

Tesis de Posgrado

Estabilidad y propiedades electrónicas de agregados de metales de transición

Guevara, Alejandro Javier

1998

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Guevara, Alejandro Javier. (1998). Estabilidad y propiedades electrónicas de agregados de metales de transición. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3054_Guevara.pdf

Cita tipo Chicago:

Guevara, Alejandro Javier. "Estabilidad y propiedades electrónicas de agregados de metales de transición". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3054_Guevara.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Tema de Tesis

Estabilidad y propiedades
electrónicas de agregados de
metales de transición

por

Alejandro Javier GUEVARA

Directora de Tesis
Dra. Ana María LLOIS

Co-Directora
Dra. Mariana WEISSMANN

Lugar de Trabajo
Departamento de Física.
Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires

Área: Ciencias Físicas
Julio de 1998

7⁹²

Resumen

Durante los últimos años ha habido un gran interés en el estudio de pequeños agregados (clusters) metálicos. En particular, los clusters de metales de transición (MT) son muy atractivos por su magnetismo y reactividad química en conexión con los procesos catalíticos. En esta tesis mostramos que es posible estudiar propiedades electrónicas de pequeños agregados de MT teniendo como punto de partida parámetros del estado sólido.

Proponemos primero un potencial modelo semiempírico para simular propiedades de materiales y clusters de MT. La parte atractiva del potencial se obtiene a partir de un Hamiltoniano de uniones fuertes que tiene en cuenta la simetría de los orbitales d y conduce a una dependencia con la potencia $2/3$ de la coordinación efectiva (o segundo momento de la densidad local de estados) en lugar de la dependencia usual de la raíz cuadrada. Para el uso de este modelo de potencial en materiales específicos, se deben ajustar cuatro parámetros con datos experimentales del volumen. Presentamos dos tipos de parametrización y calculamos propiedades del volumen, defectos, superficies, y de clusters, comparando con experimentos, cálculos *ab initio*, y la aproximación usual del segundo momento.

En una segunda etapa mostramos que nuevamente el uso de parámetros del volumen con un buen tratamiento de las superficies da las herramientas necesarias para cálculos de estructura electrónica de clusters de MT, en el marco de un Hamiltoniano Hubbard parametrizado en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta. El Hamiltoniano modelo tiene en cuenta el "spillover" electrónico que se produce en la superficie del cluster. Hacemos los cálculos para clusters fcc y bcc de hasta 260 átomos haciendo uso de propiedades de simetría. Obtenemos momentos magnéticos (por átomo y capa) y potenciales de ionización para clusters de Ni, de Co y de Fe. También calculamos las propiedades magnéticas de clusters mixtos, específicamente, clusters de Co recubiertos de Ag. Mostramos como el momento magnético total de estos sistemas presenta un amplio rango de posibles valores dependiendo de la distribución de los átomos de Ag en la superficie. Esto último podría tener importantes consecuencias en la magnetorresistencia de sistemas granulares. Comparamos con cálculos *ab initio* (FP-LAPW) periódicos hechos para algunas estructuras particulares.

Abstract

During the last decade there has been great interest in the study of small metallic clusters. In particular, transition-metal (TM) clusters are very attractive because of their magnetic and chemical reactivity in connection with catalytic processes. In this thesis we show that it is possible to study the properties of small TM clusters by taking as starting point parameters from the bulk state.

We propose first a semiempirical model potential to simulate properties of fcc TM materials and clusters. The attractive part of the potential is obtained from a tight-binding Hamiltonian that takes into account the symmetry of the d orbitals and leads to a $2/3$ power dependence on the effective coordination (or second moment of the local density of states) instead of the usual square-root dependence. In order to use this potential for specific materials, four parameters are adjusted with bulk experimental data. We present two different parametrizations and calculate bulk, defect, surface, and cluster properties comparing with experiment, *ab initio* calculations, and the usual second-moment approximation.

In a second step we show that, again, the use of bulk parameters with a good treatment of the surfaces gives the necessary tools for electronic structure calculations of TM clusters within a parametrized Hubbard Hamiltonian in the unrestricted Hartree-Fock approximation. The model Hamiltonian takes into account electron spillover on the cluster surface. We perform calculations for fcc and bcc clusters of up to 260 atoms making use of symmetry properties. We obtain magnetic moments per atom and shell, and ionization potentials for Ni, Co and Fe clusters. We also calculate the magnetic properties of mixed clusters, specifically, Co clusters covered by Ag atoms. We show that the total magnetic moment of these systems presents a wide range of possible values depending on the distribution of Ag atoms on the surface. This last finding could have important consequences for the Giant Magnetoresistance Effect of granular systems. We compare with 3D FP-LAPW calculations done for some particular structures.

A Camila, Joaquín y Ale

Índice

Introducción	1
1 Cohesión en metales de transición	3
1.1 Introducción .	3
1.2 Antecedentes	7
1.2.1 Modelo simple de Friedel .	7
1.2.2 La aproximación del segundo momento de la densidad de estados	9
1.3 Consideración de la simetría de los orbitales <i>d</i> . Comportamiento para baja coordinación	11
1.3.1 Átomo con vacancias cercanas	13
1.3.2 Átomo en superficie .	22
1.3.3 Red ordenada de vacancias .	23
1.4 Resumen y Conclusiones	24
2 Potenciales para simulación numérica	28
2.1 Introducción .	28
2.2 Potenciales dependientes del segundo momento	29
2.3 Parametrización .	31

2.4	Resultados de volumen y distintos tipos de defectos	36
2.4.1	Energías y constantes elásticas .	36
2.4.2	Energías de superficie . .	38
2.4.3	Fonones	39
2.4.4	Curva de Rose .	41
2.5	Clusters	43
2.6	Resumen y Conclusiones	51
3	Magnetismo en clusters	56
3.1	Introducción .	56
3.2	Criterio de Stoner y Magnetismo de baja dimensión	59
3.3	Superficies de metales de transición . .	61
3.4	Magnetismo de clusters de Ni, Co y Fe	62
3.4.1	Método de Cálculo	62
3.4.2	Resultados . . .	66
3.4.3	Análisis de los resultados . .	72
3.5	Potencial de Ionización	78
3.5.1	Método de cálculo	78
3.5.2	Resultados	81
3.6	Isomerización	85
3.7	Resumen y Discusión	86
4	Clusters mixtos	92
4.1	Introducción . .	92

4.2	Método de cálculo . .	94
4.3	Resultados . .	95
4.3.1	Clusters de Co rodeados de Cu	95
4.3.2	Sistemas Co-Ag .	97
4.4	Cálculos <i>ab initio</i> en películas delgadas	107
4.5	Resumen y Discusión	109
	Conclusiones	114
	Apéndices	115
A	Método Tight-Binding o de uniones fuertes.	
	Soluciones aproximadas.	116
A.1	Hamiltoniano de uniones fuertes .	116
A.2	Densidad de estados	118
A.3	Método de Recurrencia .	119
A.4	Momentos de la densidad de estados	121
B	Método <i>ab initio</i> LAPW.	
	Conceptos básicos	123
B.1	Teoría de la Funcional de la Densidad .	123
B.2	Método LAPW	125

Introducción

Dentro de la Física de los Materiales los clusters representan un estado de la materia intermedio entre el átomo y el sólido y con propiedades físicas y químicas propias ¹. Los clusters fueron usados como modelos para cálculos de propiedades electrónicas de superficies, sin embargo en la última década ha habido un interés creciente en el estudio de las propiedades intrínsecas de los mismos debido a su importancia en ciencia básica y aplicada ^{2,3}. En la literatura el estudio de clusters pequeños, de unos pocos átomos, se ha encarado hasta ahora con métodos comúnmente usados en átomos y moléculas, por ejemplo, cuando alguno de estos métodos es parametrizado se suele hacer el ajuste de los parámetros usando datos experimentales del dímero del material en cuestión. Recién en los últimos años se empezaron a aplicar métodos usuales de la física del estado sólido.

La característica de un cluster es que presenta un gran número de átomos en superficie y por lo tanto muy baja coordinación. Cuando se consideran clusters con un número de átomos creciente encontramos que algunos de éstos tienen un entorno local semejante al del sólido. Uno de los problemas fundamentales en el estudio de clusters es entonces entender cómo varían las propiedades físicas cuando un electrón, inicialmente perteneciente a un único átomo, pasa a pertenecer a un grupo de átomos llegándose así a un comportamiento que se asemeja al del estado sólido. Esto es particularmente importante en clusters de metales en los cuales ocurre una transición desde un estado localizado (como en un átomo) a uno deslocalizado (como en un sólido) en función del tamaño. Esta transición debería manifestarse en la mayoría de las propiedades electrónicas: aparición de excitaciones colectivas (plasmones); presencia de momentos magnéticos localizados versus presencia de momentos magnéticos itinerantes; modificaciones en la actividad catalítica y en magnitudes relacionadas tales como el potencial de ionización, la afinidad electrónica, etc.

¹ *Clusters of Atoms and Molecules*, ed. por H. Haberland (Springer-Verlag, 1994)

² *Physics and Chemistry of Small Clusters*, NATO ASI Series B: Physics Vol. 158, ed. por P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khanna, Plenum Press, New York, 1987.

³ *Small Particles and Inorganic Clusters*, ed. por C. Chapon, M.F. Gillet, C.R. Henry: Z. Phys. D 12 (1989).

En un trabajo experimental reciente ⁴, por medio de un estudio de fotoemisión en clusters cargados de Cu, Ni, Pd y Pt, se ha observado que la transición localización-deslocalización comienza para tamaños muy pequeños como por ejemplo para Ni₇ y para Pd₇. Con este resultado como antecedente se plantea el desafío de estudiar clusters de metales de transición utilizando un punto de vista propio de la física del sólido. Partiendo de nuestros conocimientos de los materiales (y sus aleaciones) en el estado sólido, la pregunta que nos hacemos es si podremos describir correctamente el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de clusters de metales de transición usando parámetros del volumen.

Es claro que desde el punto de vista del sólido, son los átomos superficiales o de muy baja coordinación los que deben ser tratados con cuidado. ¿ Se pueden aplicar nuestros conocimientos sobre superficies de metales de transición a los átomos superficiales de los clusters, cuya coordinación puede ser todavía menor que la de los átomos de las superficies de un sólido? La vinculación entre coordinación y ocupación de los orbitales *d* (o banda *d* en el sólido) es un tema recurrente en el estudio de los sistemas compuestos por metales de transición. El estudio de cómo varían las propiedades físicas y químicas en función de la coordinación y llenado de los orbitales *d* ha permitido entender tendencias en las propiedades de los metales de transición usando simplificaciones para tratar la compleja estructura electrónica de los mismos ⁵.

Por todo esto es nuestro interés hacer un estudio de clusters de metales de transición partiendo de una descripción que proviene de la Física del Sólido. En el Capítulo 1 mostramos un estudio de la variación de la energía de la banda en función de la coordinación y del llenado de la banda *d*. En el Capítulo 2 construimos potenciales adecuados para el estudio de sistemas con baja coordinación y usamos dichos potenciales para estudiar la estabilidad de clusters de metales de transición del final de las tres series *d*. En el Capítulo 3 encaramos el estudio de las propiedades electrónicas de clusters de un solo tipo de átomos y por último en el Capítulo 4 hacemos un estudio de clusters mixtos, poniendo especial atención en el comportamiento de las propiedades magnéticas.

⁴G. Ganterför y W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4975 (1996).

⁵J. Friedel, *The Physics of Metals I: Electrons*, ed. por J.M. Ziman (Cambridge University Press, Cambridge 1969).

Capítulo 1

Cohesión en metales de transición

1.1 Introducción

Los metales de transición tienen una energía de cohesión relativamente grande, de entre 5 y 10 eV, átomo, que varía en forma aproximadamente parabólica a lo largo de cada una de las series de transición. La regularidad de este comportamiento, que se encuentra también en otras propiedades físicas, sugiere claramente que la energía de cohesión debe estar relacionada con el llenado de la banda d . Esta característica proviene del hecho de que los orbitales d son pequeños comparados con los otros orbitales de valencia con energía semejante (los sp), y que la interacción entre los mismos orbitales d decrece aproximadamente en forma exponencial con la distancia entre núcleos. Es decir, son más localizados y no se superponen muy fuertemente con los orbitales de otros átomos. Como resultado de esto los estados de tipo d se llenan con preferencia a los sp en las tres series de metales de transición, y las ocupaciones de los orbitales sp permanecen aproximadamente constantes. La densidad de estados de los metales de transición se caracteriza por tener una banda d angosta parcialmente llena, y sobreimpuesta una banda ancha sp (Figura 1.1). Gran parte de las propiedades de los metales de transición se deben al llenado de la banda d y para muchos propósitos se puede despreciar la contribución de los electrones sp en una primera aproximación. Esto fue utilizado por primera vez por J. Friedel [1] en su modelo simple

para la banda d .

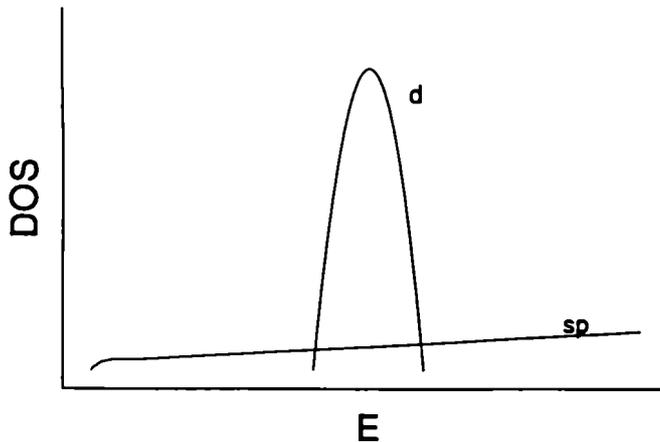


Figura 1.1: Densidad de estados DOS para las bandas sp y d

La que podríamos llamar "escuela francesa" estudia los metales de transición con un Hamiltoniano de uniones fuertes y sólo orbitales de tipo d . Los resultados obtenidos a fines de los años 60 y principios de los 70 son muy buenos, y aún hoy en día se siguen usando a veces estas simplificaciones. Los esfuerzos se centran en cómo resolver el Hamiltoniano electrónico para sistemas periódicos y no periódicos, como superredes, sólidos amorfos, fallas de apilamiento, etc. En 1969 Friedel propuso utilizar como primera aproximación una densidad de estados, DOS, rectangular, y obtuvo resultados cualitativamente correctos para las energías de cohesión en función del ancho y llenado de la banda. F. Cyrot-Lackmann en 1968 [2], propone el uso de un Hamiltoniano de uniones fuertes y el método de los momentos para el cálculo de la DOS. Cyrot-Lackmann y F. Ducastelle en años posteriores [3] desarrollan y extienden este método para diferentes problemas. Establecen la cantidad de momentos de la DOS que es necesaria para obtener cierta precisión en las energías de sistemas de metales de transición, siempre dentro del marco de un Hamiltoniano de uniones fuertes. Durante los años 70 y principios de los 80 se avanza en la resolución del Hamiltoniano electrónico considerando también los orbitales sp como parte del Hamiltoniano de uniones fuertes, y usando métodos *ab initio*.

Mientras tanto, para simulaciones numéricas se siguen empleando potenciales de pares, aunque ya se sabe que no son adecuados para sistemas de metales de transición. En 1983

M.S. Daw y M.I. Baskes [4] desarrollan la idea del "embedded atom method, EAM", donde los potenciales interatómicos dependen en forma no lineal de la densidad electrónica. Bajo estas hipótesis y en el marco de la aproximación de uniones fuertes M.W. Finnis y J.E. Sinclair [5] desarrollan un potencial de N-cuerpos para simulación numérica. Según este modelo la energía de cohesión de los metales de transición, se escribe como la suma de dos contribuciones: una atractiva debida a la banda y un término repulsivo que toma en cuenta las interacciones de muy corto alcance y que se representa por una suma de potenciales de dos cuerpos. A la contribución de la banda se la puede representar por un potencial analítico, que depende de la raíz cuadrada de la densidad electrónica, que en una manera sencilla es proporcional al segundo momento de la DOS (aproximación del segundo momento, SMA). De esta manera las interacciones entre vecinos no dependen sólo del número o tipo de átomo, sino también del entorno de cada uno de ellos. Con estas hipótesis se construyeron distintos tipos de potenciales para simulación numérica [6] que han dado muy buenos resultados para los metales de transición en estructuras compactas. Toda mejora de estos potenciales pasa por tener una mejor representación de la contribución electrónica de los mismos, o sea de la parte atractiva, como por ejemplo incluir más momentos de la DOS.

Dada una densidad de estados local en un sitio, el segundo momento está relacionado con el ancho de la banda y también con el número de vecinos presentes o coordinación efectiva. El tercer momento está relacionado con la asimetría de la DOS, y el cuarto con la formación de un "gap" en el medio de la DOS. En los cálculos para los metales de transición de estructura bcc se puede despreciar el tercer momento y en cambio se trata de incluir el cuarto. Por ejemplo, A.E. Carlsson y otros autores [7, 8] han incluido en la expresión de la energía de cohesión un término proporcional al cuarto momento, apropiadamente dimensionado. Obtienen buenos resultados para energías de superficie y de formación de vacancias para los metales de transición de la mitad de las series. Los momentos de la DOS se calculan como se indica en el Apéndice A, e ir más allá del segundo momento implica naturalmente costo adicional de CPU.

En un trabajo reciente H. Häkkinen *et al.* [9] estudian la energía de distintas configuraciones topográficas de vacancias en metales de transición. Lo hacen comparando los resultados del "effective-medium theory, EMT" [10], que se asemeja al método del segundo momento, con un Hamiltoniano tipo Hückel que incluye más momentos. Obtienen

una dependencia no lineal de la energía con la coordinación. Al usar más momentos esta dependencia se aleja de la raíz cuadrada del número de vecinos (como daría en la aproximación del segundo momento), sobre todo al disminuir la coordinación. En estos cálculos sólo usan la banda s a medio llenar, y por ese motivo parece interesante completar este análisis.

La primera parte de esta tesis está dedicada al estudio de cómo depende la energía de cohesión con los sucesivos momentos de una DOS. Trabajando dentro de la aproximación de uniones fuertes, tenemos en cuenta la simetría de los orbitales d para el cálculo de la energía de la banda y consideramos la coordinación y el llenado de la banda d como variables. Usamos como base las redes fcc y bcc. Para dichos cálculos utilizamos el método de recurrencia, obteniendo así la función de Green y las densidades locales de estados, LDOS. Los detalles del método se explican en el Apéndice A. Usando la aproximación muy razonable de neutralidad local de carga para ocupaciones distintas de banda semillena, obtenemos resultados que también se apartan de la aproximación del segundo momento, sobre todo en los casos de baja coordinación.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Modelo simple de Friedel

El modelo de Friedel para la banda d consiste en representar a la densidad de estados por un rectángulo de base W (ancho de la banda), centro de gravedad ϵ_d y altura $5/W$, que asegura un número total máximo de 10 electrones por átomo (Figura 1.2).

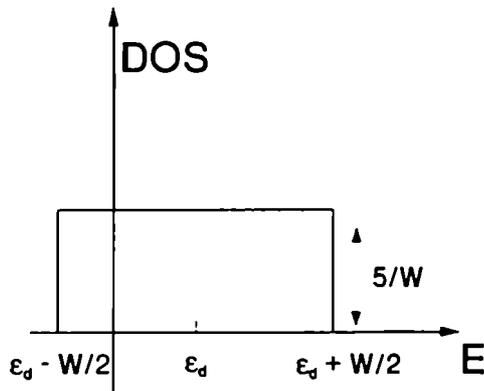


Figura 1.2: Densidad de estados, DOS, en función de la energía, E , según el modelo de Friedel

La energía de la banda se escribe:

$$E_B = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_d) n(E) dE \quad (1.1)$$

donde el 2 se debe a la degeneración de spin, E_F es la energía de Fermi y $n(E)$ es la DOS. Evaluando la ec. 1.1 con la DOS cuadrada, se obtiene:

$$E_B = -\frac{W}{20} N_d (10 - N_d) \quad (1.2)$$

donde N_d es el número de electrones d por átomo. E_F se obtiene de:

$$N_d = 2 \int_{\epsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{5}{W} dE = \frac{10}{W} (E_F - \epsilon_d + W/2) \quad (1.3)$$

En la Figura 1.3 se grafica la energía de la banda E_B como función de N_d . Se ve que la energía de la banda varía en forma parabólica a través de la serie de transición. Este resultado, al coincidir cualitativamente con los experimentos, refuerza la idea de que la energía de cohesión está asociada con el llenado de la banda d . En los extremos de las series, donde la banda d está llena o vacía, la cohesión viene dada por los electrones en estados sp , no considerados en el modelo.

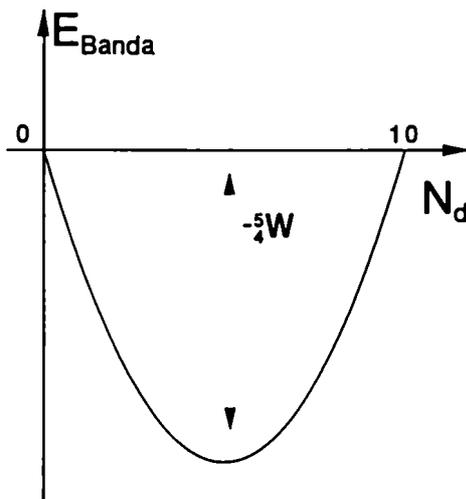


Figura 1.3: Energía de la banda en función del llenado de la banda d , N_d .

La energía de repulsión, que contribuye a la energía de ligadura de un sólido, es necesaria para mantener el equilibrio a un cierto volumen. Para calcular la energía de cohesión en función del volumen y obtener las condiciones de equilibrio, se debe hacer un balance entre la energía atractiva debida a la banda y un término repulsivo. Si dos átomos se acercan mucho aparece una repulsión debido al principio de exclusión y a la repulsión coulombiana de las nubes electrónicas. Se trata de una interacción de corto alcance, que involucra sólo a dos átomos, y podemos representarla por un potencial de pares. Como hemos mencionado en la introducción Finnis y Sinclair [5] proponen un modelo para la energía de cohesión, que consiste en sumarle a la energía de la banda un término repulsivo de interacción de pares entre los átomos, es decir:

$$E_{coh} = E_{rep} + E_B \quad (1.4)$$

donde E_B viene dada por la ec. 1.1. Las aproximaciones fundamentales para la separación en una energía de banda y un término de pares es discutida por Sutton *et al.* [11], y están basadas en la teoría de la Funcional de la Densidad.

1.2.2 La aproximación del segundo momento de la densidad de estados

En la aproximación de Finnis y Sinclair, la densidad total de estados se expresa como una suma de densidades locales parciales, $n_i^m(E)$, por lo tanto la energía de la banda es ahora:

$$E_B = 2 \sum_{i,m} \int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_i^m) n_i^m(E) dE \quad (1.5)$$

E_F es la energía de Fermi, ϵ_i^m y $n_i^m(E)$ son respectivamente la energía de sitio y la densidad local parcial de estados del orbital m del átomo i . Trabajar con densidades locales de estados. LDOS, permite describir estructuras cristalinas imperfectas, sólidos amorfos o líquidos. donde el entorno alrededor de cada átomo difiere de átomo a átomo. Esta dependencia con el entorno está contenida en la densidad local de estados. La ocupación electrónica del átomo i , η_i , viene dada por:

$$\eta_i = \sum_m \int_{-\infty}^{E_F} n_i^m(E) dE \quad (1.6)$$

donde m suma sobre todos los orbitales involucrados.

Se define el segundo momento de la densidad local parcial de estados como (Apéndice A):

$$\mu_{2,im} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \epsilon_i^m)^2 n_i^m(E) dE \quad (1.7)$$

En la aproximación de uniones fuertes el segundo momento de la LDOS parcial correspondiente al orbital m se escribe como:

$$\mu_{2,im} = \langle im | (H - \epsilon_i^m)^2 | im \rangle \quad (1.8)$$

donde las energías de sitio ϵ_i^m son los elementos diagonales de H en la base de orbitales

atómicos, $|im\rangle$, que suponemos en primera aproximación ortogonal y completa. o sea:

$$1 = \sum_{jm'} |jm'\rangle \langle jm'| \quad (1.9)$$

Insertando la ec. 1.9 en la ec. 1.8, se obtiene:

$$\mu_{2,im} = \sum_{jm'} (H_{imjm'} - \epsilon_i^m)^2 \quad (1.10)$$

donde j suma sobre los átomos vecinos al átomo i y m' sobre los orbitales del átomo j . El segundo momento de la densidad local de estados, $n_i(E)$, es entonces:

$$\mu_{2,i} = \sum_m \mu_{2,im} \quad (1.11)$$

Como alternativa al modelo de Friedel, Finnis *et al.* [12] aproximan la densidad local de estados por una gaussiana, caracterizada por su centro E_i , su segundo momento y su normalización. Ignoran los orbitales sp y también la simetría de los diferentes orbitales d . La densidad local de estados en esta aproximación gaussiana viene dada por:

$$n_i(E) = \frac{10}{\sqrt{2\pi\mu_{2,i}}} \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\mu_{2,i}}\right) \quad (1.12)$$

Si introducimos la ec. 1.12 en la ec. 1.5 se obtiene:

$$E_B = \sum_i -10 \sqrt{\frac{\mu_{2,i}}{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_F - E_i)^2}{2\mu_{2,i}}\right) \quad (1.13)$$

Para una banda semillena, $E_F = E_i$, y entonces de la ec. 1.13 resulta que $E_B \propto \sqrt{\mu_{2,i}}$. Esto parece ser válido sólo en el caso de banda semillena, pero la inclusión de neutralidad local de carga permite generalizar esta relación entre la E_B y $\mu_{2,i}$ para cualquier ocupación [12]. La neutralidad local de carga es físicamente razonable en los metales donde el apantallamiento es perfecto y esto es considerado por muchos autores como una buena aproximación para la banda d de los metales de transición [11].

Resumiendo, el modelo de Friedel de la DOS cuadrada resalta la fuerte dependencia de la energía de cohesión con el llenado de la banda d para metales de transición. Dentro de este marco Finnis y Sinclair construyen un potencial sencillo de N-cuerpos para los metales de transición, donde la contribución correspondiente a la banda es proporcional a la raíz cuadrada del segundo momento de la LDOS y que es de fácil implementación. En ninguno de los dos desarrollos se tiene en cuenta la simetría de los orbitales d .

1.3 Consideración de la simetría de los orbitales d . Comportamiento para baja coordinación

En las aproximaciones más sencillas de la densidad de estados, ya sea por una forma cuadrada, una gaussiana o un Hamiltoniano de uniones fuertes con un solo orbital por átomo, se supone que los cinco orbitales d son idénticos (una banda 5 veces degenerada). Resulta entonces de interés saber si al considerar las simetrías de los orbitales d se mantiene la proporcionalidad de la energía de la banda con la raíz cuadrada del segundo momento en arreglos de baja coordinación y a lo largo de toda la serie. Para responder esta inquietud calculamos la energía de la banda, E_B , usando un Hamiltoniano de uniones fuertes considerando orbitales d solamente, pero teniendo en cuenta la simetría de los mismos. Estudiamos todas las diferentes configuraciones topográficas de vacancias cercanas a un átomo tomado como referencia, en las redes fcc y bcc. Es decir, dado un átomo del volumen formamos vacancias a su alrededor y calculamos la energía de la banda para los diferentes arreglos que se pueden formar para un número dado de vacancias. Comparamos los resultados de considerar las simetrías de la banda d con el de considerar las 5 bandas degeneradas.

El Hamiltoniano a estudiar es:

$$H = \sum_{i,m} \epsilon_i^m c_i^{\dagger m} c_i^m + \sum_{i,j,m,m'} t_{ij}^{mm'} c_i^{\dagger m} c_j^{m'} \quad (1.14)$$

donde $c_i^{\dagger m}$ (c_i^m) es el operador de creación (destrucción) de un estado d del electrón en el sitio de la red i , m es el tipo de simetría orbital, $t_{ij}^{mm'}$ son las integrales de salto y ϵ_i^m son las energías de sitio. Consideramos interacciones sólo a primeros vecinos para una red fcc, y a primeros y segundos vecinos en el caso de una bcc. Debido a los efectos de apantallamiento de las bandas sp , las transferencias de carga entre átomos en sistemas metálicos son muy chicas. Cálculos *ab initio* muestran que los átomos de metales de transición en superficies tienen la misma ocupación d que en el volumen [13]. Para tener en cuenta esto, como primera aproximación en estos cálculos, exigimos neutralidad local de carga de la siguiente manera: resolvemos el Hamiltoniano en forma iterativa, corriendo los elementos diagonales correspondientes a cada átomo de manera tal de que no haya transferencia de carga entre átomos. o sea,

$$\epsilon_i^m = \epsilon_{i0}^m + \alpha_i \quad (1.15)$$

ϵ_{i0}^m es la correspondiente energía de sitio del volumen, tomada en todos los casos igual a cero. El parámetro α_i , independiente de la simetría del orbital considerado, se ajusta de manera tal que no haya transferencia de carga desde, ni hacia el átomo i , con un error de $10^{-4}e$.

En la ec. 1.5 para E_B aparece $n_i^m(E)$, la densidad local parcial de estados correspondiente al orbital m del átomo i . Para obtener $n_i^m(E)$ utilizamos el método de recurrencia (Apéndice A). En todos los casos consideramos 4 niveles (ocho momentos) de la expansión en fracciones continuas, lo cual asegura un error de convergencia menor al 0,5% en la energía de banda del volumen, independientemente de su llenado (Figura 1.4). Utilizamos la terminación cuadrática standard [14] para la fracción continua con los valores límite del volumen.

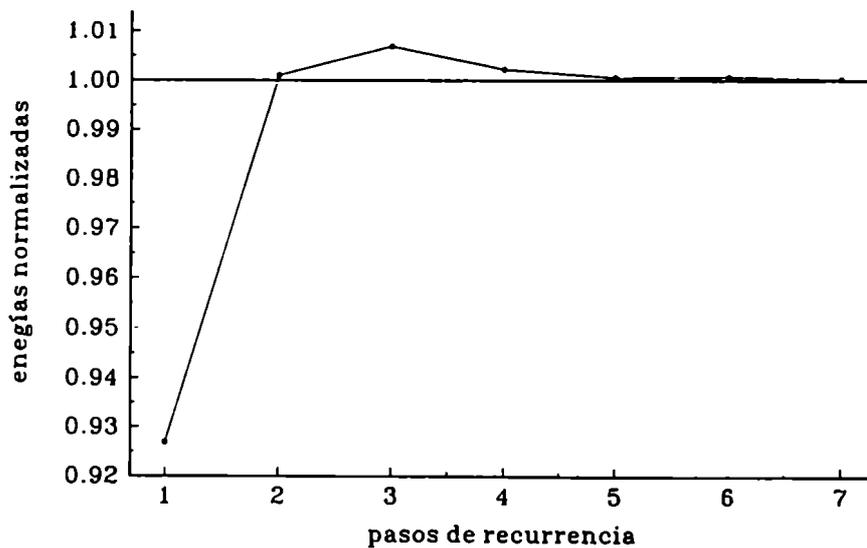


Figura 1.4: Convergencia de la energía de la banda en el volumen en función de los pasos del método de recurrencia, para una red fcc, orbitales de tipo d y banda semillena. Los valores están normalizados al valor asintótico.

De las integrales de salto conservamos sólo las de dos centros, que están relacionadas entre sí por operaciones de simetría. Para bandas canónicas, dichas integrales se suelen

parametrizar de acuerdo con la Tabla 1.1. Con este conjunto de aproximaciones calculamos

Tabla 1.1: Valores de las integrales de dos centros entre primeros vecinos en función del ancho de la banda, W , y su estructura (fcc o bcc).

banda s		banda d		
		fcc o bcc	fcc	bcc
$ss\sigma$	$-W/16$	$dd\sigma$	$-W/8$	$-W/6,5$
		$dd\pi$	$W/16$	$W/13$
		$dd\delta$	0	0

en forma iterativa la contribución de cada átomo a la energía de la banda en función de su coordinación y del llenado de la banda para las estructuras fcc y bcc en tres situaciones distintas: con vacancias a primeros vecinos, para superficies, y para una red ordenada de vacancias.

1.3.1 Átomo con vacancias cercanas

Estructura fcc

En este primer caso nos centramos en un átomo de la red y calculamos su energía de banda en función de la coordinación (número variable de vacancias cercanas). Consideramos todas las configuraciones topográficas posibles para una dada coordinación. Como suponemos un sistema infinitamente grande, usamos la terminación cuadrática de la fracción continua con límite del volumen, y el nivel de Fermi obtenido para el volumen. En la Figura 1.5 mostramos la energía de la banda normalizada al valor del volumen, E_B^* versus $\sqrt{C_1}$, siendo C_1 el número de primeros vecinos o coordinación, para una banda s en la estructura fcc y tres llenados de banda, η , distintos. Vemos que la dependencia de E_B es aproximadamente lineal con $\sqrt{C_1}$, aunque hay dispersión para las distintas configuraciones correspondientes a un mismo número de coordinación. Debido a que en la banda s sólo caben 2 electrones y en la banda d caben 10, por ejemplo tenemos que un valor de llenado de banda s , $\eta = 0,6$ equivale a 3 electrones d (V, Nb, Ta).

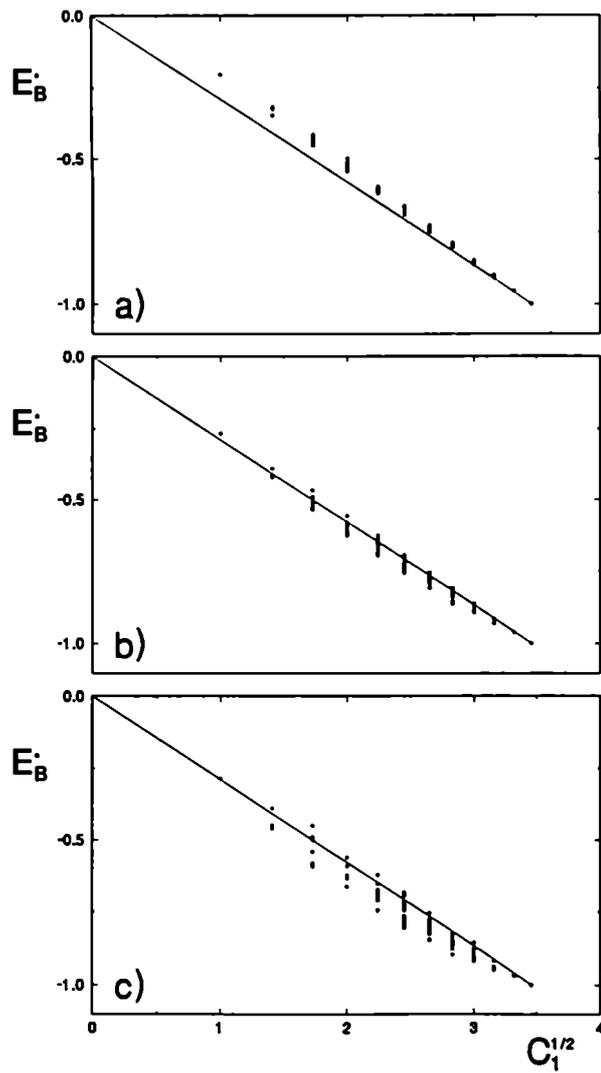


Figura 1.5: Energía de la banda versus la raíz cuadrada del número de vecinos, para un orbital s , estructura fcc y tres llenados de banda, η , distintos. a) $\eta = 0.6$, b) $\eta = 1$ y c) $\eta = 1.4$. Se observa la existencia de dispersión en la energía para cada C_1 , alrededor de la recta que representa la aproximación del segundo momento. E_B^* es la energía de la banda normalizada al correspondiente valor del volumen.

En la Figura 1.6 mostramos los resultados para el mismo ejemplo teniendo en cuenta la simetría de la banda d . La neutralidad local de carga tiene como consecuencia que $E_B=0$ para $C_1=0$, como debe esperarse para un "tight-binding" con interacciones a primeros vecinos. La dispersión en energía es claramente menor que en la Figura 1.5.

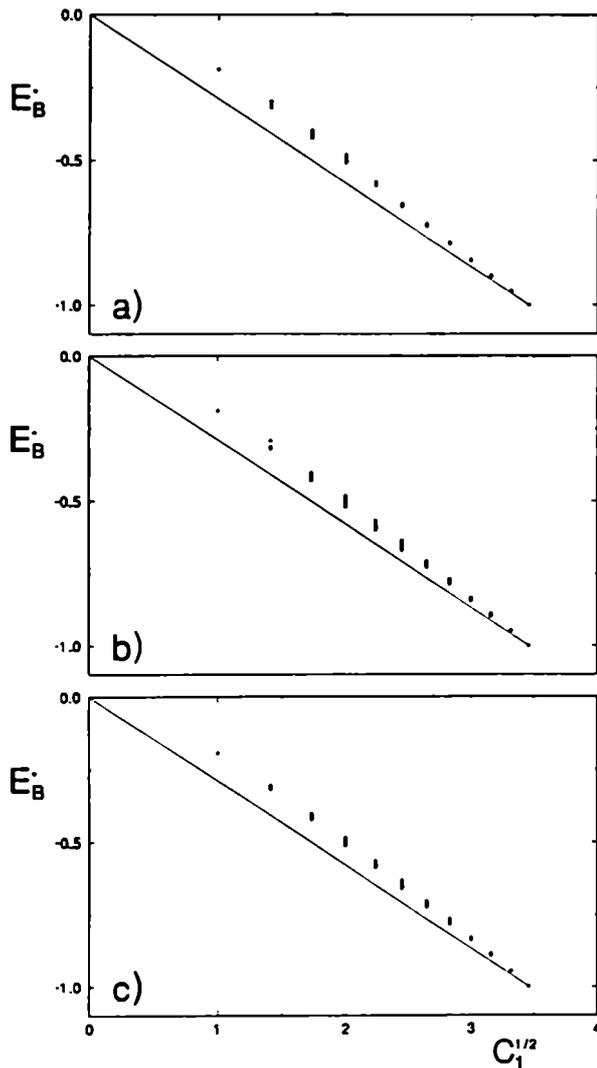


Figura 1.6: Energía de la banda normalizada al valor del volumen versus la raíz cuadrada del número de vecinos, considerando la simetría de los orbitales d , estructura fcc y tres llenados de banda distintos. a) $\eta = 3$, b) $\eta = 5$ y c) $\eta = 7$.

En los tres casos de la Figura 1.6 los resultados quedan por encima de la recta que une el origen con el valor del volumen, resultado correspondiente a la aproximación del segundo momento. Buscando un mejor ajuste para los cálculos encontramos para E_B una dependencia aproximada con $C_1^{2/3}$, independientemente del llenado de la banda. En la Figura 1.7 mostramos los mismos resultados que en la Figura anterior tomando en cuenta esta dependencia.

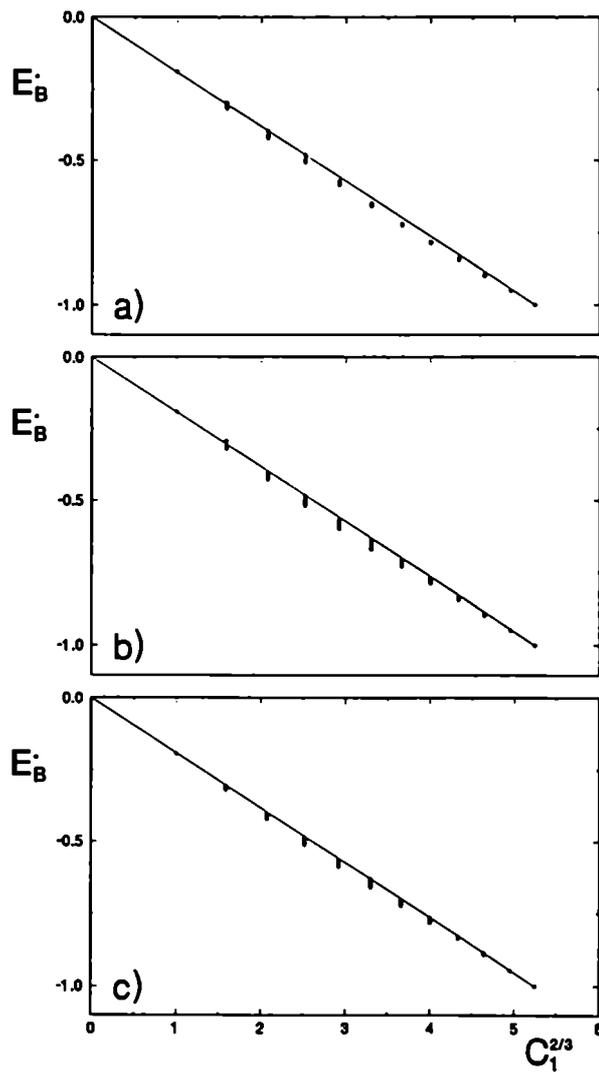


Figura 1.7: Idem Figura 1.6, pero ahora E_B^* vs $C_1^{2/3}$.

Estructura bcc

En el caso de una red bcc es necesario tomar interacciones a primeros y segundos vecinos, cuyos valores son del mismo orden, para tener una buena representación de la densidad de estados. Esto se debe a que la distancia entre átomos primeros y segundos vecinos es muy parecida. Una red bcc tiene 8 primeros y 6 segundos vecinos, pero la coordinación efectiva es menor que 14, ya que las interacciones a segundos vecinos son de menor magnitud que la correspondiente a primeros vecinos. Para estudiar como varía la energía de la banda con la coordinación es necesario definir consecuentemente una coordinación efectiva. A partir de la ec. 1.10 y en el marco de un Hamiltoniano de uniones fuertes, el segundo momento de la LDOS se puede expresar en términos de las integrales de dos centros como:

$$\mu_{2,i} = \sum_j (dd\sigma(R_{ij})^2 + 2 dd\pi(R_{ij})^2 + 2 dd\delta(R_{ij})^2) \quad (1.16)$$

donde R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . j barre sobre todos los vecinos que contribuyen significativamente al valor de $\mu_{2,i}$.

El segundo momento de LDOS se puede considerar, entonces, como una medida de la coordinación efectiva del átomo en consideración. Para determinar $\mu_{2,i}$ es necesario conocer la dependencia de las integrales de salto con la distancia interatómica. Harrison y Froyen [16] han calculado el valor de las integrales de salto entre los orbitales d en función de R_{ij} (que es ahora la distancia interatómica en el metal cristalino) para los 27 metales de transición. Ellos encontraron que las integrales de dos centros de la ec. 1.16 tienen una dependencia que va aproximadamente como R_{ij}^{-5} . En esta parte de la tesis hacemos uso de esta dependencia.

En la Figura 1.8 mostramos como varía E_B^* en función de la coordinación efectiva o segundo momento de la LDOS, μ_2^* , convenientemente normalizado a su valor máximo (correspondiente a la red cristalina perfecta, sin vacancias). Como en la Figura 1.7 al graficar E_B^* versus $\mu_2^{*2/3}$ se obtiene una dependencia lineal. Se observa que tener en cuenta interacciones a primeros y a segundos vecinos no modifica la dependencia funcional entre E_B y μ_2 que se obtiene para una red fcc. Mostramos entonces que la dependencia lineal entre E_B y $\mu_2^{2/3}$ es válida tanto para una red fcc como para una bcc.

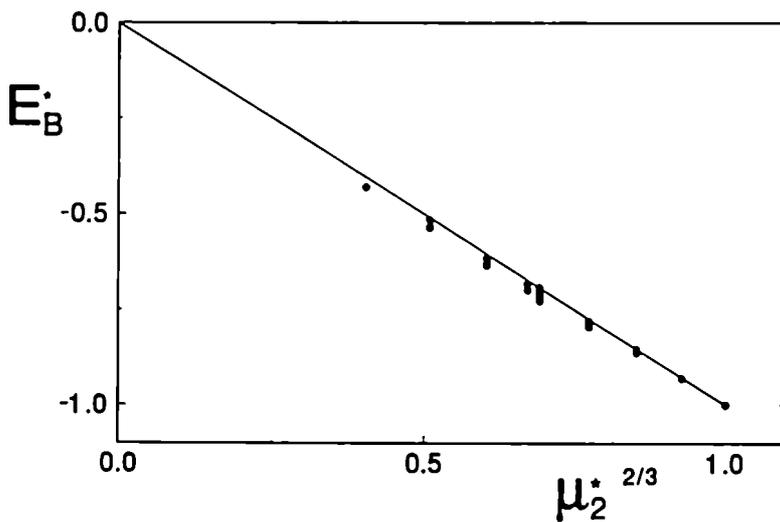


Figura 1.8: E_B^* vs $\mu_2^{*2/3}$. para el caso de una red bcc con interacciones a primeros y segundos vecinos y $\eta = 3$. E_B^* y $\mu_2^{*2/3}$ están normalizados a los valores del volumen

Por otro lado desde el punto de vista teórico es interesante analizar una red bcc con sólo interacciones a primeros vecinos, ya que en este caso el tercer momento de la LDOS es nulo. En una red bcc con interacciones sólo a primeros vecinos no se pueden hacer triangulaciones, esto implica tercer momento de LDOS cero (y todos los momentos impares también, ver Apéndice A). En la Figura 1.9 se grafica, como en los casos anteriores, E_B versus $\mu_2^{2/3}$, y se obtiene la misma dependencia lineal. La dispersión en energías es menor que en los casos anteriores. Esta menor dispersión se debe al hecho de que la contribución del tercer momento de la densidad de estados es en este caso nula. Es de destacar además que la dependencia de E_B con $\mu_2^{2/3}$ no se modifica por el hecho de considerar interacciones sólo a primeros vecinos o incluir también segundos vecinos.

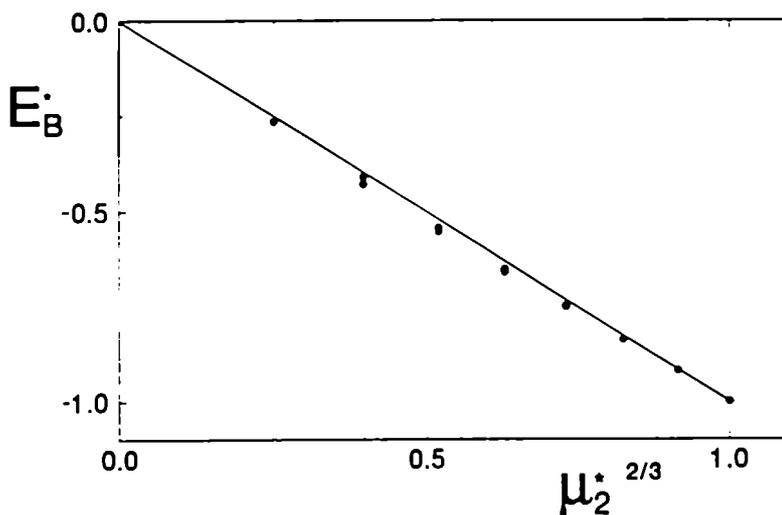


Figura 1.9: E_B^* vs $\mu_2^{*2/3}$. para el caso de una red bcc con interacciones a primeros vecinos y $\eta = 3$. E_B^* y $\mu_2^{*2/3}$ están normalizados a los valores del volumen

Relajación cerca de las vacancias

Para estudiar con más detalle la dependencia de la energía de cohesión con la coordinación efectiva movemos el átomo de referencia de su posición de equilibrio en la red cristalina. De esta manera se rompen las degeneraciones de las diferentes configuraciones topográficas de vacancias a primeros vecinos. En las Figuras 1.10 mostramos dos casos en los que se ha corrido el átomo de referencia, para una red bcc (con interacciones a primeros y a segundos vecinos) y una red fcc, respectivamente. En ambos casos la dependencia lineal de la energía de la banda con $\mu_2^{2/3}$ es bien evidente. En la Figura 1.10.a se grafican las 256 configuraciones posibles de vacancias en la red bcc, y en la Figura 1.10.b las 4096 correspondientes a la red fcc. El número de configuraciones distintas es grande debido a que se rompen las degeneraciones que existen cuando no hay relajación. Estos resultados extienden y generalizan la dependencia lineal de E_B con $\mu_2^{2/3}$ a todo el rango de coordinación.

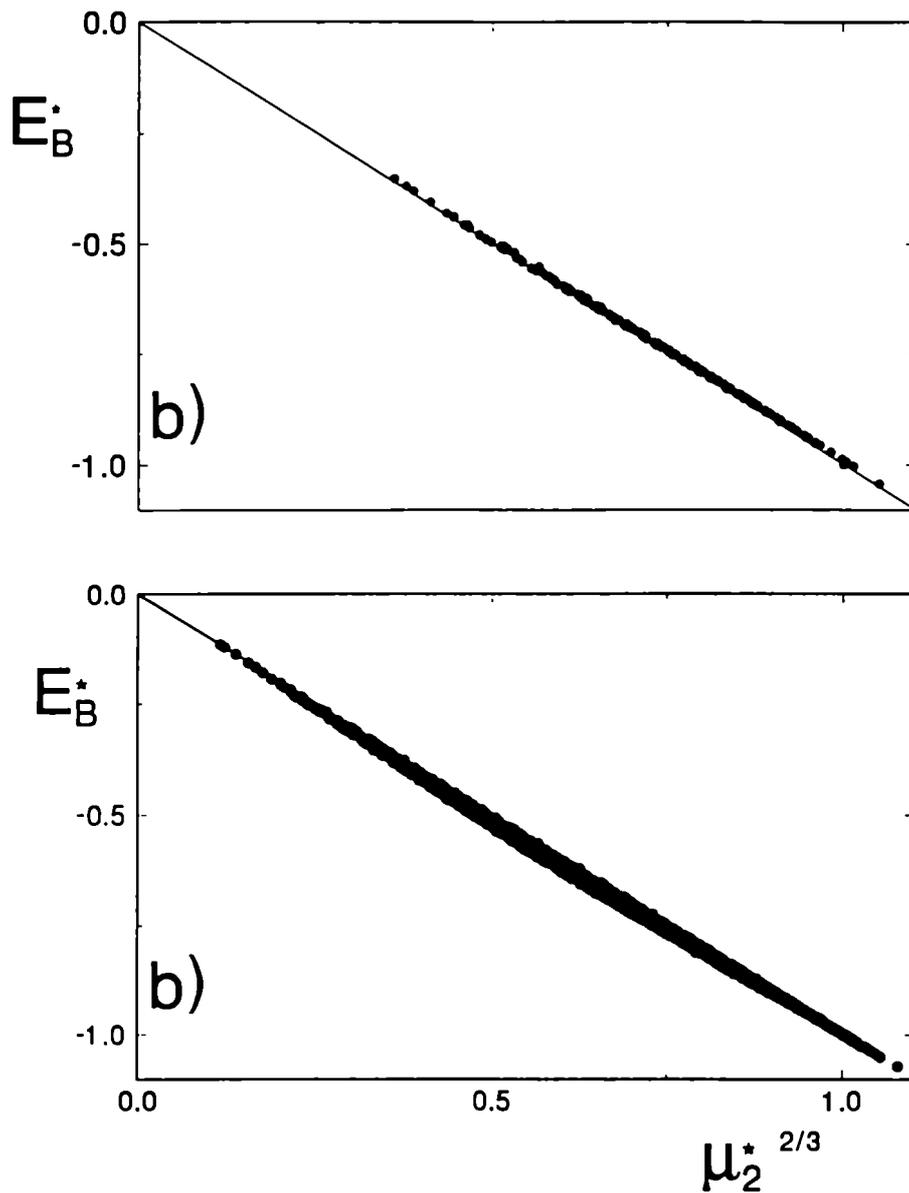


Figura 1.10: E_B^* vs $\mu_2^{*2/3}$. a) para el caso de una red bcc con interacciones a primeros y segundos vecinos y $\eta = 3$, y el átomo bajo consideración movido de su posición en la red en unidades del parámetro de red según: $\Delta x = 0,02$, $\Delta y = 0,05$ y $\Delta z = -0,03$. b) red fcc con interacciones a primeros vecinos, $\eta = 7$, y el átomo bajo consideración movido de su posición en la red en unidades del parámetro de red según: $\Delta x = 0,05$, $\Delta y = 0,02$ y $\Delta z = -0,03$. E_B^* y $\mu_2^{*2/3}$ están normalizados a los valores del volumen

1.3.2 Átomo en superficie

Con las mismas hipótesis de la sección anterior calculamos E_B por átomo de superficie para tres orientaciones de corte, (110), (100) y (111) en la estructura fcc (coordinación para los átomos de la superficie de 7, 8 y 9 respectivamente). Las superficies representan un caso típico de pérdida de vecinos, y este arreglo no se puede modelar formando solamente vacancias a primeros vecinos. Sin embargo las energías obtenidas caen dentro de la dispersión de la sección anterior. Ver Tabla 1.2. En estos cálculos exigimos también neutralidad de carga en los átomos de la superficie y mantenemos el nivel de Fermi del volumen.

Tabla 1.2: Energías de superficie para distintas orientaciones de corte, E_{SUP}^* , normalizadas al valor del volumen. Los resultados se comparan con el rango de dispersión en energías obtenido para una dada coordinación, $\Delta_C E^*$, discutidas en la sección 1.3.1. En todo los ejemplos $\eta = 7$.

orientación y coordinación de las superficies	E_{SUP}^*	$\Delta_C E^*$
(111)($C_1=9$)	-0,836	(-0,830;-0,837)
(100)($C_1=8$)	-0,783	(-0,765;-0,782)
(110)($C_1=7$)	-0,721	(-0,703;-0,722)

1.3.3 Red ordenada de vacancias

Consideramos una celda de tipo fcc con 32 sitios pero con un número variable de huecos distribuidos al azar y repetida periódicamente. Para tres diferentes concentraciones de vacancias, los valores de E_B de cada átomo de la celda son obtenidos para una dada configuración de las vacancias. En la Figura 1.11 mostramos E_B^* versus $C_1^{2/3}$ para el caso de 12 huecos por celda, un llenado de 3 electrones por átomo y siempre exigiendo neutralidad local de carga. Para estos sistemas determinamos autoconsistentemente el nivel de Fermi, ya que la proporción de vacancias es fija y finita con respecto al volumen total.

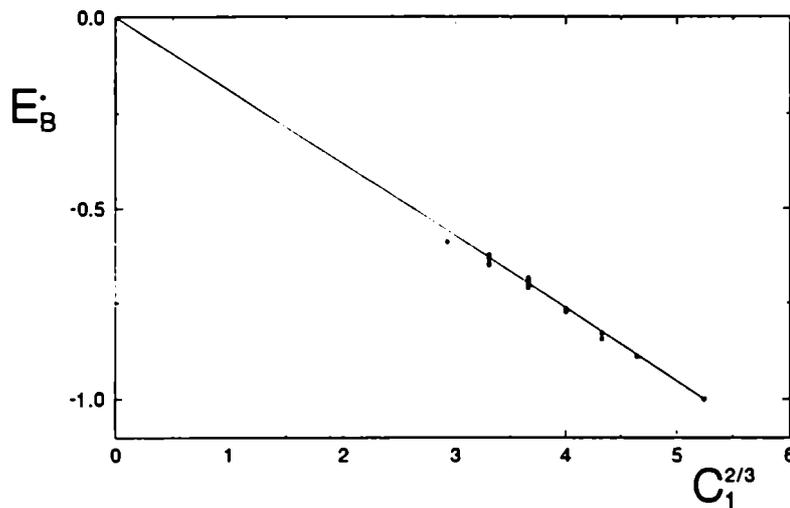


Figura 1.11: E_B^* vs $C_1^{2/3}$ para el caso de una red ordenada de vacancias con una concentración de 0,375 huecos/átomo, $\eta = 3$.

1.4 Resumen y Conclusiones

Los metales de transición tienen un fuerte carácter d debido al llenado parcial de esta banda. Muchas propiedades físicas dependen casi exclusivamente de dicho llenado, por ejemplo la energía de cohesión. Esto permite hacer algunas aproximaciones drásticas para el cálculo de sus propiedades.

Se puede:

- despreciar las bandas sp en primera aproximación
- estudiar estos sistemas con un Hamiltoniano de uniones fuertes (tight-binding)
- exigir neutralidad local de carga

En el pasado se desarrollaron distintos modelos que usan estas aproximaciones para calcular la energía de cohesión, como por ejemplo la aproximación del segundo momento para la energía de la banda, $E_B \propto \mu_2^{1/2}$. En este trabajo mostramos que un estudio más realista de estos sistemas, teniendo en cuenta la simetría de los orbitales d , sugiere que una potencia $\frac{2}{3}$ en la coordinación efectiva o segundo momento ajusta mejor la energía de la banda que la dependencia con la raíz cuadrada. Esta última dependencia es más apropiada para coordinación alta o bien para una banda de tipo s . La validez de esta conclusión fue confirmada en diferentes situaciones:

- número variable de vacancias alrededor de un átomo en redes bcc y fcc (nivel de Fermi fijo e igual al del volumen)
- para distintas superficies (nivel de Fermi igual al del volumen)
- para una red ordenada de vacancias (nivel de Fermi a determinar en cada caso)
- distintos llenados de la banda
- distintos parámetros para las integrales de salto

La dependencia con una potencia $\frac{2}{3}$ de la coordinación efectiva es buena a lo largo de todo el rango de coordinación, siendo más evidente a baja coordinación. Esto es interesante porque permite mejorar los potenciales para simulación numérica de sistemas de metales de transición sin calcular momentos de mayor orden.

Referencias

- [1] J. Friedel, *The Physics of Metals I Electrons*, editado por J.M. Ziman (Cambridge University Press, Cambridge 1969)
- [2] F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235 (1968).
- [3] F. Ducastelle, y F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1295 (1970). y *ibid.* **32**, 285 (1971).
- [4] M.S. Daw y M.I. Baskes, *Phys. Rev. Lett* **50**, 1285 (1983); *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984); S.M. Foiles, M.I. Baskes, y M.S. Daw, *ibid.* **33**, 7983 (1986).
- [5] M.W. Finnis, y J.E. Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984).
- [6] V. Rosato, M. Guillopé, y B. Legrand. *Phil. Mag. A* **59**, 321 (1989).
- [7] R.H. Brown, y A.E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **32**, 6125 (1985); *Solid State Commun.* **61**, 743 (1987). A.E. Carlsson, P.A. Fedders, y C.W. Myles, *Phys. Rev. B* **41**, 1247 (1990) A.E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **44**, 6590 (1991). L.M. Canel. A.E. Carlsson, y P.A. Fedders, *Phys. Rev. B* **48**, 10739 (1993).
- [8] W. Xu, y B. Adams, *Surf. Sci.* **301**, 371 (1994).
- [9] H. Häkkinen, J. Mansikka-aho, y M. Manninen, *J. Phys.:Condens. Matter* **3**, 7757 (1991).
- [10] K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, y M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987).
- [11] A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor, y Y. Ohta, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 35 (1988).
- [12] G.J. Ackland, M.W. Finnis, y V. Vitek, *J. Phys. F: Metal Physics* **L153** (1988).

- [13] G. Fabricius, A.M. Llois, M. Weissmann, y M.A. Khan, *Phys. Rev. B* **49**, 2121 (1994).
- [14] R. Haydock, en *Solid State Physics*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz, y D. Turnbull. (Academic Press, New York, 1980), vol 35.
- [15] J.C. Slater, y G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [16] W.A. Harrison, y S. Froyen, *Phys. Rev.* **21**, 3214 (1980).

Capítulo 2

Potenciales para simulación numérica

2.1 Introducción

Durante los últimos 15 años se han desarrollado varios tipos de potenciales que intentan modelar interacciones de muchos cuerpos que, además de tener en cuenta las características de la ligadura metálica, sean simples de implementar en simulaciones numéricas, como lo son los potenciales de pares. Pero los potenciales de pares no son apropiados para los metales de transición por tres hechos significativos:

- dan una energía de formación de vacancia que es la mitad de la energía de cohesión (experimentalmente es menor)
- mantienen la relación de Cauchy entre las constantes elásticas C_{12} y C_{44} , ($C_{12} = C_{44}$), siendo que experimentalmente $C_{12} < C_{44}$
- las superficies de los metales de transición no se contraen con respecto a la distancia interplanar del volumen (mientras que experimentalmente lo hacen)

Para mejorarlos se han desarrollado principalmente dos tipos de potenciales empíricos de muchos cuerpos, los de tipo EAM ("embedded atom method") [1] o EMT ("effective-medium theory") [2] y los de la aproximación del segundo momento (SMA) [3]. En el primero, el potencial depende de la densidad electrónica del material, ya sea tabulada para distintas distancias entre los átomos o bien con una dependencia analítica. Ésta es una idea derivada de la Teoría de la Funcional de la Densidad, pero se usa en un proceso que no es autoconsistente. Los potenciales de tipo segundo momento, están basados en la aproximación de uniones fuertes, las interacciones entre dos átomos dependen no sólo de la distancia entre esos átomos sino también de la distribución de sus vecinos. Todos éstos son potenciales empíricos, es decir, tienen una justificación cuántica para su forma funcional, y un cierto número de parámetros que se ajustan con datos experimentales, tomados de propiedades de volumen, de superficies o de defectos. Estos potenciales se han usado extensamente para la simulación de distintos fenómenos físicos, como transiciones de fase, amorfización en borde de grano, temperaturas de fusión, etc. El uso de estos potenciales se limita a materiales densamente empaquetados, dado que funcionan muy bien para los materiales fcc o hcp, pero fallan para los bcc [4].

En el Capítulo anterior mostramos que una dependencia de la energía de la banda con la potencia $\frac{2}{3}$ del segundo momento de la LDOS, permite obtener buenos resultados en todo el rango de coordinación de un átomo, para cualquier llenado de la banda. Basándonos en estos resultados, en este Capítulo construimos un potencial de muchos cuerpos. Por ahora lo usamos para los metales de transición fcc solamente.

2.2 Potenciales dependientes del segundo momento

La energía de cohesión se puede escribir como:

$$E_{coh} = E_{rep} + E_B = \sum_i E_{rep}^i + \sum_i E_B^i \quad (2.1)$$

donde i suma sobre todos los átomos del sistema, E_{rep}^i y E_B^i son las contribuciones de cada átomo i a E_{rep} y E_B respectivamente.

La parte repulsiva, E_{rep}^i , se aproxima por una interacción de pares con decaimiento exponencial, o sea por un potencial tipo Born-Mayer [5, 6]:

$$E_{rep}^i = A \sum_j \exp(-p (R_{ij}/r_0 - 1)) \quad (2.2)$$

donde A y p son parámetros que dependen del tipo de material a modelar, r_0 es la distancia a primeros vecinos del correspondiente material en volumen y R_{ij} la distancia entre los átomos i y j .

La parte atractiva, E_B^i , es la energía de la banda por átomo, que es proporcional a la potencia $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$ del segundo momento de la LDOS, $\mu_{2,i}$. En la aproximación de uniones fuertes y considerando orbitales d solamente $\mu_{2,i}$ se escribe como:

$$\mu_{2,i} = \sum_j [dd\sigma(R_{ij})^2 + 2 dd\pi(R_{ij})^2 + 2 dd\delta(R_{ij})^2] \quad (2.3)$$

donde j suma sobre los vecinos del átomo i y donde $dd\sigma$, $dd\pi$ y $dd\delta$ son los parámetros de Slater-Koster [7] y dependen de la distancia entre los átomos i y j , R_{ij} . Para estas integrales de salto de dos centros tomamos una dependencia que es usual y además fácil de manejar como un decaimiento exponencial [8]. Entonces cada integral de salto viene expresada como:

$$\propto \exp(-q (R_{ij}/r_0 - 1)) \quad (2.4)$$

donde j es un átomo vecino de i , q es un parámetro que depende del material y r_0 es la distancia de equilibrio entre primeros vecinos. Entonces:

$$\mu_{2,i} \propto \sum_j \exp(-2 q (R_{ij}/r_0 - 1)) \quad (2.5)$$

y finalmente

$$E_B^i = -\xi \left(\sum_j \exp(-2 q (R_{ij}/r_0 - 1)) \right)^n \quad (2.6)$$

donde el parámetro ξ depende del material y la potencia n puede ser $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$. Tanto A como ξ tienen unidades de energía y dependen del material.

$$E_{coh}^i = A \sum_j \exp(-p (R_{ij}/r_0 - 1)) - \xi \left(\sum_j \exp(-2 q (R_{ij}/r_0 - 1)) \right)^n \quad (2.7)$$

La ec. 2.7 implica que la energía de cohesión de un átomo i depende de los átomos j que rodean al i y también de aquellos que rodean al vecino j , y constituye una forma de

considerar las interacciones multiatómicas. Esta forma funcional analítica para la energía de interacción entre átomos, depende de cuatro parámetros: A , ξ , p y q , y de la distancia interatómica de volumen en equilibrio, r_0 , a presión y temperatura cero. Entra también en la parametrización el radio de corte, r_c , es decir hasta donde se suma en j . Los parámetros son ajustados para cada material según los valores experimentales de distintas magnitudes físicas. (En el caso de dos materiales la expresión para la energía de cohesión es la misma, pero en este caso A , ξ , p y q dependen de los dos materiales a la vez, o sea A_{ij} , ξ_{ij} , p_{ij} y q_{ij} , y deben considerarse dentro de las sumas en la ec. 2.7).

2.3 Parametrización

Para parametrizar potenciales como los de la ec. 2.7 se usan datos experimentales. tales como energía de cohesión (E_{coh}), compresibilidad (K , que es la inversa del "bulk modulus"), constantes elásticas, frecuencias de fonones, etc. Algunos autores usan tantos datos experimentales como sea posible y construyen un sistema con más ecuaciones que incógnitas, dándole mayor peso en la aproximación, por ejemplo, a la energía de cohesión, a la compresibilidad y al hecho de que el sistema se encuentra a presión cero, y menor peso a las constantes elásticas, frecuencia de fonones, energía de activación para la migración de vacancias (E_m), energía de formación de vacancias (E_v), etc [9]. Otra manera de ajustar parámetros consiste en tomar el mismo número de incógnitas que de datos experimentales, considerando los más relevantes para los problemas en estudio. Nosotros trabajamos de esta última manera, con dos conjuntos de datos experimentales. En el primer caso la energía de cohesión, la compresibilidad, y la constante elástica C_{44} , y se usan con la exigencia de presión cero, siendo en todos los ajustes r_0 la distancia experimental entre primeros vecinos en volumen. A este primer conjunto de parámetros se lo llama FIT I, y para hacer el ajuste tomamos un radio de corte del potencial que incluye hasta los quintos vecinos. Con esta parametrización, los valores obtenidos para las energías de formación de vacancias de la serie 3d están lejos de los valores experimentales, siendo buenos los resultados obtenidos para las series 4d y 5d. En la segunda parametrización, que denominamos FIT II, reemplazamos la constante elástica C_{44} por la energía de formación de vacancia. Calculamos E_v en todos los casos sin considerar relajación, ya que las modificaciones que aparecen en E_v al tener en cuenta relajaciones son del orden de la discrepancia entre los distintintos

experimentos.

En la práctica expresamos a A como función de ξ , p y q a través de la exigencia de presión cero para el volumen de equilibrio y usamos el método de Newton para resolver numéricamente la ecuación resultante. Los metales de transición considerados son Cu, Ni, Ag, Pd, Au, Pt y Rh, todos de estructura fcc. En la Tabla 2.1 aparecen los parámetros obtenidos para los dos tipos de ajuste, FIT I y FIT II.

Tabla 2.1: Parámetros para un potencial $\frac{2}{3}$ según los dos tipos de ajuste, FIT I y FIT II. r_0 es el mismo en los dos ajustes.

FIT I: E_{coh}, K y C_{44} como datos experimentales					
	q	p	$A(\text{eV})$	$\xi(\text{eV})$	$r_0[12]$ en \AA
Cu	2.214	8.375	0.179	0.981	2.54
Ni	1.558	10.716	0.112	0.871	2.49
Ag	2.921	8.745	0.206	0.995	2.89
Pd	3.419	8.817	0.356	1.534	2.75
Au	3.620	8.531	0.411	1.641	2.88
Pt	3.620	8.505	0.641	2.551	2.77
Rh	1.591	14.505	0.102	1.060	2.69

Fit II: E_{coh}, K y E_v como datos experimentales a ajustar ¹				
	q	p	$A(\text{eV})$	$\xi(\text{eV})$
Cu	2.562	7.345	0.270	1.222
Ni	2.562	7.267	0.344	1.544
Ag	3.000	8.511	0.226	1.044
Pd	3.317	9.076	0.318	1.443
Au	3.628	8.497	0.417	1.654
Pt	3.589	8.570	0.619	2.499
Rh	2.991	8.831	0.410	1.959

¹ en el caso de Rh se tomo un valor *ab initio* para E_v según Ref. [13]

Es muy interesante notar que en el caso de FIT II el cociente entre p y q es casi independiente del sistema considerado y cercano a valores tradicionalmente usados en la literatura para metales de transición [10]. En esta última referencia los autores comparan resultados provenientes de un modelo simple de uniones fuertes con la curva universal de Rose, Smith, Guinea y Ferrante [11] y obtienen que p/q es 2.95 para los metales de

transición. Nosotros obtenemos resultados con el FIT II que estan por debajo pero cerca de este valor. Este tipo de regularidad entre los parámetros p y q no se encuentra con otro tipo de ajustes (Tabla 2.1). Más aún los cocientes ξ/A correspondientes al FIT II tampoco difieren demasiado entre sí para los distintos materiales considerados (Tabla 2.2). En cierto sentido es como si, en el caso de FIT II, estuviésemos tratando con un potencial que tiene sólo dos parámetros libres. Eligiendo E_v en vez de C_{44} , es decir reemplazando una magnitud del volumen por una de defecto como variable de ajuste, podemos tener entonces un potencial de N cuerpos con sólo dos parámetros. Esta es una propiedad muy interesante del FIT II.

Tabla 2.2: Cocientes p/q y ξ/A para ambos ajustes y para un potencial SMA según Referencia [14].

	Fit I		Fit II		modelo $\frac{1}{2}$	
	p/q	ξ/A	p/q	ξ/A	p/q	ξ/A
Cu	3.8	5.5	2.9	4.5	4.8	14.3
Ni	6.9	7.8	2.8	4.5	14.3	28.5
Ag	3.0	4.8	2.8	4.6	3.5	11.5
Pd	2.6	4.3	2.7	4.5	2.9	9.8
Au	2.4	4.0	2.3	4.0	2.5	8.7
Pt	2.3	4.0	2.4	4.0	2.7	9.1
Rh	9.1	10.4	2.9	4.8	9.9	26.4

La parametrización también depende del radio de corte elegido r_c , o sea, de cuantos vecinos se toman para construir el potencial. Carlsson [16] muestra que para obtener la energía de cohesión es necesario usar, al menos, cuatro momentos de la densidad local de estados LDOS (o sea considerar todos los cuartos vecinos). Nastar y Willaime [17], usando un Hamiltoniano de uniones fuertes, calculan las constantes elásticas en función del llenado de la banda para los metales de transición $4d$ y $5d$. Encuentran que las tendencias a lo largo de estas filas sólo pueden reproducirse si incluyen el quinto momento. Para tener cinco momentos de la LDOS exactos, es necesario considerar al menos cinco capas completas de vecinos del átomo de referencia. En la Figura 2.1 se muestra el comportamiento de los parámetros del Rh en función del número de capas de vecinos consideradas, N_{CAPAS} , para el caso de un potencial con exponente $\frac{1}{2}$ y para el FIT II. En el caso $\frac{1}{2}$, se procede como con el FIT I, o sea se ajustan los datos experimentales de E_C , K , C_{44} con la exigencia de

presión cero. Tal como se muestra en gráfico superior de la Figura 2.1, para el potencial $\frac{1}{2}$ los parámetros aún no convergen al considerar hasta los quintos vecinos, $N_{CAPAS} = 5$. Para el potencial FIT II, gráfico inferior de la Figura 2.1, la convergencia es comparativamente bastante más rápida. Hay que notar que la escala de ambos gráficos es bien distinta, y que incluso para primeros vecinos la convergencia es muy buena. El comportamiento con FIT I es similar al correspondiente al potencial $\frac{1}{2}$, es decir no hay buena convergencia.

Resumiendo, el FIT II presenta dos ventajas, el valor casi constante de los cocientes p/q y ξ/A y una convergencia rápida con el radio de corte elegido. Si se aplica este tipo de parametrización al potencial $\frac{1}{2}$, se encuentra una convergencia similar de los parámetros con el número de capas de vecinos consideradas, N_{CAPAS} , pero los cocientes no se mantienen constantes.

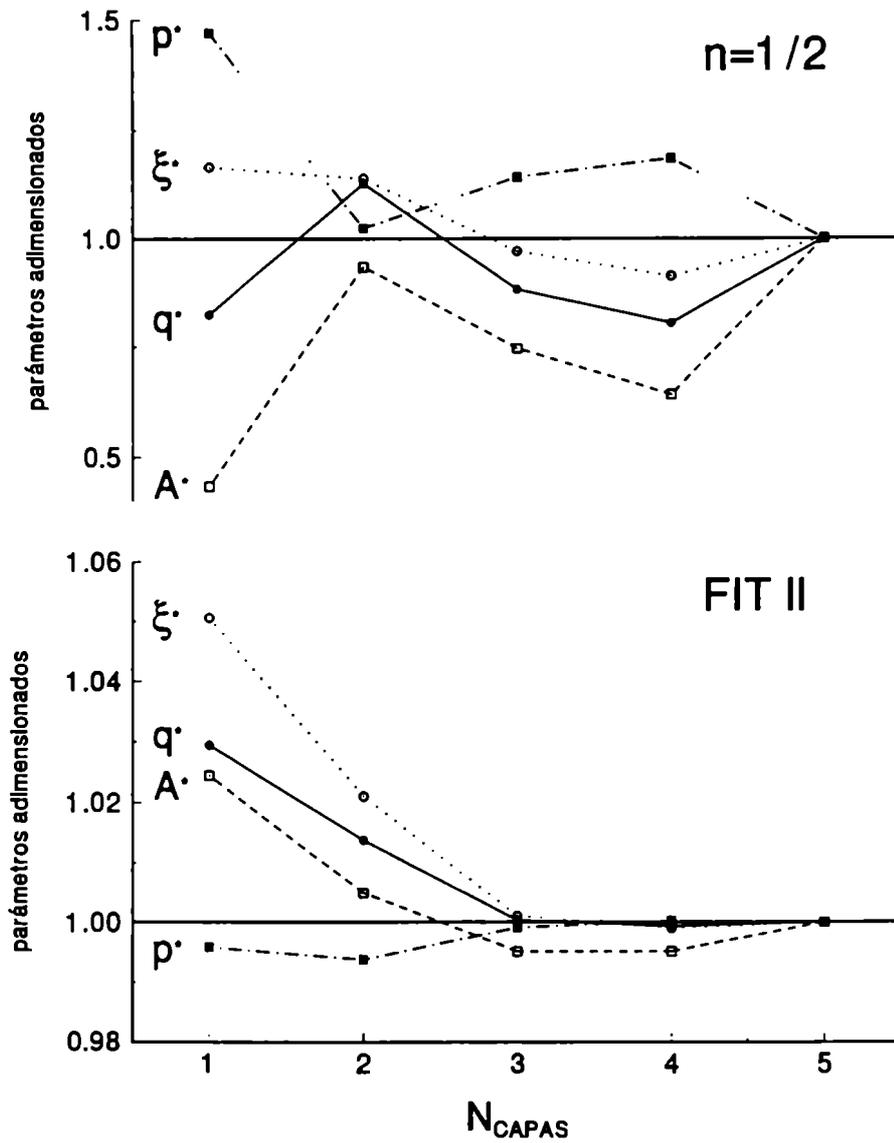


Figura 2.1: q^* , p^* , ξ^* y A^* obtenidos para diferentes radios de corte, y normalizados al valor resultante al considerar hasta quintos vecinos. El gráfico de arriba corresponde al potencial $\frac{1}{2}$ y el gráfico de abajo al potencial $\frac{2}{3}$ usando FIT II. Las escalas son significativamente distintas

2.4 Resultados de volumen y distintos tipos de defectos

2.4.1 Energías y constantes elásticas

En la Tabla 2.3 se muestran los resultados obtenidos para diferentes magnitudes físicas usando los dos ajustes, FIT I y II y también los resultados de Cleri-Rosato [14] (quienes trabajan con un potencial de segundo momento con exponente $\frac{1}{2}$), y se los compara con datos experimentales. Algunas magnitudes no reportadas por Cleri y Rosato son calculadas por nosotros usando sus parámetros.

Comparando los resultados obtenidos usando FIT I con los de la Ref. [14], es evidente que Cu, Ni, y Rh son los sistemas para los cuales E_v y las energías de activación para migración de vacancias, E_m , se apartan más de los valores experimentales. E_v se calcula como la diferencia de energía entre el sistema con y sin un átomo, y E_m es la mayor diferencia de energía que se obtiene para el sistema con una vacancia de sitio y el mismo sistema con un átomo primer vecino de la vacancia migrando hacia la misma [18]. En ambos casos no se consideran relajaciones. Para los materiales $4d$ y $5d$ considerados el acuerdo con los datos experimentales es mejor para el potencial $\frac{2}{3}$ que para el potencial $\frac{1}{2}$. El uso de FIT II no cambia mucho los resultados con respecto a los obtenidos con FIT I para los materiales $4d$ y $5d$, pero da valores más cercanos a los experimentales para los metales $3d$ Cu y Ni. Esto se hace a costa de las constantes elásticas (no ajustadas en FIT II), pero aún así éstas permanecen dentro de un rango razonable.

Tabla 2.3: Datos experimentales y resultados obtenidos usando los distintos ajustes para varias magnitudes físicas. Para cada elemento la primera línea corresponde al FIT I, la segunda al FIT II, la tercera a la Ref. [14] y la cuarta a los datos experimentales. Los valores de E_{coh} son de la Ref. [23], para las constantes elásticas de la Ref. [24], las propiedades de defectos de la Ref. [25] y los datos de frecuencia de las Refs. [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Las energías están en eV y las constantes elásticas en Mbar. $\nu_X(L)$ y $\nu_X(T)$ son las frecuencias del fonón longitudinal y transversal en el punto X del borde de zona de Brillouin (en THz)

	$-E_{coh}$	$1/K$	E_v	C_{44}	C_{11}	C_{12}	E_m	$\nu_X(L)$	$\nu_X(T)$
Cu			1.7		1.71	1.28	1.2	8.06	5.25
				0.62	1.63	1.31	0.9	7.05	4.59
		1.42	1.3	0.82	1.76	1.25	1.3	7.91	5.30
	3.50	1.42	1.3	0.82	1.76	1.25	0.8	7.38	5.16
Ni			2.5		2.40	1.62	1.9	10.42	6.80
				0.80	2.15	1.74	1.1	8.31	5.40
		1.89	2.0	1.36	2.57	1.55	2.4	10.32	6.89
	4.44	1.88	1.6	1.32	2.61	1.51	1.4	8.51	6.21
Ag			1.2	0.51	1.28	0.98	1.2	5.08	3.41
				0.47	1.26	0.99	1.1	4.89	3.28
		1.08	0.9	0.51	1.32	0.97	1.2	4.96	3.40
	2.96	1.08	1.1	0.51	1.31	0.97	0.8	4.96	3.37
Pd			1.2		2.17	1.73	1.4	5.81	3.96
				0.80	2.29	1.78	1.6	6.18	4.21
		1.96	1.0	0.73	2.32	1.78	1.6	5.77	4.00
	3.94	1.95	1.4	0.71	2.34	1.76	-	6.72	4.64
Au			0.9	0.45	1.85	1.56	1.1	3.47	2.37
				0.44	1.85	1.56	1.0	3.42	2.34
		1.65	0.7	0.45	1.87	1.55	1.1	3.41	2.36
	3.78	1.66	0.9	0.45	1.87	1.55	0.8	4.61	2.75
Pt			1.4	0.77	3.21	2.72	1.6	4.48	3.06
				0.82	3.23	2.70	1.7	4.63	3.16
		2.96	1.2	0.91	3.41	2.73	2.1	4.77	3.32
	5.85	2.88	1.5	0.77	3.58	2.54	1.3	5.80	3.84
Rh			3.5		3.59	2.23	3.9	9.72	6.51
				1.25	3.19	2.44	2.3	7.82	5.27
		2.89	2.5	1.99	3.92	2.37	4.8	9.73	6.65
	5.75	2.69	2.26*	1.94	4.22	1.92	-	-	-

en el caso del Rh se tomo un valor *ab initio* para E_v según Ref. [13].

2.4.2 Energías de superficie

En la Tabla 2.4 se muestran los valores obtenidos para las energías de superficie según las orientaciones (111), (110) y (100). Los valores que se obtienen son siempre menores que los experimentales. Pero con los ajustes, FIT I y FIT II, los mismos se acercan más a los experimentos que usando el potencial $\frac{1}{2}$. Siempre se produce una contracción de la superficie, coincidente con los experimentos.

Tabla 2.4: Energías de superficie en (meV/Å²). Los valores *ab initio* son de la Ref. [32] y los valores experimentales de la Ref. [33].

Superficie 111					
	Fit I	Fit II	1/2-model	<i>ab initio</i>	<i>exp</i> ¹
Cu	108.1	84.1	79.9	99.2	115.5
Ni	189.7	108.7	164.1	-	152.9
Ag	53.6	50.3	39.4	75.5	78.0
Pd	62.0	68.4	46.8	102.4	131.1
Au	43.4	42.5	32.2	64.9	96.7
Pt	72.0	75.6	58.9	-	159.2
Rh	208.8	117.8	142.9	157.9	171.6
Superficie 110					
	Fit I	Fit II	1/2-model	<i>ab initio</i>	
Cu	121.6	97.9	92.7	115.5	
Ni	203.3	126.6	173.7	-	
Ag	64.3	60.9	48.9	78.6	
Pd	78.0	84.8	60.7	123.0	
Au	56.7	55.8	43.6	86.1	
Pt	94.1	97.9	78.5	-	
Rh	228.6	142.1	162.4	179.8	
Superficie 100					
	Fit I	Fit II	1/2-model	<i>ab initio</i>	
Cu	112.8	89.7	85.4	106.7	
Ni	191.4	116.0	163.8	-	
Ag	58.8	55.5	44.5	75.5	
Pd	70.5	77.0	54.7	116.1	
Au	50.7	49.9	38.9	83.0	
Pt	84.2	87.9	70.4	-	
Rh	215.0	129.7	151.2	175.4	

¹ Valores experimentales promediados de la superficie de un policristal

2.4.3 Fonones

Otra comparación típica con la cual se determina la bondad de los potenciales es la que surge de contrastar la curva de dispersión de fonones. Esta última se obtiene por diagonalización de la matriz dinámica en una aproximación puramente armónica. Para los casos de Cu, Ni, Ag y Pd hay una buena concordancia con los experimentos, aún en los bordes de zona. En la Fig. 2.2 se muestran las curvas obtenidas en el caso de Ni para el potencial $\frac{1}{2}$ y con FIT II (no se muestran los resultados con FIT I. dado que los resultados son similares al potencial $\frac{1}{2}$). Con FIT II se obtienen mejores resultados en los bordes de zona X y L que con el potencial $\frac{1}{2}$, mientras que en los alrededores del punto Γ la dependencia $\frac{1}{2}$ es mejor.

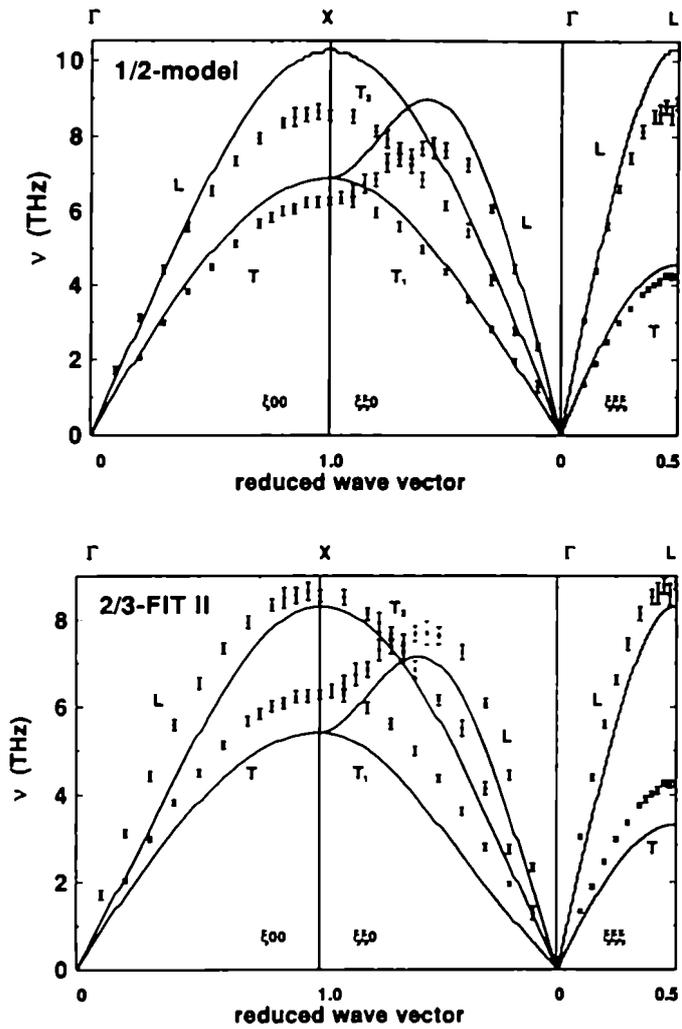


Figura 2.2: Curvas de dispersión de fonones para el Ni. El gráfico de arriba corresponde al caso del potencial $\frac{1}{2}$ y el gráfico de abajo a FIT II. Los datos experimentales son de la Ref. [26].

2.4.4 Curva de Rose

Rose, Smith, Guinea y Ferrante muestran en diferentes trabajos [11] que la energía de ligadura versus la distancia entre átomos puede aproximarse por una simple relación universal. Analizan los siguientes casos como ejemplos:

- quimisorción de gases en superficies metálicas
- energías de superficie y adhesión
- cohesión de los metales cristalinos

La energía, E , varía con la distancia interatómica, R , según una relación del tipo:

$$E(R) = E_0 E^*(R^*) \quad (2.8)$$

donde $E(R)$ es la energía total como función de la distancia interatómica, E_0 es la energía de ligadura en el equilibrio, $E^*(R^*)$ es una función aproximadamente universal, que describe la forma de la curva de la energía de ligadura, y que llamaremos curva de Rose.

$$R^* = \frac{R - R_0}{l} \quad (2.9)$$

donde R_0 es la distancia interatómica en el equilibrio y l es una longitud de escala a ser determinada. $E(R)$ se determina entonces a partir de dos únicos parámetros E_0 y l , una vez que se tiene la curva universal $E^*(R^*)$. Rose *et al.* determinan empíricamente E_0 y l , usando que $E(R_0) = E_0$ e imponiendo

$$\left. \frac{d^2 E^*}{dR^{*2}} \right)_{R^*=0} = 1$$

Como a su vez,

$$\left. \frac{d^2 E}{dR^2} \right)_{R=R_0} \propto \frac{1}{K} \quad (2.10)$$

siendo K la compresibilidad. l se relaciona con E_0 y K , resultando finalmente para un dado cristal:

$$l = \sqrt{\frac{E_0 K}{4 \pi R_W}} \quad (2.11)$$

R_W es el radio de Wigner-Seitz. En el caso de las energías de cohesión, l describe el alcance que tienen las fuerzas en un cristal cuando el mismo se dilata uniformemente. Sorprendente, tanto datos experimentales como resultados de cálculos *ab initio* coinciden con la curva de Rose. Es de destacar nuevamente que para obtener $E(R)$ sólo son necesarios dos parámetros, E_0 y l . A F_0 y l se los obtiene de datos experimentales del cristal en el equilibrio.

Tanto el potencial $\frac{1}{2}$ como los dos potenciales $\frac{2}{3}$ para los metales de transición, dan lugar a curvas de $E(R)/E_0$ que coinciden con la curva de Rose $E^*(R^*)$, salvo para los casos de Cu y Ni. Para estos dos últimos materiales, los potenciales $\frac{2}{3}$ (FIT I y FIT II) están en mejor acuerdo con la curva $E^*(R^*)$ que la que se deriva del potencial $\frac{1}{2}$ (Figura 2.3). En la región cercana a $R^* = 0$, todos los potenciales caen bien sobre la curva de Rose.

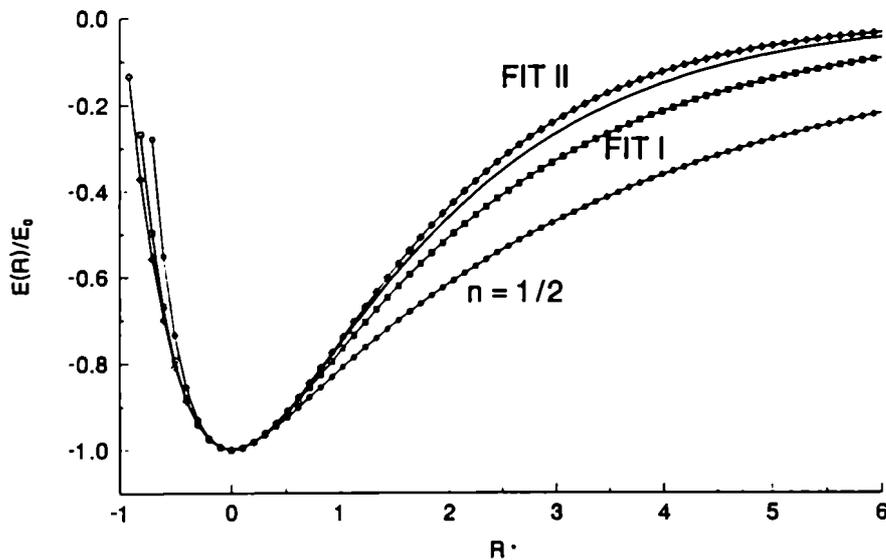


Figura 2.3: E/E_0 versus R^* para el Ni. La línea llena indica la curva universal de Rose, $E^*(R^*)$ de la Ref. [11], los círculos \circ corresponden al potencial $\frac{1}{2}$, los cuadrados \square a FIT I y los diamantes \diamond a FIT II.

2.5 Clusters

La principal diferencia entre los potenciales según sea su exponente $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$, está en la región de baja coordinación y los clusters pequeños son los sistemas que presentan la mayor cantidad de átomos con baja coordinación. Es esperable por lo tanto que las diferencias entre ambos potenciales se hagan más apreciables en estos casos. Calculamos, entonces, las energías de ligadura y distancias de equilibrio entre átomos para distintos tipos de clusters y materiales, y comparamos con cálculos *ab initio* y con datos experimentales, en los siguientes casos:

- dímeros de varios materiales
- cluster de 4 átomos con estructura tetraédrica de Ni y Rh
- clusters de Au de 13 y 19 átomos
- clusters de 13 y de 14 átomos de Ni

Para los clusters de hasta cinco átomos hay una única distancia involucrada en las configuraciones de mayor simetría y la minimización de la energía puede hacerse analíticamente. Para clusters de mayor tamaño hacemos dinámica molecular para obtener la estructura de menor energía.

Dímeros

Consideramos los dímeros porque éstos representan el "cluster" extremo, es decir con el menor número posible de átomos y porque podemos comparar con datos experimentales. Además, en algunas parametrizaciones, se toman estos datos para hacer su ajuste. En la Figura 2.4 se grafica el cociente entre la energía del dímero para los distintos potenciales usados, E_d , y la energía experimental del dímero, $E_{d,exp}$. Encontramos que los resultados dan por encima de los valores experimentales, particularmente en el caso del Pd, donde la energía de ligadura experimental es muy chica comparada con la de sus vecinos. En

la Figura 2.4 se muestran los resultados para los distintos materiales. Es de destacar que hemos supuesto un átomo en el sólido y parametrizado un potencial con datos experimentales del mismo sólido. La construcción del potencial es hecha de manera tal que en la interacción entre dos átomos entra en juego el entorno de cada uno de ellos. Lo hemos llevado al extremo del dímero, más cerca del átomo que del volumen y un único vecino como entorno y, a excepción del Pd, los resultados son increíblemente buenos.

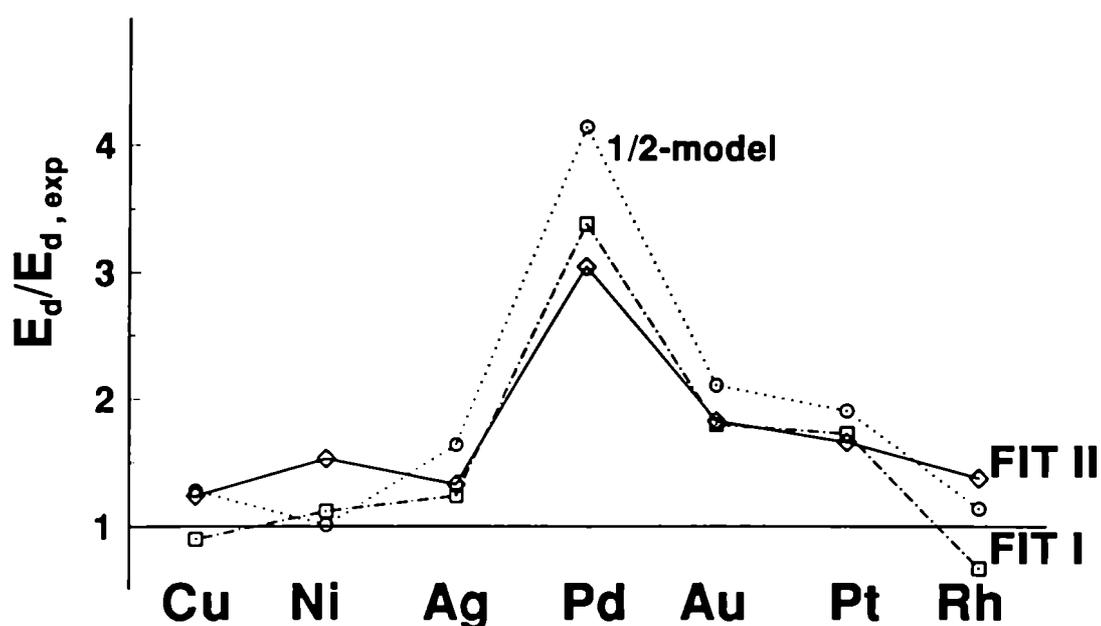


Figura 2.4: Energías de ligadura para los dímeros, normalizados a sus valores experimentales, para los distintos potenciales y metales de transición considerados. Los círculos \circ corresponden al potencial $\frac{1}{2}$, los cuadrados \square a FIT I. y los diamantes \diamond a FIT II. Los datos experimentales son de la Ref. [19].

Cluster tetraédrico de 4 átomos

El cluster de 4 átomos con una estructura tetraédrica (simetría T_d) tiene sus cuatro átomos equivalentes, es el cluster tridimensional con el menor número de átomos y presenta una única distancia para minimizar. En este caso comparamos con diferentes cálculos *ab initio*. En la Tabla 2.5 mostramos los resultados de energía de ligadura y distancia optimizadas para los casos de Ni y Rh, para los cuales se obtienen las mayores diferencias entre los tres potenciales. En estos casos con el FIT I se obtienen las estructuras menos ligadas y con el FIT II las más ligadas. En el caso de Ni, el FIT II da valores más cercanos a los resultados *ab initio* de la Ref. [20], cuyos autores hacen dos tipos de cálculo, LDA ("local density approximation") y NL ("non local"), siempre en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad. El cálculo LDA da un valor de R_{min} coincidente con el FIT II, pero un valor de energía de ligadura más grande. En cambio el cálculo NL muestra valores más cercanos en ambas magnitudes. En el caso de Rh las coincidencias entre el FIT II y los cálculos *ab initio* [21] son mejores. Si bien las diferencias en energía entre los potenciales y el cálculo *ab initio* son similares (en un caso por defecto y en el otro por exceso), el valor de R_{min} de FIT II es más cercano al *ab initio*.

Tabla 2.5: Energía de ligadura (E) y distancias (R_{min}) óptimas para los clusters tetraédricos de 4 átomos para los materiales Ni y Rh. La energías están en eV y las distancias en Å.

		$n=\frac{1}{2}$	FIT I	FIT II	<i>ab initio</i> 1	<i>ab initio</i> 2
Ni	E	1.742	1.475	2.385	3.35 ¹	2.23 ¹
	R_{min}	2.47	2.48	2.25	2.27	2.36
Rh	E	2.713	1.897	3.114	2.95 ²	
	R_{min}	2.62	2.68	2.46	2.48	

¹ P. Mlynarski *et al.* [20], la diferencia entre la primera y segunda columna de esta referencia está en dos tipos de cálculo *ab initio* hecho.

² Y. Jinlong *et al.* [21]

Estabilidad relativa de clusters de Au

Entre los clusters metálicos pequeños, en general los más estables son aquellos de 13 y 19 átomos, pero hay controversias en la literatura acerca de la estabilidad del cluster de 19 átomos de Au [22]. Para identificar los clusters más estables se calcula la segunda diferencia finita de la energía total en función del tamaño del cluster:

$$\Delta_2 E(N) = E(N + 1) + E(N - 1) - 2 E(N) \quad (2.12)$$

donde $E(N)$ es la energía total mínima del cluster de N átomos. Para $N > 5$, ésta se calcula por dinámica molecular en un ensamble microcanónico. Las ecuaciones de movimiento de Newton son integradas usando el algoritmo de Verlet con un paso de tiempo de 10^{-15} s. Se empieza con una configuración de N átomos al azar dentro de una esfera finita, evitando que dos átomos estén más cerca que la mitad de la distancia interatómica correspondiente al volumen, y por continuos enfriamientos ("quenches") se va reduciendo la temperatura hasta aproximadamente 10K. Entre los enfriamientos se deja que el sistema evolucione durante al menos 5×10^4 pasos y la energía se mantenga constante en un rango de $\delta E/E \leq 10^{-4}$. Un máximo relativo de $\Delta_2 E$ como función de N indica que el cluster es más estable que sus vecinos de $N-1$ y $N+1$ átomos. Según los cálculos hechos los tres potenciales muestran las estabilidades esperadas para el icosaedro Au_{13} y el doble-icosaedro Au_{19} . En la Figura 2.5 mostramos $\Delta_2 E$, promediado sobre cinco tiradas diferentes, para los potenciales de $\frac{1}{2}$ y FIT I. Se observan los máximos relativos para $N=13$ y $N=19$ en ambos potenciales.

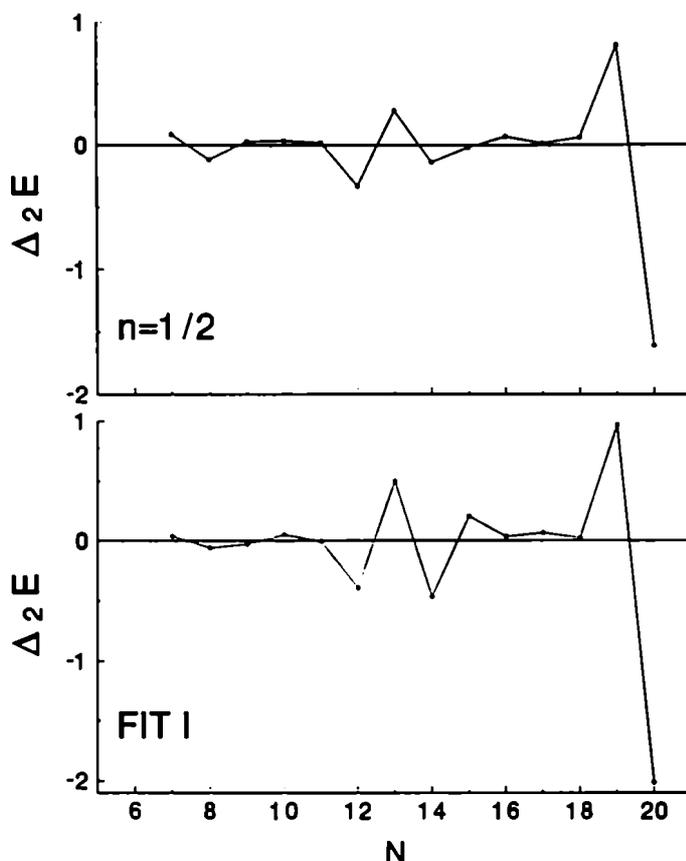


Figura 2.5: $\Delta_2 E$ versus N para el Au y los potenciales $\frac{1}{2}$ y FIT I. Para ambos potenciales se observa la estabilidad relativa de los clusters de 13 y 19 átomos. $\Delta_2 E$ está en eV y los valores de energía son promedios correspondientes a 5 tiradas diferentes.

Fusión y prefusión de clusters de Ni

Estudiamos el proceso de fusión de algunos clusters haciendo dinámica molecular. En este caso se redujo el paso de tiempo a $0,5 \times 10^{-15} s$. Los clusters estudiados son Ni_{13} y Pd_{13} . También estudiamos el comportamiento de pre-fusión ("premelting") del Ni_{14} . Se calientan gradualmente las estructuras de baja temperatura para obtener las curvas de energía total, E_{tot} , y las fluctuaciones en las distancias interatómicas, δ , en función de la energía cinética media (curvas calóricas). δ es definida por [27]:

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle_t} \quad (2.13)$$

Para obtener las curvas calóricas el procedimiento es el siguiente: a cada temperatura se equilibra el sistema, después todas las velocidades son re-escaladas por un factor 1,1, y se recomienza el proceso de equilibrio. El número de pasos para cada temperatura es de $2,5 \times 10^5$, y eso asegura $\delta E/E \leq 10^{-4}$. En la región de fusión el factor de escala se reduce a 1,05. En la Figura 2.6 se muestran las curvas calóricas para el Ni_{13} y los diferentes potenciales. El potencial $\frac{1}{2}$ da la menor temperatura de fusión (o sea es un potencial más blando), mientras que el FIT II la mayor (potencial más duro). Sin embargo el FIT II muestra una transición más ancha. Para el Pd_{13} los resultados son cualitativamente similares, pero con menor variación de los anchos de transición. La Figura 2.7 muestra la curva calórica para el Ni_{14} y se puede ver el proceso de pre-fusión [22], que comienza cuando el átomo que está fuera del cuerpo icosaédrico comienza a moverse como si hubiera fundido a temperatura más baja que el resto del sistema. Se ve que FIT II presenta una temperatura de pre-fusión menor que los otros dos, aún cuando el potencial es más duro.

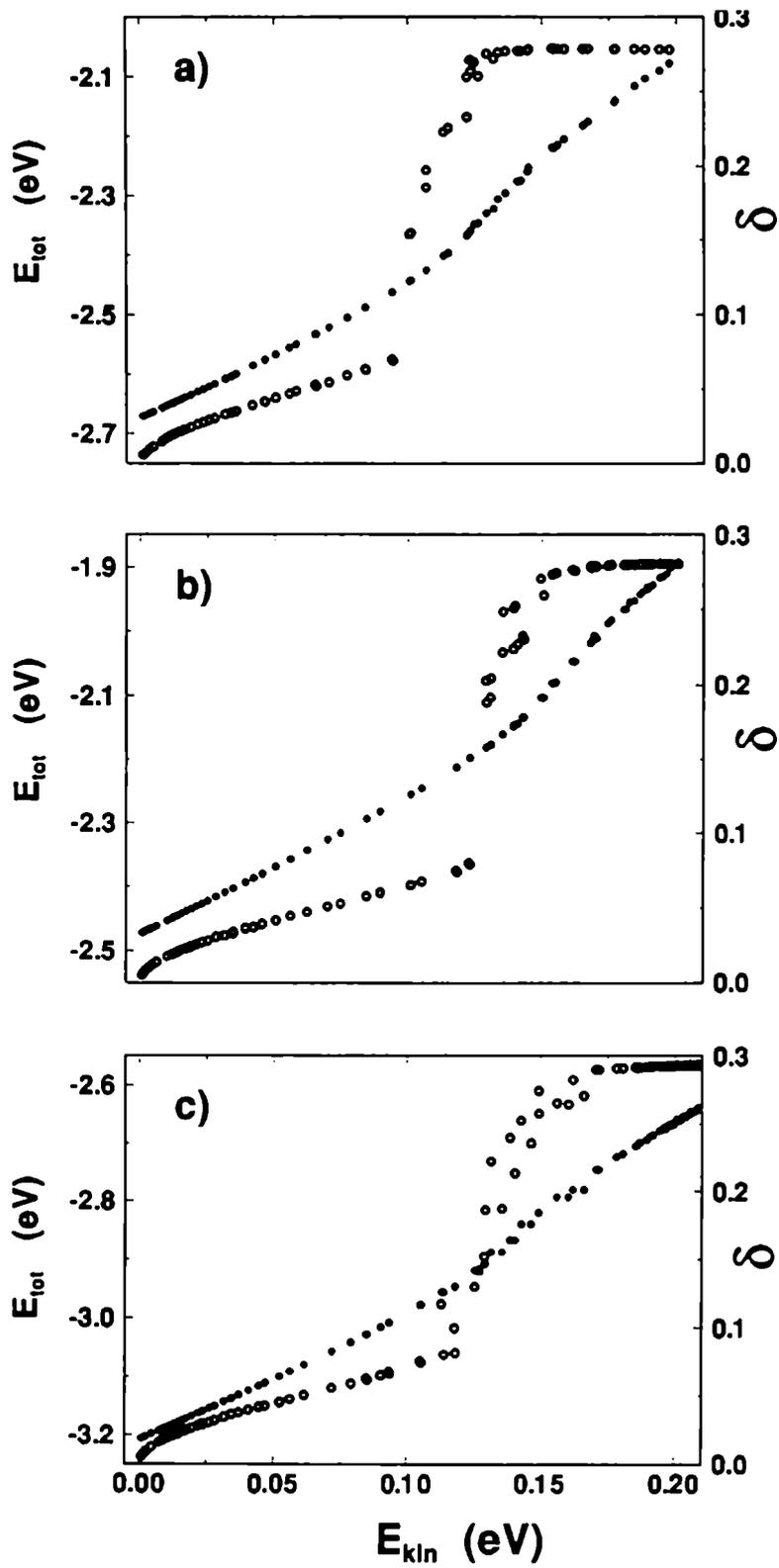


Figura 2.6: Resultados de dinámica molecular para el cluster de Ni_{13} según los tres potenciales, a) potencial $\frac{1}{2}$, b) FIT I, c) FIT II. Los círculos sólidos \bullet representan la energía total por átomo, E_{tot} , y los círculos vacíos \circ , δ .

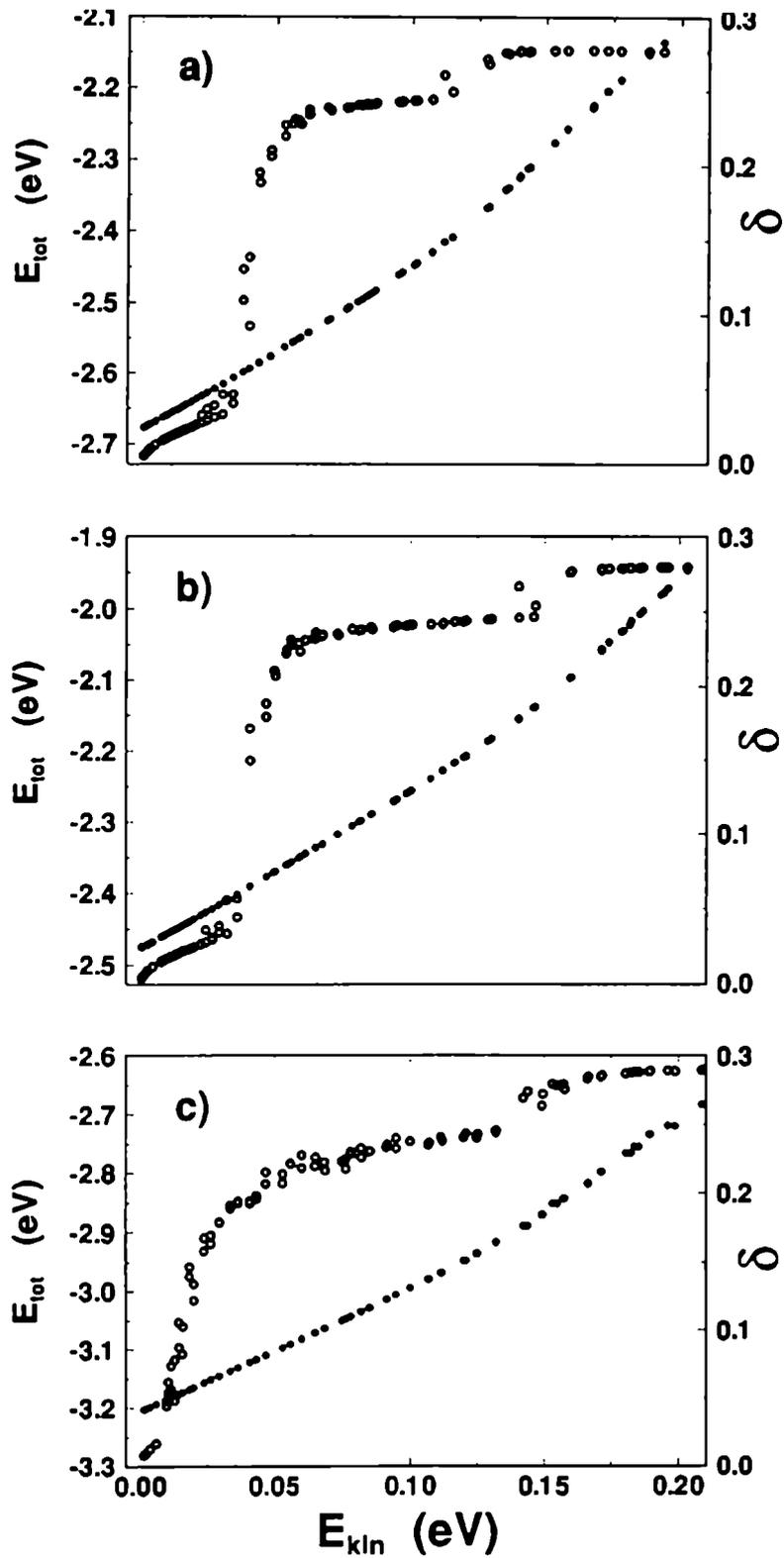


Figura 2.7: Idem Fig. 2.6 para el cluster de Ni_{14} . En todos los casos existe el fenómeno de pre-fusión.

2.6 Resumen y Conclusiones

A partir de los resultados del Capítulo 1 se construyó un potencial adecuado para simulaciones numéricas y se lo comparó con un potencial cuya dependencia con el segundo momento de LDOS es del tipo raíz cuadrada. Primero se obtuvieron los parámetros y para ello se tomaron dos conjuntos de magnitudes físicas para realizar los ajustes:

- energía de cohesión, compresibilidad, C_{44} , exigiendo presión cero,
- energía de cohesión, compresibilidad, E_v , exigiendo presión cero,

Se mostró que la última parametrización presenta dos características interesantes, las relaciones esperadas entre los exponentes p y q (y entre los parámetros pre-exponenciales ξ y A) y una rápida convergencia con el radio de corte del potencial.

Con los parámetros ya calculados se obtuvieron:

- las curvas de dispersión de fonones
- las curvas de Rose
- las energías de superficie
- las constantes elásticas

Los resultados obtenidos usando los distintos potenciales son similares, pero en el caso del Ni aparecen varias discrepancias entre ellos, tales como: apartamientos de la curva de Rose. mal ajuste en las curvas de dispersión de fonones en los bordes de la zona de Brillouin (lejos del punto Γ), energías de superficie muy bajas. El potencial llamado FIT II ajusta mejor las energías de activación para la migración de vacancias, y la curva de Rose.

En el caso de los clusters obtenemos:

- las estructuras esperadas para los clusters pequeños
- mayor estabilidad para los clusters icosaédricos, particularmente para $N=13$ y $N=19$
- contracción de las distancias interatómicas respecto de las de volumen.

También se han utilizado estos potenciales para simular la fusión de clusters de Ni y Pd, y nuevamente es en el Ni donde se encuentran las mayores diferencias entre los potenciales. Para Ni_{13} resultan distintas las temperaturas de fusión así como distintos los anchos de la transición de fase. Si bien para todos los potenciales se encontró el fenómeno de pre-fusión para el Ni_{14} , las temperaturas y anchos son distintos. Los clusters presentan estructuras icosaédricas, que no existen en el volumen y que son más compactas que las fcc.

Es de destacar que con un potencial parametrizado a propiedades del volumen, los resultados obtenidos para los clusters son buenos. Se obtienen energías de ligadura y distancias interatómicas que concuerdan con cálculos *ab initio*. Nuestro interés es ahora estudiar las propiedades electrónicas de los clusters, en particular el magnetismo. Este es el tema del próximo Capítulo.

Referencias

- [1] M.S. Daw, y M.I. Baskes. Phys. Rev. B **29**, 1285 (1984); M.S. Daw. Phys. Rev. B **39**. 7441 (1989).
- [2] K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, y M.J. Puska, Phys. Rev. B **35**, 7423 (1987).
- [3] V. Rosato, M. Guillopé y B. Legrand, Phil. Mag. A **59**, 321 (1989).
- [4] Q. Xie, y P. Chen, Phys. Rev. B **56**, 5235 (1997)
- [5] F. Ducastelle, J. Phys. (Paris) **31**, 1055 (1970). y en *Computer Simulation in Materials Science*, editado por M.Meyer y V.Pontikis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991), p.233.
- [6] A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor y Y. Ohta, J. Phys. C **21**. 35 (1988).
- [7] J.C. Slater y G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [8] R.P. Gupta, Phys. Rev. B **23**, 6265 (1981).
- [9] código MERLIN de G.A. Vangelakis, J.P. Rizos, I.E. Lagaris y I.N. Demetropoulos, Comput. Phys. Commun. **46**, 401 (1987).
- [10] D. Spanjaard y M.C. Desjonqueres, Phys. Rev. B **30**, 4822 (1984).
- [11] J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984), J.H. Rose, J.R. Smith, y J. Ferrante, Phys. Rev. B **28** 1835 (1983), Phys. Rev. Lett **50**, 1385 (1983), *ibid.* **47**, 675 (1981).
- [12] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics*, editado por Saunders College Publishing (1976), p.70.

- [13] H.M. Polatoglou, M. Methfessel y M. Scheffer, *Phys. Rev. B* **48**, 1877 (1993).
- [14] F. Cleri y V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [15] R.E. Barker, R.S Frost y C.L. Reynolds, *Bull. Am. Phys. Soc. Vol.40*, 46 (1995).
- [16] R.H. Brown y A.E. Carlsson. *Phys. Rev. B* **32**, 6125 (1985).
- [17] M. Nastar y F. Willaime. *Phys. Rev. B* **51**, 6896 (1995).
- [18] E. Paci y G. Cicotti, *J. Phys.: Condens Matter* **4**, 2173 (1992).
- [19] M.D. Morse, *Chem. Rev.* **86**. 1049 (1986).
- [20] P. Mlynarski, y D.R. Salahub. *J. Chem. Phys.* **95**, 6050 (1991).
- [21] Y. Jinlong, F. Toigo, y W. Kelin. *Phys. Rev. B* **50**, 7915 (1994).
- [22] C. Rey, L.J. Gallego, J. García-Rodeja, J.A. Alonso y M.P. Iñiguez, *Phys. Rev. B* **48**, 8253 (1993).
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed. (Wiley, New York, 1971), pp. 96.
- [24] G. Simmons y H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants y Calculated Aggregated Properties* (MIT Press. Cambridge, 1971).
- [25] J.J. Wollenberger, *Physical Metallurgy*, edited by R.W. Cahn y P. Haasen (Amsterdam: North-Holland, 1983).p. 1139.
- [26] R.J. Birgenau, J. Cordes. G. Doling y A.D.B. Woods, *Phys. Rev.* **136**, 1359 (1964).
- [27] R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith, L.J. Raubenheimer y M.K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **164**, 922 (1967).
- [28] A.P. Miller y B.N. Brockhouse. *Can. J. Phys.* **49**, 704 (1971).
- [29] W.A. Kamitakahara y B.N. Brockhouse, *Phys. Lett. A* **29**, 639 (1969).
- [30] D.H. Dutton y B.N. Brockhouse, *Can. J. Phys.* **50**, 2915 (1972).
- [31] J.W. Lynn, H.G. Smith y R.M. Nicklow, *Phys. Rev. B* **8**, 3493 (1973).

- [32] M. Methfessel, D. Hennig y M. Scheffer, Phys. Rev. B **46**, 4816 (1992). Siqing Wei y M.Y. Chou, Phys. Rev. B **50**, 4859 (1994).
- [33] A.R. Miedema, Z. Metallk. **69**, 287 (1978).

Capítulo 3

Magnetismo en clusters

3.1 Introducción

Las propiedades magnéticas de los materiales son de origen electrónico, se trata de un fenómeno colectivo que surge de la interacción electrón-electrón, o sea del principio de Pauli (intercambio) y de las correlaciones. En los átomos libres, cada electrón tiene un momento magnético que proviene de dos contribuciones, el momento angular y el spin intrínscico. Para todos los átomos libres de capa abierta, excepto los más pesados (los actínidos), las reglas de Hund dan el estado fundamental [1], que corresponde a la alineación máxima de los spines. En el caso de los sólidos la situación es diferente pero a pesar de la complejidad del fenómeno, debido al gran número de electrones involucrados, se pueden usar modelos relativamente simples para explicar la fenomenología observada. Estos modelos sencillos han demostrado ser útiles no sólo para explicar el ferromagnetismo del Ni, el Co y el Fe, sino también para predecir el comportamiento magnético de nuevos materiales.

El magnetismo de los sistemas de muchos átomos se puede describir considerando que existen dos tipos de comportamiento bien diferenciados: magnetismo localizado y magnetismo itinerante. En el primer caso se puede pensar al sólido como formado por un conjunto de átomos, cada uno con su propio momento magnético y tal que la interacción

entre átomos no es lo suficientemente grande como para destruir el carácter atómico de la configuración electrónica local. Siendo las correlaciones las que predominan, para describir a estos sistemas se suele usar un Hamiltoniano tipo Heisenberg (por ejemplo en tierras raras y actínidos), y es la interacción spin-spin atómico la que determina los diagramas de fase magnéticos [2, 3]. Por otra parte, para estudiar el magnetismo de los metales de transición debe tenerse en cuenta un punto de vista diferente, estamos en presencia del segundo tipo de comportamiento. Los electrones no están ligados a los átomos individuales y al formar el sólido los niveles atómicos de los electrones de valencia se ensanchan y forman bandas de energía relativamente anchas (entre 3 y 5 eV). El Hamiltoniano multielectrónico se puede resolver en la aproximación de 2 problemas de electrón independiente, dado que la correlación entre electrones no es demasiado grande, y el magnetismo surge debido a que la situación de mínima energía se da cuando existe un desplazamiento relativo de las bandas mayoritaria y minoritarias (bandas "up" y "down" respectivamente). Este desplazamiento relativo tiene como consecuencia que la ocupación electrónica es distinta para la banda mayoritaria que para la minoritaria, y se está en presencia de lo que se conoce como magnetismo de la banda o magnetismo itinerante.

El magnetismo itinerante de los metales de transición se debe principalmente a los electrones d , y si bien éstos son más localizados que los orbitales sp y conservan un poco de su carácter atómico, forman bandas en el sólido y los electrones pueden moverse de un átomo a otro en el cristal. Tomando como fundamento la Teoría de la Funcional Densidad ("Density Functional Theory, DFT") [4] se puede incluir en el formalismo de la teoría de bandas no sólo el principio de exclusión de Pauli sino también, en principio, las correlaciones (para los sistemas en los cuales estas últimas son lo suficientemente chicas como para que la teoría de bandas siga siendo válida). La aproximación de la densidad local para la densidad electrónica ("local density approximation, LDA"), introducida por W. Kohn y L.J. Sham [5] permite implementar en un marco teórico coherente las correlaciones en la Teoría de la Funcional Densidad, y es así como la mayor parte de los cálculos de primeros principios (*ab initio*) para sólidos se basan, hoy en día en DFT-LDA. El magnetismo itinerante propio de los metales de transición se puede describir adecuadamente dentro de este marco.

En los últimos 20 años distintos grupos en el mundo han implementado métodos *ab initio* de cálculo para sólidos. los mismos trabajan en general en el espacio recíproco y son muy costosos en tiempo de CPU, cuando el número de átomos involucrados en la

celda unidad del sistema en estudio es mayor que 10-15 átomos. Para estudiar clusters y moléculas se han desarrollado también métodos *ab initio* que trabajan en el espacio real, y aquí nuevamente el tamaño de los sistemas no supera los 50 átomos, para el caso de metales de transición. El hecho de existir un marco teórico como DFT-LDA dentro del cual se describe adecuadamente el magnetismo itinerante, da justificación a modelos más sencillos que tengan en cuenta lo fundamental de la física involucrada en estos sistemas. Por lo tanto nuestra manera de trabajar para sistemas complejos con muchos átomos es intermedia, es decir, dentro del formalismo de la teoría de bandas y usando un Hamiltoniano de uniones fuertes parametrizado, que incluye orbitales *spd*, introducimos el intercambio y las correlaciones en los elementos diagonales como en un Hamiltoniano tipo Hubbard.

Varios grupos han hecho cálculos de propiedades electrónicas de clusters. Los cálculos *ab initio* están limitados, como ya dijimos, a clusters de pequeños tamaños [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], mientras que los cálculos semiempíricos deben ajustar sus parámetros, ya sea a datos de volumen o a datos atómicos. Muchos de estos últimos cálculos usan sólo orbitales de tipo *d*, obteniendo resultados que comparan bastante bien con los experimentos y con los cálculos *ab initio* [13, 14, 15, 16].

En este Capítulo mostramos los resultados de un estudio sistemático de las propiedades electrónicas de clusters de Ni, de Co y de Fe, crecidos como partes de una red perfecta fcc o bcc. Simetrizando convenientemente las funciones de la base, podemos tratar clusters de hasta 250 átomos, con un Hamiltoniano parametrizado tipo Hubbard en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta. El aspecto más original de nuestro enfoque consiste en haber utilizado una parametrización de volumen, con una base tipo *spd* y un modelado adecuado del "spillover" en la superficie de los clusters.

Para comenzar revisaremos algunos conceptos generales de magnetismo de baja dimensión, en particular el magnetismo en las superficies de los metales de transición, lo que nos ayudará en el estudio de los clusters.

Notación: - En este Capítulo indicamos al momento magnético promedio de un cluster con la letra griega μ y al momento magnético del orbital *m*-ésimo del átomo *i* como μ_{im} .

3.2 Criterio de Stoner y Magnetismo de baja dimensión

Se debe a E.C. Stoner [17] la idea original de tratar el magnetismo itinerante como proveniente de bandas 'spin-polarizadas', que sienten un potencial distinto según sean bandas mayoritarias o minoritarias. En el modelo sencillo de Stoner las bandas mayoritarias y minoritarias se desplazan rígidamente una con respecto a la otra. El momento magnético viene dado por la diferencia de ocupación entre las dos bandas y la separación entre los centros de las mismas es el "splitting magnético", Δ .

$$\Delta = J \times \mu$$

J es el llamado parámetro de Stoner y μ el momento magnético. Aunque éste es un modelo muy simple, brinda un criterio muy útil para determinar si un material puede llegar a ser magnético o no. En el modelo de Stoner, el sistema presenta una inestabilidad magnética tal que la banda mayoritaria y minoritaria se desplazan una con respecto a la otra dando lugar a un sistema ferromagnético si se cumple que $Jn(E_F) > 1$. $n(E_F)$ es la densidad de estados del sistema en su fase paramagnética, evaluada en el nivel de Fermi. El criterio de Stoner además de explicar el ferromagnetismo de los materiales *3d* ferromagnéticos (Ni, Co, Fe), permite inferir que frente a una disminución de la dimensionalidad, sistemas que no son magnéticos en volumen, sí podrían serlo en superficie. Al disminuir la dimensionalidad, baja la coordinación media de los átomos y como vimos en el Capítulo 1, se produce un angostamiento de la banda, la densidad de estados es entonces en promedio más alta, $n(E_F)$ crece y puede llegar a cumplir con el criterio de Stoner, aún cuando en volumen no se cumpliera. Además, en muchos casos la banda mayoritaria suele saturarse y aumentar así el valor de la magnetización. Estos efectos son típicos de baja dimensionalidad. Teniendo en cuenta estas ideas se espera que materiales que no son magnéticos en volumen presenten magnetismo en superficie o cuando forman clusters pequeños; como así también se espera que haya un aumento en el valor de los momentos magnéticos en materiales que sí son magnéticos en volumen.

De todos los metales de transición, sólo el Ni, el Co y el Fe presentan orden ferromagnético en volumen (el Cr es una onda de spin), siendo el momento magnético de dichos materiales bastante menor que el del átomo libre correspondiente. El Ni, el Co y

el Fe tienen la siguiente estructura electrónica atómica: $(Ar)4s^14p^03d^9$, $(Ar)4s^14p^03d^8$, y $(Ar)4s^14p^03d^7$, respectivamente. En el sólido los electrones sp se deslocalizan y alcanzan en conjunto una ocupación de alrededor de 1,4 electrones, la contribución al magnetismo de los orbitales sp es chica y son los orbitales d los responsables del momento magnético. Para el estudio de la estructura electrónica de los clusters, que son estructuras intermedias entre el átomo y el sólido, es necesario determinar si el magnetismo de ellos es localizado o itinerante, o bien si sufren una transición en función del número de átomos que los forman. Por ejemplo, G. Ganteför y W. Eberhardt muestran en un trabajo experimental reciente [18] que para clusters muy chicos de Ni y de Pd hay una gran localización de los orbitales d , comenzando a deslocalizarse a partir de clusters de 7 átomos.

Experimentos y cálculos teóricos indican un momento magnético mayor al valor de volumen para superficies, monocapas y clusters de metales de transición, en concordancia con el modelo simple de Stoner. B.V. Reddy, S.N. Khanna, y B.I. Dunlap [19] han predicho, a través de un cálculo *ab initio* que clusters de Rh presentan un gran momento magnético total, siendo que el Rh no es magnético en volumen, resultado confirmado luego experimentalmente [20]. En el caso de clusters de Ni, de Co y de Fe, los mismos presentan momentos magnéticos que van desde el valor atómico hasta el valor en volumen.

Es posible estudiar experimentalmente las propiedades magnéticas de clusters libres (no apoyados ni embebidos) analizando el patrón de deflexión en experiencias de Stern-Gerlach y un espectrómetro de masas. De esta forma el momento magnético puede ser medido como función del tamaño, N (número de átomos por cluster). En un trabajo reciente Apsel *et al.* [21] obtienen los momentos magnéticos medios de clusters de Ni para tamaños que van desde 5 hasta 740 átomos. Billas y colaboradores [22] también han medido los momentos magnéticos medios por átomo para clusters de Ni, de Co y de Fe, pero sólo para algunos tamaños seleccionados. Todos los clusters exhiben grandes momentos magnéticos por átomo que decrecen con N en forma no monótona hacia el valor de volumen.

Otras propiedades interesantes que dependen del tamaño son los potenciales de ionización, IP, y la afinidad electrónica, AE, que pueden obtenerse del comportamiento fotofísico de los clusters. Las mediciones de barreras de fotoionización permitieron determinar los IP de clusters de metales de transición. Estas mediciones muestran un decrecimiento no monótono del IP hasta $N \approx 20$. aproximándose después en forma gradual al valor de la

función trabajo del volumen [23, 24, 25, 26, 27].

3.3 Superficies de metales de transición

Las superficies de metales de transición presentan dos fenómenos característicos:

- ocupación de la banda d prácticamente igual al valor de volumen
- presencia del spillover electrónico, es decir, probabilidad de encontrar electrones fuera de la superficie

Con un Hamiltoniano de uniones fuertes que sólo posee orbitales d no es posible modelar simultáneamente estas dos características de una superficie. Si extendemos la base del Hamiltoniano a orbitales spd , debido a la disminución de la coordinación de los átomos superficiales, se obtiene una banda d más angosta que presenta una ocupación mayor que en volumen debido a una gran transferencia de carga de los orbitales sp a los d . Este efecto es característico de los Hamiltonianos de uniones fuertes. En los materiales magnéticos esta transferencia provocaría una disminución del magnetismo en la superficie, pero experimentalmente se observa lo contrario. Una forma habitual de evitar el llenado de la banda d con electrones provenientes de los orbitales p perpendiculares a la superficie, es exigiendo neutralidad local de carga para la banda d y también para la sp , por separado. Fabricius *et al.* en la Referencia [28] usan un procedimiento diferente, parametrizan un Hamiltoniano de uniones fuertes para superficies de metales de transición, colocando orbitales de simetría s (orbitales s'), por fuera de las mismas, que siguen la estructura cristalina y con una energía de sitio elegida de tal forma que se mantiene la ocupación de la banda d similar al valor de volumen. El poner orbitales vacíos fuera de la superficie permite que parte de la carga del cluster vaya a éstos y de esta manera se puede modelar el "spillover", que se observa experimentalmente. La elección de orbitales de simetría s es en realidad arbitraria, pero es la más simple y permite incrementar los grados de libertad de la base con un único parámetro adicional.

Nos preguntamos si esta parametrización para superficies sigue siendo razonable para clusters, ya que ellos presentan un número muy grande de átomos en superficie. Como resultado de este trabajo demostramos que una parametrización de volumen funciona bien para el estudio de propiedades electrónicas de clusters de metales de transición.

3.4 Magnetismo de clusters de Ni, Co y Fe

3.4.1 Método de Cálculo

Para el cálculo del momento magnético, consideramos que cada cluster conforma un monodominio y que los momentos de todos los átomos están alineados [29]. Consideramos también que el magnetismo de estas partículas superparamagnéticas es netamente de spin y estudiamos las propiedades magnéticas dentro de la aproximación de partícula independiente, teniendo en cuenta las interacciones de muchos cuerpos sólo a través de un término de tipo Stoner en los elementos diagonales del Hamiltoniano. Los momentos magnéticos se calculan como la diferencia entre las ocupaciones de los orbitales mayoritarios y minoritarios.

Para el cálculo del potencial de ionización definimos la energía de ionización es la energía necesaria para sacar un electrón del cluster y llevarlo hasta el infinito. Se calcula como el valor del nivel de Fermi obtenido más una corrección clásica que tiene su origen en el trabajo que se debe realizar para llevar dicho electrón desde la superficie del cluster al infinito. Este último término es calculado electrostáticamente teniendo en cuenta la presencia de electrones fuera de la superficie del cluster.

El Hamiltoniano de uniones fuertes que consideramos, ec. 1.14, tiene ahora orbitales *spd*. Tomamos sólo interacciones a primeros vecinos para el Ni, el Co y el Fe en su estructura fcc, y entre primeros y segundos vecinos para el Fe en su estructura bcc. El magnetismo se obtiene a partir de un término de tipo Hubbard resuelto en la aproximación Hartree-Fock

irrestriccia [28]. Los elementos diagonales $\epsilon_i^{m\sigma}$ vienen dados por:

$$\epsilon_i^{m\sigma} = \epsilon_{i0}^m + \sum_{m'} U_{imm'} \Delta\eta_{im'} - \sigma \sum_{m'} \frac{J_{imm'}}{2} \mu_{im'} + \Delta\epsilon_i^{MAD}, \quad (3.1)$$

donde $\Delta\eta_{im'}$ es la diferencia de ocupación del orbital m' del átomo i con respecto al correspondiente valor del mismo orbital en el volumen. σ ($= \pm 1$) indica spin. $\mu_{im'}$ es el momento magnético por orbital m' y átomo i , y $\Delta\epsilon_i^{MAD}$ es el término de Madelung que tiene en cuenta las interacciones electrostáticas.

Las energías de sitio ϵ_{i0}^m y los elementos no diagonales del Hamiltoniano los tomamos iguales a los valores de volumen obtenidos a partir de las bandas paramagnéticas canónicas de Andersen [30]. Consideramos que $U_{imm'}$ y $J_{imm'}$ no dependen del sitio, es decir $U_{imm'} = U_{mm'}$ y $J_{imm'} = J_{mm'}$. $U_{imm'}$ son los parámetros de apantallamiento directo de Coulomb para el volumen entre orbitales del mismo sitio. Los valores de U_{dd} se obtienen a partir de las aproximaciones de Bandyopadhyay y Sarma [31] para los metales de transición de la serie 3d, pero usando las ocupaciones de volumen obtenidas por nosotros. Las U_{ss} y U_{sd} se evalúan manteniendo las relaciones de los cocientes entre los valores atómicos con respecto a U_{dd} (U_{ss}/U_{dd} y U_{sd}/U_{dd}). $J_{mm'}$ es el parámetro de intercambio para orbitales en el mismo sitio. Sólo J_{dd} se considera distinto de cero y se ajusta en cada caso para obtener las magnetizaciones experimentales de volumen, o sea, $0,6\mu_B$ por átomo de Ni, de $1,59\mu_B$ por átomo de Co y de $2,09\mu_B$ por átomo de Fe.

Es necesario tener en cuenta el término de Madelung $\Delta\epsilon_i^{MAD}$ debido a las exageradas transferencias de carga entre los átomos del cluster que produce un cálculo "tight-binding". El mismo consiste en la suma de potenciales electrostáticos sobre todos los sitios del cluster:

$$\Delta\epsilon_i^{MAD} = \sum_{l \neq i} V_{il}, \quad (3.2)$$

V_{il} es la interacción electrostática interatómica entre el átomo en el sitio \mathbf{R}_i y el átomo en el sitio \mathbf{R}_l . Para V_{il} usamos la forma usual para aleaciones y multicapas [28]

$$V_{il} = \frac{U}{1 + U|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l|} \Delta\eta_l, \quad (3.3)$$

donde $\Delta\eta_l$ es la diferencia entre la ocupación electrónica del átomo l del cluster y el valor paramagnético de volumen. Esta expresión no diverge como el potencial electrostático para distancias interatómicas muy chicas. En todos los casos tomamos $U = U_{dd}$ ya que para estos metales de transición, en el final de la serie 3d, hay más electrones d que sp .

La energía de sitio de los orbitales s' , que se agregan para simular el "spillover" y mantener la ocupación d similar a la del volumen, se obtiene de parametrizar una monocapa del correspondiente elemento de manera que la ocupación d de la monocapa sea igual a la de volumen. Para los clusters de estructura fcc elegimos una monocapa en la orientación de corte (111) y para los bcc según la (110). Esta selección está relacionada con la coordinación media de los átomos de la superficie que elegimos de tal manera que sea similar a la correspondiente en el cluster. El número de orbitales s' agregados es tal que los átomos del cluster mantengan la coordinación de volumen.

El Hamiltoniano se resuelve autoconsistentemente diagonalizando en cada etapa las matrices correspondientes a los spines mayoritario y minoritario, obteniendo así las ocupaciones por átomo, orbital y spin. El cálculo comienza con una ocupación inicial para cada tipo de spin pudiendo tener o no un momento magnético inicial. Estas ocupaciones determinan el valor inicial de los elementos diagonales del Hamiltoniano, que son los que varían a lo largo de proceso autoconsistente. Se resuelve el Hamiltoniano, se obtienen las ocupaciones de salida y se calculan los elementos diagonales según la ec. 3.1, así sucesivamente hasta que las ocupaciones de entrada y salida sean iguales. En nuestros cálculos las ocupaciones de entrada son las ocupaciones de volumen a las que se le suma o resta una magnetización inicial. Cambiando esta magnetización inicial se pueden obtener distintas soluciones autoconsistentes. Los clusters de Ni, Co y los bcc de Fe presentan una única solución, es decir, cualquiera sea la magnetización inicial se obtiene una única salida autoconsistente. En cambio los clusters de Fe fcc presentan varias soluciones autoconsistentes. Para definir el nivel de Fermi del sistema, los estados se consideran degenerados cuando la diferencia de energía entre ellos es menor a 0,025 eV, independientemente del spin. A los estados degenerados se los considera igualmente ocupados, por lo tanto las ocupaciones de los estados más cercanos al nivel de Fermi no son en general números enteros [32].

Los clusters grandes son difíciles de estudiar debido al tamaño de las matrices del Hamiltoniano. Para clusters con más de 27 átomos usamos técnicas de teoría de grupos para separar en bloques la matriz del Hamiltoniano. El procedimiento es el usual en estos casos, o sea pasamos de una base de orbitales atómicos a otra cuyos elementos transforman de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} . La matriz tiene entonces tantos bloques como representaciones irreducibles tiene el grupo (es decir 8) y nos permite trabajar con clusters de hasta 250 átomos. En el caso de los clusters más pequeños sólo

consideramos aquellos isómeros de mayor simetría y que son parte de una red fcc o bcc. Algunos de estos clusters se muestran en la Figura 3.1 y son similares a los de la Referencia [7] donde se reportan resultados de dinámica molecular de primeros principios realizados para optimizar la estructura de clusters de hasta siete átomos de Fe, y a los de las Referencias [33, 34, 35, 36], en las cuales se presentan resultados de cálculos para clusters de Ni y de Fe usando dinámica molecular de uniones fuertes ("tight-binding molecular dynamics, TBMD").

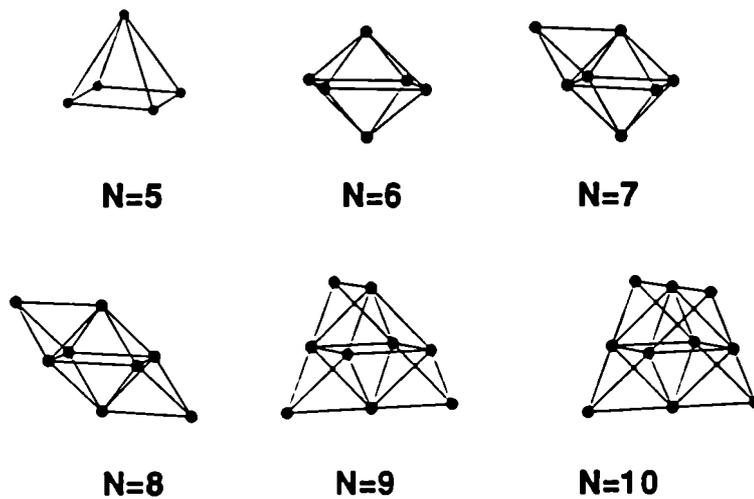


Figura 3.1: Geometrías de algunos de los clusters más chicos desde $N = 5$ hasta $N = 10$. Como se puede observar para $N \geq 7$ los clusters se obtienen agregando vecinos al cluster octaédrico de $N = 6$. Todas estas geometrías son parte de las estructuras fcc y bcc y no representan las estructuras de menor energía.

3.4.2 Resultados

Hoy en día es posible producir clusters pequeños y medirles su magnetización en función de número de átomos usando el método de Stern-Gerlach y espectroscopía de masas. Los únicos datos experimentales completos conocidos por nosotros son para Ni [21] y Rh [20], y parciales de Co y de Fe [22].

Clusters de Ni

En la Figura 3.2 mostramos los valores obtenidos en este trabajo para el momento magnético medio por átomo para clusters de Ni en la estructura fcc. El número de átomos por cluster, N , va desde 4 hasta 250 y comparamos con los datos experimentales de las Referencias [21] y [22]. El experimento de la Referencia [21] muestra claramente mínimos para $N = 13$, 34 y 56, que están muy cerca de los números mágicos icosaédricos (13, 33 y 55). Nuestra curva es sorprendentemente similar a la experimental a pesar de estar trabajando con clusters de estructura fcc. Nuestros valores para el momento magnético comparan bien con los del experimento de Billas, Châtelain y de Heer [22] y siempre son menores que los de Apsel, Emmert, Deng y Bloomfield [21]. Como en ambos experimentos, nuestros momentos magnéticos caen lentamente al valor de volumen.

La característica principal de la magnetización media de los clusters de Ni en función de N , es que tiene oscilaciones hasta $N \approx 100$. Para estos cálculos hacemos crecer los clusters agregando paulatinamente átomos en la superficie y decimos que un cluster satura en su estructura geométrica cuando llega a un número de átomos tal que la estructura es compacta. Los clusters compactos poseen en general alta simetría. Los distintos clusters calculados están formados entonces por capas concéntricas de átomos, siendo los átomos de cada capa equivalentes. En la Figura 3.2 se ve que reproducimos las oscilaciones de $\mu(N)$ correspondiente al experimento de Apsel *et al.*. Coinciden los mínimos locales para N alrededor de 13 y 55, y los máximos en alrededor de 19, 43 y 71. A partir de $N = 100$ las oscilaciones son mucho más chicas. El otro mínimo experimental es para $N = 34$ y el nuestro está alrededor de 27.

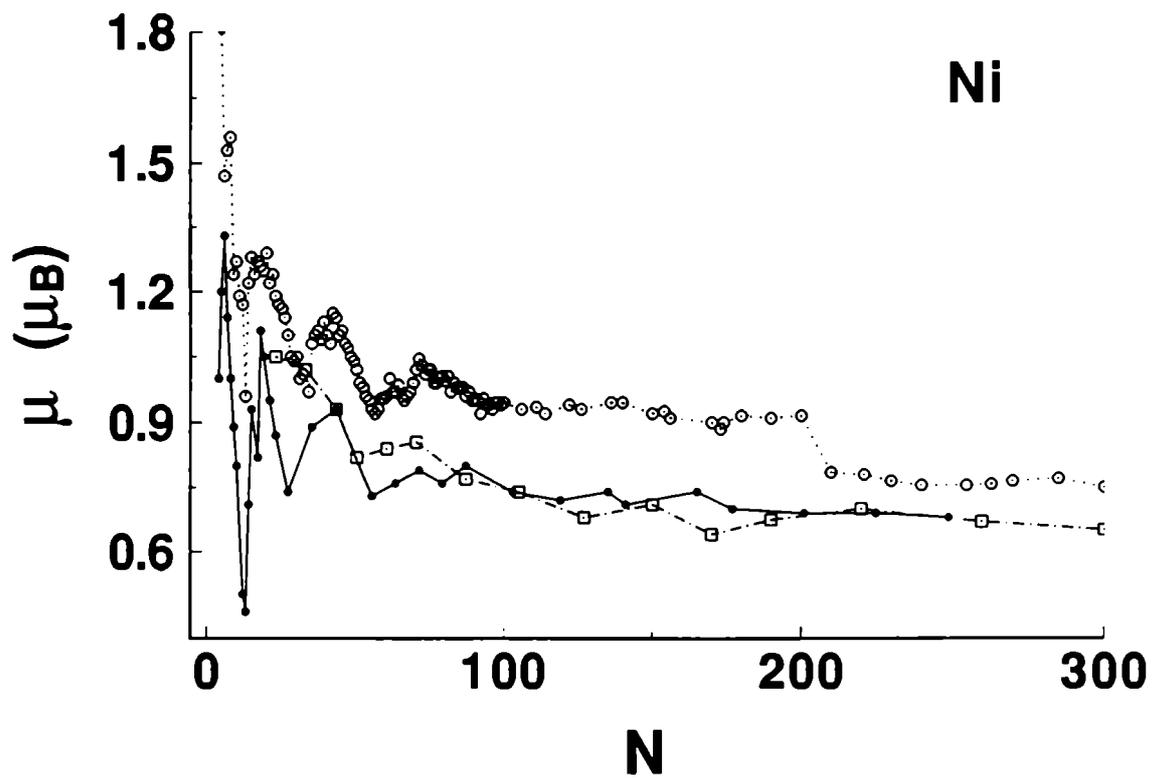


Figura 3.2: Momento magnético medio por átomo versus tamaño de cluster para clusters de Ni. \circ experimento de Apsel *et al.* [21], \square experimento de Billas *et al.* [22], \bullet valores calculados para clusters fcc.

Clusters de Co

En la Figura 3.3 mostramos el momento magnético medio por átomo, en función de N , para clusters fcc de Co y comparamos con los datos experimentales de Billas, Châtelain y de Heer [22]. Como en nuestros cálculos no tenemos en cuenta la contribución a la magnetización proveniente del momento orbital nuestro valor de volumen es $1,59\mu_B$ mientras que el experimental es de $1,72\mu_B$. Esto explica el corrimiento hacia valores menores de la magnetización de la curva teórica para los clusters de tamaño chico. Tanto los experimentos como nuestros cálculos muestran momentos magnéticos que están por encima del valor de saturación de la banda d ($2\mu_B$). Hay una disminución gradual del momento magnético medio en función de N tanto para la curva experimental como para la teórica y este decrecimiento presenta modulaciones. Se ven claramente los mínimos relativos para $N = 13$ y 55 , pero alrededor de $N=19$ el momento magnético medio pasa por una sucesión de máximos y mínimos, que no se observa en los clusters de Ni. Es importante remarcar que las curvas teóricas de los clusters de Ni y de Co son distintas aún cuando las geometrías son iguales.

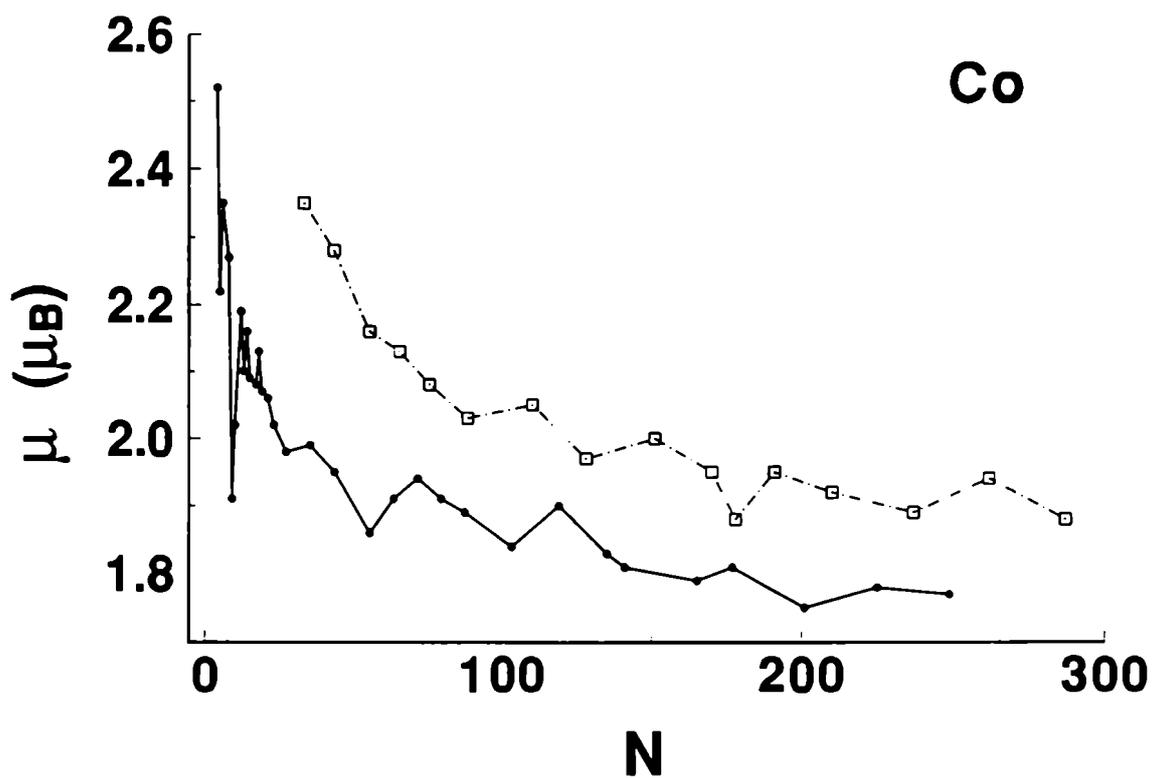


Figura 3.3: Idem Figura 3.2 para clusters de Co. □ experimento según Referencia [22], ● cálculos para los clusters fcc. Para un número creciente de N los resultados experimentales tienden al valor de la magnetización de volumen de $1.72\mu_B$, mientras que los calculados tienden a $1.59\mu_B$ debido a no haber incluido la contribución orbital a la magnetización.

Clusters de Fe

La estructura estable del Fe en estado sólido a baja temperatura es la bcc, más abierta que la fcc, pero según los cálculos *ab initio* la diferencia de energía bcc-fcc es chica (menor a 1 meV). Es de interés saber si los clusters de Fe conservan la estructura bcc, o bien son fcc, o icosaédricos, o bien si alternan entre estas estructuras. Con el objeto de aportar al esclarecimiento de esta cuestión, calculamos el momento magnético medio para clusters de Fe en estructuras bcc y fcc. En la Figura 3.4 mostramos los resultados obtenidos para μ versus N y comparamos con los experimentos de Billas y colaboradores [22]. En el caso de los clusters fcc obtenemos varias soluciones autoconsistentes y en la figura sólo graficamos las soluciones con el mayor momento magnético por átomo. El número de soluciones AF crece con el número de átomos en el cluster, tal es así que para $N = 13$, el cluster presenta una única solución antiferromagnética (AF), mientras que para clusters de mayor número de átomos aparecen varias soluciones AF. Sin embargo, yendo más allá de $N = 55$ las soluciones F desaparecen y para la solución con momento magnético medio más grande se obtienen valores cada vez más chicos. Para los clusters bcc siempre obtenemos una única solución autoconsistente ferromagnética. Para $N \leq 43$ no hay ninguna característica particular en la curva de la magnetización que nos permita decidir cuál de las dos estructuras es la que se genera experimentalmente. Para $N \geq 55$ la magnetización de los clusters fcc cae claramente y de la comparación con los datos experimentales se puede inferir que la estructura de los clusters debe ser predominantemente bcc. Como en el caso del Co no consideramos en nuestros cálculos la contribución orbital, de ahí la diferencia prácticamente constante entre los valores calculados para los clusters bcc y los experimentos para valores grandes de N .

La curva experimental parece tener un mínimo y máximo relativo, un poco antes y un poco después de $N = 50$, disminuyendo la magnetización media a partir de ahí, lentamente y con modulaciones, al valor de volumen. La curva de los clusters bcc presenta mínimos para $N = 9$ y 27 , y también como la experimental cae lentamente al valor de magnetización de volumen, con oscilaciones de menor amplitud que en el caso experimental.

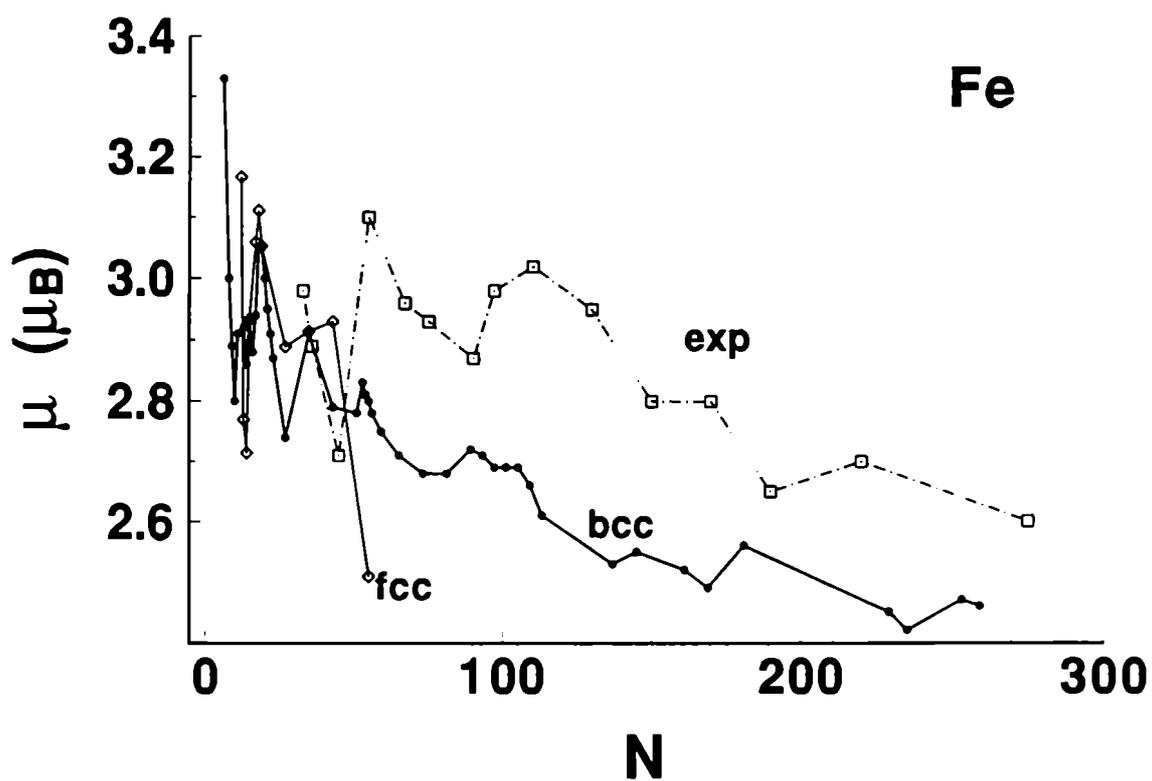


Figura 3.4: Idem Figura 3.2 para clusters de Fe. \square experimento según Referencias [22], \bullet cálculos para clusters bcc, \diamond cálculos para clusters fcc. Para N creciente los resultados experimentales tienden al valor de magnetización de volumen de $2.22\mu_B$, mientras que los cálculos tienden a $2.09\mu_B$ debido a no considerar la contribucion orbital.

3.4.3 Análisis de los resultados

Momentos magnéticos locales

Como se mencionó anteriormente una cruda aplicación del criterio de Stoner predice que el momento magnético local de cada uno de los átomos equivalentes que conforman la superficie del cluster debería ser más grande que el valor de volumen. En realidad la situación es más sutil y existe una competencia entre baja coordinación (menor número de primeros vecinos) y un leve incremento de la ocupación de la banda d . Si nos imaginamos a cada cluster como formado por capas concéntricas de átomos equivalentes, podemos mostrar los momentos magnéticos por átomo en función del número de capa de átomos equivalentes, N_{CAPAS} , para algunos casos representativos (Figura 3.5). Empezamos a contar N_{CAPAS} a partir del átomo central ($N_{CAPAS} = 1$). Las líneas horizontales corresponden a los valores de magnetización de volumen (μ_{BULK}) y de saturación (μ_{SAT}) de la banda d . En los casos de Co y de Fe, los momentos magnéticos están cercanos al valor de saturación para las capas externas, cayendo hacia valores cercanos al volumen para las capas más internas. Por el otro lado, para los clusters de Ni el momento magnético de las capas más externas no está cerca del valor de saturación. En este caso prevalece el efecto superficial de incrementar la ocupación de la banda d , y entonces el momento magnético de los átomos en la superficie no satura. Se puede ver también que los clusters de Ni muestran en general momentos magnéticos por átomo más grandes en capas de coordinación media que en las capas más superficiales (mayor coordinación que en las más superficiales pero menor que la coordinación de volumen). Para el Co y el Fe la influencia en la magnetización proveniente del llenado de los orbitales d de los átomos de la superficie es proporcionalmente menor que para el Ni y por lo tanto el momento magnético refleja claramente la coordinación local.

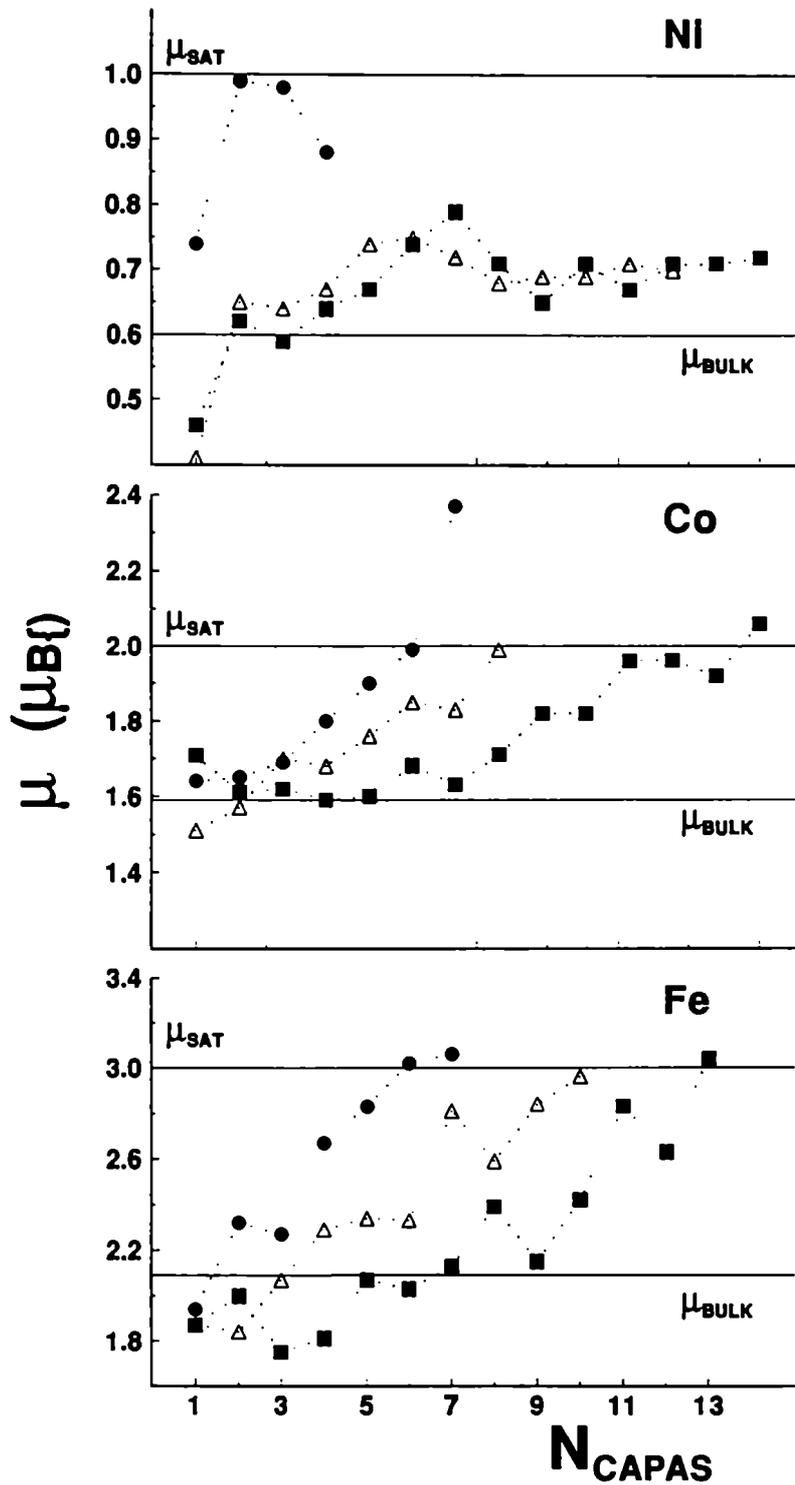


Figura 3.5: Momento magnético local por átomo versus número de capa (N_{CAPAS}) correspondiente, $N_{CAPAS} = 1$ corresponde al átomo central. Se muestran algunos clusters de Ni, de Co y de Fe. Ni_N , con $N = 43$ (•), 201 (Δ) y 249 (\blacksquare); Co_N , con $N = 87$ (•), 135 (Δ) y 249 (\blacksquare); Fe_N , con $N = 65$ (•), 137 (Δ) y 259 (\blacksquare)

Momento magnético y ocupación d

Los momentos magnéticos de Ni, de Co y de Fe aumentan cuando disminuye la coordinación de los átomos, dando lugar a efectos de baja dimensionalidad. Naturalmente esto también se manifiesta en los clusters, como tan claramente se vio anteriormente, cuando mostramos que el momento promedio es mayor que en volumen y que decae lentamente. Haciendo un análisis más microscópico, lo que se ve es que el momento magnético dentro del cluster oscila y que mientras que en Co y en Fe la última capa tiene momento magnético cerca del correspondiente al valor de saturación de la banda d , el Ni no llega a su valor de saturación. Esto último está relacionado con el leve llenado de la banda d que varía no sólo con la coordinación sino también con el tipo de material. En las Figuras 3.6 y 3.7 graficamos la diferencia entre el llenado de los orbitales d por capa y su valor de volumen, para clusters de Ni y de Co. Se ve que las variaciones son pequeñas (a lo sumo 0,2 electrones y en general 0,07 electrones) y que dichas variaciones está correlacionadas con la variación del valor de los momentos magnéticos correspondientes. Si los orbitales de una dada capa se vacían hay un aumento del momento magnético de los átomos correspondientes.

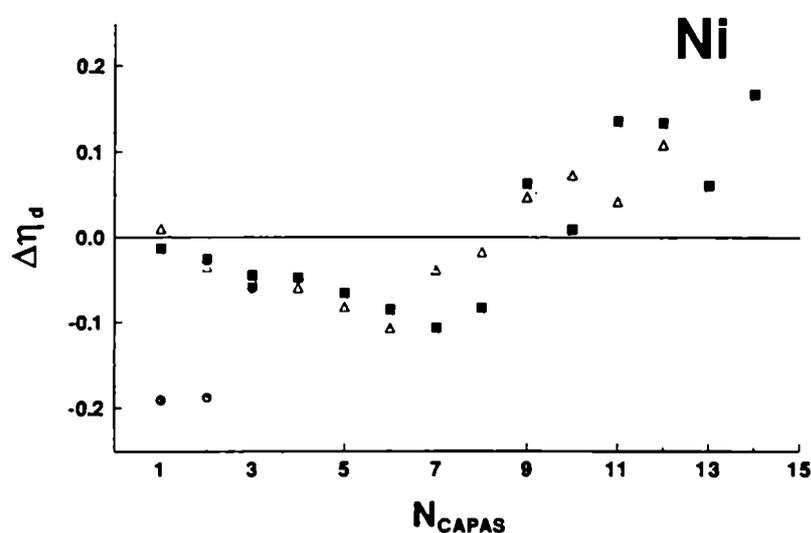


Figura 3.6: Diferencias en la ocupación de los orbitales d por capa con respecto al llenado en volumen, $\Delta\eta_d$. Los casos seleccionados corresponden a los mismos clusters de la Figura 3.5. Ni_N, con $N = 43$ (●), $N = 201$ (△), $N = 249$ (■)

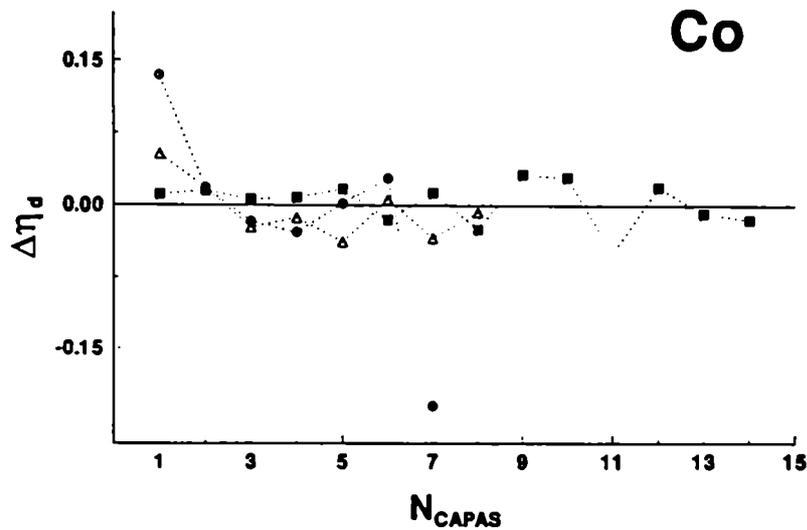


Figura 3.7: Idem Figura 3.6 para el caso de Co. Co_N , con $N = 87$ (●), $N = 135$ (△), $N = 249$ (■). La última capa del cluster de $N = 87$ presenta átomos muy poco coordinados y por eso una gran pérdida de su ocupación d , pero menores a 0.02 e.

Por otro lado mirando las ocupaciones de los orbitales s y p , se ve que éstos se vacían en las capas más externas, principalmente los de tipo p . Son los orbitales p los que transfieren su carga a los orbitales s' . Es decir, los orbitales s' se ocupan con electrones provenientes de los orbitales p de los átomos más externos. En el caso del Ni también hay un poco de transferencia a los d y eso provoca la disminución del magnetismo en los átomos más externos. Se observa que la ocupación de los orbitales d de las distintas capas de un cluster prácticamente no varía con respecto a la de volumen. Esto es válido no sólo para las capas más externas sino también para las interiores.

Momento magnético y coordinación

Como ya vimos una disminución de la coordinación implica un aumento del momento magnético local. En el caso extremo de coordinación cero tenemos al átomo aislado con momento magnético máximo. Al aumentar la coordinación el momento magnético disminuye y sabemos que la mayor parte de los elementos no son magnéticos en volumen. Es razonable plantearse si las oscilaciones que presenta la magnetización en función del número de átomos están vinculadas en forma directa con la coordinación promedio de los clusters. Para estudiar esta posibilidad nos planteamos un modelo muy simple para el momento magnético del cluster que interpola linealmente entre el momento magnético del átomo aislado y el momento magnético de volumen. En el caso de una estructura fcc tenemos:

$$\mu_C = \mu_A - (\mu_A - \mu_{BULK}) (C_1/12) \quad (3.4)$$

donde C_1 es la coordinación promedio del cluster y el número 12 corresponde a la máxima coordinación (la de volumen), μ_A y μ_{BULK} son los valores del momento magnético del átomo y de spin de volumen respectivamente.

En las Figuras 3.8 y 3.9 graficamos los datos experimentales, los de la curva obtenida según la ec. 3.4 y los resultados de nuestros cálculos. Es evidente que la ec. 3.4 no reproduce ni los datos experimentales ni los cálculos hechos resolviendo autoconsistentemente el Hamiltoniano de uniones fuertes para las mismas estructuras.

Por lo tanto, si bien una disminución de la coordinación provoca un aumento del momento magnético local, tal como surge del criterio de Stoner, la evolución del mismo en función del número de átomos no puede ser descrita por una expresión simple, que sólo tiene en cuenta la coordinación promedio. En cambio, las variaciones en la ocupación de los orbitales d , que a su vez tienen que ver con la estructura del cluster (compacto, abierto, etc) están fuertemente correlacionadas con las oscilaciones del momento magnético en función de N . Esto se manifiesta en forma más marcada en los clusters de Ni.

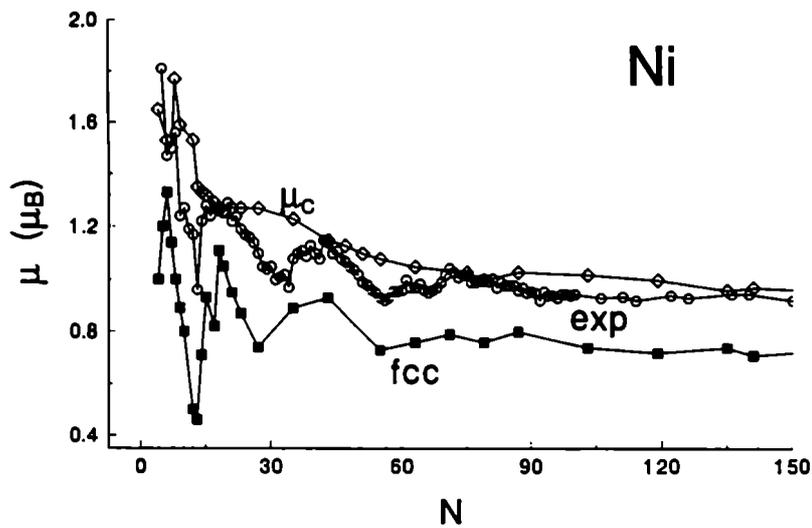


Figura 3.8: Magnetización media versus N para el caso del Ni. Se grafican los datos experimentales (exp), los calculados para las estructuras fcc y los dados por la función lineal (ec. 3.4). $\mu_A = 2 \mu_B$ y $\mu_{BULK} = 0,6 \mu_B$.

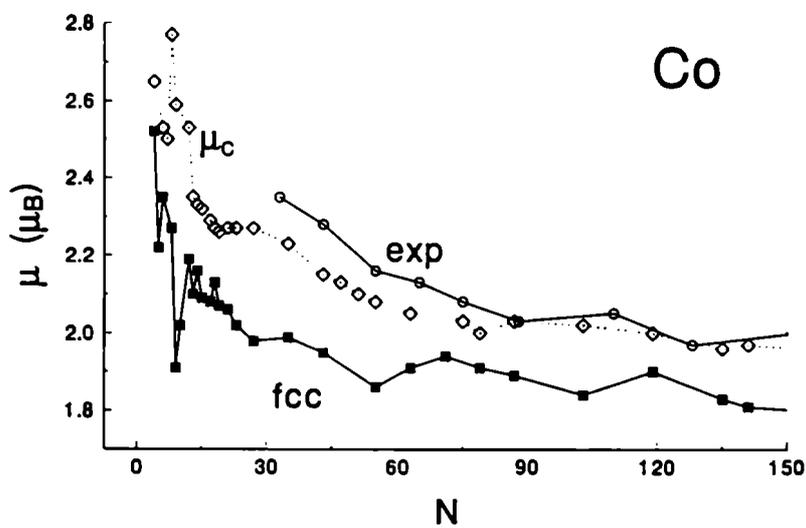


Figura 3.9: Idem Figura 3.8 pero para clusters de Co. $\mu_A = 3\mu_B$ y $\mu_{BULK} = 1.59\mu_B$.

3.5 Potencial de Ionización

3.5.1 Método de cálculo

Otra propiedad interesante de los clusters que puede relacionarse con muchas de las propiedades físicas y químicas de los mismos, es el potencial de ionización (IP). El IP es la energía necesaria para arrancar un electrón al cluster, equivalente a la función trabajo del sólido. Las medidas de IP presentan un decrecimiento no monótono hasta $N = 10$ para el Ni [23] y hasta $N = 20$ para los clusters de Co y de Fe [24, 25, 26, 27]. Es razonable pensar que la estructura observada en la curva de IP vs. N esté relacionada con la estructura geométrica del cluster. Siguiendo a Pastor *et al.* [37] el potencial de ionización se determina a partir del cálculo de la estructura electrónica como:

$$IP_N = -\epsilon_{HOMO} + \frac{\alpha e^2}{R}, \quad (3.5)$$

donde ϵ_{HOMO} es la energía del orbital molecular ocupado más alto en energía (Highest-Occupied Molecular Orbital) del cluster neutro (previamente llamado nivel de Fermi). En esta expresión el primer término depende fuertemente de la estructura particular del cluster. El otro término ($\alpha e^2/R$, con $\alpha = \frac{3}{8}$) proviene de la fuerza imagen, o sea de la atracción entre una carga puntual negativa de magnitud $-e$ colocada en la superficie del cluster, y la carga $+e$ remanente en el cluster ionizado representado por una esfera aislada de radio R [37, 38].

El spillover electrónico juega un rol muy importante al calcular el IP para clusters muy chicos, afectando fuertemente ambos términos de la ecuación 3.5, dado que:

- produce transferencia de electrones de los átomos del cluster hacia el vacío, dando lugar a variaciones de ϵ_{HOMO}
- modifica el radio efectivo del cluster, siendo éste mayor que el correspondiente a la configuración geométrica de los sitios atómicos

Si R representa el radio de un cluster esférico de N átomos y de densidad igual a la de

volumen, tenemos:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \Omega = N\Omega_{at} \quad (3.6)$$

donde Ω_{at} es el volumen de un átomo en volumen, y Ω el volumen de una esfera de radio R que contiene a los N átomos. Para la consideración del spillover tomamos un radio efectivo R_{eff} , mayor que R , que estimamos dado por:

$$\Omega_{eff}(N) = \Omega_{at} \frac{\eta_{s'}(N)}{\eta_{s'}(N_{ref})} N, \quad (3.7)$$

donde Ω_{eff} es el volumen efectivo, $\eta_{s'}(N)$ es el spillover promedio por átomo para un dado cluster de N átomos, y N_{ref} corresponde al número de átomos de un cluster tomado como referencia, lo suficientemente grande como para poder despreciar el efecto del spillover. Tomamos como N_{ref} para Ni y Co al cluster de 177 átomos, y en el caso de Fe al de 165. La consideración de volumen efectivo es especialmente importante en el caso de clusters de Ni y Co ya que el radio correspondiente a los clusters esféricos equivalentes para la estructura fcc es mucho menor, para un dado N , que para el caso de los clusters bcc, y por lo tanto la contribución $\frac{1}{R}$ es grande. Tomando R_{eff} en vez de R , los valores calculados y los experimentales caen dentro del mismo rango de energías. En la Figura 3.10 mostramos las correcciones en energía del segundo término de la ec. 3.5 para el caso del Co. Comparando la función $\frac{1}{R}$ y la correspondiente $\frac{1}{R_{eff}}$, vemos como el rango de variación de este término disminuye a la mitad con respecto a $\frac{1}{R}$. $\frac{1}{R_{eff}}$ no es totalmente monótono, debido a la influencia de la estructura particular de cada cluster en el "spillover".

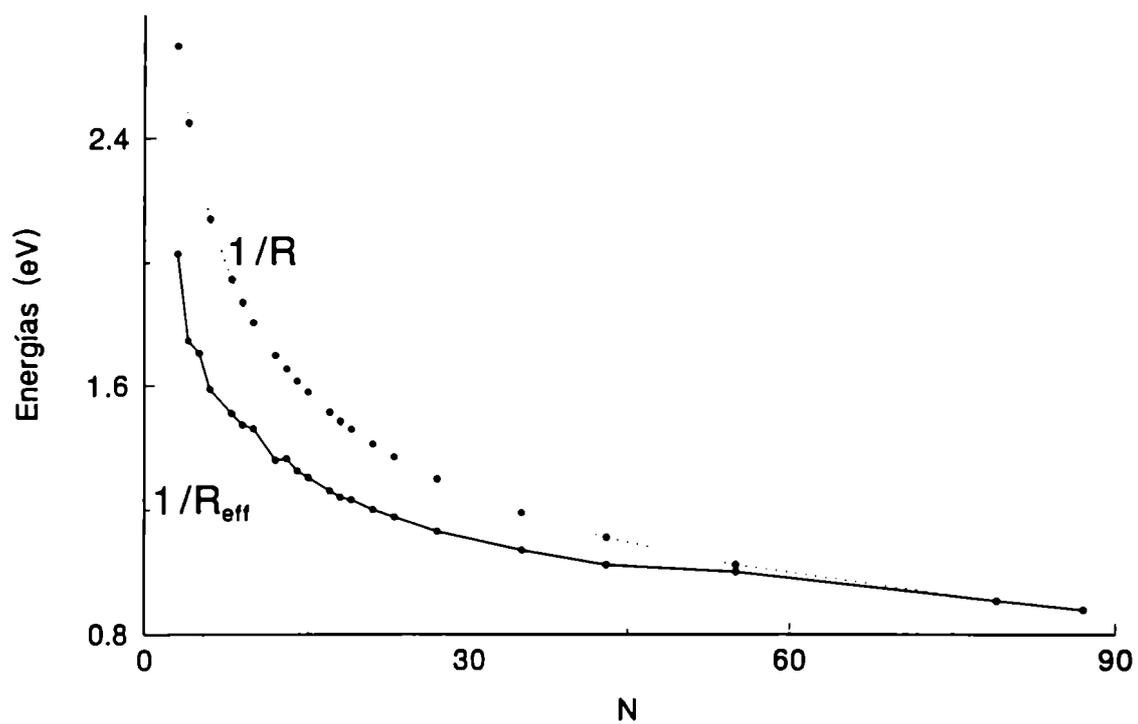


Figura 3.10: Variación del segundo término de la expresión de IP según la ec. 3.5, según se use el radio de la ec. 3.6, R , o de la ec. 3.7, R_{eff} .

3.5.2 Resultados

Clusters de Ni y Co

En las Figuras 3.11 y 3.12 mostramos los valores de IP calculados para los clusters de Ni y de Co junto con los valores experimentales. Se observan grandes variaciones en la región de pequeños valores de N en el caso del Ni, esto puede deberse a que las estructuras experimentales corresponden a clusters de geometría icosaédrica. En el caso de Co los valores calculados en la estructura fcc siguen más de cerca los valores experimentales que en el caso de Ni. En ambos casos ajustamos los valores calculados de manera tal que coincidan los valores calculados y experimentales para el cluster de tamaño más grande que se consideran en el experimento (alrededor de $N \approx 90$).

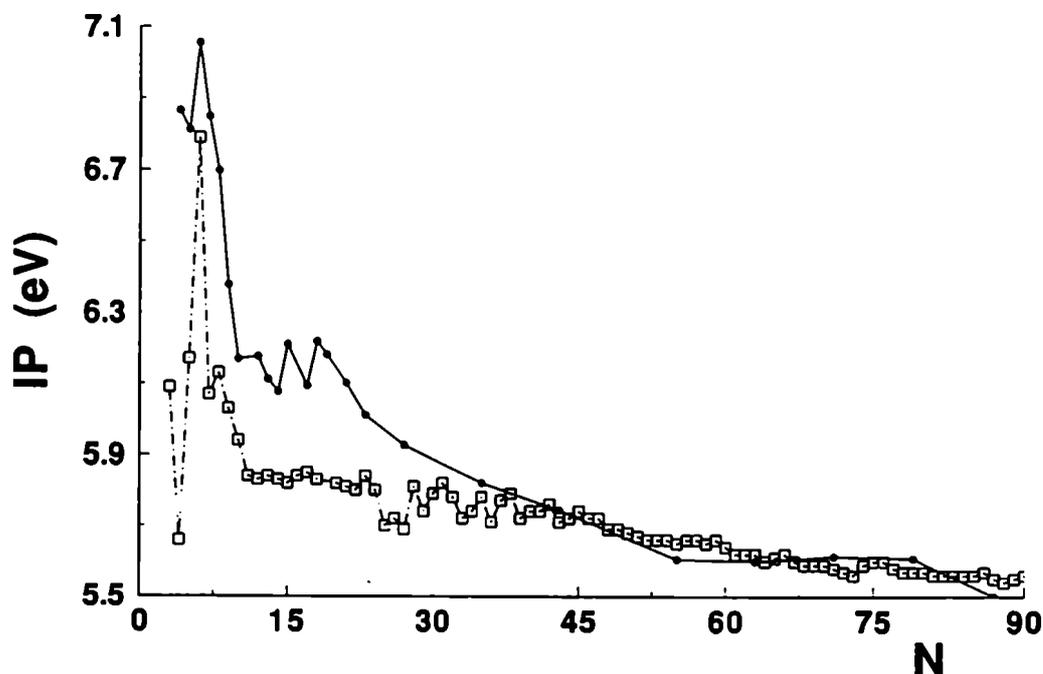


Figura 3.11: Potencial de ionización para clusters de Ni como función del tamaño. \square experimento según Referencia [23], \bullet valores calculados para los clusters fcc.

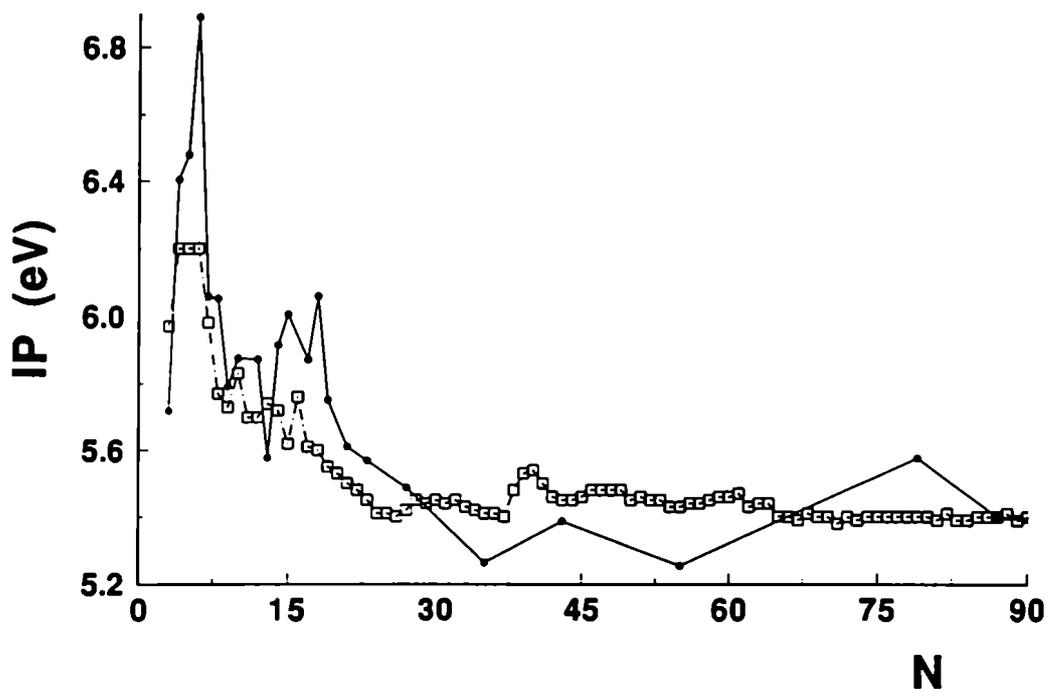


Figura 3.12: Idem Figura 3.11 para clusters de Co. \square experimento según Referencia [26], \bullet valores calculados para clusters fcc.

Clusters de Fe

En el caso de Fe se hicieron los cálculos considerando ambas estructuras, fcc y bcc. Para los clusters bcc es importante el criterio que se use para determinar el número de orbitales s' con los que se aumenta la base. En la Figura 3.13 mostramos IP vs. N en el caso de clusters bcc de Fe. Obtenemos un muy buen acuerdo con los experimentos a lo largo de toda la curva, particularmente por debajo de $N = 20$. La diferencia entre las Figuras 3.13.a y 3.13.b está en la cantidad de orbitales s' usados en cada caso. Para los cálculos cuyos resultados de muestran en la figura 3.13.a el criterio usado es que todos los átomos de Fe tengan coordinación completa de primeros y segundos vecinos (coordinación total 8+6), mientras que en la segunda el criterio ha sido mantener la coordinación sólo a primeros vecinos (coordinación total 8). Es claro que el ajuste es mejor cuando tomamos la coordinación completa, aunque los momentos magnéticos medios no cambien significativamente según

se use uno u otro criterio.

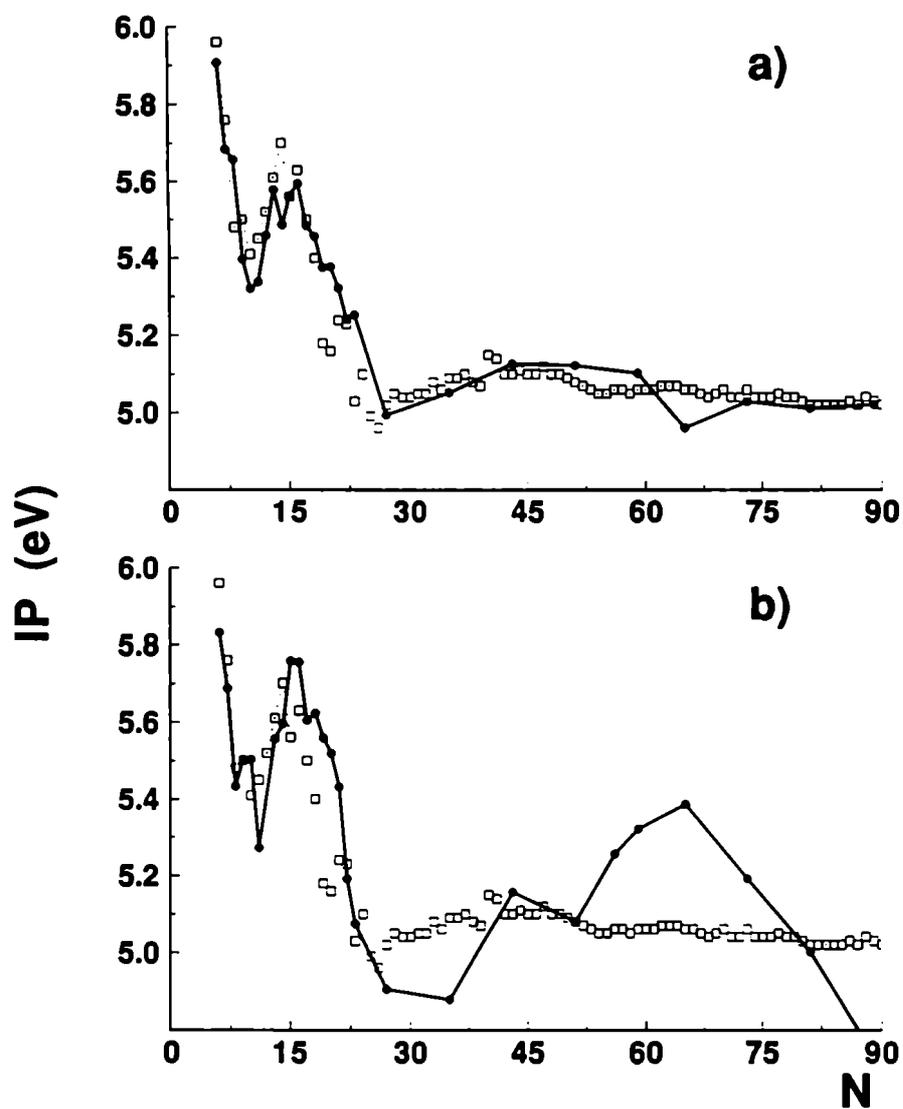


Figura 3.13: Idem Figuras 3.11 para clusters de Fe. □ experimento según Referencia [26], ● valores calculados sólo para clusters en estructura bcc. En (a) se muestran los datos calculados considerando spillover de primeros y segundos vecinos. En (b) considerando sólo primeros vecinos para el spillover.

En la Figura 3.14 mostramos los resultados para el IP de clusters de Fe calculados para las estructuras fcc y bcc, junto con los datos experimentales. La curva para los clusters bcc corresponde a tomar primeros y segundos vecinos para la coordinación de los átomos de la superficie. De la figura es evidente que la curva teórica que reproduce bien los datos experimentales corresponde a los clusters de estructura bcc. La curva IP experimental presenta un máximo que está alrededor de $N = 15$, y lo mismo sucede con los clusters bcc calculados. Por otro lado los clusters de estructura fcc presentan el máximo en $N = 19$.

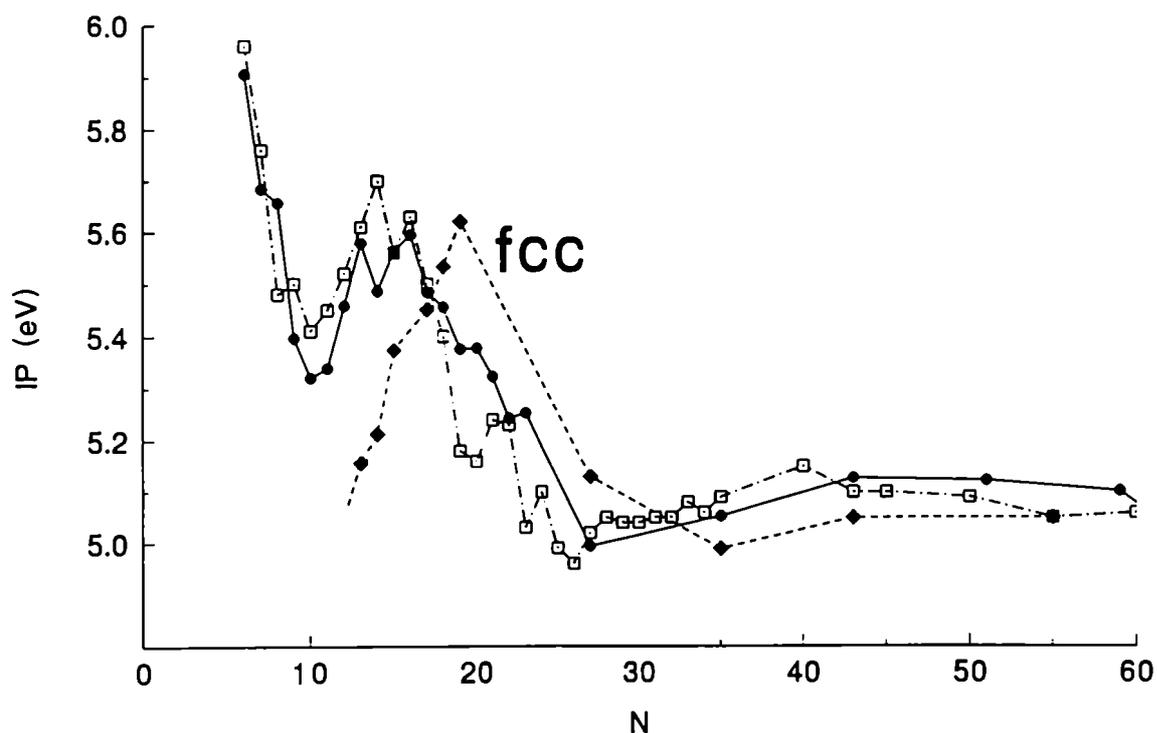


Figura 3.14: Idem Figuras 3.11 para clusters de Fe. □ experimento según Referencia [26], ● valores calculados sólo para clusters en estructura bcc. ◇ valores calculados para clusters en estructura fcc (los mismos clusters de la Figura 3.4).

3.6 Isomerización

Si bien en todos los casos hemos tomado clusters en estructura fcc o bcc, es posible para un mismo número de átomos construir diferentes isómeros. Esto es particularmente importante para N grande ya que el número de isómeros crece con el tamaño del cluster. Cuando calculamos el IP para diferentes geometrías y el mismo N , tenemos en el caso de Fe una gran sensibilidad con la coordinación promedio del cluster. Cuando más compacto es el cluster, más grande es el valor del IP correspondiente. Por ejemplo para distintos isómeros de Fe_{35} obtenidos cambiando sólo la geometría de la última capa de átomos, los valores calculados del IP presentan un rango de variación que llega hasta 0,3 eV. Por otro lado, el momento magnético medio cambia entre $2,86\mu_B$ y $2,91\mu_B$.

En el caso de clusters de Ni, el comportamiento es distinto. Para los distintos isómeros de Ni_{35} , el valor del IP varía en unos 0.05 eV, mientras que el momento magnético medio va de $0,8\mu_B$ para una estructura compacta hasta $0,89\mu_B$ para una más abierta.

3.7 Resumen y Discusión

En este Capítulo estudiamos las propiedades electrónicas de clusters magnéticos de Ni, de Co y de Fe. Si se consideran adecuadamente los átomos de la superficie se puede usar el mismo Hamiltoniano que se usa para el volumen y las superficies, preservando la simplicidad que implica trabajar con una base ortonormal. Las propiedades de los clusters presentan dos valores asintóticos: los correspondientes al átomo y al volumen, pero para la mayoría de las propiedades físicas que estudiamos este pasaje no es monótono y entra en juego además el tipo de estructura geométrica que adoptan.

En el caso del Ni, que es fcc en volumen, los resultados experimentales parecen sugerir que los clusters pequeños adquieren una estructura de icosaedro, particularmente cuando N es 13, 33 y 55. Sin embargo la estructura fcc parece ser competitiva cuando la estructura es más abierta, por ejemplo para $N = 19$ y 27 [34]. Esta alternancia podría explicar en parte las oscilaciones que se observan para la magnetización media en los experimentos de Apsel *et al.* [21]. Sin embargo nuestros cálculos para los clusters fcc también dan oscilaciones muy parecidas a las experimentales, que podrían deberse a que los números mágicos icosaédricos y octaédricos coinciden en $N = 13$ y en $N = 55$, pero además influye el efecto del aumento de la ocupación de los orbitales d que obtenemos para los clusters muy abiertos. Este aumento de la ocupación da lugar a que disminuyan los momentos magnéticos locales de los átomos de las capas más externas. En cuanto al valor absoluto los momentos magnéticos que obtenemos están por debajo de los obtenidos en el experimento de Apsel *et al.* pero coinciden con el rango de los de Billas *et al.* Esto se relaciona con nuestra parametrización de volumen. En efecto, Bouarab *et al.* [39] calculan los momentos magnéticos de clusters icosaédricos de Ni hasta $N = 16$, y obtienen una aproximación por exceso a los datos del experimento de Apsel *et al.* Esto se debe a que usan un Hamiltoniano similar al nuestro, sin modelar spillover, pero tomando como ocupación de referencia una que varía linealmente entre el valor de volumen y el valor del átomo, en forma similar al modelo sencillo presentado en la ec. 3.4.

Para el IP, el acuerdo entre los valores calculados y los experimentales no es tan bueno como el obtenido para los momentos magnéticos. Obtenemos el pico pronunciado que se observa para $N = 8$, pero la variación fuertemente no monótona de la curva experimental

está por debajo de $N = 10$. Dado que la nuestra es una parametrización de volumen, no esperamos que describa en detalle el comportamiento electrónico de aquellos clusters, cuyo tamaño es tal que todos los átomos son de superficie. De todos modos se observa en los valores calculados un abrupto achatamiento de la estructura del IP a partir de $N \sim 10$, tal como acontece también en los experimentos.

El Co es hcp en volumen, pero la diferencia de energía con la estructura fcc es chica. En muchas situaciones, como en la fabricación de multicapas o en el crecimiento epitaxial sobre sustratos fcc, el mismo adquiere una estructura fcc [43]. El momento magnético es levemente inferior para esta estructura. Lamentablemente no hay datos experimentales de momento magnético medio versus tamaño de cluster que sean tan completos como para poder hacer una mejor comparación, pero aún así en el caso del Co entra en juego el aumento significativo del momento orbital, que se ha observado en superficies [41]. Es decir, los clusters de Co no sólo incrementan su momento magnético de spin sino también el momento orbital con respecto al de volumen. De ahí que los valores experimentales estén por encima del valor de saturación de spin aún para clusters "grandes" ($N \approx 80$). La magnetización media calculada presenta un decrecimiento monótono y modulaciones en función del tamaño, pero los valores están por encima de los valores de volumen, ($1,72\mu_B$ para el experimental, $1,59\mu_B$ considerando sólo spin).

La curva del IP muestra un mejor ajuste con los datos experimentales que para los clusters de Ni, considerando clusters de Co en estructura fcc. Las curvas de IP calculadas para Ni y para Co, son similares, aunque no idénticas, lo que indica que no sólo los efectos de simetría son los relevantes sino también las características del sistema particular en estudio.

El Fe es bcc en volumen, pero la diferencia de energía entre las estructuras bcc y fcc es chica. El Fe fcc se puede crecer epitaxialmente sobre un sustrato de Cu obteniéndolo en estructura fcc a temperatura ambiente [42] (sólo unas pocas capas). Como la estructura fcc es más compacta que la bcc sería razonable esperar que, para clusters muy chicos, la fcc fuese la estructura más estable. Pero al estudiarlos encontramos que los clusters fcc de Fe no tienen una única solución autoconsistente, como los de Ni y Co. Presentan varias soluciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas, y además los átomos más externos tienen momentos cercanos al valor de saturación ($\approx 3\mu_B$). Para $N \geq 55$ las soluciones ferromagnéticas

desaparecen, y el momento magnético medio más grande que se obtiene empieza a bajar rápidamente. Esto nos permite decir, al comparar con los experimentos de Billas [22], que la estructura del Fe, para clusters "grandes", es necesariamente bcc. Comparando la curva de IP experimental con la calculada para clusters bcc, se ve que presentan un muy buen ajuste, claramente mucho mejor que para Ni y Co. Esto nos permite decir que los clusters de Fe son bcc en casi todo el rango de tamaños. Es interesante comparar con otros cálculos hechos para Fe, en particular el de Bouarab *et al.* [40], que usa un Hamiltoniano similar, dentro de una aproximación del tipo Hubbard para el magnetismo. Los autores obtienen un resultado opuesto al experimental, picos del IP en alrededor de 10 y 27, y mínimo para el cluster de 15 átomos. Nosotros interpretamos que esto se debe a no haber considerado el spillover, ya que si este último existe, el cluster cede carga al exterior y el efecto del término $U\Delta\eta$ en la ecuación 3.1 es negativo. Esto se aprecia principalmente para tamaños pequeños de los clusters, para los cuales el spillover es proporcionalmente mayor. La interpretación de Bouarab *et al.* de este desacuerdo con los experimentos es otra, lo atribuyen a haber supuesto estructura bcc para sus clusters. Pero nosotros obtenemos un buen acuerdo entre los cálculos hechos con clusters bcc y la curva experimental, y además mostramos que los clusters con estructura fcc no dan un buen ajuste. De esta manera sostenemos que los clusters de Fe adoptan la estructura bcc en todo el rango de tamaños.

Podemos decir que la modelización del spillover a través del agrandamiento de la base con el agregado de orbitales de tipo *s* en la superficie del cluster, con una energía de sitio tal que mantenga la ocupación de la banda *d* similar a la ocupación de volumen en el caso de una monocapa, resulta ser una muy buena aproximación para el estudio de clusters, aún para tamaños muy chicos. El spillover juega un papel fundamental en las propiedades electrónicas de estos sistemas. La transferencia de electrones al vacío se debe principalmente a los orbitales de tipo *p*. La magnetización está directamente relacionada con la ocupación de los orbitales *d*, una disminución en la ocupación de estos orbitales implica un aumento en el momento magnético. También está directamente relacionada con la coordinación, a menor coordinación mayor momento magnético, salvo en el caso de Ni, para el cual dado que su momento magnético es chico y están los orbitales *d* casi llenos una pequeña variación de la ocupación se refleja en el magnetismo.

Referencias

- [1] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer-Verlag, 1995)
- [2] P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [3] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963), y *ibid.* **277**, 237 (1963).
- [4] P. Hohenberg, y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] W. Kohn, y L.J. Sham, Phys. Rev. B **140**, A1133 (1965).
- [6] F. A. Reuse, S.N. Khanna, y S. Bernel, Phys. Rev. B **52**, R11 650 (1995).
- [7] P. Ballone y R.O. Jones, Chem. Phys. Lett. **233**. 632 (1995).
- [8] X.G. Gong y Q.Q. Zheng. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2421 (1995).
- [9] M. Castro y D. Salahud, Phys. Rev. B **49**, 11 842 (1994).
- [10] Z. Li y B. Gu, Phys. Rev. B **47**, 13 611 (1993).
- [11] J.L. Chen, C.S. Wang, K.A. Jackson, y M.R. Pederson, Phys. Rev. B **44**, 6558 (1991).
- [12] K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, y A. Ziegler, Phys. Rev. B **31**, 1796 (1985);
K. Lee, J. Callaway, y S. Dhar, *ibid.* **30**, 1724 (1984).
- [13] J. Dorantes-Dávila y G.M. Pastor, Phys. Rev. B **51**, 16 628 (1995).
- [14] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L.C. Balbás, y G.M. Pastor, Phys. Rev. B **47**. 4742 (1993).
- [15] J. Dorantes-Dávila, H. Dreysse, y G.M. Pastor, Phys. Rev. B **46**. 10 432 (1992).

- [16] G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, y K.H. Bennemann, Phys. Rev. B **40**, 7642 (1989); Physica B **149**, 22 (1988).
- [17] E.C. Stoner, Proc. R. Soc. London, **A154**, 656 (1936); *ibid.* **169**, 339 (1939).
- [18] G. Gantefor, y W. Eberhardt, Phys. Rev. Lett. **76**, 4975 (1996).
- [19] B.V. Reddy, S.N. Khanna, y B.I. Dunlap, Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993).
- [20] A.J. Cox. J.G. Louderback, y L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, 923 (1993); A.J. Cox. J.G. Louderback, S.E. Apsel, y L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B **49**, 12 295 (1994).
- [21] S.E. Apsel. J.W. Emmert. J. Deng, y L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).
- [22] I.M.L. Billas. J.A. Becker. A. Châtelain, y W.A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993); I.M.L. Billas, A. Châtelain, y W.A. de Heer, Science **265**, 1682 (1994); *ibid.*, J.M.M.M. **168**, 64 (1997).
- [23] M.B. Knickelbein, S. Yang. y S. Riley, J. Chem. Phys. **93**, 94 (1990), y referencias que aparecen en el mismo.
- [24] E.A. Rohlfing. D.M. Cox. A. Kaldor, y K.H. Johnson, J. Chem. Phys. **81**, 3846 (1984).
- [25] R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, y A. Kaldor, Phys. Rev. Lett. **14**, 1494 (1985).
- [26] S. Yang y M.B. Knickelbein. J. Chem. Phys. **93**, 1533 (1990).
- [27] M. Pellarin, B. Baguenard. J.L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, y A. Perez, Chem. Phys. Lett. **217**, 349 (1994).
- [28] G. Fabricius. A.M. Lois, M. Weissmann, y M.A. Khan, Phys. Rev. B **49**, 2121 (1994); G. Fabricius. A.M. Lois, y M. Weissmann, *ibid.* **44**, 6870 (1991).
- [29] S.N. Khanna. y S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. **67**, 742 (1991).
- [30] O.K. Andersen y O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2471 (1984); O.K. Andersen, O. Jepsen. y D. Gloetzel, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, editado por F. Bassani. F. Fumi, y M. Tosi (North Holland, Amsterdam, 1985)
- [31] T. Bandyopadhyay y D.D. Sarma, Phys. Rev. B **39**, 3517 (1989).

- [32] M. Springborg, R.C. Albers, y K. Schmidt, *Phys. Rev. B* **57**, 1427 (1998)
- [33] A.N. Andriotis, N. Lathiotakis, y M. Menon, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 15 (1996).
- [34] N.N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, M. Menon, y J. Connolly, *J. Chem. Phys.* **104**, 992 (1996).
- [35] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, y A. Andriotis, *Phys. Rev. B* **50**, 8903 (1994).
- [36] A.N. Andriotis, y M.Menon, *Phys. Rev. B* **57**, 10069 (1998).
- [37] G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, y K.H. Bennemann, *Chem. Phys. Lett* **148**, 459 (1988).
- [38] D.M. Wood, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 749 (1981).
- [39] S. Bouarab, A. Vega, M.J. López, M.P. Iñiguez, y J.A. Alonso *Phys. Rev. B* **55**, 13279 (1997).
- [40] S. Bouarab, A. Vega, J.A. Alonso, y M.P. Iñiguez, *Phys. Rev. B* **54**, 3003 (1996).
- [41] M. Tischer, O.Hjortstam. D. Arvantis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J.M. Wills, B. Johansson, y O. Eriksson. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1602 (1995):
O. Hjortstam, J. Trygg, J.M. Wills, B. Johansson, y O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **53**, 9204 (1996).
- [42] S.F. Cheng, A.N. Mansour, J.P. Teter, K.B. Hathaway, y L.T. Kabacoff, *Phys. Rev. B* **47**, 206 (1993).
- [43] I.K. Schuller, *Solid State Commun.* **92**, 141 (1994); J.M. Gallego, D. Lederman, S. Kim, y I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4515 (1995).

Capítulo 4

Clusters mixtos

4.1 Introducción

En el Capítulo anterior hemos estudiado el comportamiento electrónico y magnético de clusters libres de materiales magnéticos. Nuestro interés ahora es estudiar clusters mixtos usando las mismas herramientas de cálculo que para clusters de un único componente, en particular clusters formados por dos materiales. Los clusters mixtos plantean nuevos problemas ya que no sólo se desconoce cual es su estructura geométrica, sino que además los elementos componentes pueden formar aleaciones o tender a segregarse. Entre los sistemas que segregan se encuentran los formados por Co y los metales nobles. El Co no forma aleaciones ni con el Cu ni con la Ag y en ambos casos el metal noble es el que tiene menor energía de superficie y por lo tanto el que se segrega. Esto último se desprende de los diagramas de fase correspondientes [1], en los cuales se ve que Co-Ag y Co-Cu presentan inmiscibilidad casi completa a bajas temperaturas. Es por esto que los clusters de Co-Ag y de Co-Cu se presentan como carozos de Co (material magnético en volumen) recubiertos con Ag o Cu (materiales no magnéticos en volumen).

Si bien los clusters de un solo componente presentan interés esencialmente académico, los clusters mixtos y los embebidos en matrices de metales nobles tienen además interés tec-

nológico. Entre las propiedades más destacadas se encuentra la magnetorresistencia gigante (MRG), que fue originalmente detectada en sistemas de multicapas formadas por un material ferromagnético separado por otro no magnético [2], pero que también está presente en sistemas granulares como los ya mencionados y otros como Fe-Cu y Co-Au [3, 4, 5, 6, 7, 8]. La magnetorresistencia (MR) o la variación de la resistencia en presencia de un campo magnético se convierte en gigante (MRG) cuando $|(R(H)-R(0))/R(H)| > 1$, siendo $R(H)$ la resistencia en función del campo H . Una explicación cualitativa de su aparición en sistemas granulares es la siguiente: la inmiscibilidad de los sistemas granulares extensos da lugar a que se formen clusters del material magnético y éstos se comportan como partículas superparamagnéticas o monodominios y presentan un gran momento magnético total. Estos dominios interactúan entre sí a través de la matriz no magnética en las que están embebidos. Si los dominios magnéticos están ordenados ferromagnéticamente, al aplicar una diferencia de potencial los electrones sufren menos dispersión que si están polarizados al azar o antiferromagnéticamente. Por esta razón la resistencia eléctrica disminuye al aplicar un campo magnético que oriente los momentos y la MR depende del tamaño de los dominios y de su magnetización.

En este Capítulo presentamos nuestros resultados para clusters libres de Co-Ag y Co-Cu (clusters de Co revestidos de Ag o Cu). Nuestro propósito es analizar el magnetismo de estos clusters mixtos, en función de la forma, tamaño y composición de los mismos. Nos dedicaremos especialmente al sistema Co-Ag, los cálculos para Co-Cu los hacemos con el objeto de comparar nuestros resultados con otros *ab initio* de la Referencia [11], los únicos para clusters revestidos que aparecen en la literatura (aunque hay varios trabajos de propiedades magnéticas de una única impureza de un metal de transición revestido en Cu, Ag o Pd [12]). Hemos encontrado que los clusters mixtos de Co-Ag presentan un amplio rango de valores de la magnetización por átomo de Co dependiendo de la forma geométrica que adopte el recubrimiento de Ag.

Completamos nuestro estudio del sistema Co-Ag con algunos cálculos *ab initio* de sistemas periódicos, usando el código LAPW-WIEN'97 [9]. Estos cálculos *ab initio* (Apéndice C) nos han permitido confirmar los resultados obtenidos en cuanto a la variabilidad del momento magnético de los sistemas en estudio, resultado que es sorprendente y que reviste interés para la MRG.

4.2 Método de cálculo

El Hamiltoniano de uniones fuertes a resolver es el mismo del Capítulo anterior. Las integrales de salto se asumen nuevamente como no dependientes del spin y las integrales de interacción de dos centros entre dos materiales distintos (Co-Ag o Co-Cu) como promedio de los materiales puros, como en la Referencia [10]. De acuerdo con la ec. 3.1 los términos diagonales del Hamiltoniano involucran integrales que dependen sólo del sitio, con excepción del término de Madelung. Éste consiste, como ya hemos visto (Capítulo anterior), en la suma de potenciales electrostáticos sobre todos los átomos del cluster:

$$\Delta\epsilon_i^{MAD} = \sum_{l \neq i} \frac{U_{il}}{1 + U_{il} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l|} \Delta\eta_l \quad (4.1)$$

Para evaluarlos en este caso tomamos U_{il} igual al promedio entre los valores de U correspondientes al tipo de átomo del sitio \mathbf{R}_i y el tipo de átomo del sitio \mathbf{R}_l , $\Delta\eta_l$ es la diferencia de carga en el sitio l con respecto a su correspondiente valor de volumen. Todos los demás detalles del cálculo son iguales a los del Capítulo anterior.

4.3 Resultados

4.3.1 Clusters de Co rodeados de Cu

Comparamos los resultados obtenidos con los resultados *ab initio* de Chuanyun *et al.* [11]. Dado que las constantes de red en volumen del Co y Cu son muy parecidas tomamos para las interacciones entre átomos del mismo tipo los correspondientes valores de equilibrio y para las interacciones entre átomos de distinto tipo promediamos según la Referencia [10]. En la Tabla 4.1 mostramos los valores de los momentos magnéticos totales para clusters de Co_NCu_M , con $13 \leq N+M \leq 201$. La comparación con los casos en los cuales existen resultados *ab initio* es muy buena. Los momentos magnéticos totales coinciden y las diferencias surgen en la distribución magnética capa por capa como se observa en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1: Momento magnético total para clusters de Co-Cu. N es el número de átomos de Co y $N + M$ es el número total de átomos de Co y Cu en cada cluster. También se muestran los valores de la magnetización total para los clusters libres de Co ($M = 0$). Los resultados *ab-initio* de la Ref. [11] están en negrita y entre corchetes. Todos los momentos magnéticos vienen dados en μ_B .

N + M N	19	43	55	79	87	135	141	177	201
13	25	23[23]	27	21	26	23	23	23	21
19	39	35[35]	39	33	31	35	35	33	27
43		84	81[81]	77	75	77	75	71	73
55			102	95	87	89	93	89	97
79				151	135	137	141	125	131
87					164	151	155	141	137
135						247	233	237	223
141							253	249	235
177								319	307
201									351

En la Tabla 4.2 mostramos los momentos magnéticos locales y por capa para los clusters calculados por nosotros y que también aparecen en la Referencia [11]. Se ve que los momentos magnéticos de las capas más externas del cluster presentan siempre valores grandes (con respecto al valor de volumen), siendo los del cálculo *ab initio* mayores que los nuestros. Por el contrario los momentos magnéticos de los átomos de las capas interiores disminuyen mucho más en el cálculo *ab initio*, llegando a tener valores por debajo del valor de volumen.

Tabla 4.2: Momentos magnéticos locales por capa y átomo de los clusters de Co-Cu. Comparación entre los cálculos *ab-initio* de la Ref. [11] y los resultados obtenidos por nosotros. La capa más interna se indica con $N_{CAPAS} = 1$.

N_{CAPAS}	μ ("tight-binding")			μ (<i>ab initio</i>)		
	<i>d</i>	<i>sp</i>	total	<i>d</i>	<i>sp</i>	total
$Co_{13}Cu_{30}$						
1-Co	1.91	-0.08	1.83	1.15	0.17	1.32
2-Co	1.80	-0.04	1.76	1.78	0.00	1.78
3-Cu	0.07	-0.04	0.03	0.04	-0.18	-0.14
4-Cu	0.03	-0.03	0.00	0.02	0.03	0.05
$Co_{19}Cu_{24}$						
1-Co	1.85	-0.04	1.81	1.20	-0.05	1.15
2-Co	1.84	-0.04	1.80	1.70	-0.03	1.67
3-Co	1.91	-0.03	1.88	2.17	0.10	2.27
4-Cu	0.05	-0.04	0.01	0.03	-0.02	0.01
$Co_{43}Cu_{12}$						
1-Co	1.83	-0.09	1.74	1.86	-0.16	1.70
2-Co	1.83	-0.10	1.73	1.46	0.01	1.47
3-Co	2.00	-0.09	1.91	2.05	-0.18	1.87
4-Co	1.98	-0.02	1.96	2.12	0.02	2.14
5-Cu	0.07	-0.02	0.05	0.03	-0.12	-0.09

4.3.2 Sistemas Co-Ag

Aleaciones Co-Ag

El Co y la Ag tienen parámetros de red diferentes en volumen, siendo el de la Ag alrededor de un 15% mayor que el del Co. Al construir los clusters no está claro qué distancias interatómicas van a adoptar los clusters mixtos. Es por ello que usamos como ayuda un programa *ab initio* que permite optimizar las distancias para sistemas periódicos (código FLAPW-WIEN'97 [9], Apéndice C). Optimizamos los parámetros de las celdas de algunas aleaciones ordenadas (e imaginarias) de Co-Ag. Para la aleación CoAg₃, tomamos la estructura conocida como L1₂ (ver Figura 4.1.a), el parámetro de red optimizado es 7,35 au (correspondiendo a una distancia Co-Ag de 5.20 au). Para la aleación CoAg, estructura L1₀ Figura 4.1.b, obtenemos un parámetro de red optimizado de 7.10 au y por lo tanto una distancia Co-Ag de 5.02 au. Para la aleación Co₃Ag, también estructura L1₂, el parámetro de red optimizado es de 6.80 au (distancia Co-Ag de 4.81 au). Además optimizamos CoAg₇, Figura 4.1.c, obteniendo un parámetro de red de 7.47 au (o sea una distancia Co-Ag de 5.28 au).

En la Figura 4.2 mostramos cómo varía la distancia Co-Ag en función de la concentración de Ag (% Ag) en las aleaciones. También graficamos la recta promedio, que se calcula para una aleación Co_nAg_m como:

$$d_{Co-Ag} = \frac{n d_{Co} + m d_{Ag}}{n + m} \quad (4.2)$$

donde d_{Co-Ag} es la distancia Co-Ag, d_{Co} y d_{Ag} las distancias a primeros vecinos en volumen del Co y la Ag respectivamente. Se observa que el promedio, línea punteada, es una buena aproximación a los valores optimizados. En todos los casos los cálculos están convergidos usando 20 puntos k en la zona irreducible (en el caso de la aleación (c) se usaron 30 puntos k), RKM = 8 y el potencial de intercambio-correlación usado es el de Ceperley-Alder [13]. Se exige convergencia en carga con error menor a 0,005e y el número de puntos k elegido asegura la convergencia en energía.

También analizamos el caso de una superred de Co y Ag, Co₁/Ag₁, crecida en la dirección (100), o sea planos alternados de Co y Ag. En este caso dejamos fijas las distancias

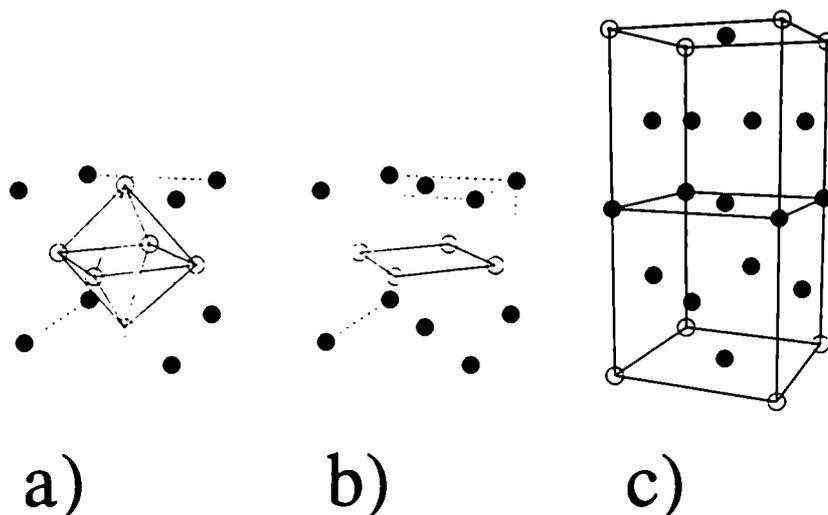


Figura 4.1: Estructura de las aleaciones de Co-Ag. La primera (a) corresponde a la $L1_2$, la siguiente (b) a la $L1_0$ y la última (c) es una celda doble y alargada en z . (●) corresponde a la Ag y (○) al Co.

en el plano tomándolas iguales a las de la Ag volumen, y optimizamos la distancia entre planos. En el caso de la celda sin optimizar, el Co tiene 12 primeros vecinos, correspondiendo 8 primeros vecinos Ag y 4 primeros vecinos Co. Al optimizar la distancia entre planos se obtiene 8 primeros vecinos Ag y 4 segundos vecinos Co. La distancia entre planos que resulta es 3,15 au, correspondiendo a una distancia Co-Ag de 4,94 au. La distancia Co-Ag no dista demasiado de la distancia promedio para la aleación de igual % en Ag.

Analizando los momentos magnéticos de estas aleaciones es interesante observar que los mismos no se promedian, es decir a medida que se agrega Ag ni el momento magnético de la celda ni el de los Co disminuye en proporción. En la Figura 4.3 vemos cómo el momento magnético del Co varía poco con respecto a su valor de volumen, y que los valores de los momentos magnéticos de la Ag tienen siempre valores chicos (poca hibridización) aunque puede estar orientado F o AF con respecto al Co.

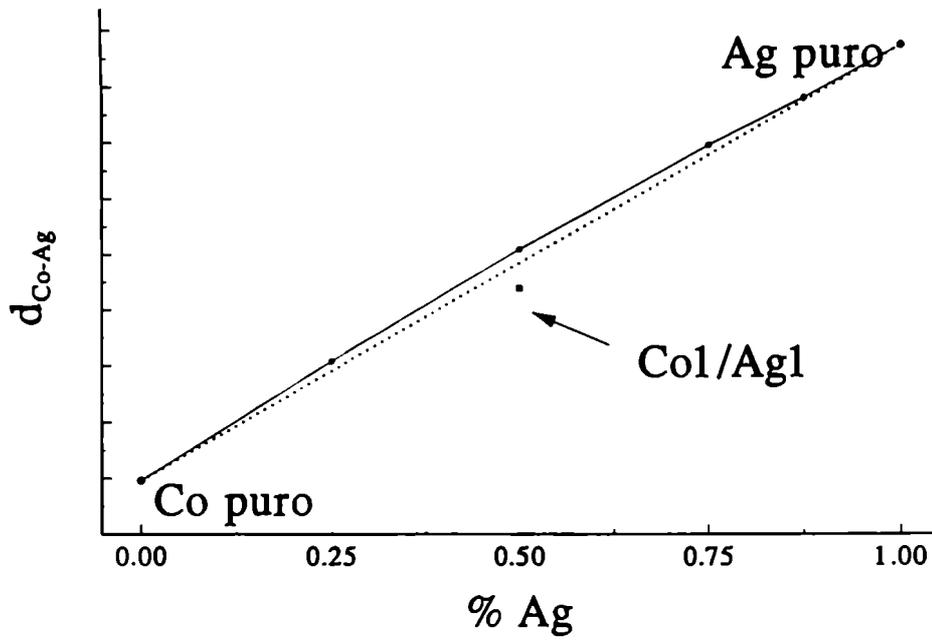


Figura 4.2: Distancias Co-Ag optimizadas para distintas aleaciones en función de la concentración de Ag. La línea de puntos une las distancias minimizadas para los materiales puros (ec. 4.2).

Clusters de Co-Ag

Teniendo en cuenta los resultados de la sección anterior tomamos para la distancia a primeros vecinos entre Co y Ag en los clusters mixtos la media entre los valores de equilibrio correspondientes. En el carozo los Co van a adoptar la distancia Co-Co de equilibrio en volumen, mientras que las Ag que lo rodean tenderán a estar a una correspondiente distancia Ag-Ag, puesto que la curvatura del cluster lo permite. Por lo tanto sólo para la interfase Co-Ag en el cluster tomamos una distancia intermedia entre los valores de volumen correspondientes.

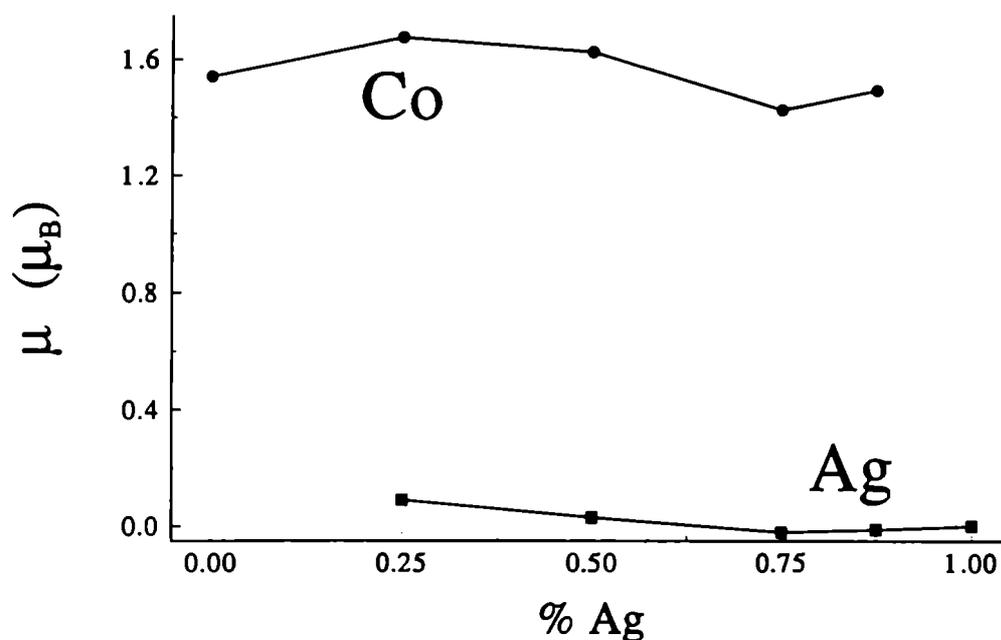


Figura 4.3: Momentos magnéticos promedios de los átomos de Co (●) y de la Ag (■) en las distintas aleaciones de la Figura 4.2.

Resolvemos el Hamiltoniano para los clusters Co_NAg_M , con $13 \leq N+M \leq 405$, siendo los clusters siempre parte de una red fcc y teniendo su capa exterior completa. En la Tabla 4.3 mostramos el momento magnético total de estos clusters hasta $N + M = 201$ átomos y en la tabla 4.4 la correspondiente contribución de los átomos de Co al momento magnético total. Comparando estas dos tablas se ve que hay casos en los cuales la polarización neta de las Ag es ferro (F) y otras en los que es antiferro (AF) con respecto al Co.

En la Tabla 4.5 mostramos los momentos magnéticos locales por orbital y por capa para dos casos. En el primero, $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{212}$, la polarización neta de las Ag es F y en el segundo, $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{284}$, es AF. El momento total promediado por átomo de Co para estos clusters es $2.07 \mu_B$ y $1.23 \mu_B$ respectivamente. La gran disminución del momento magnético total se debe al hecho de que en el segundo cluster la polarización neta de las Ag es AF. La polarización de las Ag primeros vecinos de los Co es muy parecida en ambos clusters: pues los orbitales d de las mismas se polarizan F y los sp AF, dando una suma AF. Para átomos de Ag más alejados del carozo de Co, la polarización d es nula, decae muy rápidamente al

Tabla 4.3: Momento magnético total para clusters de Co-Ag. N es el número de átomos de Co en el cluster y $N + M$ es el número total de átomos. Todos los momentos magnéticos están dados en μ_B .

$N + M$ N	19	43	55	79	87	135	141	177	201
13	27	25	27	21	27	23	23	23	21
19	39	36	39	33	34	35	35	35	31
43		84	81	81	85	77	75	71	76
55			102	97	87	95	99	95	97
79				151	135	137	141	137	139
87					164	153	157	145	154
135						247	241	237	223
141							253	249	235
177								317	307
201									351

alejarnos de los Co, pero los orbitales sp se polarizan F o AF según el caso, dando lugar a valores de la magnetización total muy diferentes. Los momentos de las Ag son siempre pequeños y del mismo orden, mientras que el momento magnético de los Co se modifica de un cluster a otro pero no lo suficiente como para justificar por sí sólo la gran diferencia en el momento magnético total. El hecho de tener un número grande de átomos de Ag que a su vez se pueden polarizar F o AF es el responsable de las grandes variaciones en el momento magnético total.

Tabla 4.4: Contribución de los átomos de Co al momento magnético total para los distintos clusters de la Tabla 4.3. Todos los valores están dados en μ_B .

$N + M$ N	19	43	55	79	87	135	141	177	201
13	27.2	25.6	25.9	23.9	26.6	23.4	23.6	23.2	23.3
19	39	37.0	37.9	34.4	34.9	34.5	35.6	33.8	32.7
43		84	83.6	82.2	84.3	77.7	77.2	74.8	77.9
55			102	100.7	93.0	96.3	99.5	95.9	96.7
79				151	140.2	140.1	142.5	138.2	139.2
87					164	156.7	159.4	150.5	155.0
135						247	246.2	242.4	230.9
141							253	253.8	242.5
177								317	316.2
201									351

Tabla 4.5: Momentos magnéticos locales para dos de los clusters de Co-Ag calculados. En la primera columna se indica N_{CAPAS} y el tipo de átomo.

$Co_{13}Ag_{212}$				$Co_{13}Ag_{284}$			
N_{CAPAS}	μ_d	μ_{sp}	μ_{tot}	N_{CAPAS}	μ_d	μ_{sp}	μ_{tot}
1 (Co)	1.94	-0.09	1.85	1 (Co)	1.94	-0.10	1.84
2 (Co)	1.92	-0.03	1.89	2 (Co)	1.77	-0.05	1.72
3 (Ag)	0.04	-0.06	-0.02	3 (Ag)	0.04	-0.08	-0.04
4 (Ag)	0.02	-0.03	-0.01	4 (Ag)	0.01	-0.05	-0.04
5 (Ag)	0.02	-0.01	0.01	5 (Ag)	0.01	-0.04	-0.03
6 (Ag)	0.00	0.00	0.00	6 (Ag)	-0.01	-0.02	-0.03
7 (Ag)	0.00	0.01	0.01	7 (Ag)	0.00	-0.01	-0.01
8 (Ag)	0.00	0.01	0.01	8 (Ag)	-0.01	-0.01	-0.02
9 (Ag)	0.00	0.01	0.01	9 (Ag)	0.00	-0.01	-0.01
10 (Ag)	0.00	0.02	0.02	10 (Ag)	0.00	-0.01	-0.01
11 (Ag)	0.00	0.01	0.01	11 (Ag)	0.00	-0.02	-0.02
12 (Ag)	0.00	0.02	0.02	12 (Ag)	0.00	-0.01	-0.01
13 (Ag)	0.00	0.02	0.02	13 (Ag)	0.00	-0.02	-0.02
				14 (Ag)	0.00	-0.02	-0.02
				15 (Ag)	0.00	-0.02	-0.02

$\mu_{s',tot} = 0.64$	$\mu_{s',tot} = -0.83$
$\mu_{tot} = 27$	$\mu_{tot} = 16$

En la Figura 4.4 graficamos los momentos magnéticos por átomo de Co para clusters con 13 átomos de Co y número variable de Ag. Incluimos en el gráfico los cálculos de las Tablas 4.3 y 4.4 y agregamos los casos para $13 + M = 225, 249, 297, 321, 369, 381$ y 405 . Para poner evidencia la fuerte dependencia de la magnetización de la Ag con la geometría y número de las mismas, graficamos tanto el momento magnético total por átomo de Co como la contribución de los Co (también por átomo de Co). Se puede apreciar claramente el hecho de que a veces la Ag se polariza F o AF. Se ve que la variación en la magnetización de los Co es mucho menor que la variación en el momento total, manteniéndose siempre por encima del valor de volumen, indicado por la línea horizontal. Hasta el número máximo de capas de Ag consideradas no encontramos un comportamiento asintótico para el momento magnético total de los clusters. Los clusters, aún en los casos de capa completa, no siempre presentan una superficie lisa, sino que pueden presentar rugosidades, escalones, puntas, etc. Existe entonces un efecto de superficie que afecta la polarización de todo el cluster, y que se manifiesta aún para tamaños grandes de los mismos.

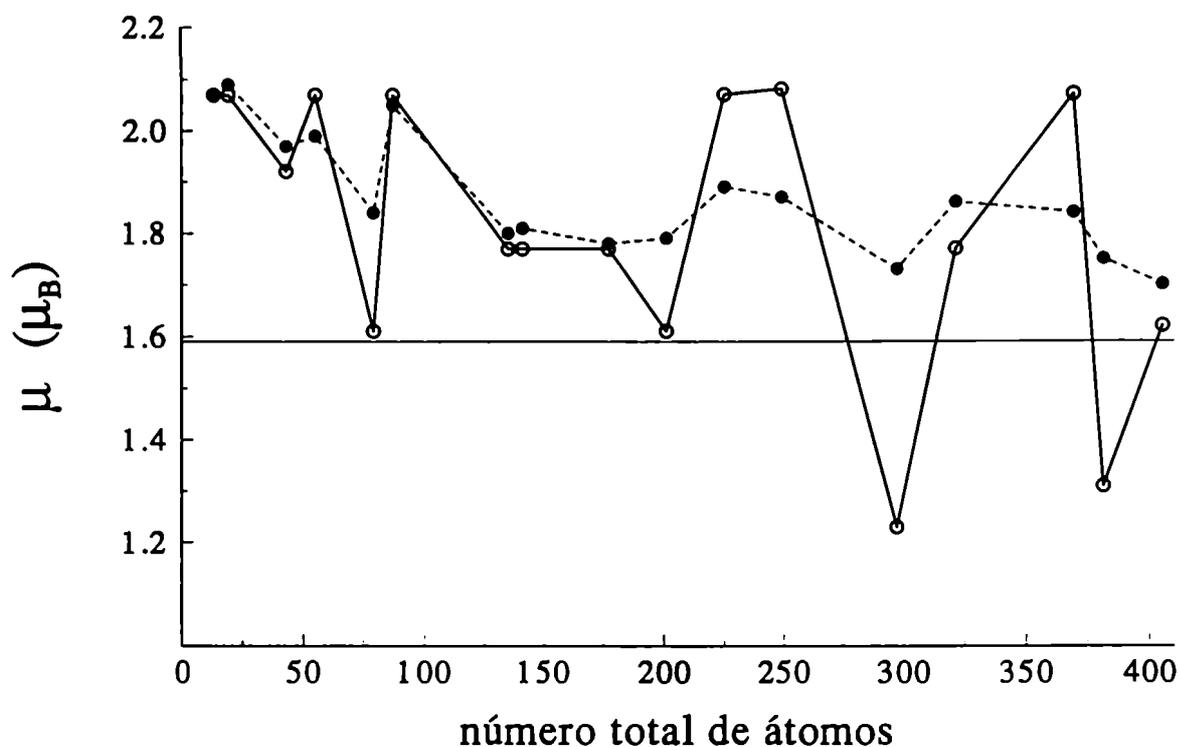


Figura 4.4: Momento magnético total por átomo de Co en función del número creciente de átomos de Ag correspondiente a los clusters $\text{Co}_{13}\text{Ag}_M$, con $13 + M$ hasta 405. (●) corresponde a la contribución de los Co al momento magnético total por átomo de Co, (○) corresponde al momento magnético total por átomo de Co.

En la Figura 4.5 graficamos lo mismo que en la Figura 4.4 pero ahora para un carozo de 43 átomos de Co. Se observa un efecto similar al caso anterior de 13 Co. Cuando la Ag se polariza fuertemente AF con los Co, el momento magnético de los Co disminuye.

La característica de los clusters es que presentan máximos relativos en la magnetización por átomo de Co cuando la superficie de los mismos presenta picos (pocos átomos en la superficie con baja coordinación). Se observa que el momento magnético de los Co disminuye cuando las Ag se polarizan AF y aumenta cuando las mismas se polarizan F, como también ocurre en las aleaciones de la sección anterior.

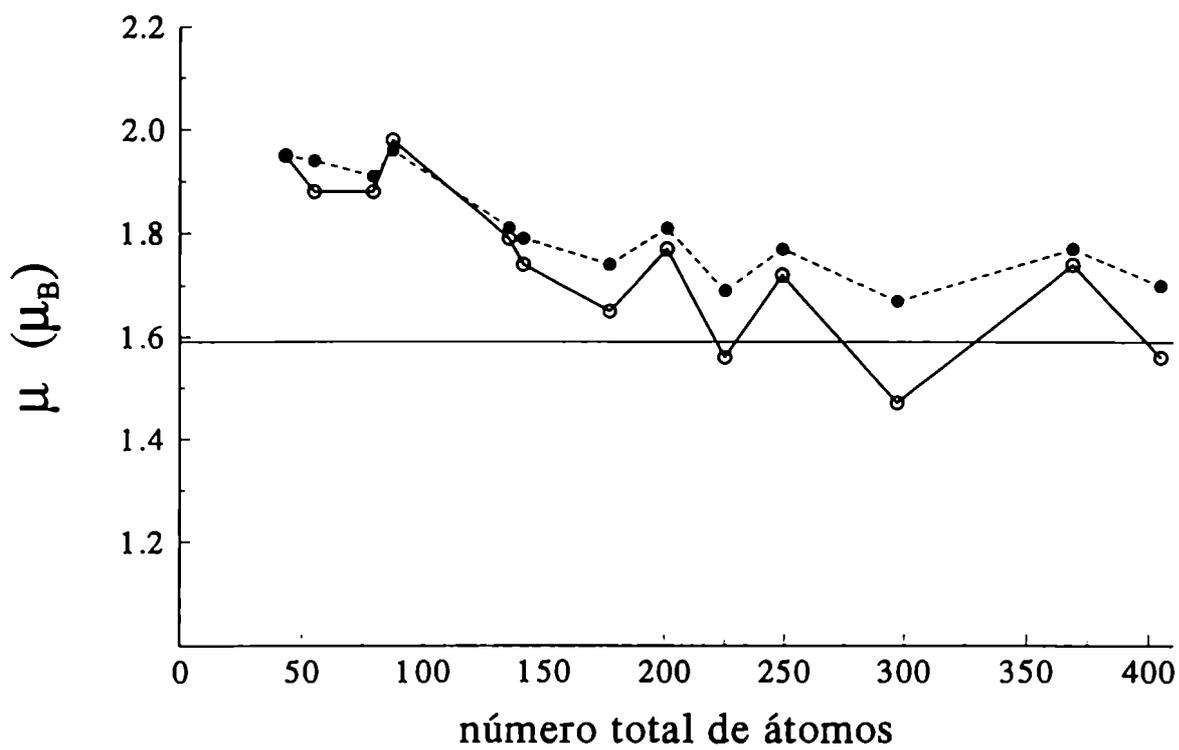


Figura 4.5: Idem Figure 1 pero para $Co_{43}Ag_M$.

4.4 Cálculos *ab initio* en películas delgadas

Con el objetivo de comprobar que la magnetización depende fuertemente del número y distribución de las Ag que rodean a los átomos de Co y mostrar que estos efectos no son atribuibles a la parametrización, calculamos dos ejemplos que consideramos representativos con un método *ab initio*, usando el paquete LAPW-WIEN'97 [9]. En el primer caso consideramos una película ("slab") de tres capas de la aleación CoAg_3 crecida en la dirección (100). En este sistema las dos superficies son de Ag y el plano central está constituido por un 50% de Co y un 50% de Ag. Los parámetros de red corresponden a los obtenidos previamente optimizando la aleación CoAg_3 . La celda unidad considerada tiene un espacio vacío entre superficies igual a 3 veces el ancho del slab. En el segundo ejemplo agregamos media monocapa de Ag (un átomo cada dos sitios) en ambos lados del slab anterior. En la Figura 4.6 mostramos las celdas unidad para los dos casos, cada Co tiene 12 primeros vecinos Ag y 6 segundos vecinos Ag, pero la segunda celda presenta puntas de Ag, a diferencia de la primera que no presenta irregularidades. Experimentalmente se han observado pirámides de Cu al depositar el Cu sobre una superficie de Co a temperatura ambiente [14], mientras que a una temperatura de 150K el Cu se pone epitaxial. Los autores muestran además que el comportamiento magnético de estos dos sistemas es diferente.

Para realizar los cálculos autoconsistentes usamos 42 puntos k en la zona irreducible y $\text{RKM}=8$. Los momentos magnéticos totales de cada celda resultaron $1.23 \mu_B$ y $1.53 \mu_B$ respectivamente. Verificamos entonces el mismo comportamiento de los clusters al modificar el recubrimiento, cuando agregamos irregularidades de Ag sobre la superficie perfecta original la polarización de la Ag cambia de AF a F y la magnetización de la celda crece $0,3 \mu_B$, mientras que el cambio en la magnetización del Co es de $0,1 \mu_B$. O sea que la introducción de irregularidades en las superficies de los clusters es la responsable de inducir cambios en la polarización de las Ag.

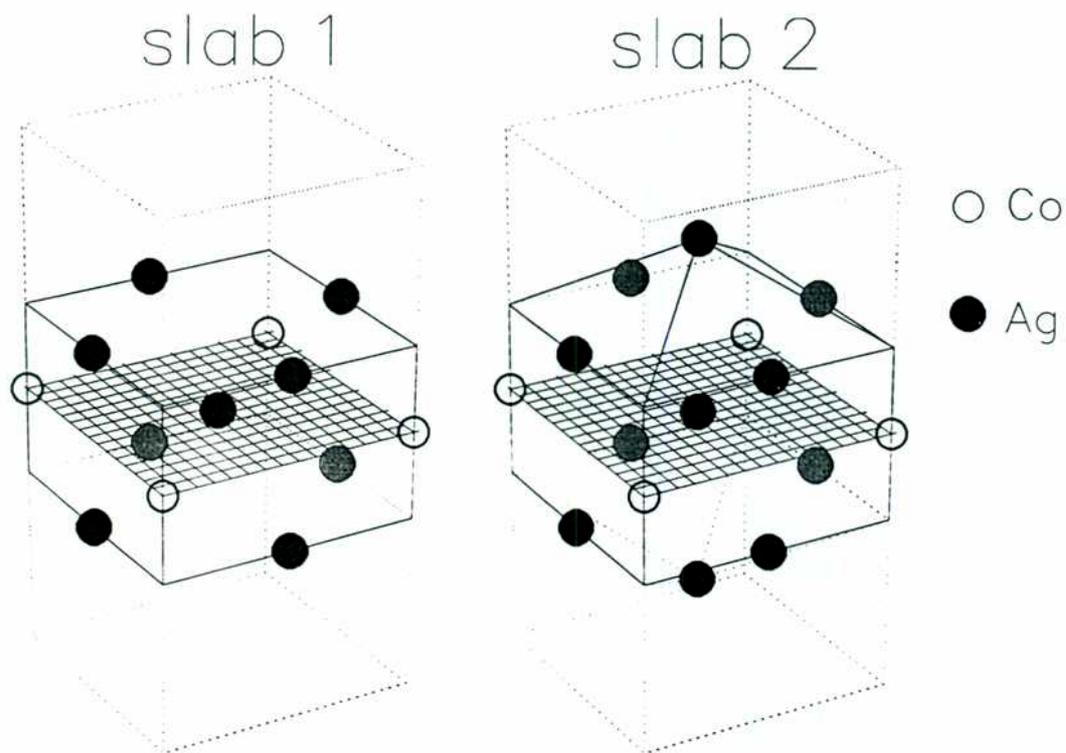


Figura 4.6: Celdas unidad de los slabs calculados con el código WIEN'97. Los momentos magnéticos totales son 1,23 y 1,53 μ_B para el slab 1 y 2 respectivamente. Los círculos llenos grises corresponden a Ag que estan en planos posteriores.

4.5 Resumen y Discusión

En este Capítulo estudiamos clusters mixtos de Co-Ag considerando que dada la inmiscibilidad del sistema Co-Ag y la menor energía de superficie de la Ag, los clusters se presentan como carozos de Co recubiertos de Ag. Para los cálculos usamos como antes una parametrización de volumen. Además recurrimos a cálculos de sistemas 3D periódicos, hechos con un paquete *ab initio*, para decidir sobre las distancias interatómicas a tomar en la interfase Co/Ag que se presenta en los clusters y para confirmar resultados cualitativos.

Como primer paso calculamos clusters de Co-Cu para los cuales hay resultados *ab initio* en la literatura. Los resultados nuestros y los de la Referencia [11] coinciden, obteniéndose los mismos momentos magnéticos totales y habiendo algunas diferencias en los momentos magnéticos locales. La polarización de los orbitales *d* de los Cu resulta F, mientras que la polarización *sp* puede presentarse tanto F como AF. De la comparación de estos resultados surge que las hipótesis utilizadas para el cálculo dan una buena concordancia con los resultados *ab initio*.

Al encarar el estudio del sistema Co-Ag, dado que el parámetro de red de la Ag es bastante mayor que el del Co, recurrimos a cálculos *ab initio* para determinar las distancias interatómicas en el sistema mixto. Determinamos que la media es una muy buena aproximación para los parámetros de red. Al calcular los momentos magnéticos del sistema mixto encontramos que el Co mantiene un momento magnético alrededor de su valor de volumen mientras que las Ag se polarizan F a un bajo % en Ag y AF al aumentar este %.

Los clusters de Co recubiertos de Ag presentan grandes variaciones en los momentos magnéticos totales y esto es consecuencia de que para algunos tamaños de clusters la polarización neta de las Ag se presenta F o bien AF. Un análisis microscópico de las Ag muestra:

- los orbitales d de las Ag primeros vecinos de los Co se polarizan F
- los orbitales sp de las Ag primeros vecinos de los Co se polarizan AF
- la suma de los anteriores es AF
- la polarización d de las Ag más allá de primeros vecinos desaparece
- la polarización sp de las Ag más allá de primeros vecinos se estabiliza alrededor de $0,02/0,01 \mu_B$
- esta polarización es por hibridización y su efecto es de largo alcance
- esta polarización se puede presentar F o AF

Con respecto a los Co del carozo:

- los momentos magnéticos no cambian mucho con respecto al valor de volumen
- el momento magnético total aumenta si la polarización neta de las Ag es F

Es interesante notar que en un trabajo experimental reciente [15], en el cual miden los momentos magnéticos de Co-Cu, para distintos tamaños y concentraciones relativas de los componentes, los autores encuentran una gran variabilidad en los momentos magnéticos totales, resultado similar al nuestro para los clusters de Co-Ag. Por otro lado en otro trabajo experimental reciente observaron cómo la interacción entre dos dominios magnéticos a través de un metal noble es de largo alcance [16].

Las irregularidades o rugosidades de la superficie de los clusters son los que provocan los cambios en la polarización neta de las Ag. en general para una superficie lisa encontramos a

las Ag polarizadas AF con respecto al carozo de Co y cuando hay átomos superficiales con una coordinación muy baja (picos) la polarización de las Ag suele ser F. Confirmamos que son las irregularidades en la superficie de Ag las que determinan el signo de la polarización neta de las mismas al hacer el cálculo con el método LAPW para los dos tipos de slabs, uno con sus superficies lisas y el otro con irregularidades.

Referencias

- [1] Para el sistema Co-Cu: Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5, 161 (1984).
Para el sistema Ag-Co: Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7, 259 (1986).
- [2] M. Baibich, J.M. Broto. A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, y J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988)
- [3] F. Parent, J. Tuillon, L.B. Stern, V. Dupuis, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, G. Guiraud, R. Morel, A. Barthélémy, y A. Fert. Phys. Rev. B 55, 3683 (1997).
- [4] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell. M.J. Carey. A.P. Young. S. Zhang. F.E. Spada, F.T. Parker. A. Hutten, y G. Thomas, Phys. Rev. Lett. 68, 3745 (1992); J.Q. Xiao, J. Samuel-Jiang, y C.L. Chien. *ibid.* 68, 3749 (1992).
- [5] M. Eilon, J.Ding, y R. Street. J. Phys.: Condens.Matter 7, 4921 (1995).
- [6] J.A. Barnard *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 114.L230 (1992). H. Sato, Y. Kobayashi, Y. Aoki. y H. Yamamoto. J. Phys.: Condens. Matter 7, 7053 (1995).
- [7] S.M. Thompson *et al.*, Philos. Mag. B 68, 923 (1993).
- [8] E.F. Ferrari, F.C.S da Silva, y M. Knobel, Phys. Rev. B 56, 6086 (1997).
- [9] P. Blaha. K. Schwartz. y J. Luitz. WIEN97. Vienna University of Thechnology 1997. (Improved and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha. K. Schwartz, P. Sorantin, y S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)).
- [10] H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 46, 77 (1971).
- [11] X. Chuanyun, Y. Jinlong. D. Kaiming. y W. Kelin, Phys. Rev. B 55, 3677 (1997).

- [12] Q.Sun, Q. Wang, J.Z. Yu. Z.Q. Li. J.T. Wang, y Y. Kawazoe, *J. Phys. I (France)* **7**, 1233 (1997); Q. Sun, X.G. Gong. Q.Q. Zheng, y G.H. Wang, *Phys. Lett. A* **209**, 249 (1995); Q. Sun, X.G. Gong. Q.Q. Zheng, y G.H. Wang, *Solid State Comm.* **97**, 429 (1995).
- [13] J.P. Perdew y Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992) Este potencial corresponde a un ajuste hecho por Perdew y Wang a una simulación Monte-Carlo de Ceperley y Alder.
- [14] Ch. Würsch, C. Stamm. S. Egger. D. Pescia, W. Baltensperger, y J.S. Helman, *Nature* **389**, 937 (1997).
- [15] D.A. Eastham et al, *J.Phys.: Condens. Matter* **9**, L497 (1997).
- [16] N.J. Goekemeijer, T. Ambrose y C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4270 (1997).

Conclusiones

Como conclusiones generales de este trabajo de Tesis podemos destacar los siguientes puntos:

- la necesidad de tener en cuenta la simetría de los orbitales d , y no simplemente su localización, en cálculos de energías de cohesión para sistemas de muy baja coordinación
- el rol importante del "spillover" en el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de clusters. ya que los átomos de la superficie de los clusters adquieren una estructura semejante a la del átomo al perder los orbitales p parte de su carga
- cómo la forma y rugosidad de la superficie de los clusters determina las propiedades magnéticas de sistemas mixtos, aún en el caso de metales que tienen sus orbitales d llenos
- son sorprendentes los muy buenos resultados obtenidos, aún para clusters muy pequeños, partiendo de datos del estado sólido

Apéndices

Apéndice A

Método Tight-Binding o de uniones fuertes. Soluciones aproximadas.

A.1 Hamiltoniano de uniones fuertes

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

El Hamiltoniano para un electrón se escribe como:

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

donde T es el operador de energía cinética y V_i el del potencial debido al átomo i .

$$(T + V_i) |im\rangle = E_m |im\rangle \quad (\text{A.2})$$

donde $|im\rangle$ es el orbital atómico autofunción del átomo aislado con energía E_m . Tomando como base al conjunto de orbitales atómicos $|im\rangle$, las funciones de onda del sistema serán combinaciones lineales de estos orbitales atómicos,

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{im} C_{nim} |im\rangle \quad (\text{A.3})$$

reemplazando en:

$$H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (\text{A.4})$$

resulta que el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = \sum_{im} |im\rangle (E_m + \alpha_i^m) \langle im| + \sum_{ijmm'} |im\rangle (\beta_{ij}^{mm'} + t_3) \langle jm'| \quad (\text{A.5})$$

con:

$\alpha_i^m = \langle im|V_i|im\rangle$ energía del campo cristalino que representa la acción de los otros átomos sobre el sitio i

$\beta_{ij}^{mm'} = \langle im|V_i|jm'\rangle$ integral de salto entre los orbitales m y m' en los sitios i y j

t_3 integrales de tres cuerpos

Las integrales de tres cuerpos t_3 se desprecian en los cálculos parametrizados. Las integrales β provienen de la intervención de dos sitios diferentes. De hecho las interacciones entre átomos que se encuentran a distancias mayores que un límite elegido son consideradas nulas. Un número chico de parámetros permite describir las integrales de salto para los metales de transición. Éstos son los 10 parámetros de Slater-Koster¹.

ssσ, spσ, sdσ, ppσ, ppπ, pdσ, pdπ, ddσ, ddπ, ddδ

¹J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)

Los α también se parametrizan y son los parámetros que se varían en un proceso autoconsistente o al exigir neutralidad de carga.

A.2 Densidad de estados

La mecánica cuántica se plantea la resolución de la ecuación de Schrödinger (ec. A.4), pero muchas veces no se necesitan las autofunciones y se puede calcular solamente la densidad de autovalores. En particular una propiedad interesante para problemas no periódicos es la densidad local de estados en el sitio i , LDOS:

$$n_i(E) = \sum_m n_i^m(E) \quad (\text{A.6})$$

siendo $n_i^m(E)$ la densidad local parcial de estados del orbital m en el sitio i definida como:

$$n_i^m(E) = \sum_n |C_{nim}|^2 \delta(E - E_n) \quad (\text{A.7})$$

donde la suma es sobre los autovalores del sistema. Aunque en esta definición están los coeficientes de $|\Psi_n\rangle$, $n_i^m(E)$ puede calcularse sin calcular $|\Psi_n\rangle$ en los casos de uniones fuertes como veremos enseguida. Si se integra $n_i(E)$ hasta E_F (energía de Fermi) se obtiene la ocupación electrónica en el sitio i . En un compuesto magnético, la diferencia entre las densidades locales de estados para los spines con distinta orientación da la distribución del momento magnético.

La densidad de estados está relacionada con la parte imaginaria de la función de Green $G(Z)$, siendo Z una variable compleja. Se define como:

$$\begin{aligned} G(E + iO) &= \frac{1}{E + iO - H} = \sum_n \frac{|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}{E + iO - E_n} = \\ &= P \sum_n \frac{|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}{E - E_n} - i\pi \sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \delta(E - E_n) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

donde O representa un infinitésimo y P es el operador valor principal, pues:

$$\frac{1}{E + iO - E_n} = P \frac{1}{E - E_n} - i\pi \delta(E - E_n) \quad (\text{A.9})$$

Los elementos diagonales de la función de Green expresada en forma matricial son:

$$G_{imim}(E + iO) = \langle im | G(E + iO) | im \rangle = \sum_n \frac{\langle im | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | im \rangle}{E + iO - E_n} = \sum_n \frac{C_{nim}^* C_{nim}}{E + iO - E_n} \quad (\text{A.10})$$

Usando la ecs. A.7, A.9 y A.10 se puede probar que:

$$n_i^m(E) = \frac{-1}{\pi} \lim_{O \rightarrow 0} \text{Im} G_{imim}(E + iO) \quad (\text{A.11})$$

A.3 Método de Recurrencia

El método de recurrencia ² para calcular la función de Green, involucra el uso de una nueva base ortonormal $\{ u_n \}$ en la cual la matriz del Hamiltoniano es tridiagonal. Se elige el primer vector de la base u_0 , según la simetría del problema a estudiar, vector cuyos elementos son todos cero salvo el correspondiente al sitio y orbital sobre el cual se desea calcular la LDOS. Luego se halla u_1 de manera tal que cumpla:

$$b_1 u_1 = H u_0 - a_0 u_0 \quad (\text{A.12})$$

donde los coeficientes a_0 y b_1 aseguran que ambos vectores sean ortogonales y estén normalizados.

y los restantes por:

$$b_{n+1} u_{n+1} = H u_n - a_n u_n - b_n u_{n-1} \quad (\text{A.13})$$

a_n y b_n son coeficientes tales que exigen que u_n y u_{n-1} sean ortogonales, y b_{n+1} es el que normaliza a u_{n+1} . En esta nueva base $\{ u_n \}$ la matriz del Hamiltoniano tridiagonal es:

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \cdot & \cdot \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdot \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 \\ \cdot & 0 & b_3 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

²R. Haydock, en *Solid State Physics*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull. (Academic Press, New York, 1980), vol.35.

El elemento diagonal de la función de Green en la nueva base, necesario para calcular $n_i^m(E)$, se puede expresar en forma de fracción continua:

$$\langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}}} \quad (\text{A.15})$$

Cuando el sistema es periódico se observa que los coeficientes a_n y b_n tienden a ser constantes, a_∞ y b_∞ . Por esta razón en la práctica sólo se calculan un número finito de coeficientes a_i y b_i y se aproximan los restantes como todos iguales. Si se corta la expansión en el nivel N , haciendo todos los coeficientes nulos a partir de (a_N, b_N) se obtiene para la LDOS una aproximación dada por un conjunto de deltas. Si en cambio en el paso N de la fracción continua se supone que se llegó a convergencia, se puede reescribir la ec. A.15 como:

$$G_0 = \frac{1}{E - a_0 - b_1^2 g_1} \quad (\text{A.16})$$

$$g_1 = \frac{1}{E - a_1 - b_2^2 g_2}$$

$$g_2 = \frac{1}{E - a_2 - b_3^2 g_3}$$

$$g_{N-1} = \frac{1}{E - a_{N-1} - b_N^2 g_N}$$

suponiendo $g_{N-1} = g_N$ resulta

$$g_N(E) = \frac{1}{E - a_\infty - b_\infty^2 g_N(E)} \quad (\text{A.17})$$

queda una expresión cuadrática para el terminador g_N , y despejando:

$$g_N(E) = \frac{1}{2b_\infty^2 [(E - a_\infty) - ((E - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2)^{1/2}]} \quad (\text{A.18})$$

descartando la otra solución pues $g_N(E)$ debe tender a cero para $E \rightarrow \infty$ para conservar el carácter analítico de $G(E)$ en el infinito. Se ve $g_N(E)$ es real para aquellas energías que se encuentran fuera del intervalo

$$(a_\infty - 2b_\infty, a_\infty + 2b_\infty) \quad (\text{A.19})$$

siendo éstos los límites de banda inferior $E_B (= a_\infty - 2b_\infty)$ y superior $E_T (= a_\infty + 2b_\infty)$. Entonces resultan:

$$a_\infty = \frac{E_B + E_T}{2} \quad (\text{A.20})$$

$$b_{\infty} = \frac{(E_T - E_B)^2}{16} \quad (\text{A.21})$$

Terminando la fracción continua de esta manera se obtiene una DOS que es continua dentro de la banda de energías permitidas y cero fuera de ella.

A.4 Momentos de la densidad de estados

Se define el momento k -ésimo de la LDOS calculada sobre el átomo i como:

$$\mu_{k,i} = \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} (E - H_{ii})^k n_i^m(E) dE \quad (\text{A.22})$$

Introduciendo la ec. A.7 en la ec. A.22, resulta:

$$\begin{aligned} \mu_{k,i} &= \sum_{nm} (E_n - H_{ii})^k |C_{nim}|^2 = \\ &= \sum_{nm} \langle im | \Psi_n \rangle (E_n - H_{ii})^k \langle \Psi_n | im \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

y como

$$H = \sum_n |\Psi_n\rangle E_n \langle \Psi_n|$$

se obtiene:

$$\mu_{k,i} = \sum_m \langle im | (H - H_{ii})^k | im \rangle \quad (\text{A.24})$$

Entonces, $\mu_{0,i} = \sum_m \langle im | im \rangle = 1$ debido a la condición de normalización. El primer momento, $\mu_{1,i}$, es el centro de gravedad de la LDOS relativo a H_{ii} . O sea, $\mu_{1,i} = \sum_m \langle im | H - H_{ii} | im \rangle = H_{ii} - H_{ii} = 0$. El segundo momento, $\mu_{2,i}$, es el momento de inercia de la LDOS relativa al centro de gravedad. Si se tiene una base completa, se puede expresar en función de los elementos de matriz del Hamiltoniano, usando:

$$\mu_{2,i} = \sum_m \langle im | (H - H_{ii})^2 | im \rangle = \sum_j \sum_{mm'} \langle im | (H - H_{ii}) | jm' \rangle \langle jm' | (H - H_{ii}) | im \rangle$$

Para un Hamiltoniano de uniones fuertes con interacciones sólo a primeros vecinos, únicamente aquellos átomos j que son vecinos del átomo i dando lugar a elementos no nulos. Entonces:

$$\mu_{2,i} = \sum_{j \neq i} H_{ij} H_{ji} \quad (\text{A.25})$$

Cada término $H_{ij}H_{ji}$ describe un electrón que desde el sitio i hace un 'salto' (hopping) al sitio vecino j y vuelve al i . El segundo momento de LDOS es la suma de todos los caminos de largo dos 'saltos'. En un cristal perfecto con número de coordinación z e integral de salto a primeros vecinos β , el segundo momento de la LDOS es $z\beta^2$.

La generalización de este resultado. lleva al teorema de los momentos ³:

el momento k -ésimo de la densidad local de estados calculada sobre un átomo i es la suma de todos los caminos de k 'saltos' que empiezan y terminan en el átomo i .

El método de los momentos. propuesto por F. Cyrot-Lackmann ⁴ para calcular densidades de estados locales, usa su vinculación con la topología local que rodea al átomo de referencia. Este método es sólo válido en la aproximación de uniones fuertes y presupone la completitud, inexistente, de la base. Es una aproximación. No hemos descripto como se calculan densidades de estado con el método de los momentos, ya que en la tesis se utilizó el de recurrencia. El de recurrencia y el de los momentos son métodos equivalentes para el cálculo de densidades de estado. Pero desde el punto de vista computacional el de los momentos es más pesado y menos preciso. sobre todo a partir del cuarto momento.

³A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Oxford University Press 1993, Cap. 3

⁴F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1235 (1968).

Apéndice B

Método *ab initio* LAPW. Conceptos básicos

En este apéndice es nuestra intención dar una aproximación rápida a los métodos *ab initio* en general y al código LAPW-Wien'97 en particular. Este código fue usado como caja cerrada, no habiendo introducido ningún cambio en el programa. Una mayor profundización sobre métodos *ab initio* puede verse en el libro de David J. Singh ¹.

B.1 Teoría de la Funcional de la Densidad

Un esquema eficiente y preciso para resolver el problema de muchos cuerpos de un cristal es el de la Funcional Densidad (DFT) junto con la aproximación local (LDA), basados en el teorema de H. Hohenberg y W. Kohn ² y su resolución por el método variacional de W. Kohn y L.J. Sham ³. Dicho teorema afirma que la energía total, E_{tot} , del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes bajo un potencial externo (por

¹D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic (1994)

²H. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)

³W. Kohn, and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

ejemplo el potencial de Coulomb debido a los núcleos de un sólido) es una funcional exacta de la densidad electrónica del estado fundamental, ρ_0 :

$$E_{tot} = E_{tot}[\rho_0] \quad (\text{B.1})$$

Demostraron además que la densidad que minimiza $E_{tot}[\rho]$ es la del estado fundamental, y que otras propiedades del estado fundamental son funcionales de la densidad del estado fundamental. La extensión a sistemas polarizados de spin es sencilla, siendo así E_{tot} y otras propiedades del estado fundamental, funcionales de las densidades de spin mayoritaria (ρ_\uparrow) y minoritaria (ρ_\downarrow),

$$E_{tot} = E_{tot}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (\text{B.2})$$

E_{tot} se escribe como,

$$E_{tot} = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_{ee}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_{Ne}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_{NN} \quad (\text{B.3})$$

siendo los distintos términos la energía cinética (de las partículas no interactuantes), la repulsión electrón-electrón (sólo la energía de Hartree), la atracción núcleo-electrón, la energía de intercambio-correlación, y la repulsión entre los núcleos fijos.

La aproximación local de spin, LSDA, tiene dos aproximaciones fundamentales:

i) se asume que la E_{xc} se puede escribir como la densidad local de la energía de intercambio-correlación multiplicada por la densidad electrónica total

$$E_{xc} = \int \mu_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) \times [\rho_\uparrow + \rho_\downarrow] dr \quad (\text{B.4})$$

ii) se elige una forma funcional para μ_{xc}

Una de las maneras más efectivas para minimizar E_{tot} a través del principio variacional es la de introducir orbitales χ_{ik}^σ , sujetos a la condición de construir la densidad, ρ , como:

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{ik, ocup} \chi_{ik}^{\sigma\dagger}(r) \chi_{ik}^\sigma(r) w_k \quad (\text{B.5})$$

donde ocup indica que se suma sobre estados ocupados. k representa el vector k de la primera zona de Brillouin y w_k el peso de ese vector en función de la simetría del problema.

Kohn y Sham mostraron que la densidad correcta está dada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger, conocidas como ecuaciones de K-S (Kohn-Sham):

$$(\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}^\sigma) \chi_{ik}^\sigma(r) = \epsilon_{ik}^\sigma(r) \chi_{ik}^\sigma \quad (\text{B.6})$$

Éstas se resuelven en un proceso iterativo, puesto que para conocer los orbitales se requiere el conocimiento del potencial (V_{ee} y V_{xc}), que a su vez depende de la densidad y ésta de los orbitales nuevamente.

B.2 Método LAPW

Como la mayoría de los métodos de bandas, el LAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones B.6 y obtener de allí la densidad del estado fundamental, energía total, y autovalores (bandas de energía) del sistema multi-electrónico, introduciendo una base particularmente adaptada al problema. Esto se hace dividiendo la celda unidad en: (I), un conjunto de esferas que no se superponen centradas en los sitios atómicos, y (II), la región restante o intersticial (ver Figura B.1).

En las dos regiones, I y II, se utilizan diferentes bases:

1. (I) dentro de cada esfera de radio R , se usa una combinación lineal de funciones radiales multiplicadas por armónicos esféricos $Y_{lm}(r)$, o sea:

$$\Phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{B.7})$$

donde $u_l(r, E_l)$ es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger para una energía E_l (elegida en general en el centro de la correspondiente banda con carácter l) y la parte esférica del potencial dentro de la esfera I; $\dot{u}_l(r, E_l)$ es la derivada en energía de u_l tomada a la misma energía E_l . Una combinación lineal de estas dos funciones constituye la linearización de la función radial; los coeficientes A_{lm} y B_{lm} se determinan requiriendo que las bases sean continuas y derivables entre las dos regiones, I y II. u_l y \dot{u}_l se obtienen por integración numérica de la ecuación radial de Schrödinger sobre un conjunto de puntos dentro de la esfera.

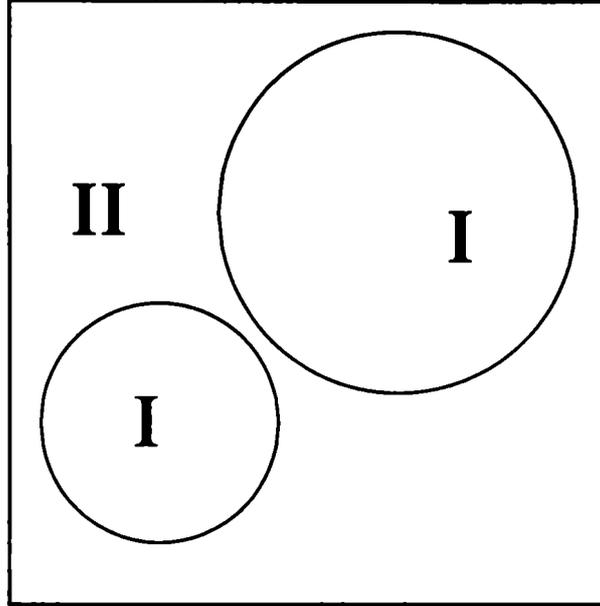


Figura B.1: Partición de la celda unidad en esferas alrededor de los átomos, I, y la región intersticial, II.

2. (II) dentro de la región intersticial se usa una expansión en ondas planas

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{w}} e^{ik_n r} \quad (\text{B.8})$$

donde $k_n = k + K_n$; K_n son los vectores de la red recíproca y k es el vector en la primera zona de Brillouin. Cada onda plana es "aumentada" por una función del tipo atómica dentro de cada esfera. Los coeficientes A y B resultan funciones de k_n .

Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en una base mixta, dentro de las esferas de tipo (I) y fuera de tipo (II),

$$\chi_k = \sum_n C_n \phi_{k_n} \quad (\text{B.9})$$

y los coeficientes C_n son calculados por el principio variacional de Rayleigh-Ritz. La convergencia del cálculo en función del tamaño de la base se controla con un parámetro de corte $R_m K_{max}$ (entre 6 y 9), donde R_m es el radio más chico entre las esferas en la celda

unidad y K_{max} es el valor del vector más grande de los K_n . $R_m K_{max}$ se lo suele abreviar como RKM y da el número de ondas planas en las que se expande la función de onda en las zonas intersticiales.

Agradecimientos

Quiero expresar en primer lugar mi agradecimiento a las Dras. A.M. Llois y M. Weissmann por el tiempo, esfuerzo, dedicación y oficio que me han brindado durante estos años de tesis. También a todos los miembros del Grupo de Materia Condensada por la calidez y afecto brindados.

Al Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica por su apoyo a través de la beca doctoral y el hecho de facilitarme sus instalaciones.

A Hernán y Quique que me han ayudado a entender de simetrías.

A Horacio, Jorge y Zuli siempre dispuestos a escuchar y ayudar.

A Betty, Celia, Gabi, Griselda, Hilda y Patricia por la calidez y por el cable a tierra. Por mirar los dos millones de rollos de fotos.

A Willy por los consejos, la predisposición, por escuchar tantas veces mis dudas y contarme algunas de las suyas.

A mis compañeros de grupo Daniel, Gabriel, Ricky, Andrea, Chu-chun, Vero y Julián.

A mis amigos de estudio Darío, Fabián, Fernando, Juan, Marcelo, Rubén, que nos une muchas cosas más que la Física.

A Daniel, Francisco, Pablo, Ricardo y Rubén por compartir gran parte del tiempo en charlas y discusiones, de política, de fútbol, de la CNEA, de mujeres, de comidas, de la UNSAM, y de física también.

A Andrés S. por las cortas y valoradas discusiones.

A Pancho por aguantar mis interminables dudas, por prestarme tu oído, porque es un placer trabajar con vos, a pesar de ...

A Ana María y Mariana por la vitalidad, el afecto, el cariño, porque estos años fueron muy divertidos.

Hasta ahora he agradecido a todos aquellos que directamente me han ayudado en estos años de tesis. Pero esta parte de una tesis, quizás la leída por más gente, nos permite agradecer a todas aquellas personas que están alrededor y que me han brindado amistad, amor, cariño y apoyo en estos años.

A Javi, Ale y Ariel, a Laura, a Bruno, Violeta, Marcelo y María, a Juli, Carina y Ricardo, a Hernán, Laura y Hugo, a Malena, Tomás, Laura y Pol, a Paula, Danu, Mercedes y Rubén, al Negro, a Julia, Javier y Dani, a Lu, a Susi, a Mario. a Alicia,

A mi viejo, a Jorge y Cristina, a mis hermanos.

A los motores de mi vida Camila, Joaquín y Ale.

Publicaciones relacionadas con el tema de tesis y realizadas en el transcurso de la misma

"Large variation in the magnetization of Co clusters induced by noble metal coating"

J. Guevara, A.M. Llois, and M. Weissmann
sent to Phys. Rev.

"Magnetic impurities on noble metal surfaces"

M. Weissmann, A. Saúl, A.M. Llois, and **J. Guevara**
sent to Phys. Rev.

"The effect of the spillover in the electronic and magnetic properties of Ni, Co, and Fe clusters"

Javier Guevara, Francisco Parisi, Ana Mara Llois, and Mariana Weissmann
Proceeding of E-MRS/ICAM'97, Strasbourg, France
Computational Materials Science **10**, 440 (1998)

"Magnetic properties of Co clusters embedded in Ag"

J. Guevara, A. M. Llois, and M. Weissmann
Proceedings del XIV-SLAFES, enero de 1998
Revista Mexicana de Física, en prensa

"Magnetic structure of small Fe-Ni clusters:
Calculations in the Ni rich region"

J. Guevara, and A. M. Llois
Proceedings del XIV-SLAFES, enero de 1998
Revista Mexicana de Física, en prensa

"Electronic Properties of transition metal clusters:
Consideration of the spill over in a bulk parametrization"

Javier Guevara, Francisco Parisi, Ana Mara Llois, and Mariana Weissmann
Phys. Rev. B **55** (1997), 13283.

"Quantum Brownian Motion"

Fabián Gaioli, Edgardo García Alvarez, and **Javier Guevara**
International Journal of Theoretical Physics **36**, 2167 (1997).

"Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition metal systems"

Javier Guevara, Ana Mara Llois and Mariana Weissmann
Phys. Rev. B **52** (1995), 11509.

"The functional dependence of the cohesive energy on coordination in transition-metal systems"

J. Guevara, M. Weissmann and A.M. Llois
J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994), 3939.

