



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE SISTEMAS DE  
BAJA DIMENSIÓN, NANO-ALAMBRES DE Co Y Fe SOBRE  
SUPERFICIES DE Pt  
(Modalidad: Trabajo de grado)

KILVER JESÚS CAMPOS PATIÑO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, 2013

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE SISTEMAS DE  
BAJA DIMENSIÓN, NANO-ALAMBRES DE Co Y Fe SOBRE  
SUPERFICIES DE Pt

APROBADO POR:

---

Dr. Ángel Betancourt

Asesor

---

Dr. Ney Luiggi

---

Msc. Juan C. Ruiz

# ÍNDICE

<b>DEDICATORIA</b>	V
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	VI
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	VI
<b>RESUMEN</b>	X
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICO</b>	8
2.1. Introducción . . . . .	8
2.2. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	9
2.2.1. Extensión a sistemas de <i>spin</i> polarizado . . . . .	12
2.2.2. Más allá del magnetismo colineal . . . . .	14
2.3. Aproximación de pseudo-potenciales . . . . .	17
2.3.1. Construcción de pseudo-potenciales . . . . .	18
2.3.2. Pseudo-potencial RRKJ . . . . .	21
2.3.3. Corrección no lineal del <i>core</i> . . . . .	21
2.3.4. Pseudo-potenciales ultra suaves . . . . .	22
2.3.5. Pseudo-potenciales ultra suaves e interacción <i>spin</i> -órbita	26
2.4. Sistemas periódicos . . . . .	28
2.4.1. Teorema de Bloch . . . . .	28
2.4.2. Muestreo en el espacio de $k$ . . . . .	29
2.4.3. Aproximación de súper-celda . . . . .	30
2.5. Ondas Planas (PW) . . . . .	30
2.5.1. Elementos matriciales . . . . .	32
2.5.2. Energía de corte . . . . .	33
2.6. Minimización directa del funcional de la energía . . . . .	34
2.6.1. Minimización de una función . . . . .	34
2.6.2. Aplicación del método de gradiente conjugado . . . . .	38
2.7. Fuerzas sobre los iones y optimización geométrica . . . . .	41
<b>3. METODOLOGÍA</b>	44
3.1. Introducción . . . . .	44
3.2. Construcción de los pseudo-potenciales . . . . .	46
3.2.1. Configuración de referencia . . . . .	46
3.2.2. Radio de corte . . . . .	46

3.2.3.	Corrección no lineal del core . . . . .	47
3.2.4.	Generando los pseudo potenciales . . . . .	48
3.2.5.	Transferibilidad de los pseudo-potenciales . . . . .	49
3.3.	Prueba de los pseudo-potenciales de Fe, Co y Pt . . . . .	49
3.4.	Nano-clusters de $Fe_n$ con $n = 2, 3, 4, 5$ . . . . .	51
3.5.	Superficie de Pt(111) . . . . .	53
3.6.	Fe(Co) sobre Pt(111) . . . . .	53
3.6.1.	Cubrimiento total de Fe(Co) sobre Pt (mono-capa) . . .	54
3.6.2.	Medio cubrimiento de Fe sobre Pt (nano-hilo) . . . . .	55
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>56</b>
4.1.	Construcción y validación de los PPs . . . . .	56
4.1.1.	Pseudo-potencial para Fe . . . . .	57
4.1.2.	Pseudo-potencial de Cobalto . . . . .	60
4.1.3.	Pseudo-potencial del Platino . . . . .	63
4.2.	Propiedades magnéticas y estructurales del Fe, Co y Pt . . . .	66
4.2.1.	Propiedades magnéticas y estructurales del Fe bcc . . . .	66
4.2.2.	Propiedades magnéticas y estructurales del Co hcp . . . .	68
4.2.3.	Propiedades magnéticas y estructurales del Pt fcc . . . .	72
4.3.	Nano-clusters de $Fe_n$ ( $n \leq 5$ ) . . . . .	73
4.4.	Relajación de Pt(111) . . . . .	77
4.4.1.	Fe/Pt(111) . . . . .	78
4.4.2.	Co/Pt(111) . . . . .	80
4.5.	Nano-alambre de Fe(Co) sobre Pt(111) . . . . .	81
4.5.1.	Fe/Pt(111) . . . . .	83
4.5.2.	Co/Pt(111) . . . . .	84
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>85</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>87</b>

## **DEDICATORIA**

A mi madre Luisa Romero, quién con su espíritu luchador, emprendedor y amoroso me motivó a superar todos los obstáculos, para lograr este sueño que hoy se hace realidad. Eres todo lo que un hijo puede esperar de una madre. Gracia por tu apoyo y cariño incondicional. ¡Te Quiero Madre!

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi tutor Ph.D Ángel Betancourt, quién con su orientación, dedicación, paciencia y apoyo fue pieza fundamental para la realización de este trabajo. Convirtiéndose en un gran amigo.

Al Centro de Computación Académica por su amplia colaboración en la realización de este trabajo.

A mis profesores que en el transcurso de mis estudios han sido tan buenos maestros, reciban mi inmensa gratitud y profunda admiración.

A mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo, en especial a: Tomás García, José Lista, Elena Hernandez, María Linares, Diego Subero...

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
3.1. Estructuras cristalinas: (a) Pt-fcc, (b) Fe-bcc, y (c) Co-hcp. . . . .	50
3.2. Esquema de los nano-clusters de hierro. De izquierda a derecha: Dimero, triángulo equilátero, tetraedro regular, bipiramide trigonal. . . . .	52
3.3. Izquierda: Vista de la mono-capa de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Derecha: Súper-celda usada para representar la superficie Fe(Co)/Pt(111). . . . .	54
3.4. Izquierda: Nano-alambre de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Derecha: Súper-celda usada para representar el nano-alambre. . . . .	55
4.1. Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a) $4s$ , (b) $4p$ , (c) $3d$ y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Fe. . . . .	58
4.2. Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a) $4s$ , (b) $4p$ , (c) $3d$ y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Co. . . . .	62
4.3. Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a) $6s$ , (b) $6p$ , (c) $5d$ y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Pt. . . . .	64
4.4. Energía total en función del parámetro de red para el Fe, en las configuraciones no magnética (línea roja), anti-ferromagnética (línea azul) y ferromagnética (línea verde). Aproximación para la contribución de intercambio-correlación. (a) LDA sin corrección de core, (b) LDA con corrección de core, (c) GGA sin corrección de core y (d) GGA con corrección de core. . . . .	69
4.5. Energía total en función del parámetro de red para el Co hcp, en las configuraciones no magnética (línea roja), anti-ferromagnética (línea azul) y ferromagnética (línea verde). Aproximación para la contribución de intercambio-correlación (a) LDA sin corrección de core, (b) LDA con corrección de core, (c) GGA sin corrección de core y (d) GGA con corrección de core. . . . .	71
4.6. Esquema del nano alambre de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Pt(I) y Pt(II) representan los dos átomos de platino presentes en la primera capa. Las esferas rojas representan el átomo de Fe o de Co, según sea el caso. . . . .	82

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
4.1. Configuraciones y radios de corte $r_{c,l}$ y el ultra-suave $r_{us,l}$ usados en los pseudo-potenciales para el Fe, Co y Pt. Todos expresados en unidades atómicas (a.u.). . . . .	56
4.2. Etiquetas de los pseudo-potenciales generados. LDA-SC: LDA sin corrección de core. LDA-CC: LDA con corrección de core. GGA-SC: GGA sin corrección de core. GGA-CC: GGA con corrección de core. . . . .	57
4.3. Energías de excitación para varias configuraciones del átomo de Fe. Para cada caso la energía de referencia corresponde a la configuración $3d_3^3 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$ . Todas las energías están en Ry. . . .	60
4.4. Energías de excitación para varias configuraciones del átomo de Co. Para cada caso la energía de referencia es la correspondiente a la configuración $3d_3^4 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$ . Todas las energías están en Ry.	61
4.5. Energías de excitación para distintas configuraciones del átomo de Pt. Para cada caso la energía de referencia es la correspondiente a la configuración $5d_4^4 6s_1^1$ . Todas las energías están en Ry. . .	66
4.6. Propiedades del cristal bcc de Fe, $a_0$ es el parámetro de red en a.u., $B_0$ es el módulo de compresibilidad en Mbar y $M_{at}$ es la magnetización por átomo en $\mu_B$ . . . . .	67
4.7. Propiedades del Co hcp, con $c/a=1.6215$ , $a_0$ es el parámetro de red en a.u., $B_0$ es el módulo de compresibilidad en Mbar, y $M_{at}$ es la magnetización por átomo en $\mu_B$ . . . . .	70
4.8. Propiedades del Pt fcc, $a_0$ es el parámetro de red en a.u., $B_0$ es el módulo de compresibilidad en Mbar y $M_{at}$ es la magnetización por átomo en $\mu_B$ . . . . .	72
4.9. Propiedades magnéticas y geométricas del dímero $Fe_2$ . Los acrónimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. GGA: Aproximación de Gradiente Generalizado. HF: Hartree-Fock. . . . .	74

4.10.	Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de Fe <sub>3</sub> equilateral. Los acronimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. LCAO: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. HF: Hartree-Fock. . . . .	75
4.11.	Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de Fe <sub>4</sub> tetragonal. Los acronimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. LCAO: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. HF: Hartree-Fock. . . . .	76
4.12.	Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de Fe <sub>5</sub> , bipyramide trigonal. LDA+PW: LDA usando Ondas Planas y pseudopotenciales y LDA+LCGO: LDA usando Combinación Lineal de Orbitales tipo Gaussianos. . . . .	77
4.13.	Propiedades estructurales calculadas para la mono-capa de Fe/Co sobre Pt(111), $\Delta_{i-j}$ representan la distancia entre la capa $i$ y la capa $j$ en a.u. Los valores entre paréntesis denotan el porcentaje de cambio de la distancia entre capas con respecto a la separación entre planos no relajados. . . . .	79
4.14.	Momentos magnéticos de los átomos de Fe/Co sobre la superficie de Pt(111) en dirección perpendicular a este ( $\perp$ ) y paralelo a este ( $\parallel$ ), los valores están expresados en $\mu_B$ . . . . .	79
4.15.	Anisotropía magnética con respecto al eje perpendicular a la superficie Pt(111), expresados en $\mu_Ry$ . $E_\alpha$ denota la energía obtenida cuando la magnetización está en la dirección $\alpha$ . Los valores entre paréntesis son calculados con respecto al eje $y$ , mientras los demás son con respecto al eje $x$ . . . . .	80
4.16.	Distancias de enlace entre los átomos de Fe(Co) del nano-alambre y los átomos de Pt en la superficie, medidos en a.u. . . . .	83
4.17.	Momentos magnéticos de <i>spin</i> (en $\mu_B$ ) a lo largo del eje $z$ para el Fe(Co) y Pt en las capas superficiales. . . . .	84

## RESUMEN

Se estudiaron las propiedades geométricas y magnéticas de nano-alambres de Fe y Co sobre una superficie de Pt(111) usando un esquema de ondas planas y pseudo-potenciales ultra-suaves en el marco de la teoría del funcional de la densidad para sistemas no colineales. Se contruyeron pseudo-potenciales ultra-suaves y relativistas para átomos de Fe, Co y Pt, también se incluyó correcciones de core. Se usó dos tipos de aproximaciones para aproximar los efectos de intercambio-correlación (LDA y GGA), la cual permitió definir cuál de ellas se adapta mejor para describir las propiedades geométricas y magnéticas de los sistemas tratados en el presente trabajo. Para los átomos de Fe, Co y Pt, se probó la transferibilidad de los pseudo-potenciales construidos para cada uno de ellos y se calcularon sus propiedades magnéticas y estructurales en sus fases cristalinas, comparándolas con datos teóricos y experimentales. Los resultados mostraron que un esquema con LDA y correcciones de core conlleva a una mejor descripción de las propiedades calculadas. También se estudiaron los clusters de  $Fe_n$  ( $n = 2 - 5$ ) a fin de comparar las propiedades obtenidas con las reportadas en la literatura y establecer un mayor grado de confianza del modelo teórico usado. Los resultados obtenidos de la relajación de la superficie de Pt(111) coinciden con los reportados de medidas experimentales de difracción de electrones con *spin* polarizado de baja energía. Para la deposición de átomos de Fe sobre una superficie de Pt(111) se encontró que el sitio de mayor adsorción se ubica en los hoyos fcc al igual que lo hacen los átomos de Co. Se calculó la relajación de las capas de Pt cuando átomos de Fe y Co son depositados sobre ella, encontrándose que el Fe tiende a producir una mayor expansión de la primera capa de átomos de Pt. También se calcularon los cambios en la magnetización inducida por la superficie de Pt sobre los átomos de Fe, Co, encontrándose que sobre el Fe se produce una mayor magnetización inducida. La anisotropía magnética se calculó a fin de conocer el eje de fácil magnetización, mostrando que en ambos casos Fe/Pt(111) y Co/Pt(111) se ubica en dirección paralela al plano de la superficie. No se observaron cambios significativos sobre los momentos de los átomos de Co y Fe cuando forman un nano-alambre, pero si se notó un cambio significativo en la longitud del enlace, a consecuencia de la reducción de las interacciones laterales.

## INTRODUCCIÓN

Los nano-magnetos moleculares están adquiriendo una importancia cada vez mayor en la ciencia y la tecnología por sus aplicaciones en campos tan diversos como: electrónica, catálisis, bioquímica y biomedicina [1]. En el caso de las aplicaciones para la electrónica, uno de los retos más importantes es reducir el tamaño del medio de almacenamiento magnético y evitar, al mismo tiempo, la interacción mutua entre las unidades de memoria individuales. Las nano-partículas sobre superficies metálicas son temas de estudios experimentales, ya que tales estructuras tienen aplicaciones como sensores químicos y biológicos [2] y medios de almacenamiento magnético de gran capacidad [3].

El interés por los nano-magnetos se debe a su comportamiento de dominios únicos, el dominio único conlleva a la aparición de polos magnéticos sobre la superficie del cristal, que da lugar a una elevada energía magnética almacenada en el campo exterior. Las dimensiones de los dominios pueden variar desde pocos nanómetros hasta cientos o miles de ellos.

Las propiedades magnéticas de los sistemas macroscópicos se han estudiado extensivamente y se conocen bien, pero los mecanismos que controlan las propiedades magnéticas de los nano-magnetos aún no están claras, a ese mismo nivel de detalles. En principio, nano-partículas y nano-alambres de dominio único no pueden formar estructuras ordenadas magnéticamente estables a cualquier temperatura finita. Sin embargo,

por debajo de la temperatura de bloqueo, estos sistemas son capaces de mantener un orden ferromagnético por un período tiempo mayor al de la observación experimental. El magnetismo en sistemas de bajas dimensiones es un efecto cinético, consecuencia de la acción estabilizadora de la energía de anisotropía magnética resultante de la interacción *spin-órbita*. Este es el fenómeno que permite la formación de sistemas de baja dimensión, como por ejemplo, nano-alambres [4].

En los dispositivos actuales, un bit de información es almacenado en unos pocos cientos de partículas de dominio único o granos, el límite final de almacenamiento será alcanzado cuando se logre almacenar un bit por grano. A fin de evitar la pérdida de información, debido a procesos de inversión magnética térmicamente activados, la anisotropía magnética debe ser al menos 1.2 eV/grano. Para reducir el tamaño por bit es necesario un aumento en la anisotropía magnética por átomo. Por otra parte, a fin de reducir la interacción dipolar magnética entre bit adyacentes, el eje de fácil magnetización tiene que ser perpendicular al plano de la superficie de almacenamiento.

Una alta densidad de magnetización requiere inmensos momentos magnéticos por átomos. Se han encontrado grandes momentos en los metales magnéticos *3d* (Fe, Co y Ni) mientras que el acoplamiento *spin-órbita* es más fuerte en los elementos pesados *4d* y *5d*, estos últimos no son magnéticos. Por lo tanto, los sistemas bi-metálicos formados de un elemento *3d* ferromagnético y un elemento pesado *5d* ofrecen una manera viable de mejorar tanto la magnetización de saturación como la anisotropía magnética. Un ejemplo llamativo es proporcionado por la gran anisotropía

magnética  $9.3 \pm 1.6$  meV/atom reportadas para átomos aislados de Co sobre Pt(111)[5].

Las propiedades electrónicas de los sistemas magnéticos macroscópicos se pueden estudiar dentro de un esquema de DFT (*Density Functional Theory*) [6,7] y bajo la aproximación LSDA (*Local Spin Density Approximation*)[8]. En esta aproximación, se asume que cada orbital electrónico tiene su *spin* completamente polarizado. Tal aproximación es adecuada para muchos sistemas magnéticos, pero no lo es para estudiar nano-magnetos, ya que impone dos limitantes:

1. Asume que sólo hay un eje de polarización magnética fija, aproximación que no es adecuada para los sistemas magnéticos no-colineales.
2. Desprecia la energía de anisotropía magnética, la cual es fundamental para explicar el comportamiento de los nano-magnetos.

El esquema de LSDA no es apropiado para tratar sistemas no-colineales, debido a que el modelo considera una sola dirección para el vector de magnetización, es necesario adoptar un método, más general, para incorporar la magnetización dentro del esquema del DFT. Un modelo más general, se basa en definir a los orbitales de Kohn-Sham (KS) en término de spinores con dos componentes: una que representa a los estados con *spin* hacia arriba y la otra los estados con *spin* hacia abajo [4]. Por supuesto, que tal aproximación trae como consecuencia un aumento en el tiempo de cómputo, ya que habrían dos densidades electrónicas independientes. Pero a pesar de tal dificultad, es el modelo que se adapta mejor para tratar los sistemas magnéticos no-colineales.

Los orbitales electrónicos se pueden expandir en un conjunto finito de bases de funciones, existen varias opciones[9]. Con frecuencia se usan métodos que utilizan bases con todos los electrones, en conjunto con una aproximación particular para el potencial entre los iones y el electrón. Entre estos métodos están KKR (Korringa, Kohn, Rostoker), LMTO (*Linearized Muffin-tin Orbital*), APW (*Augmented Plane Wave*). Pero todos estos esquemas presentan la dificultad de ser ineficientes para calcular la geometría de equilibrio, de la cual depende sensiblemente las propiedades magnéticas.

Para evitar la dificultad de los métodos de cálculos con todos los electrones, los orbitales de KS se expanden en una base de ondas planas. Además de su simplicidad conceptual, las ondas planas tienen invaluable ventajas numéricas comparada con otros tipo de bases. Las ondas planas permiten expresar las fuerzas físicas sobre los iones como fuerzas de Hellman-Feynman Pseudopotenciales.[10], sin añadir correcciones de Pulay [11]. Adicionalmente, la precisión de los resultados se mejora aumentando el tamaño de la base, es decir incrementado el máximo de la energía cinética. Finalmente, las ondas planas permiten una evaluación más sencilla de algunas contribuciones de la energía total usando transformadas rápidas de Fourier [12], por ejemplo en la contribución de Hartree.

Desafortunadamente las ondas planas no son adecuadas para representar las funciones de onda en la región del carozo atómico ya que requiere un gran número de ellas, debido a las rápidas oscilaciones que muestra la función de onda en esa región. Sin embargo, los electrones del carozo están fuertemente ligados a los núcleos ya que sus energías no cambian conside-

rablemente cuando los enlaces químicos se forman, así que ellos se pueden considerar como espectadores pasivos de los procesos químicos. El método de pseudo-potenciales permite simplificar las ecuaciones de KS eliminando los grados de libertad asociados con los electrones del carozo. Formalmente en el Hamiltoniano, el potencial nuclear se reemplaza por un pseudo-potencial [9].

Actualmente los pseudo-potenciales se construyen a partir de primeros principios, éstos se conocen como pseudo-potenciales de conservación de la norma [13,14]. Hay una variedad de recetas que permiten la construcción de pseudo-potenciales suaves y con alta transferibilidad para la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Pero, hay elementos particulares donde no es posible obtener componentes de pseudo-potencial lo suficientemente suave, que conlleve a una reducción importante en el tamaño de la base de ondas planas. Entre estos elementos podemos citar los de la serie  $2p$ : C, N, O, F y metales de transición de la serie  $3d$ . En estos casos es imposible obtener un pseudo-potencial suave, para los orbitales señalados, sin una pérdida importante de la transferibilidad del pseudo-potencial.

Vanderbilt[15] ha presentado un esquema más generalizado para la construcción de pseudo-potenciales, en el cual la conservación de la norma ha sido relajada, permitiendo la obtención de pseudo-potenciales aún más suaves que cualquier otro modelo optimizado de conservación de la norma, aun en los casos de mayor dificultad como los elementos de la primera fila de la tabla periódica y los metales de transición de la serie  $3d$ . Los pseudo-potenciales construidos bajo el esquema de Vanderbilt se conocen como pseudo-potenciales ultra-suaves.

Hasta hace poco tiempo, la construcción de los pseudo-potenciales ultra suaves, estaba limitada a cálculos no-relativistas que no pueden capturar los efectos de la anisotropía magnética, tal aproximación es buena cuando se usan pseudo-potenciales ultra-suaves[15] para describir la interacción que sienten los electrones de valencia de átomos de las primeras dos filas de la tabla periódica, pero no lo es cuando se tratan electrones de valencias de átomos con números atómicos grandes. Recientemente, se ha desarrollado un esquema completamente relativista para la construcción de los pseudo-potenciales ultra suaves[16], el cual ha sido probado para metales de transición.

A través del presente trabajo buscamos adoptar un esquema generalizado para incorporar la magnetización dentro del formalismo del DFT, que combine técnicas de pseudo-potenciales ultra-suave construidos dentro de un enfoque completamente relativista con cálculos de energía total usando expansiones de ondas planas. Por medio de esta metodología estudiaremos propiedades estructurales y magnéticas de nano-alambres de Co y Fe depositados sobre superficies limpias de Pt.

La presente tesis está organizado de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se presentan las bases teóricas que se usarán a lo largo del presente trabajo. Un tratamiento cuántico basado en el formalismo de la teoría del funcional de la densidad y su extensión a sistemas de *spin* polarizado, métodos de construcción de pseudo-potenciales *ab-initio*, también se describen otros aspectos generales del cálculo de DFT con ondas planas. En el Capítulo 3 se describe la manera como se construyeron y probaron los pseudo-potenciales ultra-suaves. Aquí también se presenta la

manera como se crearon las diferentes estructuras cristalinas y forma como fue evaluada sus propiedades. En el Capítulo 4 se reportan los resultados obtenidos con las distintas aproximaciones de intercambio-correlación usados en la construcción de los pseudo-potenciales pseudo-potenciales de los átomos que conforman los sistemas estudiados, junto con su análisis respectivo. Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones.

## FUNDAMENTOS TEÓRICO

### 2.1. Introducción

En la actualidad, el tratamiento del problema de  $N$  cuerpos se aborda a través de un esquema del funcional de la densidad, el cual ha permitido el poder llevar a cabo estudios mecánico-cuántico de sistemas de la materia condensada, con un número importante de átomos. Con esta aproximación se evita el problema del almacenaje y manipulación de la gran cantidad de variables independientes presentes en la función onda de un sistema de muchos cuerpos.

En este capítulo no sólo se presentará la estructura formal de la teoría del funcional de la densidad, sino que además se mostrará una extensión del esquema que permite incluir los efectos magnéticos presentes en la materia, a través de una aproximación válida para sistemas no-colineales.

Usar bases independientes de la energía, como por ejemplo las ondas planas traen como ventaja la facilidad de aumentar, de manera muy sencilla, la precisión de los resultados, así como también se puede seleccionar en cuál espacio (real o recíproco) es fácil evaluar algunas contribuciones de la energía total. La acción de moverse de un espacio a otro es muy eficiente cuando se usa transformada rápida de Fourier.

Combinar una bases de ondas plana con un esquema de pseudo-potenciales, facilita la descripción del potencial de interacción entre los electrones de valencia y el núcleo. Los pseudo-potenciales introducen una reducción importante en el número de cifras significativas necesarias para

expresar la energía total, hecho que representa una ventaja computacional.

Debido a la importancia que tiene la aproximación de los pseudo-potenciales en la simulación presentada en este trabajo. Se mostrará en detalles el procedimiento empleado en su construcción, basado en un esquema de pseudo-potenciales ultra-suaves, donde se incluyen los efectos del acoplamiento *spin-órbita*.

A pesar de que el problema de la interacción entre un átomo y la superficie no es periódico en todas sus direcciones, se introduce una periodicidad artificial a través de la aproximación de súper-celda, la cual permite que los esquemas de cálculo de estructuras de bandas, que desde hace mucho tiempo se usan en la Física de Estado Sólido, se puedan aplicar al problema del sistema átomo/superficie. De allí, la necesidad de revisar las consideraciones que deben estar presentes al momento de tratar los sistemas periódicos por medio del Teorema de Bloch.

En este capítulo también se mostrará la forma que adopta el problema de estructuras de bandas cuando se aproxima dentro de un esquema combinado de pseudo-potenciales y ondas planas. Se presentará el algoritmo usado para resolver el problema de la minimización de la energía total. Finalmente se discutirá el esquema usado para evaluar la fuerza sobre los iones.

## **2.2. Teoría del funcional de la densidad**

En 1964 Hohenberg y Kohn publicaron un artículo innovador [6], el cual llevó a lo que conocemos hoy en día como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Ellos consideraron un sistema de partículas

interactuantes con un potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , el cual determina la energía del estado fundamental del sistema. Hohenberg y Kohn demostraron que existe un funcional  $F[n]$ , tal que la energía del estado fundamental se puede expresar como el mínimo del funcional

$$E[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad de carga del sistema y  $F[n]$  no depende del sistema. Este hecho hace posible describir, al menos en principio, las propiedades del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes solamente en términos de la densidad de carga, en lugar de la función de onda con todos los electrones, la cual es más complicada.

Un año después Kohn y Sham [7] propusieron un esquema práctico para realizar tales cálculos. Para este fin, ellos introdujeron un sistema auxiliar de electrones no interactuantes para el cual la distribución de la densidad de carga del estado fundamental se puede expresar en términos de orbitales mono-electrónicos,  $\psi_i(\mathbf{r})$ , como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ.} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde la suma es sobre todos los estados ocupados. De esta manera, la energía del estado fundamental se expresa como el mínimo del funcional de la energía total

$$E[\psi, \psi^*, V] = T[\psi, \psi^*] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.3)$$

donde

$$T[\psi, \psi^*] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{ocp.} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

es la contribución de la energía cinética de los electrones no interactuantes,  $E_H$  es la energía de Hartree y  $E_{XC}$  es la energía de intercambio-correlación. La minimización con respecto a  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  del funcional de la energía lleva a la ecuación de Kohn-Sham (KS):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

donde los potenciales de Hartree,  $V_H$ , y de intercambio-correlación,  $V_{XC}$ , están definidos respectivamente por:

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.6)$$

y

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.7)$$

En principio, bajo este esquema se hace factible el cálculo basado en DFT, pero hay un problema importante a considerar: el desarrollo de una aproximación exacta del funcional de la energía de intercambio-correlación. La forma usada más frecuentemente para este funcional es la llamada “*Aproximación Local de la Densidad*” (LDA), la cual consiste en obtener la energía funcional a partir de las propiedades de un gas homogéneo de electrones. En esta aproximación, la energía de intercambio-correlación es:

$$E_{XC} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

donde  $\epsilon_{XC}(n)$  es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas homogéneo de electrones. Esta cantidad ha sido calculada con un alto grado de precisión usando técnicas de monte-carlo cuántico [17].

### 2.2.1. Extensión a sistemas de *spin* polarizado

La aproximación de Hohenberg y Kohn se puede aplicar a sistemas donde la polarización del *spin* electrónico conlleva a una densidad de magnetización  $m(\mathbf{r})$ . La magnetización  $m[n]$  se puede expresar como un funcional de la densidad de carga del estado fundamental, así como de cualquier otra propiedad del estado fundamental. Sin embargo, la aplicación del DFT a sistemas de *spin* polarizado usando la densidad de carga como la única variable requiere de un funcional altamente no-local para la energía de intercambio-correlación. En la práctica se recurre a diferentes formulaciones del DFT, las cuales son también válidas en presencia de un campo magnético externo  $B_{ext}$ . En este caso, la energía es un funcional de la matriz densidad de carga del estado fundamental. La matriz densidad se puede expresar en términos de la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$  y la magnetización de *spin*  $m(\mathbf{r})$ .

Un formalismo común para el funcional de intercambio correlación es la aproximación local de la densidad de *spin* (LSDA). En esta aproximación, la magnetización es alineada a lo largo de una dirección fija, normalmente el eje  $z$ . De esta forma, las componentes  $x$  e  $y$  de la magnetización se establecen como cero y la densidad de energía de intercambio-correlación es expresada

como función de las variables  $n(\mathbf{r})$  y  $m_z(\mathbf{r})$ . Las cuales se definen como

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

y

$$m_z(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

$n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  son las densidades de electrones con *spin* hacia arriba y hacia abajo respectivamente, cantidades definidas por la siguiente relación

$$n_{\sigma} = \sum_{\sigma}^{ocp.} \psi_{\alpha i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha i}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

con  $\alpha = \uparrow, \downarrow$ .

En esta aproximación, la densidad de energía  $\epsilon_{XC}$  se interpola entre los valores polarizados  $\epsilon_{XC}^P$  y no polarizados  $\epsilon_{XC}^U$  de un gas de electrones

$$\epsilon_{XC}^{LSD} = \epsilon_{XC}^U(n) + f(\xi)[\epsilon_{XC}^P(n) - \epsilon_{XC}^U(n)], \quad (2.12)$$

donde  $f(\xi)$  es una función suave de interpolación, en la cual  $f(0) = 0$  y  $f(1) = 1$ . Por conveniencia computacional, la variable  $m_z(\mathbf{r})$  es remplazada por:

$$\xi = \frac{m_z}{n} = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}. \quad (2.13)$$

La gran mayoría de los cálculos con DFT en materiales magnéticos están basados en esta aproximación. Sin embargo, el estudio de nanomagnetos requiere de un método para tratar sistemas magnéticos no-colineales, que es descrito en la próxima sección. La interacción *spin*-órbita debe ser

incluida en el cálculo, dado que ésta es responsable de la anisotropía magnética, la cual estabiliza el magnetismo en los nanomagnetos.

### 2.2.2. Más allá del magnetismo colineal

En el caso más general, la energía del sistema es un funcional de la densidad de carga del estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  y de las componentes de la densidad de magnetización  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ .

A fin de introducir la magnetización en el formalismo del DFT, se ha de modificar la notación de los orbitales de Kohn-Sham. En el caso no-magnético, estos orbitales son funciones escalares mientras que para el magnetismo colineal son *spinors*, donde una de las dos componentes es cero. Para describir una densidad de magnetización usando funciones de onda mono-electrónicas se recurre a una representación de dos componentes del *spinor*.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Las tres componentes de la magnetización se expresan como los valores esperados de las matrices de Pauli multiplicadas por el magnetón de Bohr

$$\mathbf{m}_j(\mathbf{r}) = \mu_B \sum_i^{ocp} \psi_i^+(\mathbf{r}) \sigma_j \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{con } j = 1, 2, 3, \quad (2.15)$$

donde  $\sigma_j$  corresponden a las matrices de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Las componentes de la magnetización expresadas en términos del *spinor* están dadas por

$$\begin{aligned}
m_x(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_i^{ocp} \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) \right), \\
m_y(\mathbf{r}) &= i\mu_B \sum_i^{ocp} \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) \right), \\
m_z(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_i^{ocp} \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) \right).
\end{aligned} \tag{2.17}$$

mientras que la densidad de electrones está definida por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocp} \psi_i^+(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocp} \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) \right). \tag{2.18}$$

Al igual que el caso de las funciones de onda de Kohn-Sham, la ortogonalidad de los *spinors*

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \int \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow,j}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow,j}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \tag{2.19}$$

simplifica los cálculos. La energía cinética para electrones no-interactuantes sufre un pequeño cambio convirtiéndose en

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left( \psi_{\uparrow,i}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\uparrow,i}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow,i}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\downarrow,i}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \tag{2.20}$$

Dentro de la aproximación LSDA, el funcional de intercambio-correlación es un funcional de  $n(\mathbf{r})$  y de  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . A fin de obtener las ecuaciones de Kohn-

Sham para el caso no-colineal, se hacer uso del principio variacional:

$$\frac{\delta E_{XC}(n, \mathbf{m})}{\delta \psi_{\alpha,i}^*(\mathbf{r})} = V_{XC}(\mathbf{r})\psi_{\alpha,i}(\mathbf{r}) + \sum_j^3 B_{XC} \sum_i^2 \sigma_{j,\alpha\beta} \psi_{\beta,i}(\mathbf{r}) \frac{\delta m_j}{\delta \psi_{\alpha,i}^*(\mathbf{r})}, \quad (2.21)$$

donde  $V_{XC}$  y  $B_{XC}$  son el potencial de intercambio-correlación y el campo de magnetización respectivamente, definidos como:

$$V_{XC} = \frac{\delta \epsilon_{XC}(n, \mathbf{m})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

y

$$B_{XC} = \frac{\delta \epsilon_{XC}(n, \mathbf{m})}{\delta m(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

La familia de ecuaciones de Kohn-Sham no-colineales está dada por:

$$\left( T + V_{ion} + V_H + V_{XC} + \mathbf{B}_{XC} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

La densidad y las tres componentes de la magnetización son obtenidas resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham siguiendo un procedimiento iterativo.

Las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de la aproximación LSDA son un caso particular del esquema de magnetismo no-colineal, las cuales se desprenden cuando la magnetización está restringida a una sola dirección en el espacio. En el caso del LSDA, sólo la componente  $z$  es diferente de cero, de manera que los términos no diagonales de la Ec. (2.24) desaparecen. Esto permite describir los auto-estados de KS usando funciones de onda de partículas individuales en lugar de *spinors* bidimensionales, y evitar dividir la expresión (2.24) en dos ecuaciones independientes, una aplicada a una

función de onda con *spin* hacia arriba, y la otra con *spin* hacia abajo.

### 2.3. Aproximación de pseudo-potenciales

Con la finalidad de facilitar la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, se introduce la aproximación de pseudo-potenciales. El esquema permite eliminar los grados de libertad asociados a los electrones del *core*. Físicamente, los electrones del *core* están fuertemente atados al núcleo y sus energías no cambian al formar los enlaces químicos, de manera que pueden ser efectivamente considerados como espectadores pasivos de los procesos químicos.

Formalmente, el potencial nuclear presente en el hamiltoniano es reemplazado por un pseudo-potencial, de tal manera que las energías electrónicas más bajas coincidan con la de los electrones de valencia obtenidas a partir de un cálculo con todos los electrones. Los cálculos basados en pseudo-potenciales tienen una precisión comparable con los cálculos donde se involucran a todos los electrones. Las auto-funciones obtenidas mediante la resolución de las ecuaciones de KS usando el método de pseudo-potenciales son llamadas pseudo-funciones de onda.

En regiones lo suficientemente alejadas del núcleo, los correspondientes pseudo-potenciales coinciden con los potenciales reales. Para ser más preciso, para cada átomo involucrado en el cálculo, se define una región de *core* esférica de radio  $r_c$  y centrada en el núcleo del átomo. De tal forma que, fuera de esa región el pseudo-potencial coincide con el potencial real.

### 2.3.1. Construcción de pseudo-potenciales

El procedimiento general para obtener un pseudo-potencial de conservación de la norma comienza con la solución de la ecuación radial de Schrödinger con todos los electrones,  $\psi_{nl}^{ae}(r)$ , para una configuración atómica de referencia

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n(r)] \right] r\psi_{nl}^{ae}(r) = \varepsilon_{nl} r\psi_{nl}^{ae}(r), \quad (2.25)$$

donde el potencial  $V[n(r)]$  corresponde a

$$V[n(r)] = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{XC}[n(r)], \quad (2.26)$$

$n(r)$  es la densidad electrónica total de los estados ocupados y  $Z$  es la carga nuclear.

Las pseudo-funciones de onda  $\phi_{nl}^{ps}(r)$  deben cumplir con las siguientes condiciones:

- (i) Sus autovalores,  $\varepsilon_l^{ps}$ , deben ser iguales a los de la función de onda con todos los electrones,  $\varepsilon_l^{ae}$

$$\varepsilon_l^{ae} = \varepsilon_l^{ps}. \quad (2.27)$$

- (ii) Las respectivas funciones de onda con todos los electrones y pseudo-funciones de onda deben coincidir más allá de cierto valor de  $r$  (radio de corte  $r_{cl}$ )

$$\phi_{nl}^{ps}(r) = \psi_{nl}^{ae}(r), \quad \text{si } r > r_{cl}. \quad (2.28)$$

- (iii) La carga encerrada dentro de  $r_{cl}$  debe ser igual para ambas funciones

de onda,

$$\int_0^{r_{cl}} r^2 |\phi_{nl}^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_{cl}} r^2 |\psi_{nl}^{ae}(r)|^2 dr. \quad (2.29)$$

(iv) Las derivadas logarítmicas de las funciones y pseudo-funciones de onda deben ser iguales para  $r \geq r_{cl}$ ,

$$\frac{d}{dr} \ln(\phi_{nl}^{ps}(r)) = \frac{d}{dr} \ln(\psi_{nl}^{ae}(r)). \quad (2.30)$$

Las pseudo-funciones de onda  $\phi_{nl}^{ps}$  se pueden construir utilizando cualquiera de los métodos disponibles [19,14],  $\phi_{nl}(r)$  es usada para invertir la ecuación radial de Schrödinger con el fin de obtener un pseudo-potencial apantallado:

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\phi_l^{ps}(r)]. \quad (2.31)$$

El pseudo-potencial iónico  $V_l^{ps}$  se obtiene retirando las contribuciones de los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación generadas por los electrones de valencia,

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - \int \frac{n_v(r')}{|r-r'|} dr' - \mu_{XC}[n_v], \quad (2.32)$$

con

$$n_v(r) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |r\phi_l^{ps}(r)|^2, \quad (2.33)$$

$l_{max}$  es el momento angular más alto presente en el átomo aislado en la configuración de referencia. Note que sólo una pseudo-función de onda por componente de momento angular entra en la pseudo-densidad de valencia.

Ya que cada componente del momento angular de la función de onda siente un potencial diferente.

El operador del pseudo-potencial iónico está definido de la siguiente manera

$$V^{ps}(r) = V_{loc}^{ps}(r) + \sum_l V_{NL}^l(r) \hat{P}_l, \quad (2.34)$$

donde  $V_{loc}^{ps}(r)$  es el potencial local y

$$V_{NL}^l = V_l^{ps}(r) - V_{loc}^{ps}(r) \quad (2.35)$$

es el potencial no local (o más precisamente semi-local), y  $\hat{P}_l$  es el operador proyector de la  $l$ -ésima componente del momento angular de la pseudo-función de onda.

El carácter semi-local del pseudo-potencial definido por la Ec. (2.35) no es apropiado por razones de eficiencia computacional en un cálculo de energía total, de allí la necesidad de transformarlo a una forma completamente no-local, para ello se usa el procedimiento sugerido por Kleimman y Bylander (KB) [18],

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{NL}^l(r) \Phi_l^{ps}(r)\rangle \langle V_{NL}^l(r) \Phi_l^{ps}(r)|}{\langle \Phi_l^{ps}(r) | V_{NL}^l(r) | \Phi_l^{ps}(r) \rangle}, \quad (2.36)$$

$\Phi_l^{ps}(r)$  es la pseudo-función de onda atómica, donde está incluida la componente del momento angular del pseudo-potencial.

### 2.3.2. Pseudo-potencial RRKJ

Este procedimiento fue desarrollado por *Rape. et al* [19] y consiste en usar una pseudo-función de onda de la forma:

$$R_l^{RRKJ}(r) = \sum_{i=1}^n \alpha_i j_l(G_i r), \quad (2.37)$$

donde  $j_l(G_i r)$  son las funciones esféricas de Bessel de orden  $l$ , y los valores  $G_i$  son las componentes radiales de los vectores de onda y son elegidos de manera que satisfagan la condición:

$$\left. \frac{j_l'(G_i r)}{j_l(G_i r)} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{R^{AE}(r)}{R^{AE}(r)} \right|_{r=r_c}. \quad (2.38)$$

Esto asegura la continuidad de la derivadas logarítmicas de las pseudo-funciones en el radio de corte, así como el desplazamiento de fase.

En esta construcción los parámetros de ajuste son los  $n$  coeficientes de expansión  $\alpha_i$ . Estos han de ser elegidos de acuerdo a algunos criterios. En el caso de cálculos con ondas planas, es la suavidad de la pseudo-función de onda, es decir, que la transformada de Fourier de la pseudo-función tienda a cero tan rápido como sea posible.

### 2.3.3. Corrección no lineal del *core*

En la Ec. (2.32) se asume una dependencia lineal del pseudo-potencial sobre la densidad. Desafortunadamente esta suposición es válida sólo para

la contribución de Hartree y no para la parte de intercambio-correlación.

$$V_{XC}[n^{AE}(r)] \neq V_{XC}[n^{core}(r)] + V_{XC}[n^{PP}(r)]. \quad (2.39)$$

Para muchos sistemas esto no es un problema y la linealización de la dependencia es una aproximación adecuada. Para otros sistemas como elementos con pocos electrones de valencia o con orbitales del *core* que se extienden dentro de la densidad de valencia es necesario un esquema no lineal de intercambio-correlación del *core*-valencia. En el esquema sugerido por *Louie et al* [21], el pseudo-potencial está definido por:

$$V_l^{PP}(r) = V_l^{PP,scr}(r) - V_H[n_v^{PP}(r)] - V_{XC}[\tilde{n}^{core}(r) + n_v^{PP}(r)], \quad (2.40)$$

donde una densidad parcial del *core*  $\tilde{n}^{core}$  es usada en vez de la densidad completa del *core* con el fin de mantener la suavidad del potencial. Esta densidad parcial del *core* es hecha mediante la sustitución de la densidad del *core* dentro de un radio  $r_{cc}$  por una función arbitraria.

#### 2.3.4. Pseudo-potenciales ultra suaves

Con el desarrollo de pseudo-potenciales *ab-initio* de conservación de la norma se mejoró la precisión del cálculo de propiedades de los sólido dentro del LDA y el uso de base de onda planas. Sin embargo, la utilidad de estas aproximaciones en sistemas con orbitales de valencia altamente localizados ha sido limitada, ya que el número de ondas planas requeridas para describir estos orbitales es muy grande.

Vandervilt [15] desarrolló un método que supera esta limitación, donde

se genera un pseudo-potencial con las siguientes características:

- (1) Es expresado como una suma de pocos términos separables.
- (2) Se transforma en un potencial local más allá de  $r_{cl}$ .
- (3) Sus propiedades de dispersión son correctas para las energías en el rango que abarcan los estados ocupados.
- (4) La condición de conservación de la norma es removida de manera que se puedan generar pseudo-funciones de onda mucho más suaves.
- (5) Participa en el proceso de selección auto-consistente.

La construcción de este pseudo-potencial se describe en tres etapas. En la primera se lleva a cabo un cálculo donde intervienen todos los electrones (AE) del átomo aislado en una configuración de referencia y en presencia de un potencial apantallado  $V_{AE}(r)$ . Los radios de corte  $r_{cl}$  y  $r_c^{loc}$  son elegidos para las funciones de onda y el potencial local, respectivamente, y un radio de diagnostico  $R$  es seleccionado lo suficientemente grande para que las cantidades correspondientes a la función de onda de todos los electrones y la pseudo-función de onda coincidan dentro y fuera de  $R$ . Se genera un potencial local  $V_{loc}(r)$  suave, el cual se aproxima a  $V_{AE}(r)$  fuera de  $r_c^{loc}$ .

Consideremos una función de onda  $\psi_i$  con un momento angular definido  $lm$ , la cual es una solución de la ecuación de Schrödinger, regular en el origen, y con una energía arbitraria  $\varepsilon_i$ :

$$(T + V_{AE})|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle, \quad (2.41)$$

aquí  $i$  es un índice compuesto  $i = \{\varepsilon_i l m\}$ ,  $T$  es el operador de la energía cinética, y  $V_{AE}$  es el potencial de referencia apantallado.

Una pseudo-función  $\phi_i$  es construida, sujeta a la condición que se una suavemente a  $\psi_i$  en  $r_{cl}$  y además que satisfaga la condición de conservación de la norma,  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle_R = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R$ . Ya que la función de onda

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\phi_i\rangle \quad (2.42)$$

es local, el operador del pseudo-potencial no-local

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} \quad (2.43)$$

está bien definido. Es fácil verificar que  $|\phi_i\rangle$  es un autovector de  $T + V_{loc} + V_{NL}$ .

La segunda etapa de este esquema es llegar a una generalización de la construcción anterior. El conjunto de pseudo-funciones de onda  $|\phi_i\rangle$  son construidas a partir de las funciones de onda  $|\psi_i\rangle$ , excepto que ellas deben satisfacer la condición generalizada de conservación de la norma

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R. \quad (2.44)$$

Formando la matriz  $B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle$  y definiendo un conjunto de funciones de onda locales

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (2.45)$$

el cual es dual al de  $|\phi_i\rangle$ . El operador del pseudo-potencial no-local está

definido por

$$V_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|. \quad (2.46)$$

Las pseudo-funciones de onda  $|\phi_i\rangle$  satisfacen la ecuación secular  $(H - \varepsilon_i)|\phi_i\rangle = 0$ , con  $H = T + V_{loc} + V_{NL}$  y  $B_{ij}$  es hermítico sólo cuando  $Q_{ij} = 0$ .

En esta última etapa, se muestra que la condición  $Q_{ij} = 0$  no es necesaria, si se busca un formalismo generalizado de auto-valores. Se define un operador de solapamiento

$$S = I + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (2.47)$$

y se redefine el operador del potencial no-local como

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{i,j} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (2.48)$$

donde

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}. \quad (2.49)$$

Nótese que con estas definiciones, se llega a

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (2.50)$$

$|\phi_i\rangle$  es solución del problema de autovalores generalizado  $(H - \varepsilon_i S)|\phi_i\rangle = 0$ .  $Q_{ij}$  y  $D_{ij}$  son hermíticas, incluso si  $B_{ij}$  no lo es. Por otra parte, de la identidad

$$\left\{ \frac{d}{d\varepsilon} \langle \phi_\varepsilon | T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon S | \phi_\varepsilon \rangle_R \right\}_{\varepsilon=\varepsilon_i} = 0 \quad (2.51)$$

se tiene que

$$-\frac{1}{2} \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln u_\varepsilon(r) \Big|_R = \langle \phi_i | \phi_i \rangle_R - Q_{ii} = \langle \psi_i | \psi_i \rangle_R. \quad (2.52)$$

De manera que las derivadas y pseudo-derivadas logarítmicas coinciden de la forma usual.

La solución del problema de autovalores generalizado, no está normalizada y  $\sum_i |\Phi_i|^2$  no es igual a  $n(r)$ , esta diferencia de carga es restaurada por medio de la función de carga aumentada  $Q_{ij}$  de la siguiente manera

$$n(r) = \sum_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{ij} \rho_{ij} Q_{ji}, \quad (2.53)$$

donde

$$Q_{ij} = \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) - \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

y

$$\rho_{ij} = \sum_k \langle \beta_i | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \beta_j \rangle. \quad (2.55)$$

### 2.3.5. Pseudo-potenciales ultra suaves e interacción *spin*-órbita

La interacción *spin*-órbita es un efecto relativista presente en los electrones y es introducido automáticamente mediante la solución de la ecuación de Dirac [22]. Bajo la aproximación de DFT la interacción *spin*-órbita han sido muy común en cálculo con todos los electrones, y recientemente se están incluyendo en aproximaciones con pseudo-potenciales.

El formalismo teórico está basado en el *spinor* de la función de onda

$\psi_i(\mathbf{r})$  [Ec. 2.2.2]. La densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  y la magnetización  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  son obtenidas por medio de la expansión de la matriz densidad,  $\rho$ , de la siguiente manera

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}n(\mathbf{r})\mathbf{I} + \frac{1}{2}\sum_k m_k(\mathbf{r})\sigma_k, \quad (2.56)$$

donde  $\mathbf{I}$  y  $\sigma_k$  con  $(k = x, y, z)$  es la matriz identidad y las matrices de Pauli, respectivamente. Los elementos de la matriz densidad están dados por

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \left\{ \Phi_{i\alpha}(\mathbf{r})\Phi_{i\beta} + \sum_{pq} Q_{pq,\alpha\beta}(\mathbf{r}) \langle \beta_{pl} | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \beta_{ql} \rangle \right\}, \quad (2.57)$$

donde  $f_i$  es el número de ocupación del  $i$ -ésimo orbital de KS, y el segundo término corresponde a la carga aumentada. En el formalismo relativista, los proyectores  $|\beta_{pl}\rangle$  tienen la forma de *spinors*,

$$|\beta_{pl}\rangle = |\beta_{jk\tau l} \tilde{Y}_{j\mu}^{sig(k)}(\hat{\mathbf{r}})\rangle, \quad (2.58)$$

donde los índices  $\mu$ ,  $j$  y  $k$  son los números cuánticos relativistas, y  $p$  es la combinación  $\{j, \mu, k, \tau\}$ , el último índice  $\tau$  se refiere a la función de aumento de carga usada para reproducir las propiedades de dispersión. La función armónica *spin-angular*  $\tilde{Y}_{j\mu}^{sig(k)}(\hat{\mathbf{r}})$  se define, dependiendo de los números cuánticos, para  $j = l + \frac{1}{2}$ ,  $\mu = m + \frac{1}{2}$  y  $k < 0$ , de la siguiente forma

$$\tilde{Y}_{j\mu}^-(\hat{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

y para  $j = l - \frac{1}{2}$ ,  $\mu = m - \frac{1}{2}$  y  $k > 0$ , de la siguiente manera

$$\tilde{Y}_{j\mu}^+(\hat{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}} Y_{l,m-1}(\hat{\mathbf{r}}) \\ -\sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

donde  $Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}})$  son las armónicos esféricos.

## 2.4. Sistemas periódicos

Los materiales en fase condensada tales como sólidos, líquidos y sistemas de baja dimensionalidad (superficies, alambres, entre otros) son sistemas macroscópicos constituido por un gran número de átomos, del orden del número de Avogadro. De hecho, pueden ser tratados como infinito. En sólidos cristalinos, un pequeño número de átomos son repetidos periódicamente *ad infinitum* en una, dos o tres direcciones en el espacio. Pareciera imposible estudiar sistemas con tan grande número de átomos, pero es posible abordar estos problemas gracias al teorema de Bloch, el cual aprovecha la periodicidad de tales sistemas.

### 2.4.1. Teorema de Bloch

La función de onda de un electrón en un potencial periódico externo

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) \quad (2.61)$$

se puede escribir como el producto de una función con la misma periodicidad del potencial y un factor de fase derivado de la periodicidad traslación, es decir

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

con  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ .

La función de onda al ser desplazada por un vector de traslación unitario  $\mathbf{a}_i$  asume la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

de modo que la densidad de probabilidad  $|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$  es exactamente la misma debido a que la magnitud del factor de fase es uno.

#### 2.4.2. Muestreo en el espacio de $\mathbf{k}$

Una consecuencia del teorema de Bloch es que para un sistema infinitamente periódico, necesitamos resolver la ecuación de KS en cada punto de la zona de Brillouin. Para obtener un valor de la energía del cristal hay que integrar sobre la primera zona de Brillouin, donde las bandas están ocupadas. Sin embargo, para tener el valor exacto de la integral es necesario conocer las bandas de energía en cada punto posible de la red recíproca en la zona de Brillouin. Como aproximación, se sustituye la integral por una suma finita de puntos discretos de  $\mathbf{k}$ , los cuales se seleccionan de manera que reproduzcan el valor de la integral con una buena exactitud. No obstante, es necesario tener suficientes puntos de  $\mathbf{k}$  para que el valor de la energía total del sistema converja.

Un esquema muy eficiente para la selección de puntos  $\mathbf{k}$  es el propuesto por *Monkhorst y Pack* [23] para el muestreo de la zona de Brillouin, un conjunto uniforme de puntos  $\mathbf{k}$  pueden ser determinados usando la fórmula:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (2.64)$$

donde  $b_i$  son los vectores primitivos de la red recíproca,  $n_i = 1, \dots, N_i$  y  $N_i$  determina el número de puntos  $k$  que son seleccionados en cada dirección.

### **2.4.3. Aproximación de súper-celda**

Para sólidos cristalinos, es obvio elegir como celda unitaria una en la que esté contenida la geometría básica de la red de átomos, junto con las condiciones de contorno. Sin embargo, ¿Cómo proceder cuando se trata de un sistema aperiódico como una molécula o una estructura parcialmente periódica como es el caso de una superficie?. Aquí es cuando entra en juego la aproximación de súper-celda.

Las súper-celdas son similares a las celdas unitarias convencionales donde las condiciones de contorno son usadas en cada una de las tres dimensiones. Si la periodicidad del sistema es rota es necesario introducir una región de vacío lo suficientemente grande de tal forma que las imágenes periódicas de las réplicas adyacentes no interactúen significativamente.

### **2.5. Ondas Planas (PW)**

La solución de la ecuación de Schrödinger en presencia de un potencial constante es una onda plana, como se comprueba aproximadamente en los intersticios de un sólido. Cerca de los átomos, sin embargo, el potencial está lejos de ser constante y, por lo tanto, la solución de la ecuación de Schrödinger no se puede expresar con una sola onda plana, esta ha de ser descrita por medio una combinación lineal de ondas planas. En general, cualquier función en el espacio real se puede representar en términos de la

transformada de Fourier en el espacio recíproco,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) d\mathbf{g}. \quad (2.65)$$

Debido a la periodicidad de  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , los únicos valores permitidos de los vectores de onda  $\mathbf{g}$  son aquellos que satisfacen la condición  $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}_i} = 1$ . Por lo tanto, los vectores  $\mathbf{g}$ , en la transformada de Fourier, están restringidos al conjunto los vectores recíprocos de traslación  $\{\mathbf{G}_i\}$ .

En general, la expansión de la función de onda en términos de una base de ondas planas es

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.66)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria (o súper-celda). La base de funciones de ondas planas se puede redefinir como

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.67)$$

ellas son ortogonales para diferentes valores de los vectores  $\mathbf{G}$ . Con esta definición, las funciones de onda para diferentes auto-estados  $j$  se puede escribir como:

$$\varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \quad (2.68)$$

Un factor de fase se puede introducir dentro de la definición de la base de ondas planas, lo que permite que sean dependientes de un punto en

particular dentro de la zona de Brillouin

$$\phi_{\mathbf{G}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.69)$$

de modo que en esta base los auto-estados están representados a través de la relación

$$\varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{k}\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \quad (2.70)$$

### 2.5.1. Elementos matriciales

Dentro de una base de ondas planas, las ecuaciones de Kohn-Sham son un problema de auto-valores y tienen la siguiente forma:

$$\sum_{\beta=1} \left( H_{\alpha\beta} - \epsilon_j S_{\alpha\beta} \right) C_{j\beta} = 0, \quad (2.71)$$

donde  $H_{\alpha\beta}$  y  $S_{\alpha\beta}$  son los elementos de la matriz del Hamiltoniano y matriz de solapamiento respectivamente, y están dadas por:

$$H_{\alpha\beta} = \langle \varphi_{\alpha} | \hat{H} | \varphi_{\beta} \rangle \quad (2.72)$$

y

$$S_{\alpha\beta} = \langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\beta} \rangle. \quad (2.73)$$

La relación (2.73) toman en cuenta la posibilidad de que las bases de funciones no sean ortogonales. Bajo este esquema de ondas planas, los

elementos matriciales son fáciles de calcular. En primer lugar,

$$S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \quad (2.74)$$

debido a la orto-normalidad de la base de ondas planas. Luego, las contribuciones de la energías cinética y potencial de los elementos matriciales del Hamiltoniano

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = T_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}}$$

están dados por:

$$T_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \psi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.75)$$

y

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \langle \psi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \hat{V} | \psi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.76)$$

donde  $\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  es la transformada de Fourier del potencial.

Finalmente se concluye que, en una base de ondas planas la ecuación de Kohn-Sham se convierte en la siguiente ecuación de auto-valores

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}'). \quad (2.77)$$

### 2.5.2. Energía de corte

En principio, para representar la función de onda con una precisión infinita, son necesarios un número infinitos de vectores  $\mathbf{G}$  para llevar a cabo una expansión en términos de una base de ondas planas. Pero, en la

práctica los coeficientes de Fourier  $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  decrecen a medida que aumenta la magnitud  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Por lo tanto, la expansión en ondas planas se puede truncar efectivamente a un número finito de términos, es decir, limitarlo a sólo aquellas ondas planas con una energía cinética menor a una cierta energía de corte,  $E_{cut}$ ,

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut}. \quad (2.78)$$

## 2.6. Minimización directa del funcional de la energía

A fin de realizar el cálculo de la energía total es necesario hallar el estado electrónico que minimice el funcional de la energía de Kohn-Sham. Si se realiza este proceso, mediante la búsqueda indirecta del hamiltoniano de Kohn-Sham, puede conducir a inestabilidades numéricas. Estas inestabilidades se pueden evitar si el funcional de la energía de Kohn-Sham se minimiza directamente, ya que comúnmente éste tiene un mínimo bien definido. A continuación se introduce un método computacional que permite realizar la minimización directa del funcional de la energía de una manera sencilla y eficiente.

### 2.6.1. Minimización de una función

En esta sección se presentan dos métodos que se pueden usar para hallar el mínimo de una función  $F(\mathbf{r})$ , donde  $\mathbf{r}$  es un vector de un espacio multidimensional. Se asume que  $F(\mathbf{r})$  tiene un único mínimo. Si en  $F(\mathbf{r})$  hay presente más de un mínimo, entonces los métodos descritos encontrarán el mínimo más cercano al punto inicial de prueba.

### 2.6.1.1. Método de la pendiente descendiente

En ausencia de cualquier información de la función  $F(\mathbf{r})$ , la dirección óptima en la que se debe mover el punto de prueba  $\mathbf{r}^1$  para minimizar la función es justamente la dirección de la pendiente descendiente  $\mathbf{g}^1$  dada por

$$\mathbf{g}^1 = -\left. \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}^1}. \quad (2.79)$$

Se asume que la dirección de la pendiente descendiente en el punto  $\mathbf{r}^l$  se puede obtener a partir del negativo del operador gradiente  $\hat{G}$  actuando sobre el vector  $\mathbf{r}^l$ , expresado como

$$\mathbf{g}^l = -\hat{G}\mathbf{r}^l. \quad (2.80)$$

Para reducir el valor de la función debemos movernos en la dirección de la pendiente descendiente en el punto  $\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1$ , donde la función es menor. Esto se puede hacer evaluando la función  $F(\mathbf{r})$  a lo largo de la línea  $\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1$ , a fin de determinar el valor de  $b^1$  en el que  $F(\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1)$  es mínimo. Alternativamente, el mínimo valor de la función a lo largo de  $\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1$  se puede encontrar localizando el punto donde el gradiente de la función es ortogonal a la dirección de búsqueda, es decir,  $\mathbf{g}^1 \cdot \hat{G}(\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1) = 0$ . Para hallar el mínimo global de la función  $F(\mathbf{r})$ , se debe realizar una serie de líneas de minimización. Así, el vector  $\mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{g}^1$  se usa como vector inicial en el siguiente paso del proceso, este punto es convenientemente etiquetado como  $\mathbf{r}^2$ . Este paso puede ser repetido para generar una serie de vectores  $\mathbf{r}^n$ , tal que el valor de la función  $F(\mathbf{r})$  decrece en cada paso,  $F(\mathbf{r}^l) < F(\mathbf{r}^k)$

para  $l > k$ . Cada paso reduce la función  $F(\mathbf{r})$  y mueve el vector de prueba  $\mathbf{r}^m$  hacia el vector que minimiza la función.

### 2.6.1.2. Técnica del gradiente conjugado

Existe un método para minimizar una función, a lo largo de la dirección en la que la función decrece más rápidamente. El índice de convergencia del método de la pendiente descendiente está limitado por el hecho que, a menudo la minimización se realiza sobre una dirección determinada del gradiente. La minimización a lo largo de una nueva dirección del gradiente introduce errores proporcionales al gradiente anterior. Si la única información que se tiene de la función  $F(\mathbf{r})$  es su valor y el gradiente de una serie de puntos, un método óptimo debería permitir combinar esta información, de manera que cada paso de minimización sea independiente del anterior. Para aplicar esto, se debe obtener primero la condición que hace que cada paso de minimización sea independiente del otro.

Por simplicidad, se usa una función simétrica y positiva de la forma

$$F\mathbf{r} = \frac{1}{2}\mathbf{r} \cdot G\mathbf{r}. \quad (2.81)$$

Considere ahora la minimización a lo largo de una dirección  $\mathbf{d}^1$  desde un punto  $\mathbf{r}^1$ . El mínimo se ubicará en  $\mathbf{r}^2 = \mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{d}^1$ , donde  $b^1$  satisface la relación

$$(\mathbf{r}^1 + \mathbf{r}^1 + b^1\mathbf{d}^1) \cdot G \cdot \mathbf{d}^1 = 0. \quad (2.82)$$

Esto se obtiene mediante la derivación de la Ec. (2.81) con respecto a  $b^1$  en  $\mathbf{r}^2$ . Un paso siguiente a lo largo de una dirección  $\mathbf{d}^2$  conlleva a  $\mathbf{r}^3 = \mathbf{r}^2 + b^2\mathbf{d}^2$ ,

donde  $b^2$  satisface

$$(\mathbf{r}^1 + b^1 \mathbf{d}^1 + b^2 \mathbf{d}^2) \cdot G \cdot \mathbf{d}^2 = 0 \quad (2.83)$$

y

$$(\mathbf{r}^1 + b^1 \mathbf{d}^1 + b^2 \mathbf{d}^2) \cdot G \cdot \mathbf{d}^1 = 0. \quad (2.84)$$

Es claro que, a fin de que las condiciones anteriores, sean consecuentes y consistentes con la minimización a lo largo de  $\mathbf{d}^1$  y  $\mathbf{d}^2$ , éstos deben ser independientes de manera que

$$\mathbf{d}^1 \cdot G \cdot \mathbf{d}^2 = \mathbf{d}^2 \cdot G \cdot \mathbf{d}^1 = 0. \quad (2.85)$$

Esta condición define que las direcciones  $\mathbf{d}^1$  y  $\mathbf{d}^2$  sean conjugadas una respecto a la otra y pueden generalizar a

$$\mathbf{d}^n \cdot G(\mathbf{d}^m) = \mathbf{d}^m \cdot G(\mathbf{d}^n) = 0 \text{ para } n \neq m. \quad (2.86)$$

La dirección de búsqueda  $\mathbf{d}^i$  generada por el método del gradiente conjugado es obtenida a partir del siguiente algoritmo

$$\mathbf{d}^m = \mathbf{g}^m + \gamma^m \mathbf{g}^{m-1}, \quad (2.87)$$

donde

$$\gamma^m = \frac{\mathbf{g}^m \cdot \mathbf{g}^m}{\mathbf{g}^{m-1} \cdot \mathbf{g}^{m-1}}, \quad (2.88)$$

y  $\gamma^1 = 0$ .

La técnica del gradiente conjugado provee un simple y efectivo procedimiento para la implementación computacional de un método de mini-

mización.

### **2.6.2. Aplicación del método de gradiente conjugado**

La descripción del método del gradiente conjugado presentado anteriormente considerará una función  $F$  del vector  $r$  donde el gradiente de la función se puede calcular por medio del operador  $G$ . En el caso, del funcional de la energía total de Kohn-Sham  $E$  corresponde a  $F$ , las funciones de onda  $\{\psi_i\}$  toman el lugar del vector  $r$  y el hamiltoniano de Kohn-Sham  $H$  representa al operador gradiente  $G$ .

#### **Actualización de bandas**

Un paso del método del gradiente conjugado puede ser usado para actualizar todas las funciones de onda electrónica a la vez. El problema de esta aproximación es que almacena una gran cantidad de datos entre un paso y otro a fin de garantizar que las direcciones de búsqueda sean conjugadas unas a otras. Para determinar las direcciones conjugadas, se requieren las direcciones conjugadas previas y el vector de la pendiente descendiente en curso. Si todas las funciones de onda son actualizadas simultáneamente, se necesitará un arreglo de la misma dimensión que el tamaño del arreglo de las funciones de onda, de modo que son necesarios tres arreglos de este tamaño para realizar el cálculo del gradiente conjugado. Este problema de almacenamiento se soluciona actualizando una banda a la vez.

La dirección de la pendiente descendiente para una sola banda está dada

por

$$\xi_i^n = -(H - \lambda_i^n)\psi_i^n, \quad (2.89)$$

donde

$$\lambda_i^n = \langle \psi_i^n | H | \psi_i^n \rangle. \quad (2.90)$$

Nótese que el subíndice  $i$  denota la banda y el subíndice  $m$  etiqueta el número del paso.

### Condición de ortogonalidad

Un cálculo de la energía total difiere de la minimización del gradiente conjugado descrito anteriormente ya que la función de onda electrónica es ortogonal. La condición de ortogonalidad se cumple si aseguramos que el vector de la pendiente descendiente sea ortogonal a todas las demás bandas.

La condición de ortonormalidad de la función de onda impone limitación a la dirección de la pendiente descendiente, en este caso la dirección de búsqueda está definida por

$$\xi_i^m = \xi_i^m - \sum_{j \neq i} \langle \psi_j | \xi_i^m \rangle \psi_j. \quad (2.91)$$

Las funciones de onda no tienen índice de pasos porque éstas no cambian con el proceso para la banda  $i$

### Precondicionamiento

Pasos sucesivos a lo largo de la dirección del gradiente conjugado reducirá la magnitud del error en la función de onda. A partir de la Ec. (2.89)

es claro que la medida del error en la función de onda  $\psi_i$  está contenida en el vector del gradiente descendiente  $\xi_i$ . Idealmente, si el vector de gradiente descendiente fuese un simple múltiplo del error de la función de onda,  $\delta\psi_i$ , entonces moviéndose la distancia correcta a lo largo de la dirección del gradiente descendiente sería posible eliminar el error en la función de onda.

La técnica de preconditionamiento involucra la multiplicación del vector del gradiente descendiente por una matriz de preconditionamiento  $K$  para producir un vector de preconditionado del gradiente descendiente  $\eta$  que representa con más exactitud al vector error.

El vector de preconditionamiento del gradiente descendiente  $\eta_i^m$  es

$$\eta_i^m = K\xi_i^m, \quad (2.92)$$

pero este no es ortogonal a todas las otras bandas. El vector de preconditionamiento que permite que el gradiente descendiente sea ortogonal a todas las bandas calculadas y está dado por

$$\eta_i^{m'} = \eta_i^m - \langle \psi_i^m | \eta_i^m \rangle \psi_i^m - \sum_{j \neq i} \langle \psi_j | \eta_i^m \rangle \psi_j. \quad (2.93)$$

### Direcciones conjugadas

La dirección de búsqueda del gradiente conjugado es obtenida de manera similar a la Ec. (2.87). Con la inclusión del preconditionamiento tenemos las siguientes relaciones, la dirección del gradiente conjugado  $\varphi_i^m$  está dada por

$$\varphi_i^m = \eta_i^{m'} + \gamma_i^m \varphi_i^{m-1}, \quad (2.94)$$

donde

$$\gamma_i^m = \frac{\langle \eta_i^m | \xi_i^m \rangle}{\langle \eta_i^{m-1} | \xi_i^{m-1} \rangle} \quad (2.95)$$

y  $\gamma_i^1 = 0$ .

Las direcciones conjugadas generadas a partir de la Ec. (2.94) serán ortogonales a todas las demás bandas debido al preconditionamiento. Sin embargo, las direcciones conjugadas no son ortogonales a las funciones de onda de la presente banda. Una ortogonalización se puede realizar para la presente banda junto a una normalización, como

$$\varphi_i^m = \varphi_i^m - \langle \psi_i^m | \varphi_i^m \rangle \psi_i^m, \quad (2.96)$$

$$\varphi_i^m = \frac{\varphi_i^m}{\langle \varphi_i^m | \varphi_i^m \rangle^{1/2}}. \quad (2.97)$$

## 2.7. Fuerzas sobre los iones y optimización geométrica

Hasta ahora sólo hemos considerado la relajación de la configuración electrónica a su estado fundamental, mientras que la posiciones de los iones, el tamaño y forma de la celda unitaria se han mantenido fijas.

La fuerza sobre el ión  $I$ ,  $f_I$ , está dada por

$$f_I = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_I}. \quad (2.98)$$

Cuando un ión se mueve de una posición a otra, la función de onda debe cambiar al correspondiente auto-estado consistente con la nueva posición del ión. Los cambios en la función de onda contribuyen en la fuerza sobre

los iones, como se muestra a continuación

$$f_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i^*} \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (2.99)$$

Si las funciones de onda electrónicas son auto-estados del hamiltoniano de Kohn-Sham, es fácil demostrar que los últimos dos términos se anulan. Dado que  $\partial E / \partial \psi_i^*$  es justamente  $H\psi_i$ , estos términos pueden ser re-escritos como

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_I} \middle| H \psi_i \right\rangle - \sum_i \left\langle \psi_i H \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle. \quad (2.100)$$

Ya que cada  $\psi_i$  es auto-estado del hamiltoniano

$$H\psi_i = \lambda_i \psi_i, \quad (2.101)$$

la Ec. (2.100) es igual a

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_I} \middle| \lambda_i \psi_i \right\rangle - \sum_i \left\langle \psi_i \lambda_i \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle = \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0, \quad (2.102)$$

dado que  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle$  es una constante de normalización.

Esto demuestra que cuando cada  $\psi_i$  es auto-estado del hamiltoniano la derivada parcial de la energía de Kohn-Sham con respecto a la posición de un ión dado define la fuerza real sobre el ión. Este resultado se conoce como el *Teorema de Hellman-Feynman*[10].

El teorema de Hellman-Feynman simplifica el cálculo de las fuerzas sobre los iones, y el esfuerzo (*stress*) sobre la celda unitaria. Sin embargo, las funciones de onda electrónicas deben ser auto-estados del hamiltoniano de

Kohn-Sham para que el teorema de Hellman-Feynman pueda ser aplicado. Por lo tanto, la fuerza sobre los iones y el esfuerzo no deben ser calculados hasta que la configuración electrónica esté cerca del estado fundamental. Una vez calculadas las fuerzas y los esfuerzos, las posiciones de los iones y el tamaño de la celda unitaria pueden cambiar. Cada vez que la posición de los iones o el tamaño de la celda unitaria cambien, los electrones deberían acercarse al estado fundamental de la nueva configuración iónica.

El uso de las fuerzas de Hellman-Feynman simplifica la localización de la posición del mínimo local de la energía. Los iones se mueven a lo largo de las direcciones de las fuerzas hasta que la tolerancia alcance el valor prefijado.

## METODOLOGÍA

### 3.1. Introducción

Los cálculos están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). El potencial entre el ión y el electrón fué sustituido por medio de un pseudo-potencial ultra-suave[15], evaluado dentro de un marco totalmente relativista [24]. Los orbitales de Kohn-Sham se expandieron en una base de ondas planas, lo cual facilitó la optimización de la estructura de equilibrio a través del cálculo de las fuerzas de Hellmann-Feynman sobre los iones[10].

Ya que bajo la aproximación de DFT, la anisotropía magnética pudiera ser sensible a la aproximación de intercambio-correlación usada, se verificó su efecto tanto en la construcción de los pseudo-potenciales ultra-suaves así como en el cálculo de la energía total. Se llevaron a cabo simulaciones usando la aproximación local[25] y la aproximación generalizada de gradientes [26].

Los pseudo-potenciales construidos de los átomos aislados: Co, Fe y Pt se les probó su transferibilidad en otros medios ambientes, es decir, formando estructuras cristalinas. En estos casos, el estudio se enfocó en evaluar cuales son los valores de las constantes de red y el módulo de compresibilidad que ellos predicen. El módulo de compresibilidad se calculó por medio de la ecuación de estado de Murnaghan [27].

Se usó la aproximación de super celdas para modelar las superficies limpias de Pt, así como la estructura de los nano-alambres. Se calculó el tamaño adecuado de la zona de vacío, de tal forma que la interacción entre

imágenes periódicas vecinas en dirección perpendicular a la superficie sea despreciable.

La integración de la zona de Brillouin se efectuó por medio de un esquema Monkhorst-Pack [23] y para evitar inestabilidades numéricas debido a la discontinuidad de los niveles de ocupación al cruzar el nivel de Fermi, se utilizó el enfoque dependiente de la temperatura de Methfessel-Paxton [28].

La geometría de equilibrio se obtuvo minimizando la energía total del sistema como una función de las posiciones atómicas, manteniendo fijo el tamaño de la celda unitaria. La minimización se llevó a cabo usando gradientes conjugados sobre las coordenadas atómicas hasta alcanzar una fuerza menor a 0.001 Ry/a.u. sobre cada átomo.

Los cálculos fueron hechos usando *Quantum ESPRESSO* (*opEn Source Package of Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization*) [29], el cual es un software libre en términos de una licencia GNU (*General Public License*). El Laboratorio dispone del programa en su código fuente, pero antes de instalarlo es necesario disponer de un computador con compiladores de C, Fortran y librerías matemáticas optimizadas. Para el trabajo se usó un computador LENOVO con procesador Intel Xeon de 4 núcleos. En esta máquina se instaló, en primer lugar, los compiladores de C y Fortran y la librerías matemáticas MKL (*Math Kernel Library*) de Intel bajo una licencia no-comercial. Además, para usar al máximo la potencialidad del procesador de 4 núcleos, se instalaron las librerías MPI (*Message Passing Interface*), las cuales nos permitió realizar cálculos en paralelo, lo cual redujó significativamente el tiempo de cada simulación.

## **3.2. Construcción de los pseudo-potenciales**

A continuación se presentan, en detalles, aspectos usados en la construcción de los pseudo-potenciales de los átomos de Fe, Co, y Pt.

### **3.2.1. Configuración de referencia**

Es razonable usar configuraciones electrónicas que no estén muy alejadas de las presentes en los sólidos y las moléculas, la elección más idónea sería usar la configuración del estado fundamental (Teorema de Hund). En principio, los pseudo-potenciales deberían ser generados a partir de una configuración polarizada pero las configuraciones no-polarizadas son las usadas más frecuentemente. Dado que los pseudo-potenciales son construidos de manera que sean transferibles, deberían describir configuraciones polarizadas muy bien.

Estados completamente vacíos o con números de ocupación fraccionados son aceptables, incluso si las ocupaciones no corresponden a estados físicos. Estas configuraciones están perfectamente definidas dentro del esquema matemático.

### **3.2.2. Radio de corte**

La selección del radio de corte  $r_c$  es muy importante y debería estar guiada por los siguientes criterios:

- (1)  $r_c$  debe estar entre el último nodo (si existe) y el último máximo de la función de onda para cualquier  $l$ . Típicamente,  $r_c$  se selecciona donde está el pico más lejano, si es necesario se elige más allá de éste.

Un  $r_c$  muy largo otorga suavidad al potencial, pero se vuelve menos transferible.

- (2) Usualmente existe una componente  $l$  del pseudo-potencial que es más profunda que las otras. En estos casos, se debe colocar  $r_c$  tal lejos como sea posible. Típicamente, el máximo de esos orbitales localizados se encuentran alrededor de 0.7-0.8 a.u. (unidades atómicas). Por lo general, éstos son los orbitales de valencia  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ , ya que no tienen orbitales con el mismo  $l$  dentro del core al cual ser ortogonalizados. Utilizar un  $r_c$  dentro del rango de valores señalados genera un pseudo-potencial muy profundo. En la literatura se reporta que los metales de transición ( $3d$ ) con un valor de  $r_c = 1.4-1.6$  a.u. generan pseudo-potenciales transferibles.
- (3) En el caso de pseudo-potenciales ultra-suaves el radio de corte ultra-suave  $r_{us}$  debe ser más grande que  $r_c$ . Por ejemplo, para los estados  $3d$ ,  $r_{us} = 1.7-2.2$  a.u.. La suma de los  $r_{us}$  de dos átomos no debe exceder de su longitud de enlace típica.

### 3.2.3. Corrección no lineal del core

Durante la generación de los pseudo-potenciales primero se produce un potencial del cual se obtienen las pseudo-funciones y pseudo-energías deseadas. Luego se extrae un pseudo-potencial no apantallado, a partir del potencial apantallado creado por la carga de valencia. Este potencial sin apantallar se usa posteriormente en los cálculos con DFT. Dentro del esquema se produce un error de transferibilidad, ya que el potencial

de intercambio-correlación no es lineal en la densidad de carga. Con la corrección no-lineal del core se obtiene una densidad de carga adicional pseudorizada que se añade a la carga de valencia en el paso del desapantallamiento del pseudo-potencial.

La corrección no-lineal del core se debe incluir en los pseudo-potenciales de átomos alcalinos y átomos para sistemas magnéticos. Es recomendable usarla donde exista un gran solapamiento entre la carga de valencia y la del core. El parámetro  $r_{cc}$  es típicamente elegido en el punto donde la carga de core  $n_c(r_{cc})$  es dos veces más grande que la carga de valencia  $n_v(r_{cc})$ . También, se debe tener en cuenta que el  $r_{cc}$  debe ser más pequeño que los radios de core  $r_{cl}$  usados en la construcción de las pseudo-funciones de onda.

### **3.2.4. Generando los pseudo potenciales**

Como primer paso hay que generar los orbitales de Kohn-Sham para todos los electrones y los niveles electrónicos para la configuración de referencia. A este nivel se define el tipo de átomo, la configuración de referencia, la aproximación para la energía de intercambio-correlación y los radios de corte, entre otros parámetros.

Se generaron varios pseudo-potenciales para los átomos de Fe, Co y Pt, luego fueron probados y estudiados en diferentes medios ambientes (formación de estructuras cristalinas) a fin de escoger el que mejor reproduzca algunos parámetros estructurales para el Fe, Co y Pt.

### 3.2.5. Transferibilidad de los pseudo-potenciales

Una manera simple de revisar la transferibilidad de un pseudo-potencial con muy poco esfuerzo, es probarlo en cálculos atómicos con configuraciones diferente a la de referencia. El error en la diferencia de las energías totales da un indicio de que tan bueno es el pseudo-potencial. Para tener una idea de esto: una diferencia de  $\sim 0.001$  Ry es considerada muy buena,  $\sim 0.01$  Ry es todavía aceptable.

Otra manera de probar la transferibilidad es comparar la derivadas logarítmicas para todos los electrones con las pseudo-derivadas logarítmicas. Comúnmente, esta comparación es hecha para la configuración de referencia, pero no necesariamente es así. Se debe tener en cuenta que el radio al cual se calcula las derivadas logarítmicas  $r_d$  debe ser del orden del radio iónico o covalente y debe ser mayor que cualquiera de los radios de corte  $r_c$ , y el rango de energía  $E_{min}, E_{max}$  debe cubrir el rango de las energías de los orbitales de valencia.

Nótese que las revisiones anteriores, basadas sólo en cálculos atómicos, no reemplazan las pruebas usuales como: prueba de convergencia, longitudes de enlace, módulo de compresibilidad, etc.. Se debe realizar pruebas en al menos sólidos simples y sistemas moleculares antes de realizar la simulación del sistema de interés.

### 3.3. Prueba de los pseudo-potenciales de Fe, Co y Pt

Se calcularon las propiedades magnéticas y estructurales para el Fe-bcc, Co-hcp y Pt-fcc, sus estructuras cristalinas se visualizan en la Fig. 3.1,

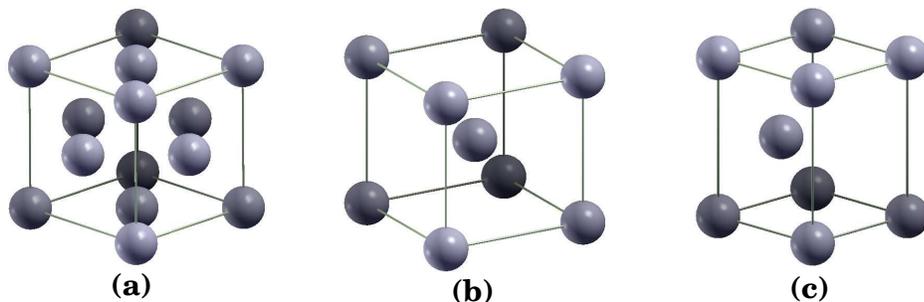
usando los pseudo-potenciales construidos.

Para la integración sobre la zona de Brillouin se usó el mallado propuesto por *Monkhorst y Pack* [23],  $(8 \times 8 \times 8)$  para el Pt fcc y el Fe bcc mientras que para el Co hcp se usó uno  $(8 \times 8 \times 1)$ . Por tratarse de sistemas metálicos se usa un esquema dependiente de la temperatura, a fin de evitar inestabilidades al cruzar el nivel de Fermi para los estados ocupados y los vacíos. En este sentido utilizaremos el esquema de *Mathfessel y Paxton* [28].

Los orbitales de Kohn-Sham fueron expandidos en una base de ondas planas. El valor para la energía máxima de las ondas planas se determinó en base a criterios de convergencia de parámetros estructurales de los sistemas cristalinos que se consideran en el presente trabajo.

La energía total fue calculada a 8 diferentes parámetros de red alrededor del valor experimental. Con el fin de calcular las propiedades estructurales, los resultados fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan [27], la cual está dada por

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V) B'_0}{B'_0 + 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1}, \quad (3.1)$$



**Figura 3.1:** Estructuras cristalinas: (a) Pt-fcc, (b) Fe-bcc, y (c) Co-hcp.

donde  $V$  es el volumen de la celda primitiva,  $V_0$  el volumen de equilibrio,  $B_0$  el módulo de volumen y  $B'_0$  su derivada con respecto a la presión calculada en el volumen de equilibrio. De esta expresión se obtiene la energía mínima y se deduce el valor para la constante de red en el equilibrio.

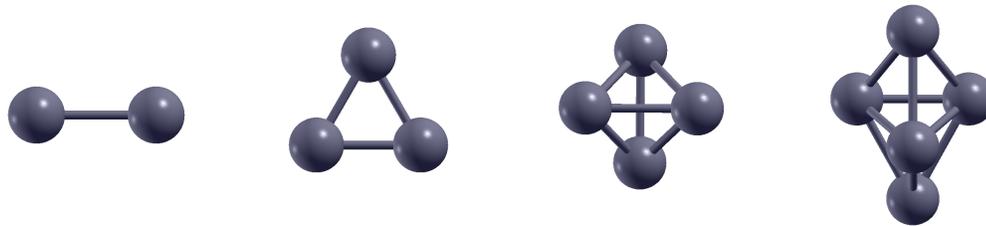
El valor de la constante de red obtenida por este método fue utilizada para evaluar la magnetización total de la estructura cristalina. La selección de los pseudo-potenciales se hizo de aquellos que arrojaron resultados que estaban en mejor acuerdo con los datos teóricos y/o experimentales reportados en la literatura.

#### **3.4. Nano-clusters de $Fe_n$ con $n = 2, 3, 4, 5$**

Se construyó una súper-celda cúbica de 18.9 a.u., de longitud, con este valor encontramos que la interacción entre los átomos de las súper-celdas vecinas es muy pequeña. Para la integración sobre la zona de Brillouin se usó el mallado ( $2 \times 2 \times 2$ ) definido por el método de *Monkhorst y Pack*[23]. La aproximación dependiente de la temperatura usada es la de *Mathfessel y Paxton*[28] con un parámetro de 0.02 Ry. El esquema de minimización usado para la optimización geométrica es BFGS [30], y el parámetro de convergencia para la fuerza fue de 0.001 Ry/a.u. por átomo. Las geometrías de los nano-clusters de hierro tratadas en el siguiente trabajo están ilustradas en la Figura 3.2 y descritas a continuación

$Fe_2$ : Dimero de Fe, con distancia interatómica inicial de 3.78 a.u., y simetría  $D_{\infty h}$ .

$Fe_3$ : Triángulo equilátero de lados 3.99 a.u. con simetría  $C_{3v}$ .



**Figura 3.2:** Esquema de los nano-clusters de hierro. De izquierda a derecha: Dimero, triángulo equilátero, tetraedro regular, bipiramide trigonal.

$Fe_4$ : Tetraedro regular de longitudes ínteratómicas de 4.22 a.u., y simetría  $T_4$ .

$Fe_5$ : Bipiramide trigonal, longitud entre los átomos de la base de 4.48 a.u. y entre átomos de base y punta de 4.20 a.u. La cual presenta una simetría  $D_{3h}$ .

La energía de enlace,  $E_b$ , por átomo para cada cluster de tamaño  $n$  fue calculada a través de la siguiente relación

$$E_b = [E_{tot} - nE_{atm}]/n, \quad (3.2)$$

donde  $E_{tot}$  es la energía total del cluster y  $E_{atm}$  es la energía del átomo aislado de Fe.

### 3.5. Superficie de Pt(111)

Se construyó un modelo de superficie limpia usando el modelo de súper-celda la cual contiene 4 capas atómicas y una región de vacío lo suficientemente grande que permite descartar la interacción entre las capas de celdas adyacentes. La distancia entre capas atómicas es  $d_0 = a_0/\sqrt{3}$ , donde  $a_0$  el parámetro de red del Pt. La base de la súper-celda está formada por los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ , y la altura está definida por el vector  $\mathbf{a}_3$ , expresado en función de la distancia entre capas atómicas  $d_0$ . Los vectores  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  están dados por:

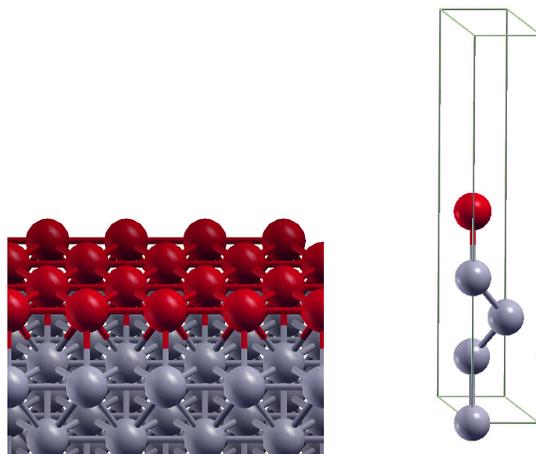
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = nd_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Luego se relajó la superficie a fin de calcular las propiedades geométricas y estructurales. Se utilizó un mallado ( $5 \times 5 \times 1$ ) de *Monkhorst y Pack*[23] para la integración en la zona de Brillouin.

### 3.6. Fe(Co) sobre Pt(111)

Se construyó un modelo de Fe(Co) sobre una superficie de Pt(111) la cual está compuesta de una capa de Fe sobre 3 capas de Pt. La súper-celda está definida por los vectores dados en la Ec. (3.3). En la Fig. 3.3 se ilustra la estructura.

Para la relajación de las superficies Fe/Pt(111) y Co/Pt(111) se fijaron los átomos de las últimas dos capas de Pt mientras que los átomos de

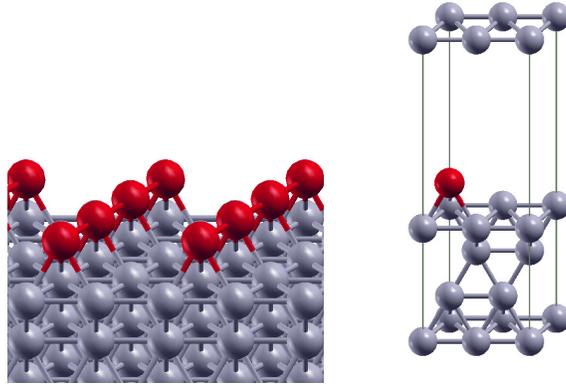


**Figura 3.3:** Izquierda: Vista de la mono-capa de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Derecha: Súper-celda usada para representar la superficie Fe(Co)/Pt(111).

la capa de Fe(Co) y los restantes Pt, se les permitió moverse sólo en dirección perpendicular a la superficie. Se relajó la superficie y se calculó la energía total para diferentes direcciones de magnetización a fin de estudiar la anisotropía. La anisotropía magnética fue estimada a partir de las diferencias de energía  $E_z - E_x$  y  $E_z - E_y$ , donde  $E_\alpha$  es la energía total del sistema cuando la magnetización está en la dirección  $\alpha$ .

### 3.6.1. Cubrimiento total de Fe(Co) sobre Pt (mono-capa)

Se construyó una súper-celda con las mismas características a las usadas en el caso de la superficie limpia de Pt(111). Luego se colocó el átomo de Fe(Co) en los sitios de alta simetría en la superficie. La energía total fue calculada para cada caso, de esta manera se determinó cuál es el lugar de adsorción del átomo de Fe(Co) sobre la superficie de Pt(111), lugar que luego es utilizado para calcular las propiedades estructurales y magnéticas de los



**Figura 3.4:** Izquierda: Nano-alambre de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Derecha: Súper-celda usada para representar el nano-alambre.

sistemas Fe/Pt(111) y Co/Pt(111).

### 3.6.2. Medio cubrimiento de Fe sobre Pt (nano-hilo)

En este caso la superficie corresponde a fcc(111)-(2 × 1). Aquí, la única componente de la súper-celda que cambia es la que va a lo largo de la dirección de  $a_1$ , ésta es dos veces mayor a la utilizada en el caso anterior, de modo que el vector  $a_1$  está dado por

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

La súper-celda está compuesta por 6 átomos de Pt que forman la superficie, y un átomo de Fe(Co) que se sitúa sobre esta, ver Fig 3.4. En total hay 7 átomos, 6 de Pt y 1 de Fe(Co). Esta estructura representa nano-alambres paralelos con una distancia de separación igual a la magnitud de  $a_1$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Construcción y validación de los PPs

Se crearon pseudo-potenciales ultra-suaves de Fe, Co y Pt, bajo el esquema RRKJ [19]. Las configuraciones de referencia usadas para generar los pseudo-potenciales y los radios de corte seleccionados en cada caso se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1:** Configuraciones y radios de corte  $r_{c,l}$  y el ultra-suave  $r_{us,l}$  usados en los pseudo-potenciales para el Fe, Co y Pt. Todos expresados en unidades atómicas (a.u.).

Elemento	Configuración	$r_{c,l}$			$r_{us,l}$		
		$r_{c,s}$	$r_{c,p}$	$r_{c,d}$	$r_{us,s}$	$r_{us,p}$	$r_{us,d}$
Fe	[Ar] $3d_3^3 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$	2.20	2.00	1.60	2.40	2.40	2.40
Co	[Ar] $3d_3^4 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$	2.20	2.40	1.50	2.50	2.60	2.10
Pt	[Xe] $5d_4^4 6s_1^1$	2.60	3.30	2.10	2.60	3.30	2.40

Para cada elemento, hemos usado la configuración iónica propuesta por Hamann [20], mientras que la selección de los radios de corte se hizo con un cierto grado de arbitrariedad. Para los orbitales  $s$  y  $p$ , se seleccionó un valor alrededor del máximo de la función de onda más alejada del núcleo y para el orbital  $d$ , la selección se hizo evitando producir una componente  $d$  del pseudo-potencial muy profunda a consecuencia de un valor muy pequeño del radio de corte, o un pseudo-potencial poco transferible debido a un valor muy grande del radio de corte.

Para los radios mostrados en la Tabla 4.1, se estudió cómo afecta la aproximación de intercambio-correlación usada. Se hizo comparaciones de los resultados con las aproximaciones LDA propuesta por *Perdew y*

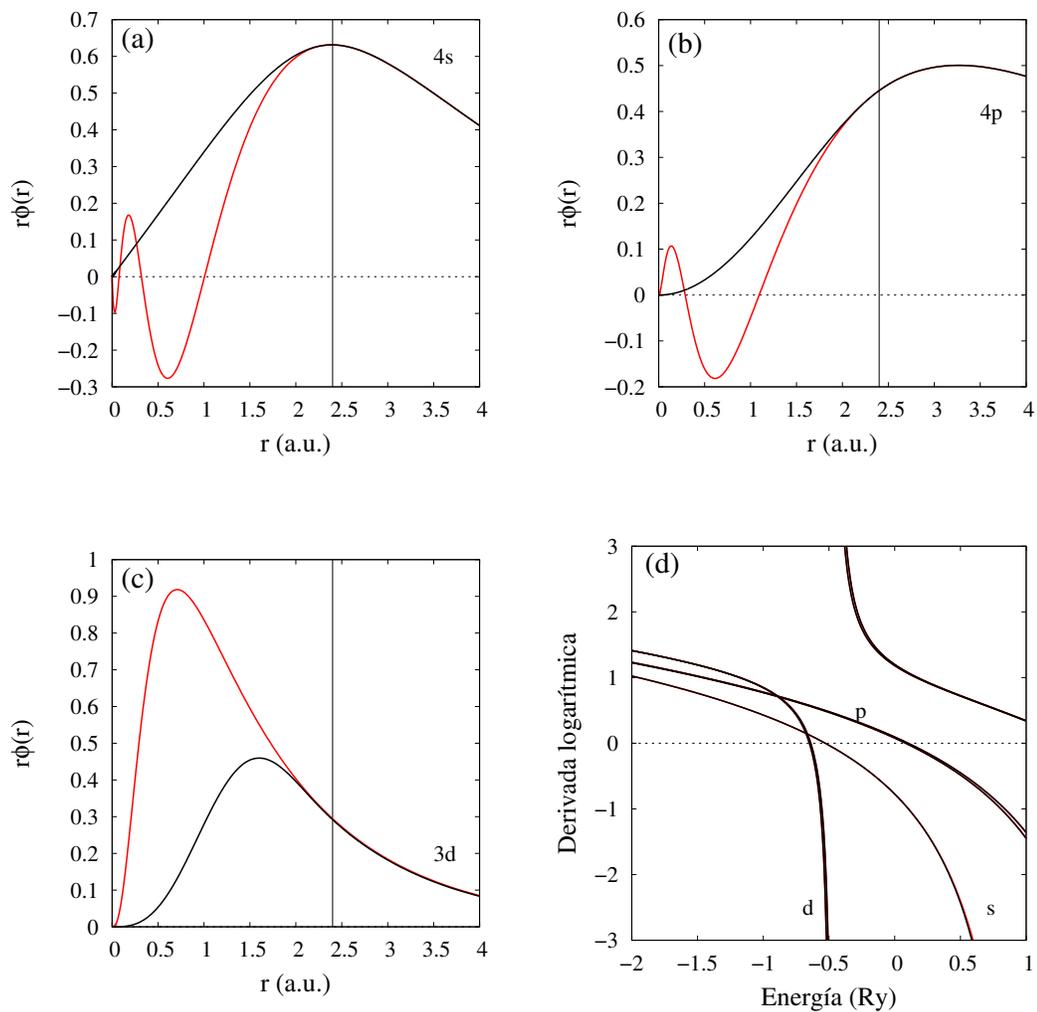
**Tabla 4.2:** Etiquetas de los pseudo-potenciales generados. LDA-SC: LDA sin corrección de core. LDA-CC: LDA con corrección de core. GGA-SC: GGA sin corrección de core. GGA-CC: GGA con corrección de core.

Elemento	Etiqueta del PP	Funcional de intercambio correlación	Radio de corrección del core en a.u. (si lo hay)
Fe	LDA-SC	LDA(PZ)	–
	LDA-CC	LDA(PZ)	0.88
	GGA-SC	GGA(PBE)	–
	GGA-CC	GGA(PBE)	0.88
Co	LDA-SC	LDA(PZ)	–
	LDA-CC	LDA(PZ)	0.43
	GGA-SC	GGA(PBE)	–
	GGA-CC	GGA(PBE)	0.43
Pt	LDA-SC	LDA(PZ)	–
	LDA-CC	LDA(PZ)	1.2
	GGA-SC	GGA(PBE)	–
	GGA-CC	GGA(PBE)	1.2

*Zunger* (PZ) [25] y GGA propuesta por *Perdew, Burke y Ernzerhof* (PBE) [26]. También se verificó el efecto que puede tener sobre las propiedades estructurales y magnéticas la inclusión o no de correcciones de core. A fin de simplificar la descripción de los pseudo-potenciales, éstos serán etiquetados como se muestra en la Tabla 4.2.

#### 4.1.1. Pseudo-potencial para Fe

Para los distintos pseudo-potenciales generados para hierro, las funciones y pseudo-funciones de onda de los orbitales  $4s$ ,  $4p$  y  $3d$  son comparadas con las funciones de onda con todos los electrones. En las Figuras 4.1.a-4.1.c se observa que ellos coinciden más allá de sus respectivos radios de corte ultra-suaves. Se observa que los radios de corte ultra-suaves para los estados  $4s$  y  $4p$  se ubican alrededor del valor máximo de la función de onda



**Figura 4.1:** Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a)  $4s$ , (b),  $4p$ , (c)  $3d$  y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Fe.

con todos los electrones. En contraste con el caso del orbital  $3d$  donde el radio de corte está bien alejado del máximo. Por otra parte, la función de onda con todos los electrones correspondientes al orbital  $3d$  está muy localizada en la región del core y carece de nodos. A diferencia de las funciones de onda correspondientes a los orbitales  $4s$  y  $4p$  que poseen nodos y son funciones menos localizadas.

Al comparar las derivadas logarítmicas de las pseudo-funciones de onda con las derivadas logarítmicas de las funciones de onda con todos los electrones, observamos el mismo comportamiento para cada pseudo-potencial generado, ver Figura 4.1.d. Es claro que no existe la presencia de estados fantasmas en ninguna de las componentes del pseudo-potencial. Para el orbital  $3d$ , la pseudo-derivada logarítmicas y la derivada logarítmicas tienen una buena coincidencia sobre todo el rango de energía, al punto que se superponen ambas curvas. Para los orbitales  $4p$  y  $4s$ , la coincidencia es muy buena, pero al final del rango (en la región de la asíntota) las pseudo-derivadas decrecen más rápido y se nota una pequeña diferencia. En general, esto nos hace pensar que no habrá pérdida significativa de transferibilidad en lo que refiere a las propiedades de dispersión para los pseudo-potenciales construidos.

Como se mencionó anteriormente, la discrepancia entre energías de excitación y pseudo-energías de excitación (se tomó como configuración de referencia la indicada en la Tabla 4.1 para el Fe) es una manera de saber qué tan transferible es el pseudo-potencial. Estos valores son mostrados en la Tabla 4.3. En todos los pseudo-potenciales generados las discrepancias de las energías de excitación para las configuraciones

**Tabla 4.3:** Energías de excitación para varias configuraciones del átomo de Fe. Para cada caso la energía de referencia corresponde a la configuración  $3d_3^3 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$ . Todas las energías están en Ry.

Potencial	Configuración	Energía de excitación		
		<i>AE</i>	<i>PP</i>	$\Delta E$
LDA-SC	$3d_1^5 4s_1^1$	-0.052730	-0.052754	0.000024
	$3d_1^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.255784	0.255707	0.000077
	$3d_1^5$	1.820123	1.817915	0.002207
LDA-CC	$3d_1^5 4s_1^1$	-0.052730	-0.052734	0.000004
	$3d_1^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.255784	0.255834	-0.000050
	$3d_1^5$	1.820123	1.822029	-0.001906
GGA-SC	$3d_1^5 4s_1^1$	-0.051363	-0.051388	0.000025
	$3d_1^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.251733	0.251573	0.000160
	$3d_1^5$	1.781702	1.774845	0.006857
GGA-CC	$3d_1^5 4s_1^1$	-0.051363	-0.051350	0.000013
	$3d_1^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.251733	0.251794	-0.000061
	$3d_1^5$	1.781702	1.783741	-0.002040

no ionizadas ( $\text{Fe}^{+0}$ ) son absolutamente pequeñas, menores a 0.1 mRy, mientras que las discrepancias más altas para la configuración  $3d_1^5$  ( $\text{Fe}^{+2}$ ) no supera los 7 mRy, lo cual se puede considerar como una prueba para la validez de la aproximación de pseudo-potencial frente a un cálculo con todos los electrones. Se observa que al usar correcciones de core las diferencias disminuyen considerablemente. Particularmente el caso del pseudo-potencial con correcciones de core y LDA, el cual presenta las menores diferencias entre energías de excitación.

#### 4.1.2. Pseudo-potencial de Cobalto

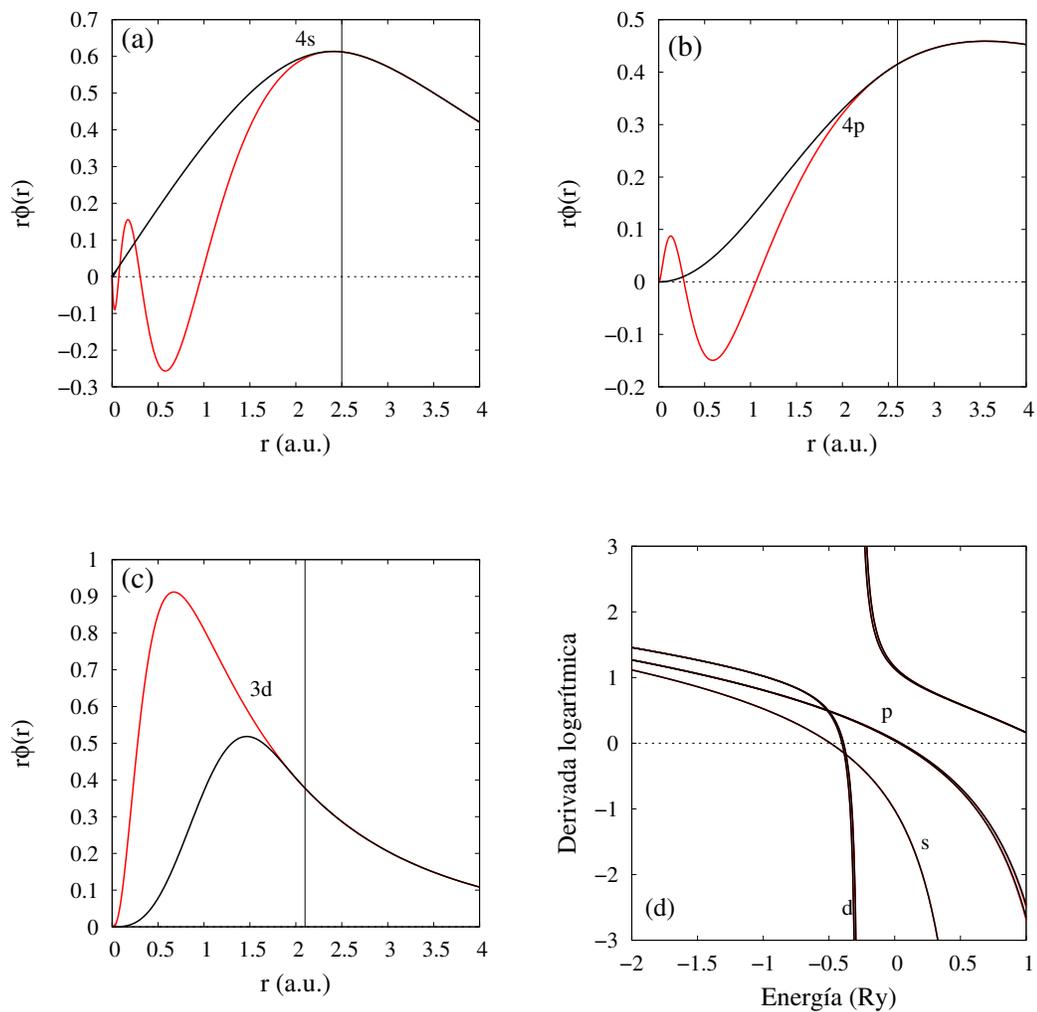
Para el Co, las pseudo-funciones y funciones de onda con todos los electrones se superponen más allá del radio de corte ultra-suave,  $r_{us,l}$ ,

**Tabla 4.4:** Energías de excitación para varias configuraciones del átomo de Co. Para cada caso la energía de referencia es la correspondiente a la configuración  $3d_3^4 4s_{0,75}^1 4p_0^{0,25}$ . Todas las energías están en Ry.

Potencial	Configuración	Energía de excitación		
		<i>AE</i>	<i>PP</i>	$\Delta E$
LDA-SC	$3d_2^5 4s_1^1$	-0.079698	-0.079713	0.000016
	$3d_2^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.247375	0.247299	0.000077
	$3d_2^5$	1.859597	1.857461	0.002136
LDA-CC	$3d_2^5 4s_1^1$	-0.079698	-0.079693	-0.000005
	$3d_2^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.247375	0.247419	-0.000043
	$3d_2^5$	1.859597	1.861122	-0.001525
GGA-SC	$3d_2^5 4s_1^1$	-0.078020	-0.078038	0.000017
	$3d_2^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.243214	0.243093	0.000120
	$3d_2^5$	1.819761	1.814212	0.005549
GGA-CC	$3d_2^5 4s_1^1$	-0.078020	-0.078016	-0.000005
	$3d_2^5 4s_1^1 4p_0^1$	0.243214	0.243286	-0.000072
	$3d_2^5$	1.819761	1.821751	-0.001990

Figura 4.2. Al igual que para el Fe, se observa que el orbital  $3d$  está muy localizado cerca del núcleo y carece de nodos, mientras que, los orbitales  $4s$  y  $4p$  son menos localizado y con varios nodos. No es sorprendente la similitud con el Fe ya que ambos metales pertenecen a la misma serie de transición,  $3d$ .

Las derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas tienen el mismo comportamiento que los pseudo-potenciales generados. En la Figura 4.2.d, no se observa la presencia de estados fantasmas. Para todos los orbitales, las derivadas logarítmicas de las funciones de ondas y las derivadas logarítmicas de las pseudo-funciones se superponen sobre todo el rango de energías estudiado, al igual que en el caso del Fe. Aquí, también se detalla una pequeña diferencia en la región asintótica de las curvas.



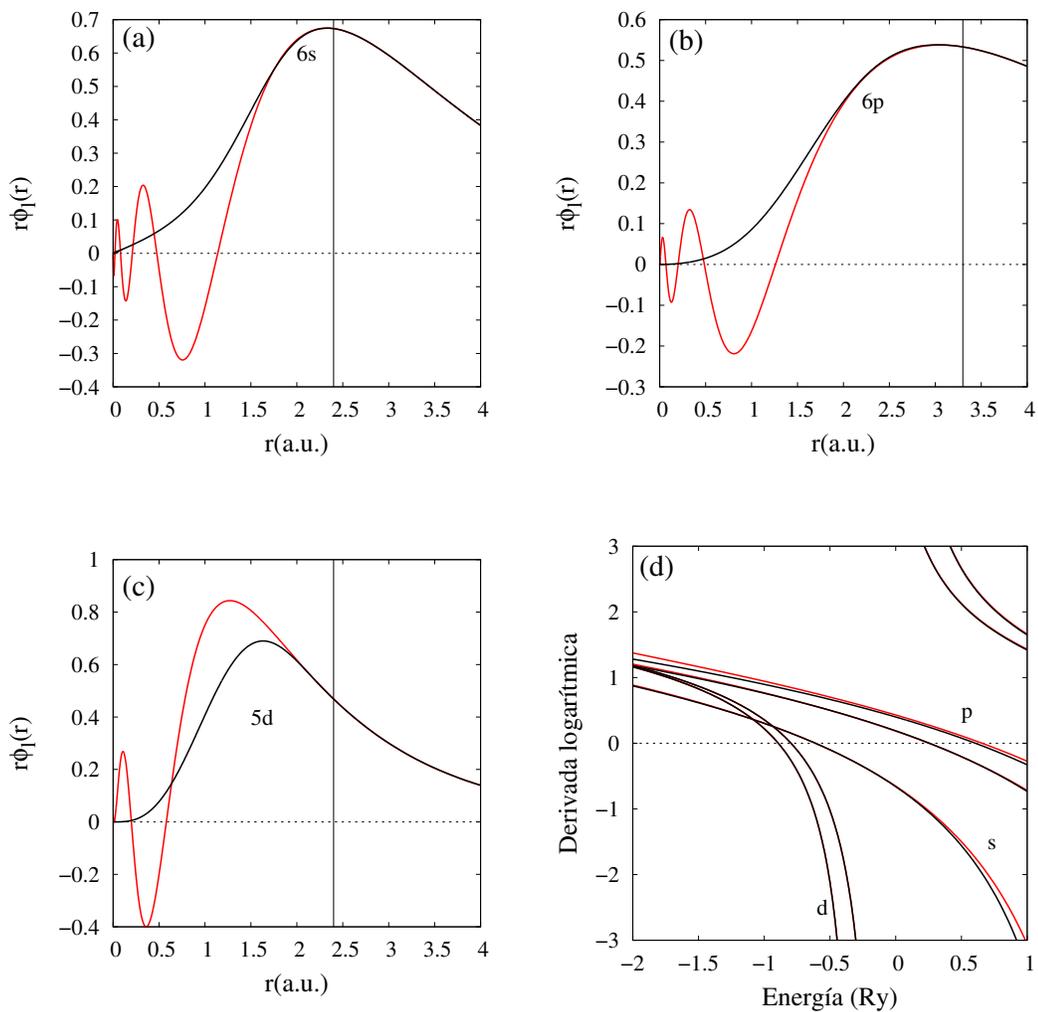
**Figura 4.2:** Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a)  $4s$ , (b)  $4p$ , (c)  $3d$  y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Co.

En la Tabla 4.4 se muestran comparaciones de energías de excitación para varias configuraciones con respecto a la configuración de referencia  $3d^4 4s^1_{0,75} 4p^0_{0,25}$  para los pseudo-potenciales de Co. Se observa que con todos los pseudo-potenciales construidos generados para Co, las discrepancias de la energía con respecto a la configuración de referencia son menores a 1 mRy, mientras que con la configuración ionizada  $3d^5$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) presenta discrepancias de aproximadamente 1 mRy y la mayor diferencia entre energías de ionización es de 5.6 mRy. De la misma forma como sucedió con el Fe, donde las correcciones de core incluidas en el pseudo-potencial conlleva a una reducción de estas diferencias de energías. En este caso, también el pseudo-potencial con correcciones de core y LDA presentó menores valores en las diferencias energéticas, pero no se alejan mucho del caso GGA con correcciones de core.

#### 4.1.3. Pseudo-potencial del Platino

Para los pseudo-potenciales del platino se observa que las funciones y pseudo-funciones de onda coinciden muy bien para  $r \geq r_{us}$ , como se muestra en la Figura 4.3. Se observa que la función de onda para el orbitales  $5d$  es altamente localizada, está más alejada del núcleo y presenta nodos, a diferencia del orbital  $3d$  observado en Fe y Co, la cual es consecuencia de que el estado  $5d$  es más extendido que el estado  $3d$ . Además también se observa que las funciones de onda de los orbitales  $6p$  y  $6s$  están menos localizados.

De manera similar las derivadas logarítmicas coinciden muy bien en el rango de energías. Como en los casos anteriores tampoco se observan estados fantasmas. Para el orbital  $6s$ , se observa que al final del rango



**Figura 4.3:** Pseudo-funciones de onda y funciones de onda para los orbitales. (a)  $6s$ , (b)  $6p$ , (c)  $5d$  y (d) sus derivadas logarítmicas y pseudo-derivadas logarítmicas para los distintos orbitales de valencia de Pt.

la pseudo-derivada logarítmica decrece más rápido. Para el orbital  $5d$ , la coincidencia de las derivadas logarítmicas de las funciones y pseudo-funciones de onda es muy buena en todo el rango de energía, a tal punto que se superponen. En el caso del orbital  $6p$ , las derivadas logarítmicas correspondientes a  $j=1/2$  coinciden muy bien, mientras que para las correspondientes a  $j=3/2$  tienen comportamientos similares, pero la pseudo-derivada logarítmica está por debajo como se muestra en la Figura 4.3.d, el cual se hace más notoria la diferencia en la región asintótica.

En la Tabla 4.5 se muestran las energías de excitación para varias configuraciones del átomo de Pt usando los pseudo-potenciales construidos, se observa que estas diferencias están por el orden de 1.0 mRy, los cuales consideramos como resultados muy buenos. Al utilizar correcciones de core, a diferencia del Fe y el Co (metales de transición de la serie  $3d$ ), las diferencias entre las energías de excitación del átomo con todos los electrones y la del pseudo-átomo aumentan. Este resultado nos demuestra que no siempre la inclusión de las correcciones de core conllevan a una mejora de los resultados. En el caso de los metales de transición de la serie  $5d$ , hay una separación mejor definida entre los estados de valencia y los estados del core a diferencia de los metales de transición de la serie  $3d$ .

**Tabla 4.5:** Energías de excitación para distintas configuraciones del átomo de Pt. Para cada caso la energía de referencia es la correspondiente a la configuración  $5d_4^4 6s_1^1$ . Todas las energías están en Ry.

Potencial	Configuración	Energía de excitación		
		<i>AE</i>	<i>PP</i>	$\Delta E$
LDA-SCC	$5d_4^5 6s_0^1$	-0.025384	-0.024348	-0.001035
	$5d_4^4 6s_0^1$	0.768979	0.768837	0.000142
	$5d_3^4 6s_1^1$	0.941997	0.941840	0.000157
LDA-CC	$5d_4^5 6s_0^1$	-0.025384	-0.023459	-0.001924
	$5d_4^4 6s_0^1$	0.768979	0.769380	-0.000400
	$5d_3^4 6s_1^1$	0.941997	0.943082	-0.001085
GGA-SCC	$5d_4^5 6s_0^1$	-0.030980	-0.029684	-0.001296
	$5d_4^4 6s_0^1$	0.745303	0.744978	0.000325
	$5d_3^4 6s_1^1$	0.925961	0.926200	-0.000239
GGA-CC	$5d_4^5 6s_0^1$	-0.030980	-0.028731	-0.002249
	$5d_4^4 6s_0^1$	0.745303	0.745854	-0.000551
	$5d_3^4 6s_1^1$	0.925961	0.927206	-0.001244

## 4.2. Propiedades magnéticas y estructurales del Fe, Co y Pt

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del parámetro de red, módulo de compresibilidad, y magnetización por átomo para Fe, Co y Pt. Se busca establecer cuál es el efecto que sobre estas propiedades tiene la aproximación de intercambio-correlación, además se verifica como tales propiedades pueden afectar si se considera o no las correcciones de core dentro del pseudo-potencial.

### 4.2.1. Propiedades magnéticas y estructurales del Fe bcc

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos para el caso del Fe bcc. Se observa que para el pseudo-potencial sin correcciones de core y

con GGA los parámetros obtenidos están sobre-estimados y presentan las desviaciones más grandes, 7.2% para el parámetro de red, de 58.4% para la magnetización por átomo y 44.7% para el módulo de compresibilidad. Para los pseudo-potenciales con LDA sin correcciones de core y GGA con corrección de core conllevan a resultados similares para el parámetro de red, pero se nota una mayor discrepancia al comparar el módulo de compresibilidad, el primero lo sobrestima mientras el otro no. Las magnetizaciones por átomo calculadas son sobrestimadas en cada caso. En el caso con LDA y correcciones de core es el único que subestima el parámetro de red con un error de 3.5% y la magnetización por átomo coincide con el valor experimental.

**Tabla 4.6:** Propiedades del cristal bcc de Fe,  $a_0$  es el parámetro de red en a.u.,  $B_0$  es el módulo de compresibilidad en Mbar y  $M_{at}$  es la magnetización por átomo en  $\mu_B$ .

Pseudo-potencial	$a_0$	$B_0$	$M_{at}$
Fe-LDA-SC	5.47	2.07	3.20
Fe-LDA-CC	5.22	2.47	2.12
Fe-GGA-SC	5.80	2.46	3.50
Fe-GGA-CC	5.48	1.47	2.80
Ref. [31]	5.26	2.48	2.07
Exp. [32]	5.41	1.72	2.22

Al tomar en cuenta correcciones de core dentro del pseudo-potencial en ambas aproximaciones de intercambio-correlación se observa que la sobre-estimación en general se reducen excepto para el módulo de compresibilidad, obtenida con la aproximación del LDA, el cuál aumenta la sobre-estimación en un 19.3% mientras que el GGA se reduce en el 40.2% conduciendo a un mejor acuerdo con el resultado experimental. La sobre-estimación en el parámetro de red dado por el LDA se reduce en un 4.6%

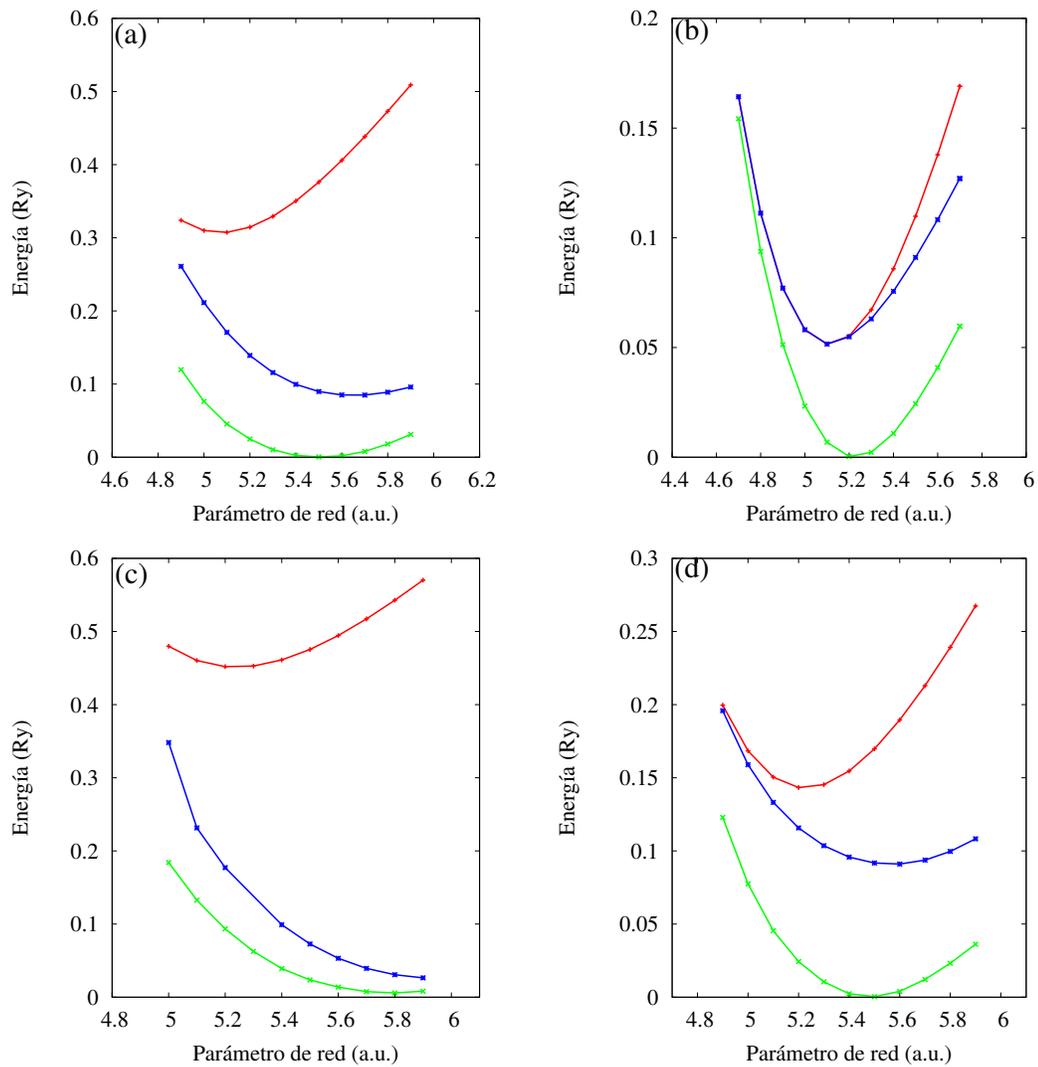
mientras que en la magnetización por átomo la reducción es del 33.8%. Estos resultados muestran un mejor acuerdo con los datos experimentales.

En la Figura 4.4 se muestran la energía total en función del parámetro de red para el Fe bcc en configuraciones ferromagnética, anti-ferromagnética y no magnética, usando como celda unitaria la celda convencional. En todos los caso el estado ferromagnético es el de más baja energía estando en acuerdo con la reportada en la literatura [32]. Se observa que al usar correcciones de core, en general, tienden a bajar las energías y a reducir el parámetro de red, como se visualiza en el desplazamiento de las curvas hacia abajo y a la izquierda.

Estos resultados no nos permiten ser concluyentes para definir cual de las dos aproximaciones es mejor para describir todas las propiedades presentadas en el presente trabajo ya que el LDA con correcciones de core está en mejor acuerdo en las propiedades magnéticas, no así en caso para el módulo de compresibilidad, donde el GGA con correcciones de core arroja el mejor valor.

#### **4.2.2. Propiedades magnéticas y estructurales del Co hcp**

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos para el caso del Co hcp. Se observa que bajo la LDA el parámetro de red es subestimado, mientras que con la GGA es sobre-estimado. Al contrario, el módulo de compresibilidad es subestimado con el GGA. En la LDA sin corrección también es subestimado con una desviación de un 5.2%, mientras que al usar correcciones de core el valor coincide con el resultado experimental. En cuanto a la magnetización por átomo, cuando no están presentes



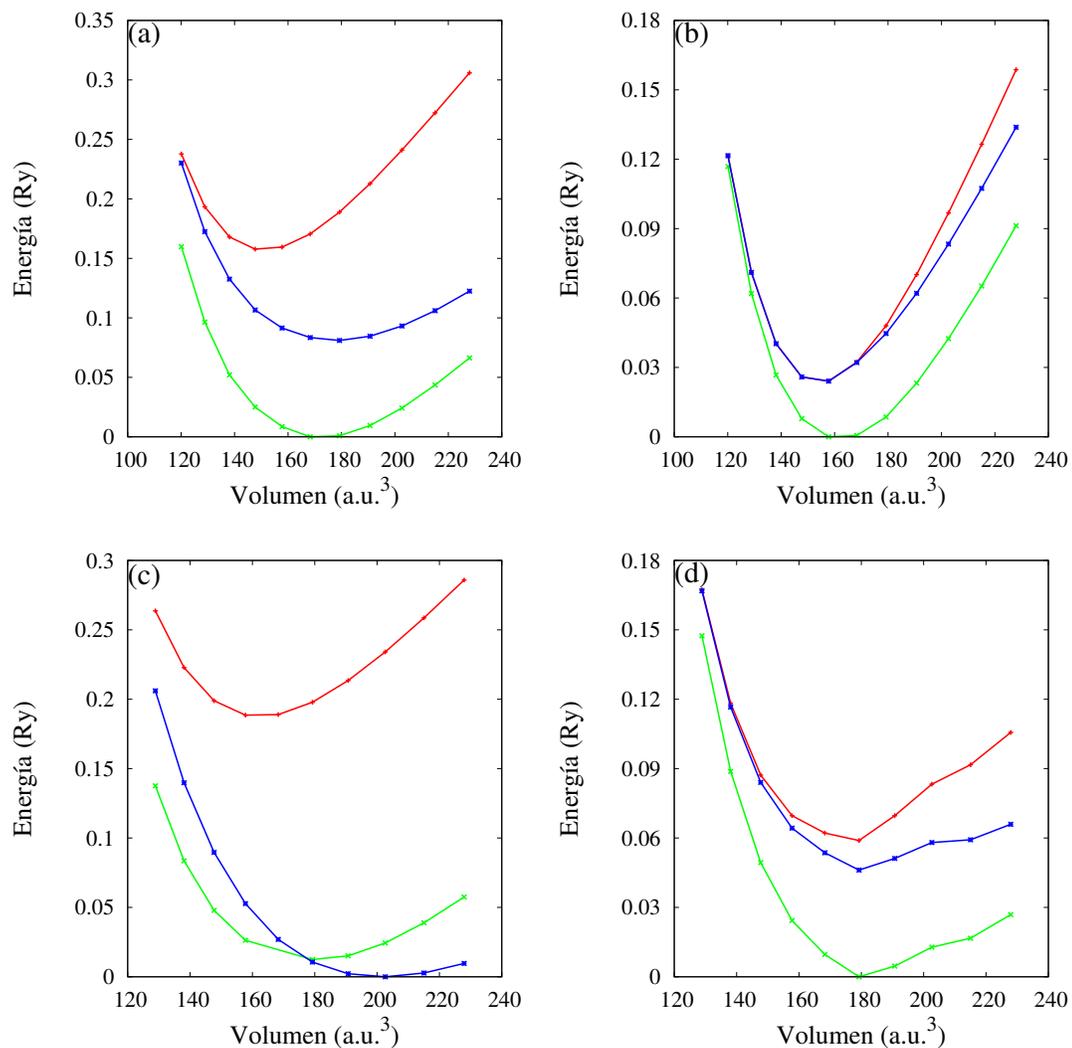
**Figura 4.4:** Energía total en función del parámetro de red para el Fe, en las configuraciones no magnética (línea roja), anti-ferromagnética (línea azul) y ferromagnética (línea verde). Aproximación para la contribución de intercambio-correlación. (a) LDA sin corrección de core, (b) LDA con corrección de core, (c) GGA sin corrección de core y (d) GGA con corrección de core.

correcciones de core el valor obtenido se ubica por encima del valor experimental entre un 30 % y 40 %, al usar correcciones de core se reduce la sobreestimación con la GGA hasta un 19 %. Para la LDA con correcciones de core, la magnetización por átomo es subestimada un 1.3 % del valor experimental.

Para el Co hcp fue fijado el parámetro  $c/a$  en el valor de 1.621, Los cálculos de la energía total para distintos valores del parámetro de red  $a$  fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan para distintas configuraciones magnéticas. En los casos con LDA se obtuvo que la configuración ferromagnética es la más estable, al igual en que el caso donde se usó corrección de core y GGA, lo que coincide con los resultados experimentales. Por el contrario, para el pseudo-potencial de Co con GGA-SC el estado de menor energía es el anti-ferromagnético, como se muestra en la Figura 4.5. También se observan inestabilidades en las curvas de la energía total cuando el cálculo se lleva a cabo GGA-CC, este efecto no fue estudiado en detalle. Al igual que con el Fe se observa que al usar correcciones de core tiende a reducir el parámetro de red, como se visualiza en el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda.

**Tabla 4.7:** Propiedades del Co hcp, con  $c/a=1.6215$ ,  $a_0$  es el parámetro de red en a.u.,  $B_0$  es el módulo de compresibilidad en Mbar, y  $M_{at}$  es la magnetización por átomo en  $\mu_B$ .

Pseudo-potencial	$a_0$	$B_0$	$M_{at}$
LDA-SC	4.67	1.81	2.10
LDA-CC	4.62	1.91	1.56
GGA-SC	4.82	1.48	2.22
GGA-CC	4.86	1.14	1.88
Ref. [41]	4.60		1.634
Exp. [32]	4.74	1.91	1.58



**Figura 4.5:** Energía total en función del parámetro de red para el Co hcp, en las configuraciones no magnética (línea roja), anti-ferromagnética (línea azul) y ferromagnética (línea verde). Aproximación para la contribución de intercambio-correlación (a) LDA sin corrección de core, (b) LDA con corrección de core, (c) GGA sin corrección de core y (d) GGA con corrección de core.

### 4.2.3. Propiedades magnéticas y estructurales del Pt fcc

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos para el caso del Pt fcc. Se observa que bajo la LDA el parámetro de red coincide con el valor experimental, mientras que bajo la GGA el resultado es sobre-estimado en un 2%. Al contrario, el módulo de compresibilidad está subestimado con la GGA en 12%, en la LDA este se sobre-estima en un 5.6% del resultado experimental. En cuanto a la magnetización por átomo, cuando no están presentes correcciones de core, tiene un valor diferente de cero, al usar correcciones de core se reduce hasta aproximadamente 0, lo que está en acuerdo con el hecho experimental. De hecho, el Pt no es un material magnético, esto lo refleja los resultados obtenidos con ambas aproximaciones de intercambio-correlación cuando se utiliza las correcciones de core.

**Tabla 4.8:** Propiedades del Pt fcc,  $a_0$  es el parámetro de red en a.u.,  $B_0$  es el módulo de compresibilidad en Mbar y  $M_{at}$  es la magnetización por átomo en  $\mu_B$ .

Pseudo-potencial	$a_0$	$B_0$	$M_{at}$
Pt-LDA-SC	7.38	2.94	0.33
Pt-LDA-CC	7.40	2.94	0.00
Pt-GGA-SC	7.55	2.45	0.51
Pt-GGA-CC	7.55	2.43	-0.01
Ref [16]	7.40	2.92	0.00
Exp [32]	7.40	2.783	0.00

### 4.3. Nano-clusters de $\text{Fe}_n$ ( $n \leq 5$ )

En esta sección presentamos los resultados obtenidos de distancia de enlace  $a_0$ , energía de enlace  $E_b$  y magnetización por átomo, usando LDA como aproximación para el intercambio-correlación y la inclusión de correcciones de core. De acuerdo con los resultados mostrados en la sección anterior, las correcciones de core combinadas con LDA mostraron mejores resultados para el Fe. Bajo esa premisa, hemos adoptado tal consideración para estudiar un selecto grupo de nano-clusters de Fe.

Los pequeños clusters de  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 5$ ) han sido estudiados extensivamente en el pasado y representan sistemas ideales para probar nuestra implementación del magnetismo no colineal. El magnetismo no colineal permite obtener un mejor entendimiento del comportamiento magnético de estructuras como los clusters de Fe.

Es importante resaltar que nuestro interés es sólo la de verificar si el esquema de magnetismos no colineal que estamos usando funciona. Es por ello que solo nos limitamos a comparar nuestros resultados obtenidos con los resultados de otros autores.

#### **Fe<sub>2</sub>**

En este caso, hemos obtenido una longitud de enlace de 3.82 a.u. y un momento magnético de  $2.75 \mu_B$  por átomo. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura, usando un esquema teórico, ver Tabla 4.9. El valor que hemos obtenido del momento magnético es muy cercano al aportado por *Oda et al.* [33]. A pesar que el esquema para calcular la energía

**Tabla 4.9:** Propiedades magnéticas y geométricas del dímero  $\text{Fe}_2$ . Los acrónimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. GGA: Aproximación de Gradiente Generalizado. HF: Hartree-Fock.

Método	$a_0$	$E_B$	$M_{at}$
Presente	3.82	-0.12	2.75
LDA+PW [33]	3.70	-0.15	2.67
LCAO [34]	3.74	-0.149	3.00
EMT [35]	3.99	-0.149	3.00
LDA+LCGO [36]	3.69	-	3.00
HF [37]	4.86	-0.07	3.00
LDA+U [38]	4.04	-0.09	3.00
GGA [39]	3.75	-0.09	3.00

total es similar en ambos esquemas, se usan ondas planas para expandir las funciones de KS, la diferencia radica en que nuestro cálculo tiene en cuenta correcciones de core para el pseudo-potencial. Los cuales como señalamos en secciones anteriores son necesarios de considerar en sistemas magnéticos, a fin de lograr un mejor acuerdo con los resultados experimentales.

### $\text{Fe}_3$

Existe mucha controversia sobre cuál es la estructura del estado fundamental para el clusters de  $\text{Fe}_3$ . En nuestro estudio probamos la estructura equilateral  $D_{3h}$ . Al igual que el caso del  $\text{Fe}_2$ , nuestros resultados se ubican dentro de los reportados en la literatura, ver Tabla 4.10. El resultado para el momento magnético está en mejor acuerdo con el reportado por *Castro y Slahub*[36], quienes usan una base de funciones localizadas de tipo gaussiana para describir la función de onda. El valor de la longitud de enlace es 4.11 a.u., el cual se acerca a otro trabajos donde

se usó LDA [33], pero la energía de enlace tiende a ser más alta que las reportadas en estos casos.

**Tabla 4.10:** Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de  $\text{Fe}_3$  equilateral. Los acronimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. LCAO: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. HF: Hartree-Fock.

Método	$a_0$	$E_B$	$M_{at}$
Presente	4.11	-0.16	2.77
LDA+PW [33]	3.99	-0.19	2.44
LCAO [34]	3.86	-0.191	2.67
EMT [35]	4.23	-0.229	3
LDA+LCGO [36]	3.95	-	2.70
HF [37]	4.92	-0.059	2.33
LDA+U [38]	4.44	-0.105	4

## $\text{Fe}_4$

En muchos cálculos teóricos para el cluster de  $\text{Fe}_4$  se ha predicho que la estructura más estable es un tetraedro regular o irregular con  $3 \mu_B/atm$ . En el presente trabajo hemos partido de un tetraedro regular y luego de la optimización geométrica de la simetría inicial se mantuvo. Los resultados obtenidos al igual que los reportados por otros autores se señalan en la Tabla 4.11. En nuestro caso hemos obtenido una longitud de enlace de 4.25 a.u., y la magnetización calculada fue de  $2.63 \mu_B/atm$ , resultado que se asemeja al reportado por Oda. *et al.* [33], ellos no incluyen correcciones que core en el pseudo-potencial.

A diferencia de los casos anteriores  $\text{Fe}_2$  y  $\text{Fe}_3$ , aquí encontramos un mayor acuerdo con de nuestra energía de enlace con la reportada en

[33,34,35].

**Tabla 4.11:** Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de  $\text{Fe}_4$  tetragonal. Los acronimos son descritos a continuación. LDA+PW: Aproximación Local de la Densidad y ondas planas. LDA+LCGO: Aproximación Local de la Densidad y Combinación Lineal de Orbitales Gaussianos. LCAO: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos. ETM: Teoría de Medio Efectivo. LDA+U: LDA + término de corrección de Hubbard. HF: Hartree-Fock.

Método	$a_0$	$E_B$	$M_{at}$
Presente	4.25	-0.20	2.63
LDA+PW [33]	4.22	-0.23	2.61
LCAO [34]	4.25	-0.226	3
EMT [35]	4.49	-0.252	2.5
LDA+LCGO [36]	4.17	-	3
HF [37]	5.25	-0.0963	3
LDA+U [38]	4.59	-0.121	4.00

## $\text{Fe}_5$

En cuanto a la estructura para el  $\text{Fe}_5$  se tomó la de una bipiramide trigonal. Al relajar los átomos del cluster hemos encontrado que la longitud de enlace entre átomos basales es de 4.41 a.u., mientras que la separación entre átomos basales y apicales es de 4.36 a.u., con magnetización de los átomos apicales de  $2.89 \mu_B/atm.$  y basales de  $2.74 \mu_B/atm.$  Este resultado indica que hay una interacción ferromagnética entre vecinos más cercanos y una interacción anti-ferromagnética entre los próximos más cercanos, ver Tabla 4.12. En general, nuestros resultados, al igual que el caso de  $\text{Fe}_4$  están en mejor concordancia con los reportados por *Oda et al*[33] y *Castro y Salahub*[36].

**Tabla 4.12:** Propiedades magnéticas y geométricas del cluster de Fe<sub>5</sub>, bipiramide trigonal. LDA+PW: LDA usando Ondas Planas y pseudo-potenciales y LDA+LCGO: LDA usando Combinación Lineal de Orbitales tipo Gaussianos.

Método	$a_0$	$E_B$	$M_{at}$
Presente	4.41-4.32	-0.23	2.74-2.89
LDA+PW [33]	4.48-4.20	-0.25	2.58-2.55
LDA+LCGO [36]	4.46-4.17	-	2.8-2.8

#### 4.4. Relajación de Pt(111)

Antes de presentar los resultados obtenidos para los átomos (Fe y Co) adsorbidos sobre una superficie de platino, a continuación se exponen los resultados hallados de la relajación para las tres primeras capas de átomos de una superficie limpia de Pt(111). Para llevar a cabo la simulación se construyó una súper-celda con cinco capas de átomos de Pt, donde sólo a los átomos de las primeras tres capas se les permitió moverse en dirección perpendicular al plano de la superficie. Los resultados muestran que la distancia entre la primera y la segunda capa de átomos es de 4.29 a.u., lo cual corresponde a una expansión de +0.5 % con respecto a la distancia no relajada entre capas de 4.27 a.u.. El valor calculado de la expansión de la primera capa coincide con el reportado de medidas experimentales usando SPLEED (*Spin-Polarized Low Energy Electron Diffraction*)[40].

Para la relajación de la segunda y tercera capa se encontró que la distancia de separación se contrae en -0.25 %. No encontramos resultados experimentales para corroborar este valor. pero al compararlo con el resultado obtenido por *Lehmert et al* [41], quienes usaron un esquema PAW (*Projector Augmented Waves*) bajo el formalismo de DFT, se observa que

nuestro resultado, obtenido con pseudo-potenciales ultra-suaves y ondas planas, es ligeramente inferior al valor de  $-0.5\%$  reportado por ellos.

#### **4.4.1. Fe/Pt(111)**

Los resultados que se presentan en esta sección corresponden a los de la simulación hecha sobre el sistema Fe/Pt(111), usando una super-celda con cuatro capas de átomos de Pt y una capa de átomos de Fe, sólo a los átomos de las primeras tres capas se le permitió la relajación a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie.

Inicialmente, el átomo de Fe se colocó en los sitios de alta simetría de la superficie Pt(111) (tope, puente, hoyo hcp, hoyo fcc) a fin de conocer en cuál de ellos se adhiere el átomo de Fe. Encontramos que el átomo se ubica en el hoyo fcc a una distancia de 3.79 a.u. de la capa de átomos de Pt, mientras que el segundo sitio más favorable para adsorción es el hoyo hcp con apenas una diferencia de 2 mRy. El lugar de absorción obtenido está reportados de acuerdo con el reportado en la literatura.

Luego de la relajación de la superficie, la distancia entre la capa Fe y la primera capa de Pt se reduce a un  $11.3\%$ , la distancia entre las siguientes capas de Pt aumentan en un  $3.6\%$  y  $0.9\%$ . Los resultados se muestran en la Tabla 4.13. La deposición de los átomos de Fe sobre la superficie Pt(111) tiende a aumentar la relajación de la superficie, se incrementa aún más la expansión de la primera capa de átomos de Pt.

El momento magnético del átomo de Fe depositado sobre la superficie de Pt(111), así como el momento magnético de átomo de Pt de la primera capa fueron calculados, los resultados se muestran en la Tabla 4.14.

**Tabla 4.13:** Propiedades estructurales calculadas para la mono-capa de Fe/Co sobre Pt(111),  $\Delta_{i-j}$  representan la distancia entre la capa  $i$  y la capa  $j$  en a.u. Los valores entre paréntesis denotan el porcentaje de cambio de la distancia entre capas con respecto a la separación entre planos no relajados.

	Fe/Pt(111)	Ref.[41]	Co/Pt(111)	Ref.[41]
$\Delta_{1-2}$	3.790(-11.2 %)	3.862(-11.1 %)	3.668(-14.09 %)	3.772(-13.2 %)
$\Delta_{2-3}$	4.423(3.6 %)	4.501(3.7 %)	4.325(1.28 %)	4.469(2.9 %)
$\Delta_{3-4}$	4.310(0.9 %)	4.386(1.0 %)	4.239(-0.73 %)	4.388(1.1 %)

Encontramos que se produce un incremento del momento magnético del átomo de Fe superior al que se produce sobre el átomo de Pt. Este incremento es 40 % mayor en comparación con su valor natural, mientras que en el Pt el incremento es pequeño. Lo que indica que el desbalance entre las densidades de carga con *spins* diferentes a consecuencia de los efectos de polarización es menor sobre los átomos de Pt que sobre los átomos de Fe. Nuestros valores calculados de los momentos magnéticos están en buen acuerdo a los reportados por *Lehmert et al* [41].

En la Tabla 4.15, se presentan los resultados obtenidos para la anisotropía magnética, la cual fue calculada tomando las diferencias de energías para dos estados de magnetización, uno en dirección perpendicular al plano de la superficie y otro en dirección paralela a ella. La energía de

**Tabla 4.14:** Momentos magnéticos de los átomos de Fe/Co sobre la superficie de Pt(111) en dirección perpendicular a este ( $\perp$ ) y paralelo a este ( $\parallel$ ), los valores están expresados en  $\mu_B$ .

		Fe/Pt(111)		Co/Pt(111)	
		$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
Fe/Co	Presente	2.983	2.950	1.962	1.957
	Ref [41]	2.987	2.990	2.022	2.022
Pt	Presente	0.255	0.244	0.314	0.307
	Ref [41]	0.261	0.264	0.362	0.363

**Tabla 4.15:** Anisotropía magnética con respecto al eje perpendicular a la superficie Pt(111), expresados en  $\mu Ry$ .  $E_\alpha$  denota la energía obtenida cuando la magnetización está en la dirección  $\alpha$ . Los valores entre paréntesis son calculados con respecto al eje  $y$ , mientras los demás son con respecto al eje  $x$ .

	Fe/Pt(111)	Co/Pt(111)
Anisotropía magnética	$E_\perp - E_\parallel$	$E_\perp - E_\parallel$
Presente	-44.62(-41.30)	-0.05(-0.24)
Ref [41]	-44.04	45.59

anisotropía magnética obtenida para Fe/Pt(111) fue de  $-44.62 \mu Ry$  a lo largo del eje  $x$ , mientras que en la dirección del eje  $y$  fue  $-41.30 \mu Ry$ . De manera que el eje de fácil magnetización se ubica a lo largo del eje  $x$ .

#### 4.4.2. Co/Pt(111)

La super-celda usada en este caso es similar a la descrita para Fe/Pt(111), con 4 átomos de Pt y uno de Co. Se permitió la relajación de las primeras tres capas manteniendo fijas las otras. La adsorción se probó en los sitios de alta simetría de la superficie y encontramos que el átomo de Co se ubica a una altura de 3.67 a.u. sobre el hoyo fcc, la energía para el hoyo fcc está 0.01 Ry por debajo de la energía del hoyo hcp. Resultado que pareciera contradictorio al obtenido por *Lehmert et al* [41], quien señala que la adsorción más favorable para Co sobre Pt(111) es en el hoyo hcp. Pero es precisamente en los hoyos (hcp y fcc), donde hay mayor dificultad para obtener la convergencia de los resultados, sus diferencias de energía son muy pequeñas. La dificultad para la convergencia radica en que hay más variables de coordinación en comparación con otros sitios de la superficie tal como el puente o el tope de los átomos.

Al relajar la superficie, la distancia entre la capa de Co y la primera capa de Pt disminuye en un 14.09 %, la distancia entre la primera capa de Pt y la segunda capa de Pt aumenta un 1.28 %, mientras que la distancia entre la segunda y tercera se reduce un 0.7 %. El comportamiento hallado para las primeras tres capas es similar al reportado por *Lehmert et al* [41], los resultados se resumen en la Table 4.13. De manera similar como en el caso de Fe, los átomos de Co producen un aumento en la expansión de la primera de Pt, pero un poco más pequeña que la producida por el Fe.

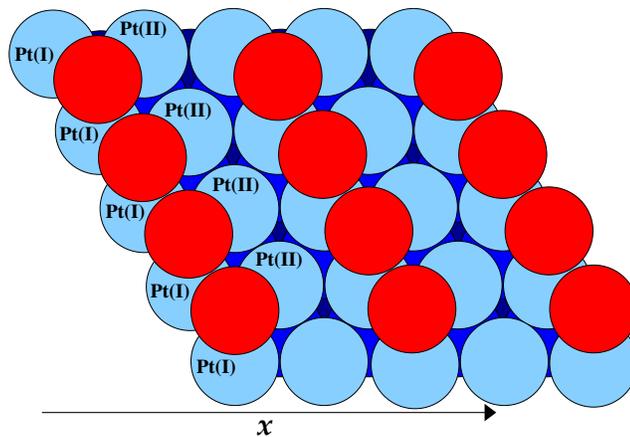
Los momentos magnéticos de los átomos de Co depositados sobre la superficie y el átomo de platino de la primera capa se muestra en la Tabla 4.14. La magnetización sobre el átomo de Co se incrementa en un 26 % de su valor normal, mientras que una magnetización más pequeña se produce sobre el átomo de Pt. Al igual que en el caso de Fe/Pt, los momentos magnéticos calculados están en concordancia a los reportados por *Lehmert et al* [41].

Los resultados de la anisotropía para el sistema Co/Pt(111) se presentan en la Tabla 4.15. Hemos encontrado un valor de la anisotropía magnética muy por debajo del reportado por *Lehmert et al* [41], no encontramos otras referencias a fin de realizar una segunda comparación. De acuerdo a nuestros resultados, el eje de fácil magnetización se ubica paralelo al eje  $y$ .

#### **4.5. Nano-alambre de Fe(Co) sobre Pt(111)**

En el caso de los nano-alambres de Fe(Co) sobre platino se usó una celda  $2 \times 1$  cuya super-celda contiene ocho (8) átomos de Pt y uno (1) de Fe(Co).

Antes de iniciar la simulación, la separación entre las capas de átomos fue fijada a las distancias obtenidas en los casos descritos en la sección anterior. Luego a las primeras capas se le permitió relajarse en la dirección perpendicular a la superficie, manteniendo fijas las dos últimas. Los átomos de Fe(Co) fueron colocados sobre los hoyos como se ilustra en la Figura 3.4. Luego se procedió a relajar la superficie y calcular sus propiedades. Los efectos de intercambio-correlación fueron aproximados a través de LDA y correcciones de core fueron incluidas. Es importante resaltar que la configuración usada para simular los nano-alambres, necesita de una cantidad importante de tiempo de CPU, el cual se ubicó alrededor de 2 a 3 semanas de cálculo continuo para cada configuración.



**Figura 4.6:** Esquema del nano alambre de Fe(Co) sobre la superficie Pt(111). Pt(I) y Pt(II) representan los dos átomos de platino presentes en la primera capa. Las esferas rojas representan el átomo de Fe o de Co, según sea el caso.

**Tabla 4.16:** Distancias de enlace entre los átomos de Fe(Co) del nano-alambre y los átomos de Pt en la superficie, medidos en a.u.

Longitudes de enlace	Fe/Pt(111)		Co/Pt(111)	
	Presente	Ref[42]	Presente	Ref [24]
Fe(Co)-Pt(I)	4.57	4.56	4.57	-
Fe(Co)-Pt(II)	4.68	4.69	4.61	4.61

#### 4.5.1. Fe/Pt(111)

En la Tabla 4.16 se señalan los resultados obtenidos para las distancias de enlace entre el átomo de Fe y los átomos de Pt de la superficie señalados en la Figura 4.6. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados por *Tsujikawa et al* [42]. Se encontró también que la distancia de separación entre el átomo de Fe y los átomos de Pt de la primera capa se incrementa en comparación con el resultado obtenido para el sistema Fe/Pt(111). Este aumento en la distancia de enlace es una consecuencia de la reducción de las interacciones laterales con átomos de Fe, debido a que el nano-alambre usado presenta un menor cubrimiento sobre la superficie de Pt.

Por otra parte para los momentos magnéticos de los átomos de Fe y los de Pt sobre la superficie, se visualizan pequeños cambios sobre ellos en comparación con los resultados obtenidos para el sistema Fe/Pt(111). Apenas un 5% para el Fe mientras que los átomos de Pt se mantienen casi constantes, ver Tabla 4.17. nuestros resultados están de acuerdo con los reportado por la referencia [42].

### 4.5.2. Co/Pt(111)

Para el caso de nano-alambre de Co, se hallan expansiones superiores al caso anterior. También se observa un aumento en la distancias de enlace entre el átomo de Co y los átomos de Pt, solo que el incremento es mayor al obtenido para el nano-alambre con Fe, ver Tabla 4.16. Lo que evidencia que las interacciones laterales entre los átomos depositados sobre la superficie de Pt son más relevantes para el Co. Los resultados están de acuerdo con los reportados por *Conte et al* [24].

Finalmente para los momentos magnéticos para los átomos de Co y Pt también se encontró una variación muy pequeña, tanto para los átomos de Co y los de Pt. Similar que en el caso anterior, los resultados obtenidos para los momentos magnéticos presentan un buen acuerdo con los reportados por *Conte et al* [24].

Comparado con la magnetización para el Fe, encontramos que la superficie de Pt induce una magnetización mayor sobre el átomo de Co que la producida sobre el átomo de Fe.

**Tabla 4.17:** Momentos magnéticos de *spin* (en  $\mu_B$ ) a lo largo del eje  $z$  para el Fe(Co) y Pt en las capas superficiales.

Momento Magneticos	Fe/Pt(111)		Co/Pt(111)	
	Presente	Ref[42]	Presente	Ref [24]
$\mu_s(\text{Fe/Co})$	3.120	3.045	2.050	2.12
$\mu_s(\text{Pt-I})$	0.247	0.266	0.267	0.14
$\mu_s(\text{Pt-II})$	0.244	0.262	0.246	0.14

## CONCLUSIONES

Hemos estudiado propiedades geométricas y magnéticas de nanoalambres de Fe y Co depositados sobre una superficie de Pt(111). La simulación se llevó a cabo usando un esquema basado en el uso de pseudo-potenciales ultra-suaves y ondas planas bajo el formalismo de la teoría del funcional de la densidad para sistemas no colineales. Entre los puntos más destacados del presente trabajo podemos señalar los siguientes:

- Cálculos hecho con pseudo-potenciales para las energías de excitación de los átomos de Co, Fe y Pt, reproducen valores obtenidos usando un esquema con todos los electrones. Este hecho representa una prueba de confiabilidad de un modelo basado en el uso de pseudo-potenciales.
- El uso de correcciones de core reduce las discrepancias entre las energías de excitación calculada con todos los electrones y la obtenidas usando los pseudo-potenciales.
- En este estudio se mostró que los pseudo-potenciales ultra-suaves relativistas construidos con correcciones de core con LDA aplicados a metales de transición reproducen las propiedades geométricas y magnéticas con una buena precisión.
- El uso de pseudo-potenciales ultra-suaves con corrección de core y LDA en los clusters de  $Fe_n$  ( $n=2-5$ ), mostró que el estado fundamental de las estructuras investigadas coincidieron con los reportados en la literatura.

- Se encontró que el eje fácil de magnetización, para las mono-capas Fe/Pt(111) y Co/Pt(111), se ubican en direcciones paralelos al plano de la superficie.
- Los resultados de la magnetización y longitudes de enlaces están en buen acuerdo con los reportados por otros autores, quienes usan esquemas teóricos diferentes al usado en el presente trabajo.
- Se encontró que la longitud de enlace de los átomos de Fe y Co, cuando forman estructuras de nano-alambres, se incrementa como consecuencia de la reducción de las fuerzas de interacción lateral entre los átomos depositados sobre la superficie.
- No se observó cambios importantes sobre los momentos magnéticos de los átomos de Fe y Co adsorbidos sobre la superficie en el arreglo de nano-alambres, cuando se comparan con los resultados obtenidos para los sistemas Fe/Pt(111) y Co/Pt(111).
- De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que la mejor manera de estudiar los sistemas magnéticos considerados en el presente trabajo es utilizando la aproximación local de la densidad e incluir correcciones de core.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Pradeep, T. (2007). *Nano The Essentials: Understanding Nanoscience And Nanotechnology*. Mc-Graw Hill, New Delhi.
2. Gouzhen, S. 2008. Fabrication and characterization of metal oxide nanowire sensor. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2: 160.
3. Fashen L, et al. 2002. Magnetic moments orientations in alpha-Fe nanowire array embedded in anodic aluminium oxide templates. *J. Phys: Condens Matter*, 14: 6875-6882.
4. Conte, A. M. 2007. *New tools based on density-functional-theory with case applications to solids, surfaces, wires, and molecules*. Tesis Ph.D., SISSA.
5. P. Gambardella; S. Rusponi; M. Veronese; S. S. Dhesi; C. Grazioli; A. Dallmeyer; I. Cabria; R. Zeller; P. H. Dederichs; K. Kern; C. Carbone y H. Brune. 2003. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science* 300: 1130-1133.
6. Hohenberg, P. y Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136: B864-B871.
7. Kohn, W. y Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138.
8. Parr, R. G.; Yang W. 1989. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford.

9. Kohanoff, Jorge 2006. *Electronic Estructure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, Cambridge.
10. Feynman, R. P. 1939. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, *56*: 340-343.
11. Pulay, P. 1969. Ab initio calculation of force constant and equilibrium geometries in poliatomics molecules. *Theory Mol. Phys.*, *17*: 197-204.
12. Brigham O. B. 1988. *The Fast Fourier Transform and its Applications*. Prentice Hall.
13. Hamann, D. R.; Schlüter, M. y Chiang, C. 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, *43*: 1494-1497.
14. Troullier, N. y Martins, J. L. 1990. Efficient pseudopotential for plane-wave calculation. *Phys. Rev. B*, *43*: 1993-2006.
15. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, *41*: 7892-7895.
16. Corso, A. D. y Conte, A. M. 2005. Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt. *Phys. Rev. B*, *71*: 115106-(1-8).
17. Ceperley, D. M. y Alder, B. J. 1980. Ground State of the Electron Gas of a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, *45*: 566-569.
18. Kleinman, L. y Bylander, D. M. 1982. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* *48*: 1425-1428.

19. Rape, A. M.; Rabe, K. M. y Kaxiras, E.; Juannopoulos, J. D. 1990. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41: 1227-1230.
20. Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; y Schlüter, M. 1982. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26: 4199-4228.
21. Louie, S. G.; Froyen, S. y Cohen, M. L. 1982. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26: 1738-1742.
22. Schiff, L. I. 1968. Quantum Machanics. Tercera Edición. Physics Series. Singapur. Mc Graw Hill.
23. Monkhorst, H. J. y Pack J. D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192.
24. Conte, A. M.; Fabris, S. y Baroni, S. 2008. Properties of Pt-supported Co nanomagnets from relativistic density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 78: 014416-(1-8).
25. Perdew, P. y Zunger, A. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23: 5048-5079.
26. Perdew, J. P.; Burke K. y Ernzerhof M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868.
27. Murnaghan, M. O. 1944. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. N.A.S.*, 30: 244.

28. Methfessel, M. y Paxton, A. T. 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40: 3616-3621.
29. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; Fabris, S.; Fratesi, G.; de Gironcoli, S.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P. y Wentzcovitch, R. M. 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys: Condens Matter*, 21: 395502-(1-19).
30. Head1, J. D. y Zerner, M. C. 1985. A Broyden Fletcher Goldfarb Shanno optimization procedure for molecular geometries. *Chem. Phys. Lett.*, 122: 264-270.
31. T. Sasaki, A. M. Rappe y S. G. Louie. 1995. Ab initio optimized pseudopotential calculations of magnetic systems. *Phys. Rev. B*, 52: 12760–12765.
32. C. Kittel. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. Septima edición. Wiley. New York.
33. T. Oda, A. Pasquarello y R. Car. 1998. Fully Unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 80: 3622–3625.

34. Chen, L.; Wang, C. S.; Jackson, K. A. y Pederson, W. R. 1991. Theory of magnetic and structural ordering in iron clusters. *Phys. Rev. B*, *44*: 6558–6561.
35. O. B. Christensem y M. L. Cohen. 1993. Ground-state properties of small iron clusters. *Phys. Rev. B*, *47*: 13643–13647.
36. M. Castro y D. R. Salahub. 1994. Density-functional calculation for small iron clusters  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Fe}_n^+$  y  $\text{Fe}_n^-$  for  $n \leq 5$ . *Phys. Rev. B*, *49*: 11842–11852.
37. G. M. Pastor, J. D. Davila, y K. H. Bennemann. 1989. Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metals clusters. *Phys. Rev. B*, *40*: 7642-7654.
38. G. Kim, Y. Park, M. J. Han, J. Yu, C. Heo y Y. H. Lee. 2009. Structure and magnetism of small Gd and Fe nano clusters: LDA + U calculation. *Solid State Comm.*, *149*: 2058-2060.
39. M. Samah y B. Moula. 2011. Ab-initio study of structural, electronic and magnetic properties of iron clusters  $\text{Fe}_n$  ( $n = 2 - 13$ ). *Rev. Mex. Fis.*, *57*: 166-171.
40. Feder, R.; Pleyer H.; Bauer P. y Müller N. 1981. Spin polarization in low-energy electron diffraction: Surface analysis of Pt(111). *Surf. Sci.*, *109*:419-434.
41. Lehnert, A.; Dennler, S; Błoński, P.; Rusponi, S.; Etzkorn, M.; Moulas, G.; Bencok, P.; Gambardella, P.; Brune, H.; Hafner, J.

2010. Magnetic anisotropy of Fe and Co ultrathin films deposited on Rh(111) and Pt(111) substrates: An experimental and first-principles investigation. *Phys. Rev. B*, 82: 094409-(1-23).
42. Tsujikawa, M.; Hosokawa, A. y Oda, T. 2007. Magnetic anisotropies of iron on the Pt(111) surface. *J Phys Condens Matter*, 19: 365208-(1-8).

# **HOJA DE METADATOS**

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	<b>Propiedades Magnéticas y Estructurales de Sistemas de Baja Dimension, Nano-Alambres de Co y Fe Sobre Superficie de Pt</b>
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Campos Patiño, Kilver Jesús</b>	<b>CVLAC</b>	<b>17.762.075</b>
	<b>e-mail</b>	<b>kilvercampos@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

Palabras o frases claves:

<b>Propiedades Magnéticas</b>
<b>Nanoalambre</b>
<b>Anisotropía Magnética</b>
<b>Ab initio</b>

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

### Resumen (abstract):

Se estudiaron las propiedades geométricas y magnéticas de nano-alambres de Fe y Co sobre una superficie de Pt(111) usando un esquema de ondas planas y pseudo-potenciales ultra-suaves en el marco de la teoría del funcional de la densidad para sistemas no colineales. Se contruyeron pseudo-potenciales ultra-suaves y relativistas para átomos de Fe, Co y Pt, también se incluyó correcciones de core. Se usó dos tipos de aproximaciones para aproximar los efectos de intercambio-correlación (LDA y GGA), la cual permitió definir cuál de ellas se adapta mejor para describir las propiedades geométricas y magnéticas de los sistemas tratados en el presente trabajo. Para los átomos de Fe, Co y Pt, se probó la transferibilidad de los pseudo-potenciales contruidos para cada uno de ellos y se calcularon sus propiedades magnéticas y estructurales en sus fases cristalinas, comparándolas con datos teóricos y experimentales. Los resultados mostraron que un esquema con LDA y correcciones de core conlleva a una mejor descripción de las propiedades calculadas. También se estudiaron los clusters de Fe<sub>n</sub> (n=2-5) a fin de comparar las propiedades obtenidas con las reportadas en la literatura y establecer un mayor grado de confianza del modelo teórico usado. Los resultados obtenidos de la relajación de la superficie de Pt(111) coinciden con los reportados de medidas experimentales de difracción de electrones con  $\text{spin}$  polarizado de baja energía. Para la deposición de átomos de Fe sobre una superficie de Pt(111) se encontró que el sitio de mayor adsorción se ubica en los hoyos fcc al igual que lo hacen los átomos de Co. Se calculó la relajación de las capas de Pt cuando átomos de Fe y Co son depositados sobre ella, encontrándose que el Fe tiende a producir una mayor expansión de la primera capa de átomos de Pt. También se calcularon los cambios en la magnetización inducida por la superficie de Pt sobre los átomos de Fe, Co, encontrándose que sobre el Fe se produce una mayor magnetización inducida. La anisotropía magnética se calculó a fin de conocer el eje de fácil magnetización, mostrando que en ambos casos Fe/Pt(111) y Co/Pt(111) se ubica en dirección paralela al plano de la superficie. No se observaron cambios significativos sobre los momentos de los átomos de Co y Fe cuando forman un nano-alambre, pero si se notó un cambio significativo en la longitud del enlace, a consecuencia de la reducción de las interacciones laterales.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<b>Betancourt Tineo, Ángel Eduardo</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>8.434.642</b>
	<b>e-mail</b>	<b>a.e.betancourt@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Luigi Agreda, Ney José</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>4.029.742</b>
	<b>e-mail</b>	<b>nluigi51@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Ruiz Gomez, Juan Carlos</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>8.442.683</b>
	<b>e-mail</b>	<b>jruiz@sucre.udo.edu.ve</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

Fecha de discusión y aprobación:

**Año      Mes      Día**

<b>2013</b>	<b>02</b>	<b>05</b>
-------------	-----------	-----------

Lenguaje: SPA \_\_\_\_\_

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

<b>Nombre de archivo</b>	<b>Tipo MIME</b>
<b>Tesis_Kilver.pdf</b>	<b>Application/adobe</b>

Alcance:

**Espacial :** \_\_\_\_\_ **(Opcional)**

**Temporal:** \_\_\_\_\_ **(Opcional)**

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en Física

---

**Nivel Asociado con el Trabajo:** Licenciado

---

**Área de Estudio:** Materia Condensada

---

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:** Universidad de Oriente

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Letido el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR <i>[Firma]</i>
FECHA 05/08/09 HORA 5:30

Cordialmente,

**JUAN A. BOLANOS CUNPELE**  
Secretario

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

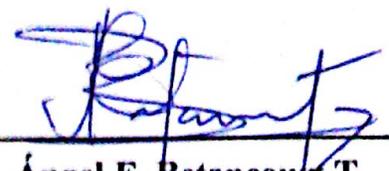
JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) :** “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

  
\_\_\_\_\_  
**Kilver J. Campos P.**  
**AUTOR**

  
\_\_\_\_\_  
**Ángel E. Betancourt T.**  
**TUTOR**