabajo. Tung y Guo [78] obtienen valores similares con el código VASP y la funcional GGA de Perdew y Wang.

Tabla 4.4: Distancias interatómicas de equilibrio en Å, y momentos magnéticos de cadenas lineales puras expresados en μ_B . Comparación con otros trabajos. Las primeras filas de cada grupo representan nuestros cálculos.

Metal	Codigo (Aproximación)	$d_{eq}(\text{Å})$	μ_{Tot}
Co	Wien2k (GGA)	2.14	2.20
	Wien97 (GGA) [74]	2.18	2.08
	FLEUR (GGA) [79]	2.20	2.2
	VASP (GGA) [78]	2.15	2.24
	SIESTA (LDA) [73]	2.08	2.23
Ni	Wien2k (GGA)	2.14	1.17
	Wien97 (GGA) [74]	2.18	1.10
	VASP (GGA) [78]	2.28	1.11
	SIESTA (LDA) [73]	2.08	1.21
Rh	Wien2k (GGA)	2.22	0.29
	Wien97 (GGA) [74]	2.27	0.16
	VASP (LDA) [75]	2.27	0.26

Como conclusión, todos los cálculos realizados con métodos *ab-initio* dan lugar a resultados bastante similares.

4.5. Hilos de aleaciones Co-Rh

Hemos calculado la estructura electrónica de hilos mixtos de Co y Rh, para concentraciones de Rh de 1/3, 1/2 y 2/3. Los resultados obtenidos pueden verse en la Figura 4.4. Puede verse que tanto para Co como para Rh, los momentos magnéticos han aumentado por efecto de la aleación con respecto a los hilos puros para concentraciones de Rh de hasta 50%Rh. El momento magnético total queda ligeramente reducido por la presencia de los átomos de Rh, ya que tienen un momento magnético menor que el de los átomos de Co. Este comportamiento es similar al que obtuvimos en un trabajo previo sobre clusters [72].

Dado que el efecto de aleación es más fuerte para una composición del 50%Rh, hemos calculado las densidades de estados proyectadas para los átomos de Co y de Rh para esta composición, y que pueden verse en la Figura 4.5.

Comparando estas densidades de estados con las de los hilos puros, vemos que el efecto de hibridización entre los estados de Co y Rh lleva a un cambio en las densidades de estados

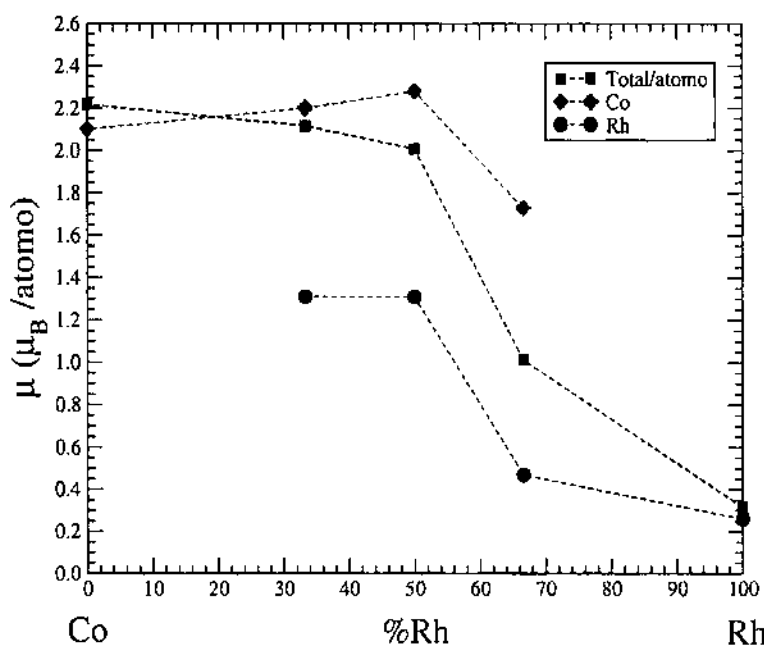


Figura 4.4: Momentos magnéticos totales y parciales por átomo para los hilos de Co y Rh.

del hilo mixto, específicamente para el Rh, donde la forma y el desplazamiento relativo de las bandas up y down ha sido modificada, produciendo muy altos momentos magnéticos sobre estos átomos. Es notable el cambio de forma y de ancho de las bandas mayoritaria y minoritaria, indicando una hibridización distinta de los estados up del Co y del Rh, que para los estados down. Viendo las densidades de estados de los hilos puros se puede notar que, los estados de la banda mayoritaria de ambos metales están por debajo del nivel de Fermi casi en su totalidad, mientras para la banda minoritaria, la gran polarización de Co hace que tenga una DOS importante por sobre el nivel de Fermi, que hibridizándose con los estados del Rh, producen un gran peso relativo de la banda down del Co por encima del nivel de Fermi, dando como resultado una alta polarización de los átomos (ver densidad parcial del Co y del Rh), así como de la cadena de la aleación.

4.6. Hilos de aleaciones Ni-Rh

De forma similar hemos tratado el sistema Ni-Rh. En la Figura 4.6 mostramos los momentos magnéticos totales y parciales de Ni y Rh. El efecto de aleación es incluso mayor que para el caso de Co y Rh, ya que los momentos magnéticos promedio pueden llegar a ser mayores incluso que los del hilo puro de Ni, para concentraciones de hasta 50%Rh. Los momentos magnéticos del Ni aumentan al estar aleados con el Rh de forma similar al comportamiento de los átomos de Co, y los momentos del Rh llegan a valores similares a los obtenidos en la aleación de Co-Rh.

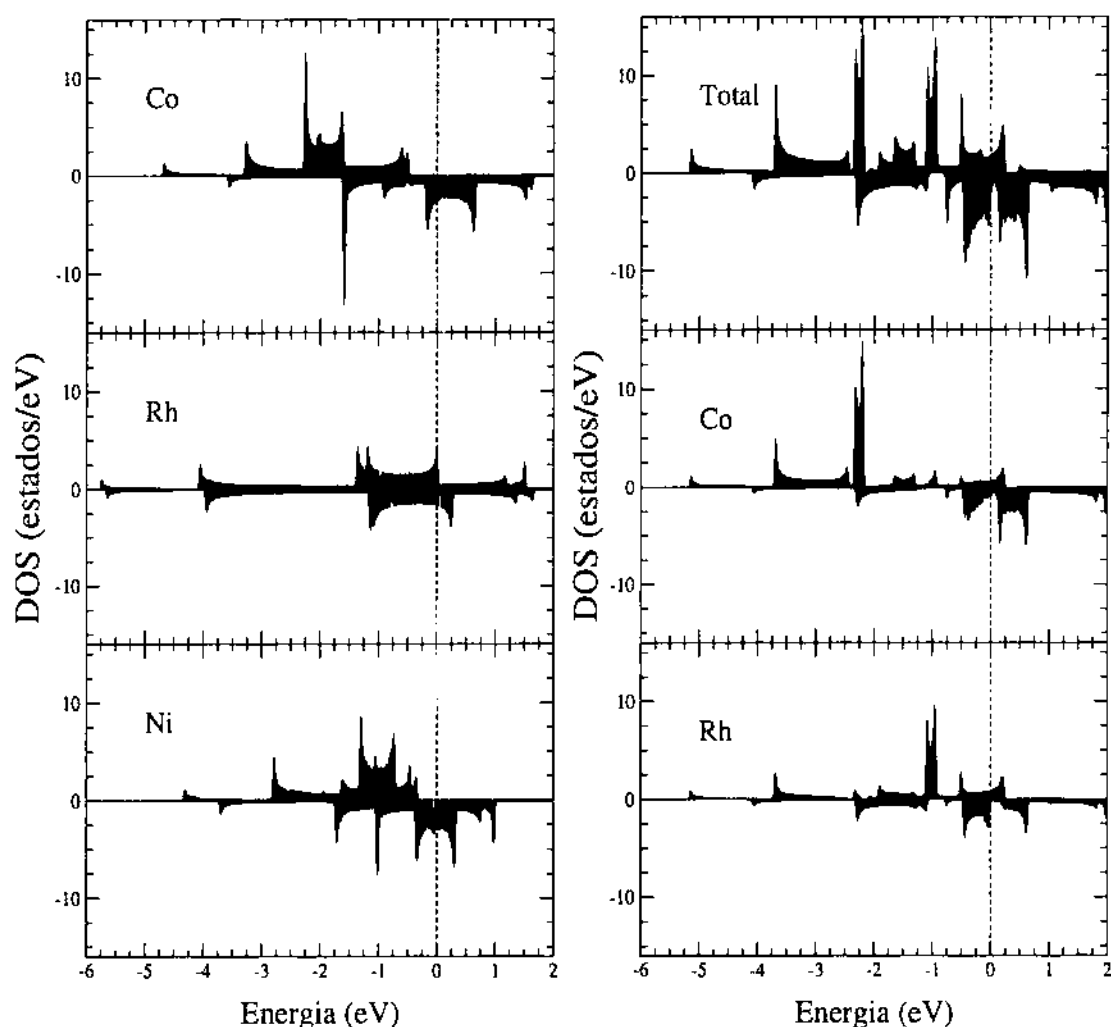


Figura 4.5: Densidades de estados totales y proyectadas para hilos mixtos de Co y Rh.

Observando las densidades de estados proyectadas, Figura 4.7 se pueden ver los efectos de hibridización entre los estados de Ni y Rh, que llevan a una polarización muy grande de ambos átomos. Este resultado sigue las tendencias generales encontradas para los clusters mixtos de Ni y Rh, donde la combinación de la baja dimensionalidad junto con el efecto de aleación dan como resultado momentos magnéticos mayores incluso que las nanoestructuras de Ni correspondientes.

4.7. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado por métodos *ab-initio* las cadenas lineales puras de Co, Rh y Ni, así como las cadenas de aleaciones de Co-Rh y Ni-Rh para concentraciones

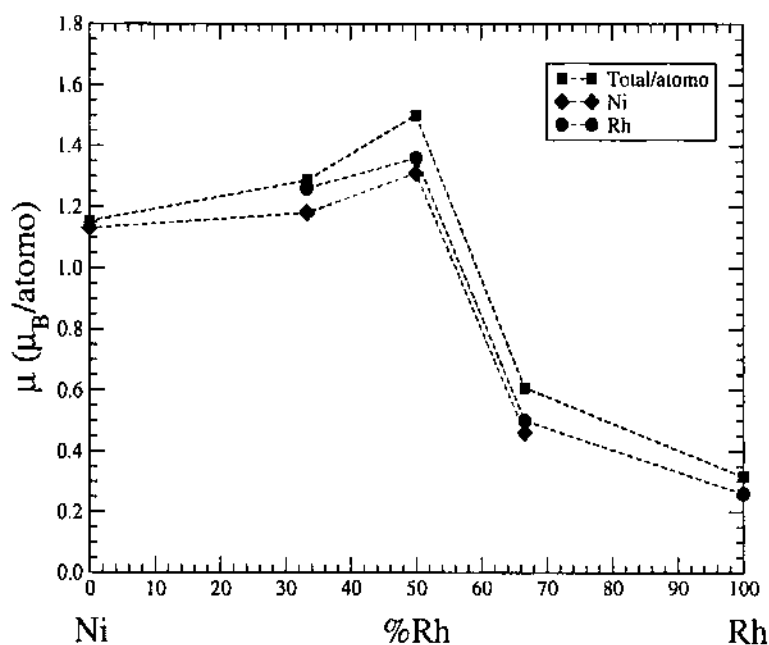


Figura 4.6: Momentos magnéticos por átomo para cadenas mixtas de Ni y Rh.

de 1/3, 1/2 y 2/3 de Rh. Se encuentra que para los hilos puros la distancia interatómica de equilibrio tiene una importante reducción, y que como efecto de la baja dimensionalidad los momentos magnéticos de los hilos de Co y Ni se ven muy incrementados. En el Rh, que es no ferromagnético en volumen, aparece un momento magnético en las cadenas lineales.

Las cadenas de las aleaciones muestran un momento magnético promedio grande, debido a un efecto de hibridización que incrementa en gran medida los momentos de los átomos de Rh, así como de los átomos de Co y de Ni, siendo en este último caso el momento aún mayor que para los hilos puros de Ni. Este comportamiento es totalmente análogo al encontrado en los clusters aleados de Ni y Rh vistos en el Capítulo anterior.

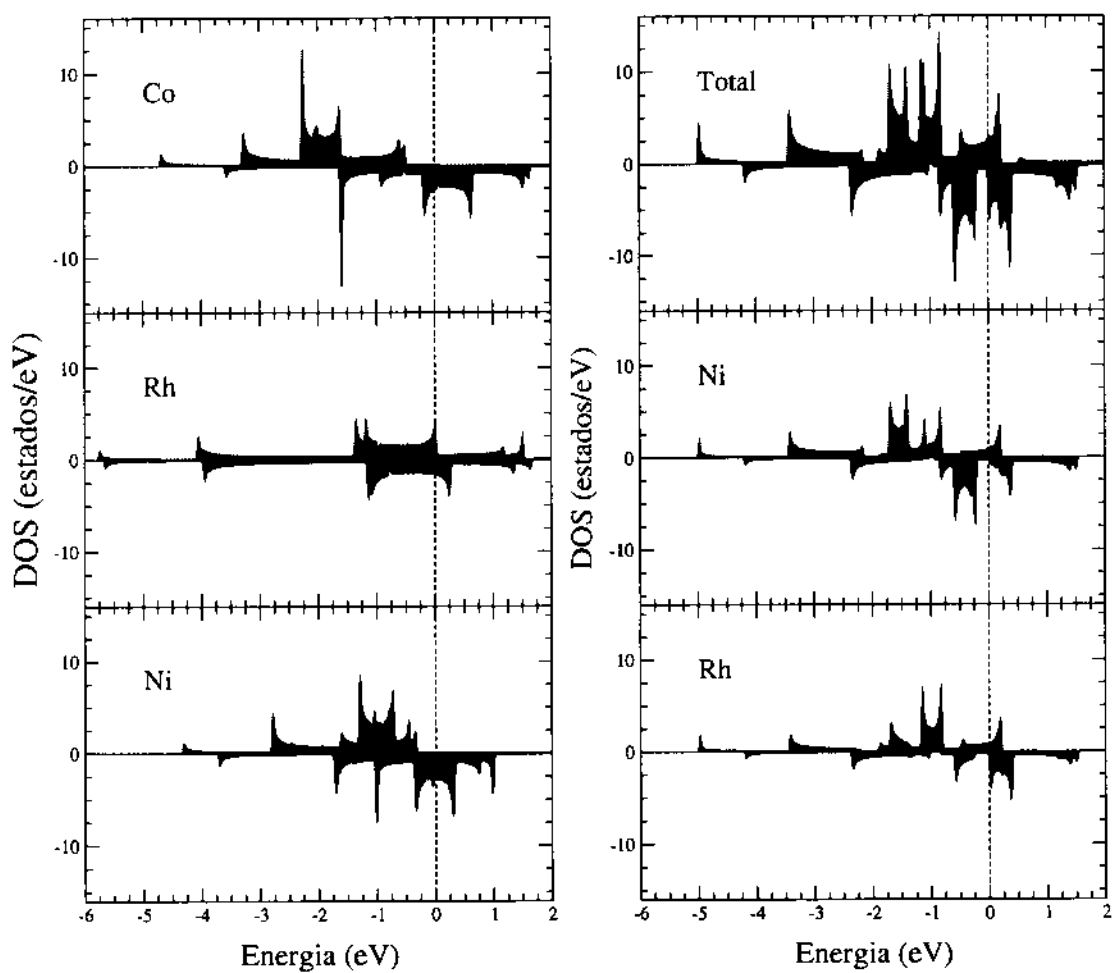


Figura 4.7: Densidades de estados proyectadas para hilos mixtos de Ni y Rh.

Capítulo 5

Efecto del acoplamiento espín-órbita sobre las propiedades magnéticas en metales de la serie 5d.

Como se mencionó en la introducción, los efectos relativistas tienen una importancia creciente con el número atómico. Es por esto que es interesante estudiar que sucede con las propiedades electrónicas de los metales de transición de la serie 5d. En trabajos publicados por otros autores [74, 75] se muestra que las propiedades magnéticas en cadenas lineales puras de algunos metales 5d dependen de la inclusión o no de un término de acoplamiento espín-órbita en los cálculos. El objetivo de esta parte de la tesis es entender los detalles de esta dependencia en hilos puros de los metales del final de la serie y estudiar que sucede con sus aleaciones.

La sección inicial muestra los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas de los metales en bulk, posteriormente se estudian en detalle las cadenas lineales puras, en particular la variación de propiedades magnéticas en función del tipo de cálculo realizado y finalmente, se presentan los resultados sobre el estudio del magnetismo en las aleaciones bimetalicas de los metales Ir, Pt y Os. El método de cálculo empleado es el mismo que el descrito en la Sección 4.2 (utilización del código Wien2k [33] con la aproximación a la funcional de intercambio y correlación GGA [76]).

5.1. Introducción del acoplamiento espín-órbita

La interacción espín-órbita que acopla el espín del electrón con su movimiento orbital puede escribirse para un átomo como:

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \wedge \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (5.1)$$

donde V es el potencial atómico, $\mathbf{p}$ es el operador de momento y σ son las matrices de Pauli. Si se toma en cuenta la simetría esférica del potencial, $\hat{H}_{so}$ se puede escribir como:

$$\hat{H}_{so} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (5.2)$$

con:

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (5.3)$$

donde $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ y $\mathbf{S} = \hbar\sigma/2$ son los operadores de momento angular y de espín.

Si uno escribe los elementos de matriz en una base de orbitales atómicos $|\lambda\sigma\rangle$ tenemos:

$$\langle\lambda\sigma|\hat{H}_{so}|\mu\sigma'\rangle = \xi_{\lambda\mu}(r) \langle\bar{\lambda}\sigma|\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}|\bar{\mu}\sigma'\rangle \quad (5.4)$$

con:

$$\xi_{\lambda\mu}(r) = \int_0^\infty R_\lambda(r) R_\mu(r) \xi(r) r^2 dr \quad (5.5)$$

donde $R_\lambda(r)$ es la parte radial del orbital atómico λ y $\bar{\lambda}$ es la parte angular. Como $\xi(r)$ está bien localizada alrededor de $\vec{r} = 0$, $\xi_{\lambda\mu}(r)$ tiene un valor no despreciable solo cuando $R_\lambda(r)$ y $R_\mu(r)$ están bien localizadas, por ejemplo para metales de transición donde λ y μ son orbitales d . Entonces tenemos que $R_\lambda(r) = R_\mu(r) = R_d(r)$. Se debe notar que el parámetro ξ para los orbitales p también debería tenerse en cuenta ya que tienen su valor dominante cerca de $\vec{r} = 0$, sin embargo en nuestro caso la ocupación de las bandas en los metales $5d$ da lugar a una muy baja ocupación de los estados p (vacíos para los átomos de estos metales) y por lo tanto despreciamos su contribución.

En el caso de un cristal, el parámetro de espín-órbita sería $\xi(|\vec{r} - \vec{R}|)$ pero debido al carácter localizado de este parámetro, se toman en cuenta sólo las contribuciones intra-atómicas. Nos referiremos entonces de ahora en más a ξ como "el parámetro de espín-órbita" pero que en todos los casos significa que se toma entre orbitales d de un mismo sitio.

5.2. Metales 5d en bulk: Os, Ir, Pt y Au

En esta Sección presentamos los resultados obtenidos para los metales calculados en el volumen con el objetivo de tener un punto de comparación con las cadenas lineales y sobre todo para estimar un valor del parámetro ξ que utilizaremos en un modelo de Tight-Binding para interpretar los efectos del acoplamiento espín-órbita. En todos los casos, estos metales resultan no magnéticos en volumen, ya sea que se utilicen las funcionales de intercambio y correlación LDA o GGA en los cálculos, en concordancia con resultados experimentales.

En primer lugar se calcularon los parámetros de red de equilibrio para la aproximación GGA. En la Tabla 5.1 aparecen los valores obtenidos para los cuatro metales estudiados.

Tabla 5.1: Se muestran en la segunda columna los parámetros de red en Å para los metales en bulk calculados con la aproximación GGA [76]. Los valores de los parámetros experimentales [59] aparecen en la tercera columna. El Os tiene estructura hcp estable y además se presentan resultados para cálculos fcc. El resto son de estructura fcc. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de variación del parámetro de red calculado con respecto a los valores experimentales.

Metal	d_{eq} GGA (Å)	d_{exp} (Å)
Os (fcc)	$a = 3.85$	-
Os (hcp)	$a = 2.75$ (0.36 %), $c = 4.34$ (0.46 %)	$a = 2.74$, $c = 4.32$
Ir (fcc)	$a = 3.86$ (0.52 %)	$a = 3.84$
Pt (fcc)	$a = 3.99$ (1.78 %)	$a = 3.92$
Au (fcc)	$a = 4.13$ (1.22 %)	$a = 4.08$

Para estudiar el efecto del acoplamiento espín-órbita sobre la estructura de bandas de los metales en volumen se plantea la matriz de acoplamiento en un modelo de Tight-Binding considerando relevante, como ya se dijo, solamente el acoplamiento espín-órbita sobre los orbitales d . En el Apéndice A se desarrolla la matriz de interacción para una dirección arbitraria de la magnetización. Para un cálculo bulk en el que la dirección de la magnetización está en la dirección de un eje cristalográfico, como por ejemplo el eje z , la matriz de acoplamiento que se obtiene es la de la expresión A.6.

En el caso de una estructura fcc sin polarización de espín, las energías de los orbitales d se encuentran divididas en dos conjuntos, los d_{Eg} doblemente degenerados y los d_{t2g} triplemente degenerados (además de una degeneración doble por el espín, que daría degeneraciones de 4 y 6 respectivamente).

Suponiendo ahora que sin acoplamiento espín-órbita los valores de energía de los estados d son ϵ_{t2g} y ϵ_{Eg} , los autovalores cuando diagonalizo el Hamiltoniano son:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1 &= \epsilon_{t2g} + \xi \\
 \epsilon_2 &= \frac{1}{4} \left[2 \epsilon_{t2g} + 2 \epsilon_{Eg} - \xi - \sqrt{4 (\epsilon_{t2g} - \epsilon_{Eg})^2 - 4 (\epsilon_{t2g} - \epsilon_{Eg}) \xi + 25 \xi^2} \right] \\
 \epsilon_3 &= \frac{1}{4} \left[2 \epsilon_{t2g} + 2 \epsilon_{Eg} - \xi + \sqrt{4 (\epsilon_{t2g} - \epsilon_{Eg})^2 - 4 (\epsilon_{t2g} - \epsilon_{Eg}) \xi + 25 \xi^2} \right]
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

El autovalor ϵ_{t2g} que tenía una degeneración de 6, ahora se divide en los niveles ϵ_1 que tiene una degeneración 2, y el ϵ_3 con degeneración 4. Para el nivel ϵ_{Eg} no se rompe la degeneración que sigue siendo de 4, pero su energía ahora es ϵ_2 .

Hasta el momento no cantamos con el valor de ξ , pero se puede obtener si realizamos un cálculo *ab-initio* con y sin acoplamiento. Como un ejemplo de éstos cálculos, se muestran en la Figura 5.1 a la izquierda las bandas en la dirección $\Gamma - X$ para el Au bulk, calculadas con el código Wien2k[33] con y sin acoplamiento espín-órbita.

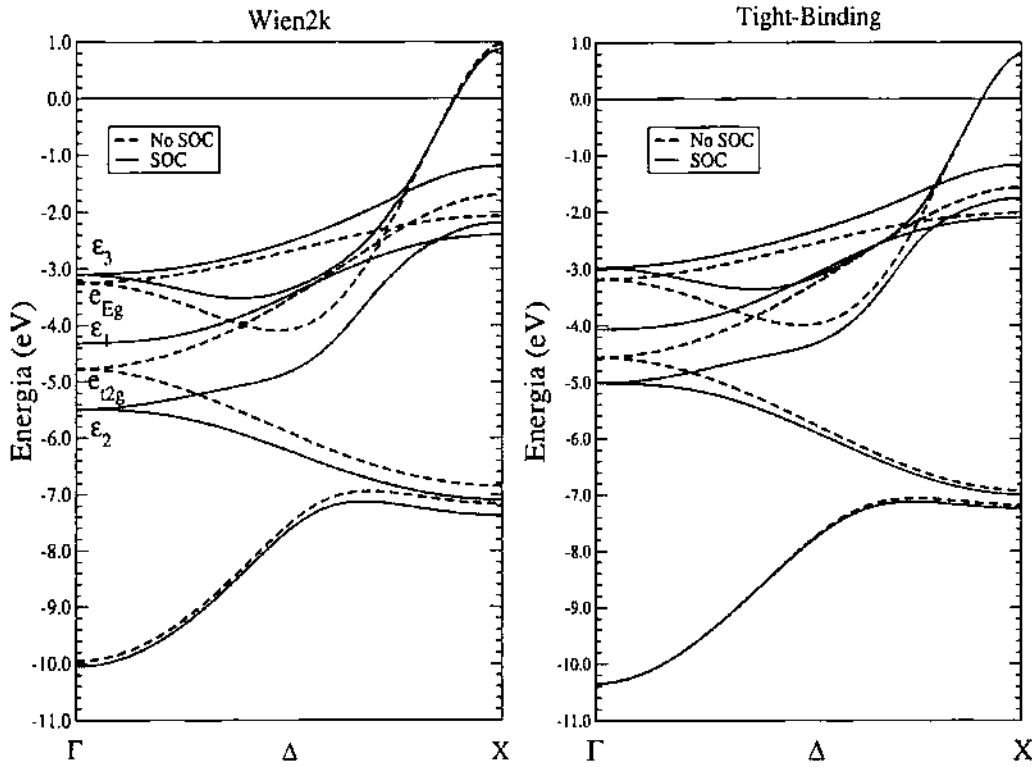


Figura 5.1: Bandas para el Au bulk calculadas con (líneas rojas llenas) y sin acoplamiento espín-órbita (líneas negras punteadas). A la izquierda aparecen los cálculos con el código Wien2k, y a la derecha los cálculos realizados con un código de Tight-Binding.

Puede verse en la Figura 5.1 que los niveles correspondientes a las bandas *d* están desdoblados como se mencionó anteriormente. En el punto Γ aparece la denominación de los niveles. A partir de los autovalores de la expresión 5.6 podemos obtener una estimación aproximada del valor del parámetro ξ . En efecto, vemos que la diferencia entre los valores de ϵ_1 y ϵ_{t2g} es igual a ξ , y para el caso del Au obtenemos entonces un valor de $\xi \sim 0,5$ eV. Si se extrae el valor de ξ de las otras dos expresiones, se obtienen valores consistentes.

Como verificación de lo adecuado de la aproximación, se realizó un cálculo de Tight-Binding para el Au en bulk, con parámetros de Papacostantopoulos [28]. Utilizando la matriz de acoplamiento espín-órbita de la expresión A.6 y el parámetro ξ obtenido anteriormente, obtenemos una estructura de bandas muy similar a la obtenida por cálculos *ab-initio*, como puede verse en el gráfico de la derecha de la Figura 5.1. Se ve que globalmente son similares, si bien al estar parametrizado el Tight-Binding sin SOC a otros

cálculos *ab-initio*, incluso la estructura de bandas sin SOC difiere y esto lleva a que las bandas estén ligeramente desplazadas de las del Wien2k (notar por ejemplo la diferencia de los valores en el punto Γ).

Como conclusión, la aproximación utilizada es muy buena, ya que despreciando los acoplamientos para orbitales que no sean los d y parametrizando con un sólo valor la interacción se reproduce muy bien la estructura electrónica. Cabe recordar también que para nuestro estudio de magnetismo y de transporte en hilos, los detalles de la estructura de bandas pueden diferir a mas baja energía, mientras se logre reproducir adecuadamente la estructura de bandas en el nivel de Fermi que es la que determina la física del problema.

Siguiendo el mismo procedimiento, se calcularon los parámetros ξ para los metales Os fcc, Ir y Pt, obteniéndose estructuras de bandas similares a las del Au, ya que también son metales de estructura fcc y no son magnéticos en bulk. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: En la primera columna mostramos los valores aproximados de ξ para los metales en bulk, obtenidos de los cálculos de las bandas con y sin acoplamiento espín-órbita con el código Wien2k [33]. En la segunda columna aparecen valores atómicos de la Ref. [80]

Metal	$\xi(\text{eV})$ calc.	$\xi(\text{eV})$ Ref. [80]
Os (fcc)	0.35	0.42
Ir (fcc)	0.40	0.48
Pt (fcc)	0.45	0.56
Au (fcc)	0.50	0.63

Además de los valores calculados se reproducen en la Tabla 5.2 los valores atómicos del parámetro ξ de la Ref. [80] calculados con Hartree-Fock. En primer lugar, notamos que en ambos casos aumentan a lo largo de la serie $5d$ y que los valores atómicos son sistemáticamente más grandes indicando un posible efecto de apantallamiento en el sólido que disminuye la interacción.

5.3. Hilos puros de metales 5d

En primer lugar se calcularon las distancias interatómicas de equilibrio para los hilos puros de Os, Ir y Pt encontrando el mínimo de la energía total en función del parámetro c de la celda. Estos valores muestran una disminución de la distancia interatómica en los hilos con respecto a los valores de bulk como puede verse en la Tabla 5.3, donde entre paréntesis se indica el porcentaje de reducción de la distancia con respecto al cálculo bulk.

Al estudiar el comportamiento magnético de los hilos puros haciendo cálculos con y sin acoplamiento espín-órbita, encontramos que los tres metales se comportan de manera diferente, en concordancia con cálculos publicados por otros autores [74, 75, 81],

Tabla 5.3: Distancias interatómicas de equilibrio (en Å) para los hilos puros de Os, Ir y Pt calculados con la aproximación GGA. Entre paréntesis aparece el porcentaje de contracción de la distancia interatómica con respecto a los parámetros bulk calculados con el mismo método.

	Os	Ir	Pt
d_0 (Å)	2.29 (-15.88 %)	2.30 (-15.8 %)	2.35 (-16.6 %)

Para comprender este comportamiento, se expondrán en primer lugar los valores de momento magnético obtenidos y las configuraciones de menor energía para cada uno de los metales. Luego se analizarán las densidades de estados para hilos no magnéticos que nos permiten entender la aparición o no del magnetismo.

Se estudiarán los hilos de Os, Ir y Pt realizando cálculos en cinco casos diferentes: (1) se realiza un cálculo sin polarización de espín y sin acoplamiento espín-órbita, y se compara con un segundo cálculo sin SOC pero con polarización de espín (2). Luego se estudia el comportamiento con la inclusión del acoplamiento espín-órbita, en el caso no magnético (3), y con las direcciones de magnetización a lo largo del eje (4) y perpendicular al mismo (5).

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos de momentos magnéticos y diferencias de energías en estos cinco casos. Se observa un comportamiento interesante, que depende del metal: para el caso del Os, el hilos sin SOC no presenta momento magnético en su configuración de menor energía, mientras que con la inclusión del acoplamiento, se obtienen momentos magnéticos importantes de $0.41 \mu_B$ para la magnetización a lo largo del hilo, y $1.06 \mu_B$ para la magnetización perpendicular al mismo siendo esta última la configuración de menor energía. Opuesto a este comportamiento se encuentra el Ir, que posee un momento magnético importante sin SOC y desaparece para los cálculos con SOC. Finalmente, el Pt presenta una magnetización nula sin SOC, y una magnetización muy baja en la dirección paralela al eje del hilo cuando se realiza un cálculo con acoplamiento espín-órbita.

Para tratar de entender estos resultados, se realizaron cálculos para los hilos paramagnéticos, con y sin acoplamiento espín-órbita. En la Figura 5.2 se presentan las densidades de estados calculadas para los tres metales.

De los valores de las densidades de estados en el nivel de Fermi que pueden verse en la Tabla 5.5 se podría esperar, utilizando el criterio de Stoner, que los hilos de Os con SOC, de Ir sin SOC y de Pt con SOC deberían presentar un desplazamiento relativo de las bandas de espín up y down debido a una inestabilidad magnética, ya que sus densidades de estados en el nivel de Fermi son altas. Esto es de hecho lo que encontramos en nuestros cálculos realizados con polarización de spin. En el caso del Os, si bien al realizar el cálculo sin SOC obtenemos un valor alto de momento magnético ($1.4 \mu_B/at.$), comparando la energía de este cálculo con el cálculo sin polarización de espín, vemos que esta última situación

Tabla 5.4: En esta Tabla presentamos los momentos magnéticos de los hilos puros de Os, Ir y Pt para los cinco casos estudiados y sus energías. La configuración de menor energía es el cero para cada conjunto de valores (que figuran en negrita para su mejor visualización). Las energías con SOC se comparan por un lado, y las sin SOC por otro. Para el Os, la configuración de menor energía para el cálculo con acoplamiento espín-órbita es para la orientación de la magnetización en dirección perpendicular al eje del hilo ($\hat{x}$), mientras que para los hilos de Ir y Pt la energía mínima se encuentra con la magnetización en la dirección del hilo ($\hat{z}$).

Metal		sin SOC		con SOC			MAE (meV)
		(1) No Mag	(2) Mag	(3) No Mag	(4) $\vec{M} \hat{z}$	(5) $\vec{M} \hat{x}$	
Os	$\mu(\mu_B/at.)$	–	1.40	–	0.41	1.06	-0.34
	$\Delta E(meV)$	0.00	3.50	8.67	0.34	0.00	
Ir	$\mu(\mu_B/at.)$	–	0.68	–	0.01	0.00	0.02
	$\Delta E(meV)$	3.92	0.00	0.38	0.00	0.02	
Pt	$\mu(\mu_B/at.)$	–	0.00	–	0.08	0.00	0.13
	$\Delta E(meV)$	0.00	0.00	1.94	0.00	0.13	

es más favorable energeticamente, por lo tanto el estado fundamental de este sistema es paramagnético. Para el caso del hilo de Ir con SOC, se da la misma situación, aunque el cálculo con polarización de espín da un momento magnético bajo, prácticamente dentro del error de cálculo del código. El Pt presenta una ligera magnetización para el cálculo con SOC, pero el hilo es no magnético sin SOC.

Para los nanohilos magnéticos es importante conocer las energías de anisotropía magnética (MAE), ya que esto determina en principio el eje de fácil magnetización y el transporte polarizado en espín [79]. En la última columna de la Tabla 5.4 se pueden ver los valores obtenidos de energías de anisotropía magnética como diferencia entre las energías calculadas con la magnetización en la dirección del hilo y perpendicular al mismo.

5.4. Análisis de la estructura de bandas de hilos de metales 5d

En primer lugar, estudiamos las simetrías que aparecen en las bandas para hilos no magnéticos sin incluir el acoplamiento espín-órbita (SOC), ya que sobre estos resultados se pueden explicar las variaciones que aparecen al incluir este acoplamiento.

Como ejemplo concreto de estructuras de bandas, se presentan los cálculos para hilos de Os, ya que como vimos presentan la mayor variedad de resultados al incorporar polarización de espín y acoplamiento espín-órbita, presentando magnetismo sin SOC, y con SOC cuando

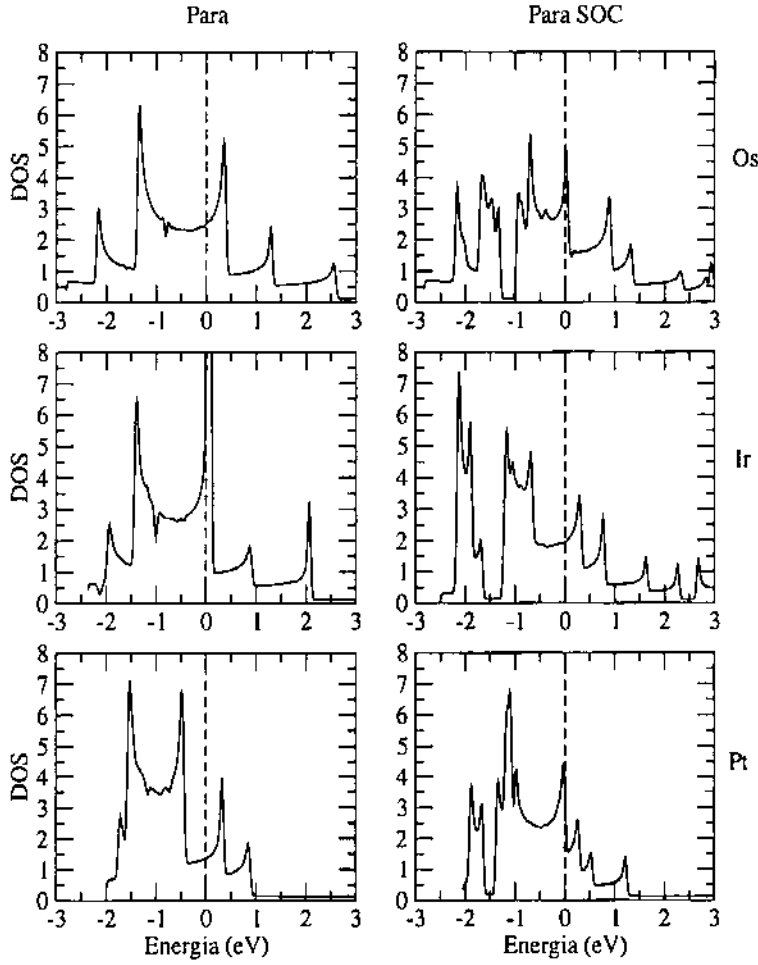


Figura 5.2: Densidades de estados electrónicas totales calculadas sin polarización de espín para hilos puros de Os, Ir, y Pt. En la columna izquierda se presentan los resultados obtenidos sin acoplamiento espín-órbita y en la derecha los correspondientes a haber incluido ese término. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi en todos los casos.

se fija el eje de magnetización a lo largo del eje o perpendicular al mismo (ver resultados de la Tabla 5.4).

En las siguientes secciones se desarrollará este estudio dividido en varios pasos:

Tabla 5.5: Densidades de estados aproximadas en los cálculos sin polarización de espín en el nivel de Fermi para los hilos puros.

	DOS (estados/eV) sin SOC	DOS (estados/eV) con SOC
Os	~ 2.5	~ 4.6
Ir	~ 6.0	~ 2.0
Pt	~ 1.4	~ 4.2

- Sección 5.4.1: Se estudian las simetrías de un hilo genérico de metales de transición, utilizando un modelo de Tight-Binding con orbitales s , p y d . Con este modelo se clasifican las bandas y sus degeneraciones, encontrándose los valores de las autoenergías en ciertos puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin y escribiendo expresiones en función de los parámetros de Slater y Koster [27].
- Sección 5.4.2: Se introduce el acoplamiento espín-órbita en los cálculos *ab-initio* y a la vez, se modela este comportamiento con un Hamiltoniano Tight-Binding dependiente de un sólo parámetro ξ , lo cual permite estudiar las rupturas de las degeneraciones por simetría y en las intersecciones de las bandas.
- Sección 5.4.3: Se analizan los resultados para un cálculo magnético sin SOC para el hilo de Os.
- Sección 5.4.4: Finalmente se analizan las estructuras de bandas para cálculos con SOC con la magnetización en la dirección del hilo o perpendicular al mismo.

5.4.1. Cadenas lineales infinitas sin polarización de espín y sin acoplamiento espín-órbita

Si bien se presentan resultados de la estructura electrónica de los hilos realizados con métodos *ab-initio*, el estudio de las simetrías es mucho más sencillo si se piensa en función de un modelo Tight-Binding a primeros vecinos, en la base de orbitales s , p y d .

En la Figura 5.3 se presenta la estructura de bandas obtenida para el hilo de Os sin polarización de espín, y sin acoplamiento espín-órbita. A continuación se estudian las simetrías de cada una de las bandas, ya que este sistema es relativamente simple de estudiar analíticamente y constituye la base de los análisis siguientes.

Utilizando la notación de Slater y Koster [27] para las integrales de salto, y reordenando los orbitales de manera de llevar la matriz de interacción a una forma diagonal por bloques, se obtiene para un hilo en la dirección z , que la matriz de SK donde $\vec{R}_i = (0, 0, 0)$ y $\vec{R}_j = (0, 0, 1)$ es la siguiente:

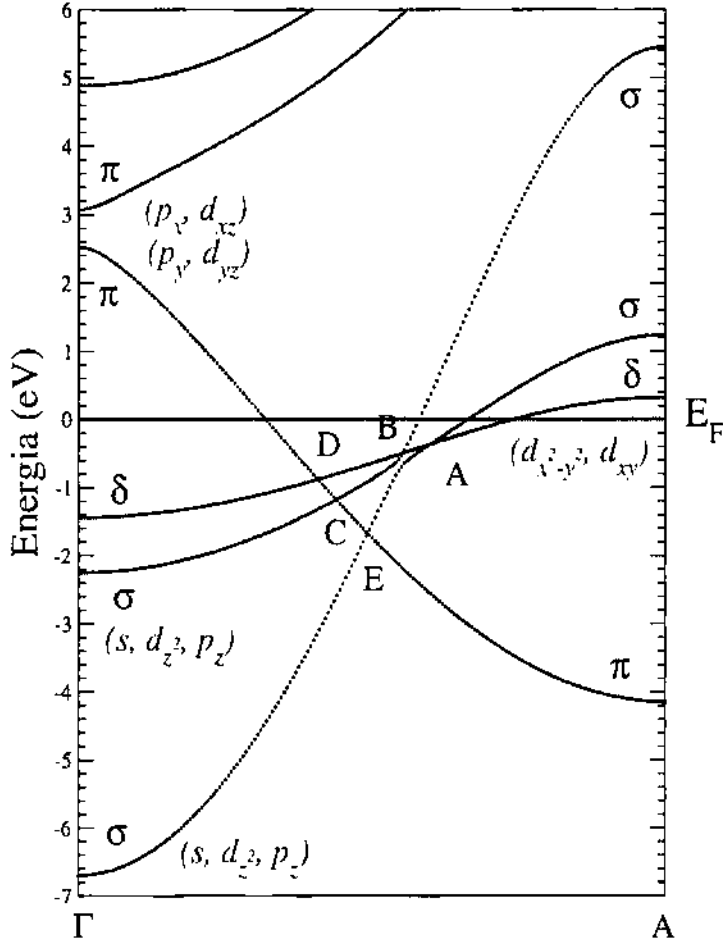


Figura 5.3: Estructura de bandas para una cadena lineal de Os, calculado con el código Wien2k, sin polarización de espín y sin acoplamiento espín-órbita. El cero indica el nivel de Fermi.

$$\hat{H}_{\tilde{R}_i - \tilde{R}_j}^{SK} = \begin{pmatrix} & s & p_z & d_{z^2-r^2} & p_x & d_{zx} & p_y & d_{zy} & d_{xy} & d_{x^2-y^2} \\ s & ss\sigma & sp\sigma & sd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_z & -sp\sigma & pp\sigma & pd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{z^2-r^2} & sd\sigma & -pd\sigma & dd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x & 0 & 0 & 0 & pp\pi & pd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{zx} & 0 & 0 & 0 & -pd\pi & dd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & pp\pi & pd\pi & 0 & 0 \\ d_{zy} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -pd\pi & dd\pi & 0 & 0 \\ d_{xy} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma & 0 \\ d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Haciendo lo mismo para el átomo ubicado en $\vec{R}_j = (0, 0, -1)$, se obtiene que para las bandas de simetría σ se debe diagonalizar el siguiente hamiltoniano (donde a es la distancia interatómica):

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_s & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{p_z} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{d_{z^2}} \end{pmatrix} + e^{ika} \begin{pmatrix} ss\sigma & sp\sigma & sd\sigma \\ -sp\sigma & pp\sigma & pd\sigma \\ sd\sigma & -pd\sigma & dd\sigma \end{pmatrix} + e^{-ika} \begin{pmatrix} ss\sigma & -sp\sigma & sd\sigma \\ sp\sigma & pp\sigma & -pd\sigma \\ sd\sigma & pd\sigma & dd\sigma \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Ahora vemos que para el punto Γ , es decir $\vec{k} = (0, 0, 0)$, la matriz a resolver es:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_s + 2ss\sigma & 0 & 2sd\sigma \\ 0 & \epsilon_{p_z} + 2pp\sigma & 0 \\ 2sd\sigma & 0 & \epsilon_{d_{z^2}} + 2dd\sigma \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Se puede ver que el orbital p_z queda desacoplado de los otros, dando lugar a una banda σ donde obtenemos trivialmente la primera energía en Γ :

$$\epsilon_1^\sigma = \epsilon_{p_z} + 2pp\sigma \quad (5.10)$$

luego se diagonaliza el otro bloque obteniendo las siguientes energías:

$$\begin{aligned} \epsilon_2^\sigma &= \frac{1}{2}2dd\sigma + 2\epsilon_d + \epsilon_s + 2ss\sigma \\ &- \sqrt{(-2dd\sigma - 2\epsilon_d - \epsilon_s - 2ss\sigma)^2 - 4(2dd\sigma\epsilon_s + 2\epsilon_d\epsilon_s - 4sd\sigma^2 + 4dd\sigma ss\sigma + 4\epsilon_d ss\sigma_s)} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_3^\sigma &= \frac{1}{2}(2dd\sigma + 2\epsilon_d + \epsilon_s + 2ss\sigma \\ &+ \sqrt{(-2dd\sigma - 2\epsilon_d - \epsilon_s - 2ss\sigma)^2 - 4(2dd\sigma\epsilon_s + 2\epsilon_d\epsilon_s - 4sd\sigma^2 + 4dd\sigma ss\sigma + 4\epsilon_d ss\sigma_s)}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Se obtienen entonces 3 niveles σ distintos con degeneración 2 por el espín, que se pueden observar en la Figura 5.3 donde por la escala se pueden observar solamente las dos bandas σ de menor energía, que son las que cruzan el nivel de Fermi.

Ahora nos ocupamos de los bloques de 2×2 , el primero para los orbitales p_x y d_{xz} y el segundo para p_y y d_{yz} , que por la simetría del sistema tendrán los mismos autovalores, es decir obtendremos dos autovalores de cada bloque con degeneración 2 por los dos bloques y además degenerados doblemente por el espín. La diagonalización de cada bloque determina las bandas de simetría π que pueden verse en la Figura 5.3. Escribiendo el Hamiltoniano

como antes, obtenemos que en el punto Γ los orbitales p_x y d_{xz} no se hibridizan y obtenemos las siguientes energías:

$$\epsilon_1^\pi = \epsilon_{p_z} + 2pp\pi \quad (5.13)$$

$$\epsilon_2^\pi = \epsilon_{d_{xz}} + 2dd\pi \quad (5.14)$$

Finalmente, los bloques de 1×1 para las bandas δ tienen una resolución trivial, dando lugar a dos valores con degeneración 4 (2 por los dos bloques, y 2 por el espín). Los autovalores son:

$$\epsilon_1^\delta = \epsilon_{d_{x^2-y^2}} + 2dd\delta \quad (5.15)$$

En Γ tenemos entonces:

- 3 niveles σ con degeneración 1 (uno p_z puro, y dos hibridizados s y d_{z^2})
- 2 niveles π con degeneración 2 (uno d_{xz} puro y otro p_x puro)
- 1 nivel δ con degeneración 2 ($d_{x^2-y^2}$ puros)

Cada uno de los niveles anteriores tiene una degeneración doble por el espín.

5.4.2. Introducción del acoplamiento espín-órbita

Ahora se estudiará el efecto del acoplamiento espín-órbita sobre la estructura de bandas del hilo de Os siempre teniendo como referencia el estudio de la sección anterior. La estructura de bandas obtenida con el código Wien2k para el hilo de Os, con interacción espín-órbita se muestran en la Figura 5.4.

Pueden verse algunos comportamientos globales interesantes: en general, las bandas de una dada simetría se modifican con la introducción del acoplamiento espín-órbita de forma independiente de los vectores $\vec{k}$. Así, vemos que las bandas de simetría π y δ se desdoblan, mientras que las σ no se modifican. En la zona central de la estructura de bandas aparecen varios cruces entre ellas en los cuales claramente el acoplamiento espín-órbita introduce hibridizaciones entre niveles de distinta simetría. Teniendo en mente estos dos efectos globales del acoplamiento, se estudiarán en detalle con un modelo de Tight-Binding con la introducción del acoplamiento espín-órbita en los niveles d , como se mencionó anteriormente. En todos los casos hacemos referencia a las matrices de acoplamiento espín-órbita que se deducen en el Apéndice A, donde también están definidos en detalle los sistemas de referencia, pero se menciona aquí brevemente que el sistema de ejes xyz corresponde a los ejes cristalográficos de la estructura, en este caso el eje z corresponde a la dirección del

hilo. El sistema $x''y''z''$ corresponde al sistema de referencia de la magnetización, en el cual el eje z'' es el eje de cuantificación del espín, que se encuentra a un ángulo θ con respecto al eje z .

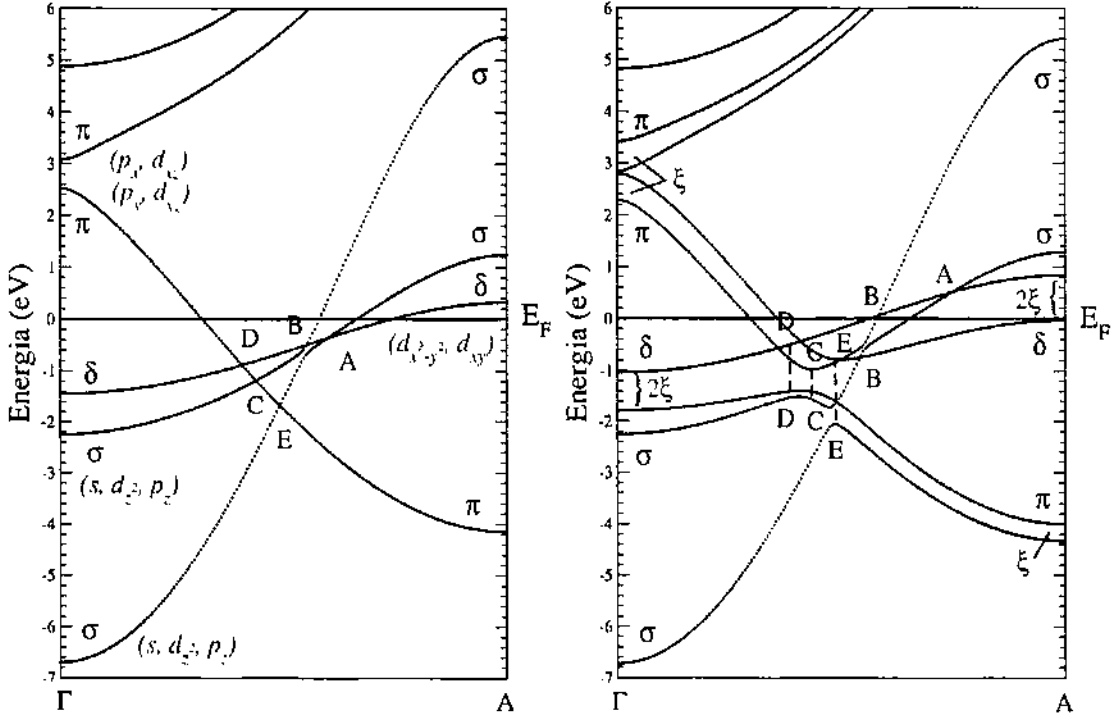


Figura 5.4: Estructura de bandas para una cadena lineal de Os, calculado con el código Wien2k, sin polarización de espín, y sin acoplamiento espín-órbita (a la izquierda) y con SOC (a la derecha).

▪ Bandas σ

De la matriz de interacción H_{SL} para las orientaciones del sistema de espines tanto para el z'' paralelo a z como perpendicular, vemos que los autovalores correspondientes a las bandas σ no se modifican, ya que todos los términos de acoplamiento son nulos para estas bandas.

▪ Bandas π

Sobre los orbitales p no tenemos elementos de acoplamiento, pero si sobre los orbitales d_{xy} y d_{yz} entre si. En la siguiente matriz se ven estos elementos y vale la pena notar que solo se hibridizan estados con el mismo espín, ya que los dos bloques fuera de la diagonal son nulos.

$$\left(\begin{array}{c|cc|cc} & d_{zy} \uparrow & d_{zx} \uparrow & d_{zy} \downarrow & d_{zx} \downarrow \\ \hline d_{zy} \uparrow & \epsilon_\pi & i\xi/2 & 0 & 0 \\ d_{zx} \uparrow & -i\xi/2 & \epsilon_\pi & 0 & 0 \\ \hline d_{zy} \downarrow & 0 & 0 & \epsilon_\pi & -i\xi/2 \\ d_{zx} \downarrow & 0 & 0 & i\xi/2 & \epsilon_\pi \end{array} \right) \quad (5.16)$$

Aplicando teoría de perturbaciones para niveles degenerados, encontramos a primer orden los siguientes autovalores y a orden cero sus respectivos autovectores asociados, diagonalizando la matriz de perturbación dentro del subespacio degenerado asociado con ϵ_π (degeneración 4):

$$\epsilon_1^{\pi-} = \epsilon_\pi - \xi/2 \quad (5.17)$$

$$\epsilon_2^{\pi+} = \epsilon_\pi + \xi/2 \quad (5.18)$$

Cada uno de estos valores está doblemente degenerado porque los dos bloques diagonales conducen a los mismos autovalores. Los autovectores que se obtienen de la diagonalización de cada bloque son:

$$|u_1^{\pi-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz \uparrow\rangle + i |zx \uparrow\rangle) \quad (5.19)$$

$$|u_1^{\pi-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz \downarrow\rangle - i |zx \downarrow\rangle) \quad (5.20)$$

$$|u_2^{\pi+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz \uparrow\rangle - i |zx \uparrow\rangle) \quad (5.21)$$

$$|u_2^{\pi+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz \downarrow\rangle + i |zx \downarrow\rangle) \quad (5.22)$$

donde los primeros dos corresponden al autovalor $\epsilon_1^{\pi-}$ y los dos últimos a $\epsilon_2^{\pi+}$.

Vemos entonces que aparece una separación de una energía ξ entre las bandas π , como puede verse en la Figura 5.4.

■ Bandas δ

Ahora realizamos el mismo procedimiento para las bandas δ y obtenemos los autovalores corregidos a primer orden, y los autovectores a orden cero:

$$\epsilon_1^{\delta-} = \epsilon_\delta - \xi \quad (5.23)$$

$$\epsilon_1^{\delta+} = \epsilon_\delta + \xi \quad (5.24)$$

$$|u_1^{\delta-} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xy \uparrow \rangle + i |x^2 - y^2 \uparrow \rangle) \quad (5.25)$$

$$|u_{1'}^{\delta-} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xy \downarrow \rangle - i |x^2 - y^2 \downarrow \rangle) \quad (5.26)$$

$$|u_2^{\delta+} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xy \uparrow \rangle - i |x^2 - y^2 \uparrow \rangle) \quad (5.27)$$

$$|u_{2'}^{\delta+} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xy \downarrow \rangle + i |x^2 - y^2 \downarrow \rangle) \quad (5.28)$$

Obtenemos entonces que la separación en energía entre las bandas δ es de 2ξ .

Ahora analizaremos en detalle que sucede con los autovalores del Hamiltoniano alrededor de los cruces entre bandas. En la Figura 5.4 (a la izquierda) aparecen las denominaciones utilizadas para estos cruces.

- **Puntos A y B: cruce de las bandas σ y δ**

Vemos que los elementos de la perturbación de $d_{z^2-r^2}$ con los autovectores del subespacio de ϵ_δ son nulos, por lo tanto las bandas no se hibridizan, como puede observarse en la Figura 5.4 a la derecha, calculadas con el código Wien2k.

- **Puntos C y E: intersección de las bandas π y σ**

La matriz de interacción a diagonalizar entre los autovectores de la banda π y los orbitales d_{z^2} que forman parte de las bandas σ queda:

$$\begin{pmatrix} & |d_{z^2} \uparrow \rangle & |d_{z^2} \downarrow \rangle & |u_1^{\pi-} \rangle & |u_{1'}^{\pi-} \rangle & |u_2^{\pi+} \rangle & |u_{2'}^{\pi+} \rangle \\ |d_{z^2} \uparrow \rangle & E - \epsilon_E & 0 & 0 & -i\sqrt{3/2} \xi & 0 & 0 \\ |d_{z^2} \downarrow \rangle & 0 & E - \epsilon_E & -i\sqrt{3/2} \xi & 0 & 0 & 0 \\ |u_1^{\pi-} \rangle & 0 & i\sqrt{3/2} \xi & E - \epsilon_E + \xi/2 & 0 & 0 & 0 \\ |u_{1'}^{\pi-} \rangle & i\sqrt{3/2} \xi & 0 & 0 & E - \epsilon_E + \xi/2 & 0 & 0 \\ |u_2^{\pi+} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & E - \epsilon_E - \xi/2 & 0 \\ |u_{2'}^{\pi+} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E - \epsilon_E - \xi/2 \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

donde ϵ_E es la energía del cruce de las bandas sin SOC en el punto E por ejemplo. Como resultado se obtiene que:

La banda π^+ sigue quedando en el nivel $E_+ = \epsilon_E + \xi/2$ con degeneración 2. Luego quedan otros dos niveles con degeneración 2 cada uno:

$$E_+ = \epsilon_E + \xi \quad (5.30)$$

$$E_- = \epsilon_E - \frac{3}{2} \xi \quad (5.31)$$

Con lo cual se obtendría un gap en el cruce de $5/2 \xi$ con un nivel en el medio que es el primer valor de energía mencionado. Esta aproximación tiene más validez para el punto E que para el punto C ya que para este último, hay una importante contribución de los orbitales s a la banda σ .

■ **Punto D : cruce de las bandas π y δ**

Ahora tenemos la intersección de dos bandas que están desdobladas por efecto del espín-órbita, con lo cual, el análisis es similar al caso anterior, pero ahora se tiene una matriz de 8×8 con los elementos de matriz correspondientes a los 4 autovectores de la banda π y 4 de la δ . Se mencionan los 4 autovalores obtenidos, donde los dos primeros tienen una degeneración doble, y el último una degeneración de orden 4.

$$E_1 = \epsilon_D + \frac{1}{2} \xi \quad (5.32)$$

$$E_3 = \epsilon_D - \frac{3}{2} \xi \quad (5.33)$$

$$E_2 = \epsilon_D - \xi \quad (5.34)$$

De la estructura de bandas calculada con interacción espín-órbita que mostramos en la Figura 5.4 a la derecha, puede verse que los autovalores calculados son bastante razonables y permiten entender cada uno de los detalles que aparecen en la estructura de bandas. Por ejemplo, del desdoblamiento de las bandas π , que es igual a ξ podemos estimar un valor de $\xi \approx 0,45 \text{ eV}$, del desdoblamiento de las bandas δ vemos que se obtiene un valor de $\xi \approx 0,40 \text{ eV}$. Tomando en cuenta estos valores, se pueden ver como se desdoblan las bandas en los cruces entre ellas, y tanto los valores de los gaps y como los niveles intermedios son prácticamente exactos.

Usando este simple modelo de Tight-Binding a primeros vecinos, donde se aplican perturbaciones con un valor de ξ que tampoco es demasiado pequeño, vemos que se logran reproducir muy bien todos los detalles de la estructura de bandas.

5.4.3. Polarización de espín para el hilo de Os sin SOC.

El hilo de Os presenta una magnetización grande cuando se calcula con polarización de espín y sin SOC. El momento que se obtiene es de $1.4 \mu_B$. Comparando las energías entre este cálculo y la del cálculo sin polarización de espín, se encuentra que la configuración no magnética es la de menor energía con una diferencia de $\approx 3 \text{ meV}$.

Dado que las configuraciones de menor energía cuando introducimos el acoplamiento espín-órbita con la magnetización tanto a lo largo del hilo como perpendicular al mismo resultan magnéticas, presentamos la estructura de bandas calculadas con polarización de espín pero sin SOC para que sirva como base para entender la estructura de bandas con magnetismo y SOC. En la Figura 5.5 a la derecha, se muestran las bandas para el hilo de Os con polarización de espín, calculado con el código Wien2k.

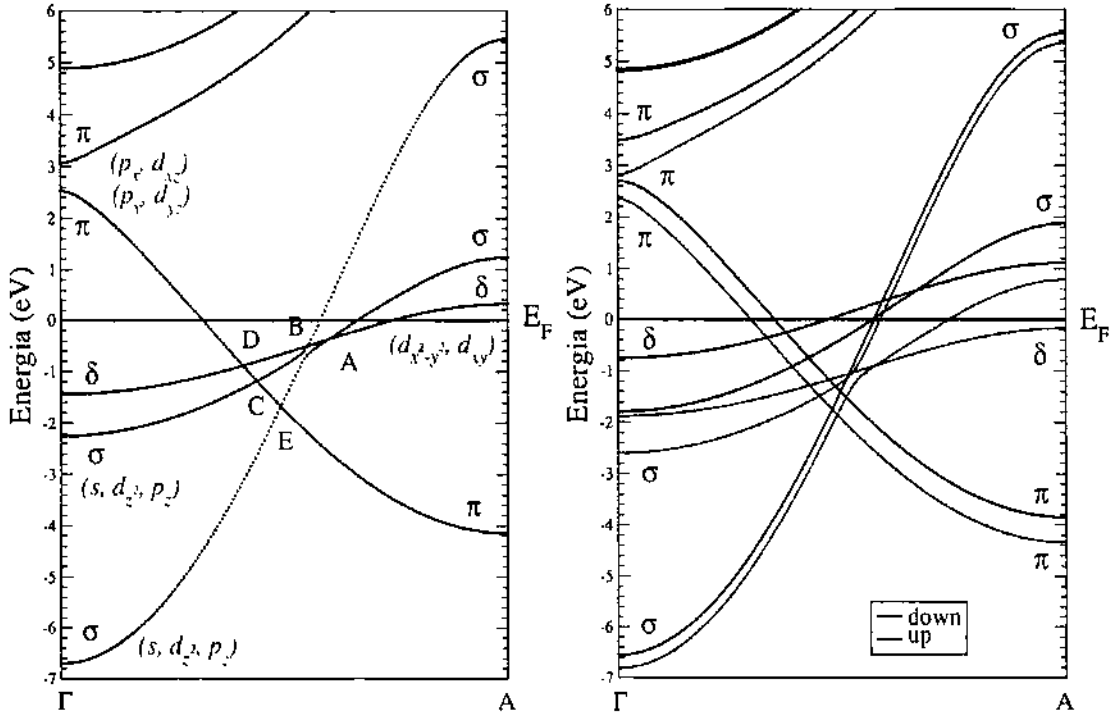


Figura 5.5: Estructura de bandas para una cadena lineal de Os, calculado con el código Wien2k, sin (izquierda) y con (derecha) polarización de espín y sin acoplamiento espín-órbita.

En la Figura 5.5 se ve claramente que la banda δ down queda completamente por debajo del nivel de Fermi, mientras la up se vacía. Las otras bandas que involucran orbitales d también presentan un desdoblamiento magnético, es decir las bandas σ y las π , aunque la contribución más importante al magnetismo está dada por el desplazamiento relativo entre las bandas mayoritaria y minoritaria de simetría δ .

5.4.4. Polarización de espín para el hilo de Os con SOC.

Vemos ahora que sucede cuando se introduce polarización de espín en el cálculo, primero con la dirección de la magnetización según z y luego según x . En la Figura 5.6 se muestran

las bandas obtenidas para la magnetización según z y x junto con curvas presentadas anteriormente.

El cálculo con la magnetización según z presenta una polarización de espín de $0,4 \mu_B$. Puede verse que las bandas se asemejan mucho a las calculadas con SOC pero sin magnetización, pero con cada una de las consideraciones anteriores aplicadas a las bandas up por un lado, y las down por otro. Esto puede entenderse pensando que la magnetización es mucho mas pequeña en este caso que el desdoblamiento debido al espín-órbita, con lo cual, la perturbación es mucho más grande que el desdoblamiento magnético, y a los fines del cálculo, pueden considerarse como bandas degeneradas.

En x las simetrías cambian, ya que los elementos de matriz actúan de forma diferente sobre los espines up y down. En este caso, el momento magnético obtenido es de $1,06 \mu_B$. Vemos en la figura 5.6 que las bandas π y δ se desdoblan en dos debido al SOC, pero no aparecen 4 bandas de cada tipo como en el caso en z . Esto puede verse facilmente realizando cálculos con el modelo TB, como los detallados anteriormente.

Para las bandas δ fuera de los cruces, aparecen 2 autovalores 2 veces degenerados. La diferecia entre ellos es:

$$E_1 - E_2 = -\sqrt{(\epsilon_\delta^\uparrow - \epsilon_\delta^\downarrow)^2 + 4\xi^2} \quad (5.35)$$

con lo cual puede verse que si las energías de las bandas up y down son iguales, se recupera la diferencia de energías que habíamos encontrado sin magnetización. El caso de las bandas π se encuentra un resultado similar, solo es necesario reemplazar el ξ por $\xi/2$.

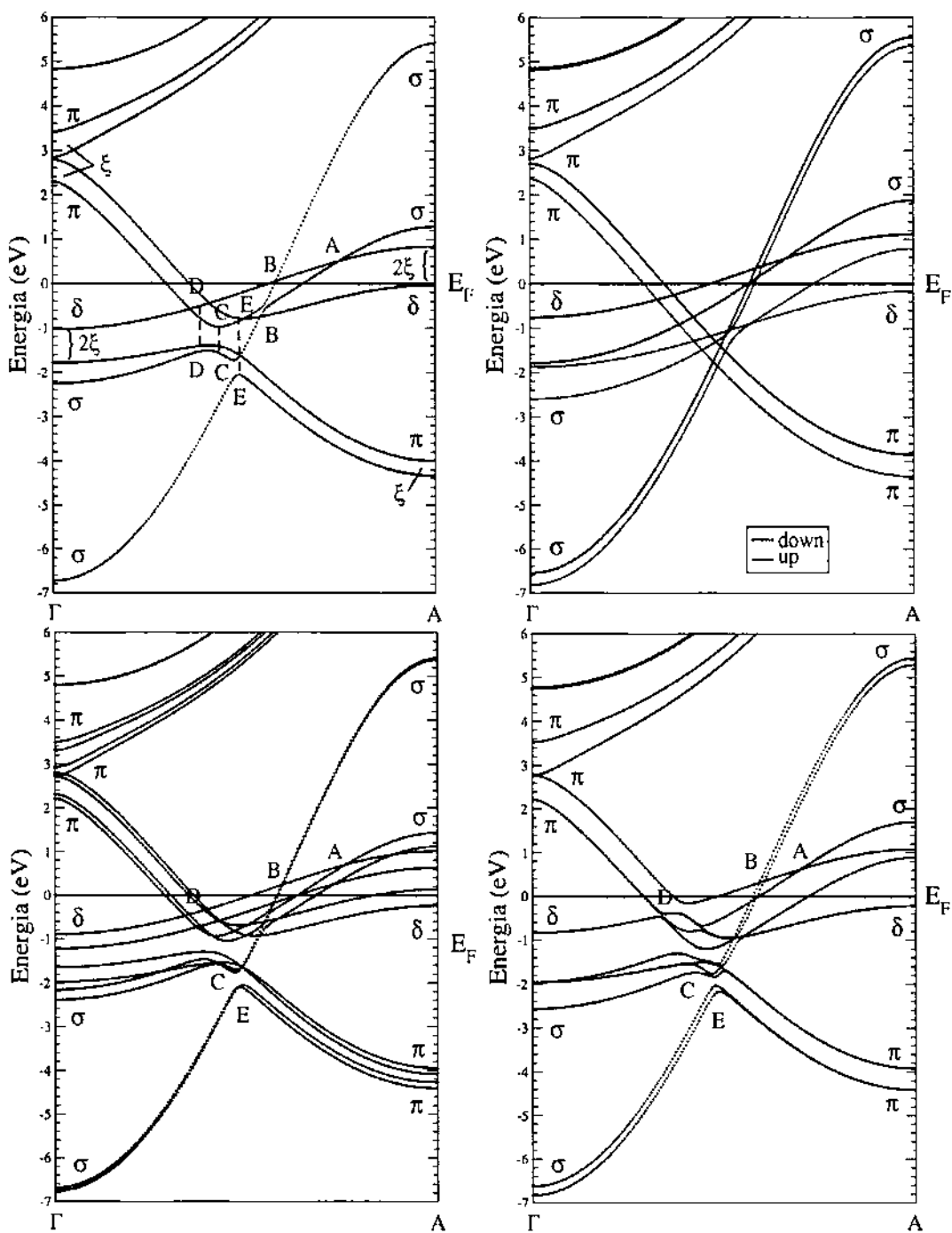


Figura 5.6: Estructura de bandas para una cadena lineal de Os, calculado con el código Wien2k. Arriba a la derecha: sin polarización de espín y con acoplamiento espín-órbita. Arriba a la izquierda: con polarización de espín y sin SOC. Abajo a la izquierda: con polarización de espín y con la magnetización en z y abajo a la derecha: con polarización de espín y con la magnetización según x .

5.5. Hilos de aleaciones de metales 5d

En esta Sección mostramos los resultados de los cálculos de hilos mixtos de Os-Ir, Ir-Pt y Pt-Os para composiciones del 50 %. Se presentan los momentos magnéticos y las energías de anisotropía magnética. Si bien se hizo un análisis de los hilos en todos los casos equivalentes a los detallados para el hilo de Os, se presentarán aquí solamente los resultados calculados con polarización de espín y con acoplamiento espín-órbita en las direcciones $\hat{x}$ y $\hat{z}$, ya que constituyen los resultados más interesantes.

Los momentos magnéticos obtenidos para los hilos de aleaciones al 50 % pueden verse en la Tabla 5.6. Las configuraciones de menor energía para los hilos que contienen Os son las calculadas con la magnetización perpendicular al eje del hilo ($\hat{x}$) y para los de PtIr con la magnetización a lo largo del eje del hilo ($\hat{z}$).

Tabla 5.6: Momentos magnéticos obtenidos para los hilos de aleaciones de 50 % de cada metal. Los valores están expresados en μ_B por átomo. La primera fila representa los momentos totales de la celda promediados por átomo, las tres filas siguientes representan los momentos de los átomos de cada metal dentro del radio de muffin-tin, y la última fila muestra la contribución de la parte intersticial. Se han remarcado en **negrita** las columnas correspondientes a las configuraciones de menor energía.

	OsIr (x)	OsIr (z)	OsPt (x)	OsPt (z)	PtIr (x)	PtIr (z)
$M_{tot}/at.$	0.87	0.24	1.39	1.38	≈ 0	0.62
M_{Os}	1.01	0.42	1.69	1.64	—	—
M_{Ir}	0.28	-0.1	—	—	≈ 0	0.73
M_{Pt}	—	—	0.28	0.26	≈ 0	0.20
M_{int}	0.45	0.15	0.81	0.86	≈ 0	0.31

En la Figura 5.7 se presentan combinados todos los resultados para hilos de metales 5d puros y sus aleaciones. En el gráfico superior se pueden observar los momentos magnéticos obtenidos para las configuraciones calculadas con acoplamiento espín-órbita con las direcciones de magnetización en el eje $\hat{x}$ y en el eje $\hat{z}$.

En la curva inferior se muestran las energías de anisotropía magnética obtenidas como las diferencias de energías totales para las dos configuraciones. Los valores positivos indican un eje de fácil magnetización en la dirección $\hat{z}$ y los valores negativos un eje de fácil magnetización en la dirección $\hat{x}$.

Estos resultados muestran varias puntos interesantes: para las aleaciones de Os, los momentos magnéticos son muy grandes, incluso cuando se está aleando el Os con Pt e Ir que tienen momentos nulos calculados con acoplamiento espín-órbita.

Por otro lado, un resultado totalmente inesperado es el que encontramos para los hilos de Pt-Ir, que presentan un momento de $0.62 \mu_B$ por átomo para la aleación siendo que ninguno de los dos metales forma hilos puros magnéticos. Este es un caso en el que la hibridización

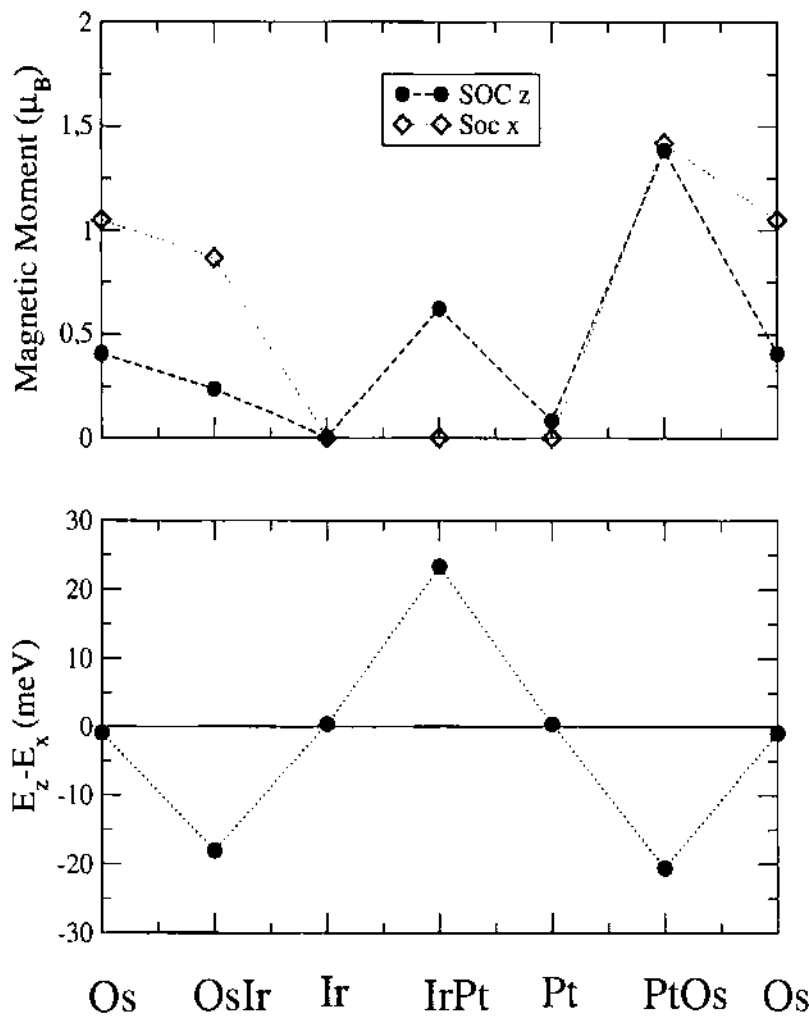


Figura 5.7: En esta Figura se muestran los resultados obtenidos para los hilos de aleaciones así como los valores para los hilos puros. a) Se muestran los momentos totales por átomo para los cálculos con espín-órbita para ambas orientaciones de la magnetización. b) Se muestran las energías de anisotropía magnética para todos los hilos estudiados.

entre los orbitales de los dos átomos tiene un efecto importantísimo, produciendo la alta polarización encontrada.

El efecto de hibridización también produce un incremento de dos órdenes de magnitud

en las energías de anisotropía magnética, haciendo que las direcciones de fácil magnetización en estos hilos sean mucho más estables, aunque son del orden de 20 *meV* con lo cual este efecto de estabilidad se notaría solo a temperaturas por debajo de la ambiente.

5.6. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado por medio de cálculos de primeros principios con el código Wien2k los metales del final de la serie 5*d* Os, Ir, Pt y Au. Para los metales en volúmen se estudiaron las simetrías de las bandas y su modificación con la introducción del acoplamiento espín-órbita que permitió, utilizando un modelo simple de Tight-Binding con un sólo parámetro ξ , describir los principales efectos sobre la estructura de bandas. Este modelo permitió obtener una estimación del parámetro ξ que sigue las tendencias de los valores calculados para átomos aislados.

Posteriormente se ha estudiado con detalle el efecto de la interacción espín-órbita en la estructura electrónica de los hilos de Os, Ir y Pt, obteniendo sus momentos magnéticos y energías de anisotropía magnética. Utilizando este modelo se explicaron todos los detalles de las estructuras de bandas en el caso del Os para cálculos con y sin magnetización teniendo en cuenta o no el acoplamiento espín-órbita.

Luego se calcularon las propiedades magnéticas de hilos de aleaciones de Os, Pt e Ir, encontrando que las configuraciones de menor energía para el caso de los hilos con Os tienen su magnetización perpendicular al eje del hilo y que por el contrario los hilos de PtIr tienen la magnetización en la dirección del hilo.

Es interesante ver que los hilos que contienen Os tienen momentos magnéticos importantes (mayores a $\sim 0.9 \mu_B$ por átomo). Lo más notable de nuestros resultados es que siendo que los hilos puros de Ir y Pt no son magnéticos cuando se calculan con acoplamiento espín-órbita, el hilo de una composición de 50 % de estos dos metales es magnético, con un momento de $0.62 \mu_B$ por átomo.

También se calcularon las energías de anisotropía magneto-cristalina, obteniéndose para los hilos puros valores de décimas de *meV*, mientras que para los hilos de aleaciones encontramos energías de anisotropía de dos órdenes de magnitud mayores.

Conclusiones generales

En este trabajo se estudiaron teóricamente y por simulación numérica diferentes nanoestructuras de metales de transición.

Se realizó un estudio de la morfología, segregación y magnetismo en clusters de Ni y Rh, en todo el rango de composiciones. Para el estudio de la estructura se realizaron simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo con un potencial semi-empírico parametrizado a los elementos puros y a datos experimentales de la aleación en volumen.

Las estructuras predichas por este trabajo para clusters de 55 átomos son icosaédricas. Encontramos que existen tres regiones bien definidas de segregación, que quedan determinadas por un balance de dos efectos: la diferencia de tamaños atómicos y la diferencia de energías de superficie.

Con respecto al magnetismo de estos agregados, se obtuvieron estructuras magnéticas en casi todo el rango de composiciones, encontrando que el efecto del Rh cuando está presente en bajas concentraciones incrementa de forma importante tanto el momento total de los clusters como los momentos de los átomos de Ni, debido a que los átomos de Rh tienen una muy alta polarización.

Luego se estudiaron hilos de Co-Rh y Ni-Rh con un método *ab-initio* basado en la teoría de la funcional de la densidad. Este estudio permitió una comparación sistemática del efecto de las aproximaciones LDA y GGA sobre las propiedades más importantes de los hilos. Al igual que el efecto encontrado para las propiedades magnéticas de agregados, estos cálculos muestran que los hilos de aleaciones con Rh se polarizan de forma importante, debido a la hibridización de los estados de ambos metales.

Por último se estudiaron las cadenas lineales de metales de la serie 5d y sus aleaciones, encontrando un comportamiento interesante dependiendo de la introducción o no del acoplamiento espín-órbita en los cálculos. Se describieron en detalle todos los casos mostrando como ejemplo los hilos de Os, que son los más interesantes para estudiar ya que al tener la banda *d* más desocupada que el Ir y Pt, poseen una mayor variedad de efectos magnéticos.

Con respecto a los hilos de aleaciones de Os, Ir, y Pt, puede destacarse que los momentos de los hilos que contienen Os son grandes, y que tienen un eje de fácil magnetización perpendicular al eje del hilo. Por el contrario, los hilos de Pt e Ir muestran una anisotropía magnética que determina que el eje de fácil magnetización esté en la dirección del hilo.

Lo notable de estos resultados, es que si bien tanto el Ir como el Pt tienen magnetización nula para los hilos puros calculados con acoplamiento espín-órbita, el hilo del 50 % tiene un momento importante, así como su energía de anisotropía magnética.

Este trabajo abre la posibilidad del estudio de hilos y tubos de metales de transición combinando los métodos semiempíricos con métodos *ab-initio* ya que conociendo la estructura de bandas para las cadenas lineales, el efecto del acoplamiento espín-órbita y la estimación del parámetro ξ se puede realizar un estudio mucho más amplio para una mayor cantidad de átomos y geometrías diferentes, ya que lo que constituye la mayor limitación por su costo computacional son los métodos de primeros principios.

Apéndice A

Matrices del acoplamiento espín-órbita

A.1. Acoplamiento espín-órbita para orbitales d .

Las autofunciones solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno pueden escribirse como las soluciones de la ecuación radial por la solución de la parte angular de la siguiente forma:

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.1})$$

En los cálculos de espín-órbita en metales de transición, los orbitales relevantes son los orbitales d . Las autofunciones de la parte angular para estos orbitales son los armónicos esféricos con $l = 2$:

$$\begin{aligned} Y_2^0 &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos\theta - 1) \\ Y_2^1 &= -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} \\ Y_2^{-1} &= \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\ Y_2^2 &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi} \\ Y_2^{-2} &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2\theta e^{-2i\phi} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Para realizar cálculos en sólidos en general es más conveniente utilizar orbitales reales, que escritos como combinación lineal de las autofunciones Ψ_{nlm} resultan:

$$\begin{aligned}
|d_{z^2} >_n &= \Psi_{n,2,0} \\
|d_{yz} >_n &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{n,2,1} + \Psi_{n,2,-1}) \\
|d_{xz} >_n &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{n,2,1} - \Psi_{n,2,-1}) \\
|d_{x^2-y^2} >_n &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{n,2,2} + \Psi_{n,2,-2}) \\
|d_{xy} >_n &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{n,2,2} - \Psi_{n,2,-2})
\end{aligned} \tag{A.3}$$

Eligiendo el mismo eje z para el momento angular y el de spin, podemos escribir el Hamiltoniano de la interacción como:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \xi (L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z) \tag{A.4}$$

Utilizando las definiciones de los operadores de subida y bajada $\hat{L}_+$ y $\hat{L}_-$ junto con el operador $\hat{L}_z$, y teniendo en cuenta las expresiones de las matrices de Pauli se encuentra que:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix} L_z & L_- \\ L_+ & -L_z \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

Finalmente, en la base de orbitales reales, los elementos de la interacción espín-órbita para los orbitales d son:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix}
\begin{array}{c|ccccc}
& xy \uparrow & yz \uparrow & zx \uparrow & x^2 - y^2 \uparrow & z^2 \uparrow \\
\hline
xy \uparrow & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\
yz \uparrow & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\
zx \uparrow & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\
x^2 - y^2 \uparrow & -2i & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z^2 \uparrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
xy \downarrow & 0 & -1 & -i & 0 & 0 \\
yz \downarrow & 1 & 0 & 0 & -i & -i\sqrt{3} \\
zx \downarrow & i & 0 & 0 & 1 & -\sqrt{3} \\
x^2 - y^2 \downarrow & 0 & i & -1 & 0 & 0 \\
z^2 \downarrow & 0 & i\sqrt{3} & \sqrt{3} & 0 & 0
\end{array}
&
\begin{array}{c|ccccc}
& xy \downarrow & yz \downarrow & zx \downarrow & x^2 - y^2 \downarrow & z^2 \downarrow \\
\hline
xy \downarrow & 0 & 1 & -i & 0 & 0 \\
yz \downarrow & -1 & 0 & 0 & -i & \sqrt{3}i \\
zx \downarrow & i & 0 & 0 & -1 & \sqrt{3} \\
x^2 - y^2 \downarrow & 0 & i & 1 & 0 & 0 \\
z^2 \downarrow & 0 & i\sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\
\hline
xy \downarrow & 0 & 0 & 0 & -2i & 0 \\
yz \downarrow & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\
zx \downarrow & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\
x^2 - y^2 \downarrow & 2i & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z^2 \downarrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{array}
\end{pmatrix} \tag{A.6}$$

A.2. Acoplamiento espín-órbita en una dirección arbitraria del espín

Para estudiar la energía de anisotropía magnética hay que tener en cuenta la variación de la energía y la estructura electrónica con el ángulo de orientación entre la dirección de la magnetización y la dirección del eje de cuantificación del momento angular. Para esto, se desarrolla la matriz de acoplamiento dependiente del ángulo.

En primer lugar, fijamos el eje de cuantificación del momento angular L_z coincidiendo con el eje z cristalográfico. A continuación, se debe fijar el eje de cuantificación del espín $S_{z''}$ que debiera ubicarse a un ángulo determinado con el del momento angular.

Una forma de especificar este nuevo sistema coordenado es la siguiente: podemos obtener un nuevo sistema coordenado $x''y''z''$ mediante la utilización de los ángulos de Euler realizando dos rotaciones sucesivas: primero se rota en un ángulo ϕ alrededor del eje z , produciendo un sistema coordenado $x'y'z'$. A continuación, se rota este nuevo sistema coordenado en un ángulo θ alrededor del eje y' obteniendo finalmente el sistema deseado $x''y''z''$, en el cual el eje z'' es el eje de cuantificación del espín.

Ahora en el nuevo sistema coordenado, las matrices que definen el operador de espín son las matrices de Pauli, pero locales al nuevo sistema coordenado, y por completitud se mencionan a continuación:

$$\sigma_{x''} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma_{y''} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$\sigma_{z''} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Ahora necesitamos la expresión de estas matrices en los ejes xyz para efectuar el producto escalar $\vec{L} \cdot \vec{S}$ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{S} &= \vec{L} \cdot (D^{-1} \vec{S}'' D) \\ &= L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \\ &= L_x D^{-1} S_{x''} D + L_y D^{-1} S_{y''} D + L_z D^{-1} S_{z''} D \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Donde D es la matriz de rotación en el espacio de espines, y D^{-1} es su inversa. La expresión de estas matrices es la siguiente:

$$D(\phi, \theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos\frac{\theta}{2} & -e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin\frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\phi}{2}} \sin\frac{\theta}{2} & e^{i\frac{\phi}{2}} \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

$$D^{-1}(\phi, \theta) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\phi}{2}} \cos\frac{\theta}{2} & e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin\frac{\theta}{2} \\ -e^{i\frac{\phi}{2}} \sin\frac{\theta}{2} & e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Las matrices de Pauli en el sistema de referencia xyz quedan:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} \cos\phi \sin\theta & \cos\phi \cos\theta + i \sin\phi \\ \cos\phi \cos\theta - i \sin\phi & -\cos\phi \sin\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} \sin\phi \sin\theta & \sin\phi \cos\theta - i \cos\phi \\ \sin\phi \cos\theta + i \cos\phi & -\sin\phi \sin\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Ahora necesitamos las matrices del momento angular en el sistema xyz , que no requieren rotación, y que en la base de orbitales d reales descriptos anteriormente son:

$$L_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ -2i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & -i\sqrt{3} \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

$$L_y = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

Ya podemos calcular los elementos del acoplamiento espín-órbita para cualquier ángulo. En las expresiones A.20-A.23 se muestran las cuatro matrices parciales del acoplamiento.

Para el caso en el que el eje de cuantificación de espín está en la misma dirección que el del momento angular, es decir con $\theta = 0$ y $\phi = 0$ recuperamos la expresión A.6 para la matriz de acoplamiento.

En el caso de que el eje de cuantificación de espín esté en la dirección del eje x , es decir $\phi = 0$ y $\theta = \pi/2$ la matriz de acoplamiento que se obtiene es:

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2} \xi \left(\begin{array}{ccccc|ccccc} 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -2i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & -i\sqrt{3} & -1 & 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & -1 & \sqrt{3} \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 & -2i & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i & i\sqrt{3} \\ 0 & i & 0 & 1 & -\sqrt{3} & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2i & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$(\hat{H}_{SO})^{\dagger\dagger} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix} 0 & i\sin[\theta]\sin[\phi] & -i\cos[\phi]\sin[\theta] & 2i\cos[\theta] & 0 \\ -i\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & i\cos[\theta] & -i\cos[\phi]\sin[\theta] & -i\sqrt{3}\cos[\phi]\sin[\theta] \\ i\cos[\phi]\sin[\theta] & -i\cos[\theta] & 0 & -i\sin[\theta]\sin[\phi] & i\sqrt{3}\sin[\theta]\sin[\phi] \\ -2i\cos[\theta] & i\cos[\phi]\sin[\theta] & i\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3}\cos[\phi]\sin[\theta] & -i\sqrt{3}\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

$$(\hat{H}_{SO})^{\dagger\dagger} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix} 0 & i(-i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & -i(\cos[\theta]\cos[\phi] + i\sin[\phi]) & -2i\sin[\theta] & 0 \\ -i(-i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & -i\sin[\theta] & -i(\cos[\theta]\cos[\phi] + i\sin[\phi]) & -i\sqrt{3}(-i\cos[\theta]\cos[\phi] + \sin[\phi]) \\ i\cos[\theta]\cos[\phi] + i\sin[\phi] & i\sin[\theta] & 0 & -i(-i\cos[\theta]\cos[\phi] + \sin[\phi]) & i\sqrt{3}(-i\cos[\theta]\cos[\phi] + \sin[\phi]) \\ i\sqrt{3}(\cos[\theta]\cos[\phi] + i\sin[\phi]) & i(-i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & -i(-i\cos[\theta]\cos[\phi] + \sin[\phi]) & i\sqrt{3}(-i\cos[\theta]\cos[\phi] + \sin[\phi]) \\ 0 & i\sqrt{3}(\cos[\theta]\cos[\phi] + i\sin[\phi]) & -i\sqrt{3}(-i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

$$(\hat{H}_{SO})^{\dagger\dagger} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix} 0 & i(i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & -i(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & -2i\sin[\theta] & 0 \\ -i(i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & -i\sin[\theta] & -i(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & -i\sqrt{3}(\cos[\theta]) \\ i(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & i\sin[\theta] & 0 & -i(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & i\sqrt{3}(\cos[\theta]) \\ i\sqrt{3}(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & i(\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & -i(i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 \\ 0 & i\sqrt{3}(\cos[\theta]\cos[\phi] - i\sin[\phi]) & -i\sqrt{3}(i\cos[\phi] + \cos[\theta]\sin[\phi]) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

$$(\hat{H}_{SO})^{\dagger\dagger} = \frac{1}{2} \xi \begin{pmatrix} 0 & i\sin[\theta]\sin[\phi] & i\cos[\phi]\sin[\theta] & -2i\cos[\theta] & 0 \\ i\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & -i\cos[\theta] & i\cos[\phi]\sin[\theta] & i\sqrt{3}\cos[\phi]\sin[\theta] \\ -i\cos[\phi]\sin[\theta] & i\cos[\theta] & 0 & i\sin[\theta]\sin[\phi] & -i\sqrt{3}\sin[\theta]\sin[\phi] \\ 2i\cos[\theta] & -i\cos[\phi]\sin[\theta] & -i\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{3}\cos[\phi]\sin[\theta] & i\sqrt{3}\sin[\theta]\sin[\phi] & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

Bibliografía

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B, **39**, 4828 (1989).
- [3] Walt A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
- [4] Isabelle M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, and Walt A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993).
- [5] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **69**, 140 (1992).
- [6] N. Agraït, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B **47**, 12345 (1993)
- [7] N. Agraït, G. Rubio, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **74**, 3995 (1995).
- [8] G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [9] N. Agraït, A. Levy Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).
- [10] E. A. Jagla and E. Tosatti. Phys. Rev. B **64**, 205412 (2001).
- [11] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson and J. M. Van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **87**, 266102 (2001).
- [12] Sune R. Bahn and Karsten W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **87**, 266101 (2001).
- [13] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone. Nature **416**, 301 (2002).
- [14] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).
- [15] O. Gunnarsson, J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 5876 (1976).
- [16] J. F. Janak, Phys. Rev. B **77**, 255 (1977).

- [17] M. Guillopé and B. Legrand, *Surf. Sci.* **215**, 577 (1989).
- [18] R. Ferrando and G. Tréglià, *Phys. Rev. B* **50**, 12 104 (1994).
- [19] A. Khoutami, B. Legrand, C. Mottet, and G. Tréglià, *Surf. Sci.* **307**, 735 (1994).
- [20] C. Mottet, G. Tréglià, and B. Legrand, *Surf. Sci. Lett.* **383**, L719 (1997).
- [21] F. Montalenti and R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **59**, 5881 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1498 (1999).
- [22] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, *Surf. Sci.* **446**, 31 (2000); *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5544 (2000).
- [23] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet, *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).
- [24] M. P. Allen, D. J. Tildesley. "Computer Simulations of Liquids". Oxford University Press (1987).
- [25] D. Frenkel, B. Smit. "Understanding Molecular Simulation". Academic Press. (1996).
- [26] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. "Solid State Physics". Saunders College Publishing. (1976).
- [27] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- [28] D. A. Papaconstantopoulos. "Handbook of the band structure of elemental solids". Plenum Press, (1986).
- [29] J. Friedel, "The Physics of Metals". Cambridge University Press, (1969).
- [30] D. Pettifor, "Bonding and Structure of Molecules and Solids". Oxford University Press. (1995).
- [31] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), (2002).*
- [32] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties," Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (2001).
- [34] P. Novák. "Calculation of spin-orbit coupling".
(http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/).

- [35] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave method: a guide to performing electronic structure calculations*. Benjamin, New York (1967).
- [36] L. F. Mattheis, J. H. Wood, A. C. Switendick, *Methods in Computational Physics* **8**, 64 (1968).
- [37] J. O. Dimmock, *The calculation of electronic energy bands by the augmented plane wave method*, Academic Press (1971), 103-273.
- [38] D. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW-method*, Kluwer Academic Publishing (1994).
- [39] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).
- [40] D. D. Koelling, G. O. Arbman, *Journal of Physics F* **5**, 2041 (1975).
- [41] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Communications* **114**, 2041 (2000).
- [42] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwartz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [43] K. Schwartz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Computer Physics Communications* **171**, 71 (2002).
- [44] Pykkö, Pekka. *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [45] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, *Quantum Mechanics*, Hermann, Paris, France (1977).
- [46] S.E.Apsel, J.W.Emmert, J.Deng, and L.A.Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [47] M.B.Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **116**, 9703 (2002).
- [48] Shu-Rong Liu, Hua-Jin Zhai, and Lai-Sheng Wang *Phys. Rev. B* **65**, 113401 (2002).
- [49] I.M.L.Billas, A.Châtelain, and W.A.de Heer, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [50] R.Galicia, *Rev. Mex. Fis.* **32**, 51 (1985).
- [51] B.V.Reddy, S.N.Khanna, and B. I. Dımlap *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
- [52] A.J.Cox, J.G.Louderback, and L.A.Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 923 (1993).
- [53] A.J.Cox, J.G.Louderback, S.E.Apsel, and L.A.Bloomfield, *Phys. Rev. B* **49**, 12295 (1994).

- [54] N.Fujima and T.Yamaguchi, Phys. Rev. B **54**, 26 (1996); F.Aguilera-Granja, S.Bouarab, M.J.Lopez, A.Vega, J.M.Montejano-Carrizales, M.P.Iniguez, and J.A.Alonso, Phys. Rev. B **57**, 12469 (1998); Xiangang Wan, Lei Zhou, Jinming Dong, T.K.Lee, and Ding-sheng Wang Phys. Rev. B **69**, 174414 (2004); G. M.Pastor, J.Dorantes-Davila, and K.H.Bennemann, Phys. Rev. B **70**, 064420 (2004); Antonis N. Andriotis and Madhu Menon, Phys. Rev. Lett. **93**, 026402 (2004).
- [55] Yang Jinlong, F.Toigo, and Wang Kelin, Phys. Rev. B **50**, 7915 (1994). Zhi-Qiang Li, K.Ohno, and YKawazoe, Journal of Physics Condensed Matter **7**, 47 (1995), *ibid* **7**, 7367 (1995). Brigitte Piveteau, Marie-Catherine Desjonqueres, Andrzej M. Oles, and Daniel Spanjaard, Phys. Rev. B **53**, 9251 (1996). P.Villasenor-Gonzalez, J.Dorantes-Davila, H.Dreyse, and G.M.Pastor, Phys. Rev. B **55**, 15084 (1997). R.Guirado-Lopez, D.Spanjaard, and M.C.Desjonqueres, Phys. Rev. B **57**, 6305 (1998). Chang-Hong Chien, Estela Blaisten-Barojas, and Mark R. Pederson Physical Review A **58**, 2196 (1998). B.V.Reddy, S.K.Nayak, S.N.Khanna, B.K.Rao, and P.Jena, Phys. Rev. B **59**, 5214 (1999). C.Barreteau, R.Guirado-Lopez, D.Spanjaard, M.C.Desjonqueres, and Andrzej M.Oles, Phys. Rev. B **61**, 7781 (2000) R.Guirado-López, M.C.Desjonqueres, and D.Spanjaard, Phys. Rev. B **62**, 13188 (2000). F.Aguilera-Granja, J.L.Rodriguez-Lopez, K.Michaelian, E.O.Berlanga-Ramirez, and A.Vega Phys. Rev. B **66**, 224410 (2002). Yuannan Xie, J.A.Blackman, physica status solidi (a) **189**, 763 (2002).
- [56] T. Sondón and J. Guevara, Physica B **354**, 303 (2004).
- [57] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand, Phil. Mag. A **59**, 321 (1989).
- [58] Isabelle Meunier. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée (2001). Stéphane Olivier. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée (2004).
- [59] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, (Wiley, 2004).
- [60] B. Legrand, G. Tréglia, M. C. Desjonqueres, and D. Spanjaard, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 4463 (1986).
- [61] F. R. De Boer, R. Boom, W. C. N. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Nielsen, *Cohesion and Structure* (North-Holland, Amsterdam, 1988).
- [62] P. Nash, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, (Asm International, 1991).
- [63] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984); O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Gloetzel, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. Tosi (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [64] T. Bandyopadhyay and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **39**, 3517 (1989).
- [65] G. Fabricius, A. M. Llois, M. Weissmann, and M. A. Khan, Phys. Rev. B **49**, 2121 (1994).

- [66] J. Guevara, F. Parisi, A.M. Llois, and M. Weissmann, Phys. Rev. B **55**, 13283; J. Guevara, A.M. Llois, and M. Weissmann, Phys. Rev. Lett. **81**, 5306 (1998).
- [67] V.L.Moruzzi, J.F. Janak, and A.R.Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals* Pergamon Press Inc. 1978.
- [68] J. W. Cable, Phys. Rev. B **15**, 3477 (1977).
- [69] Y. Bae, V. Kumar, H. Osanai, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **72**, 125427 (2005).
- [70] C. Barreteau, R. Guirado-Lopez, D. Spanjaard, M. C. Desjonqueres, and A. M. Oles, Phys. Rev. B **61**, 7781 (2000).
- [71] Y. Xie and J.A. Blackman, phys. stat. sol. (a) **189**, No. 3, 763-767 (2002).
- [72] T. Sondón and J. Guevara, J.Magn.Magn.Mater. **272**, E1247 (2004).
- [73] M. Wierzbowska, A. Delin and R. Tosatti, Phys. Rev. B, **72**, 035439 (2005).
- [74] Nautiyal, Tashi and Rho, T. H. and Kim, Kwang S., Phys. Rev. B, **69**, 193404 (2004).
- [75] D. Spisak and J. Hafner, Phys. Rev. B, **67**, 214416 (2003).
- [76] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [77] J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [78] J. C. Tung and G. Y. Guo, Phys. Rev. B, **76**, 094413 (2007).
- [79] Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Blügel, and S. Heinze, Phys. Rev. B, **75**, 104413 (2007).
- [80] S. Fraga, J. Karwowski and K. M. S. Saxena. *Handbook of Atomic Data* Elsevier, Amsterdam 1976.
- [81] A. Smogunov, A. dal Corso, A. Delin, R. Weht, E. Tosatti, nature nanotechnology, **3**, 22 (2008).