



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**Propiedades magnéticas de la nanopartícula de hierro de 6 átomos
catiónica**

Autor: Nadir Samos Sáenz de Buruaga

Tutor/es: Andrés Vega Hierro

*A mis padres,
Hungria y Jose Manuel*

Índice general

1. Resumen - Abstract	7
2. Introducción	9
3. Método teórico	11
3.1. Aproximación adiabática y de Born Oppenheimer	11
3.2. Método Variacional	13
3.3. Teoría Funcional de la Densidad	15
3.3.1. Dos Teoremas de Existencia	15
3.3.2. Las Ecuaciones de Khon-Sham	17
3.3.3. Aproximaciones a la Energía de Intercambio	19
3.3.4. Pseudopotenciales	19
4. Conceptos importantes relativos al Magnetismo de los mate- riales	23
4.1. Interacción electrostática. Integrales de canje	24
4.2. Interacción momentos magnéticos	25
4.3. Acoplo Espín-Órbita	26
5. Resultados	29
5.1. Planteamiento del problema	29
5.2. Estrategia de cálculo	30
5.3. Estrategia para el análisis de los resultados.	31
5.4. Propiedades estructurales	32
5.5. Estabilidad, energía de anisotropía magnética	33
5.6. Momentos magnéticos. Contribuciones de espín y orbitales. . .	35
6. Conclusiones	41
A. Anisotropía Magnética. Descripción fenomenológica	43
B. Dicroísmo Magnético Circular con Rayos X	47

Capítulo 1

Resumen - Abstract

Resumen.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio teórico de la estructura electrónica y las propiedades magnéticas del cluster catiónico de hierro formado por 6 átomos Fe_6^+ considerando la interacción espín-órbita, con objeto de entender el origen del momento magnético y explicar los resultados experimentales publicados por Niemeyer et al[13]. El estudio se ha llevado a cabo en el marco de la teoría del funcional de la densidad, con la aproximación de gradiente generalizado tipo PBE para la energía de intercambio y correlación, una base de ondas planas y la aproximación PAW para tratar las interacciones del core. Nuestros resultados acuerdan notablemente bien con los experimentos, demostrando que la energía de anisotropía de este cluster crea una barrera de magnetización fácilmente superable por excitaciones térmicas y que el momento magnético del cluster proviene esencialmente de la contribución de espín. Hemos determinado el eje de fácil magnetización del cluster y comprobado que a la temperatura del experimento (20 K) el momento magnético está desacoplado de la estructura, es decir, el cluster tendría un comportamiento fluxional al ser sometido a un campo magnético externo.

Abstract.

A theoretical study of the electronic structure and magnetic properties of a cationic 6 atom iron cluster Fe_6^+ has been carried out, considering the spin-orbit coupling in order to verify the experimental report published by Niemeyer et al [13]. We have used a density functional method, with PBE generalized gradient type approximation of exchange energy, a plane wave basis and PAW approximation for core interactions. Our results agreed quite well with those obtained by Niemeyer, proving that the magnetic anisotropy of this cluster creates a magnetization barrier easily surmountable by thermal excitations and we have found that cluster's magnetic moment comes essentially of spin contribution. We have determined the easy magnetization axis and checked that, at the temperature of the experiment, the magnetic moment is very weakly coupled to the structure, so the cluster can be considered as a fluxional rotor within an external magnetic field.

Capítulo 2

Introducción

La investigación teórica y experimental de los clusters de Hierro [14] y de otros metales de transición [21] es una consecuencia directa de los intentos por mejorar la tecnología relacionada con el almacenamiento de bits de información mediante la creación de dominios magnéticos estables, pero también de interés fundamental por comprender cómo evolucionan las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas al pasar del átomo aislado al bulk. Los clusters se encuentran medio camino entre estos dos sistemas, en la escala nanométrica. Existen dos propiedades físicas a tener en cuenta en estos materiales: El momento magnético total y la energía de anisotropía (MAE). La información se almacena en dominios magnéticos (orientaciones de varios momentos magnéticos en la misma dirección) mientras que la MAE determina la facilidad con la que se pierden estos dominios (i.e. los momentos magnéticos se reorientan) espontáneamente por razones térmicas, por lo que resulta vital la búsqueda de materiales que tengan una gran MAE.

Como veremos, la MAE es una consecuencia directa del acoplamiento existente del espacio orbital y el espacio de espines, que se produce esencialmente debido a la llamada *interacción espín-órbita*. Esta interacción resulta más fuerte en los materiales de baja dimensión, en la que la estructura del material cobra una importancia enorme. Es, por tanto, imprescindible realizar un estudio mecano-cuántico avanzado y experimental de estos materiales de baja dimensión, como son las láminas, los nanotubos y los clústers. También es más importante para sistemas formados por elementos pesados (más importante para los sistemas $5d$ que para los $4d$ o $3d$).

Desde el punto de vista teórico, una buena forma de llegar a buen puerto es haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) que explicaremos con detalle en el capítulo 4. Desde el punto de vista experimental, los experimentos tipo Stern-Gerlach han permitido la medida del momento magnético total, sin embargo, han sido incapaces de discriminar la contribu-

ción al momento magnético debida al espín y al momento angular orbital. Ha sido mediante el dicroísmo magnético circular con Rayos X (XMCD) como se ha podido hacer la distinción, y así evaluar la intensidad del acoplo espín órbita. Así, en 2011 Niemeyer et al [13] realizaron con esta técnica el estudio de una serie de clusters de hierro ionizados de diferente número de átomos encontrando que la contribución orbital era muy débil en todos ellos.

Vega et al. [19] explicaron satisfactoriamente las propiedades magnéticas del cluster de hierro de 13 átomos Fe_{13}^{3+} , que presentaba un comportamiento distinto al resto. Nosotros hemos estudiado el cluster catiónico de 6 átomos Fe_6^+ haciendo uso de la DFT y considerando en los cálculos el acoplo espín órbita con el fin de entender los resultados de Niemeyer et al [13] y caracterizar en detalle las propiedades magnéticas de esta nanopartícula.

Comenzaremos este trabajo dando unas bases teóricas para después explicar el método de cálculo y los resultados obtenidos. Se ofrece como apéndice una explicación física sencilla del origen de la MAE y un fundamento teórico del XMCD.

Capítulo 3

Método teórico

And again, it turns out, as always, that the visible must be explained in terms of the invisible

Yuri I. Manin, *Mathematics and Physics*

El tratamiento más común de los sistemas sólidos y moleculares se basa en la consideración de un gas inhomogéneo de electrones que se rigen por las leyes de la mecánica cuántica. Resolver analíticamente el hamiltoniano de este sistema es, como sabemos, imposible incluso para las moléculas más sencillas, por lo que es inevitable acudir a aproximaciones. Aun con ellas, solo podemos llegar a sistemas de ecuaciones de distinta naturaleza que precisan de una resolución *autoconsistente*, solo realizable de forma eficaz mediante métodos de computación.

3.1. Aproximación adiabática y de Born Oppenheimer

Comencemos considerando el hamiltoniano de un sistema de N electrones y K núcleos bajo un potencial $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

Donde m da cuenta de la masa de un electrón y M de la masa del ión. Precisamente, atendiendo a la diferencia de masas existente entre el ion y el electrón,

surge la *aproximación adiabática*: Los electrones se mueven a tal velocidad que se adaptan instantáneamente a cualquier cambio producido en los cores (que se mueven a una velocidad mucho menor). Es decir, la función de onda electrónica depende muy suavemente de las velocidades nucleares, por lo que podemos considerar que no hay transferencia de energía entre los subsistemas. Esto nos permite dar un tratamiento perturbativo al hamiltoniano

$$H = H_e + T_N \quad (3.2)$$

Donde H_e da cuenta del hamiltoniano electrónico para un \mathbf{R} dado y T_N es el término perturbativo que da cuenta de la energía cinética de los núcleos. La ecuación de autovalores de la parte no perturbada tiene la forma:

$$H_e \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^e(\mathbf{R}) \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.3)$$

Siendo $\phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ el conjunto de estados propios dependientes de la posición electrónica \mathbf{r} y parametrizados por \mathbf{R} . Sea $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ un estado propio de H .

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

Siempre podemos expresarlo como combinación lineal de las funciones de onda de H_e :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \xi_m(\mathbf{R}) \phi_m^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.5)$$

Proyectando sobre esta base la ecuación (3.4) obtenemos un sistema de ecuaciones que contiene la misma información:

$$\left. \begin{aligned} H_e \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E_n^e(\mathbf{R}) \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \\ (T_N + E_n^e(\mathbf{R})) \xi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \xi_m(\mathbf{R}) &= E \xi_n(\mathbf{R}), \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Siendo c_{nm} el coeficiente que contiene toda la información del acoplo existente entre la parte cinética nuclear y los estados electrónicos:

$$c_{nm} = \int \phi_n^{e*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_N \phi_m^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} - \hbar^2 \left[\int \phi_n^{e*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} (\nabla_k \phi_m^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \right] \nabla_k \quad (3.7)$$

La *aproximación de Born-Oppenheimer* (BO) supone que $c_{nm} = 0$, es decir, no existe acoplo *dinámico* entre los electrones y los iones¹. Podemos escribir la función de onda del sistema como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_n(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

¹Esta afirmación no puede traducirse en que el estado cuántico del sistema puede dividirse en un producto tensorial del estado iónico y el estado electrónico: hemos eliminado la correlación debida a la velocidad, pero la correlación debida a la posición permanece inalterada.

El sistema de ecuaciones toma ahora la forma:

$$\left. \begin{aligned} H_e \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E_n^e(\mathbf{R}) \phi_n^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \\ (T_N + E_n^e(\mathbf{R})) \xi_n(\mathbf{R}) &= E \xi_n(\mathbf{R}), \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

La primera ecuación da cuenta de todo el problema electrónico, mientras que la segunda trata los movimiento nucleares. Este desacoplo es un grandísimo avance, pero resolver estas ecuaciones, incluso por separado, es un gran reto. Existen dos caminos diferentes a la hora de llevar a cabo los cálculos:

- Métodos semi-empíricos. Los problemas se resuelven parametrizando elementos de matriz del hamiltoniano a datos experimentales o de primeros principios.
- Métodos *ab initio*, de primeros principios. Llevan a cabo los cálculos basados en principios físicos sin ningún tipo de parametrización. A este grupo pertenecen los métodos de Hartree-Fock y de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)², entre otros. Todos ellos se basan en el *principio variacional*. Conviene detenerse a explicar con un poco de detalle este principio con un ejemplo pertinente

3.2. Método Variacional

Consideremos el estado de un sistema de electrones Ψ . Sabemos que la energía viene dada por el valor esperado del hamiltoniano. Podemos definir el funcional $E[\Psi]$:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.10)$$

El estado Ψ depende del número de electrones N considerado y del potencial al que están sometidos V_{ext} (que contabilizará la interacción culombiana electrón-electrón, la interacción culombiana electrón ion, así como otros posibles potenciales externos). La Termodinámica nos dice que la Naturaleza siempre busca minimizar la energía (o maximizar la entropía), por lo que existirá una correspondencia unívoca entre el estado fundamental Ψ_0 y la energía del estado fundamental:

$$E[\Psi_0] = E_0 \quad (3.11)$$

²Este último, sin embargo, en la mayoría de sus implementaciones en códigos de computación, requiere aproximaciones adicionales como la de pseudopotenciales con algunos parámetros a optimizar. Por ello es más correcto decir que la DFT es un método *cuasi-ab initio*

Así, el principio variacional nos define un procedimiento para encontrar el estado fundamental de un sistema: podemos decir que el estado fundamental de la energía es un *funcional* del número de electrones N y del potencial nuclear V_{ext} :

$$E_0 = \min\{E[\Psi]\} = \min\{[N, V_{ext}]\} \quad (3.12)$$

Veamos como ejemplo el método de Hartree-Fock, desarrollado en los años 30 pero sigue siendo muy popular actualmente, aunque ha perdido protagonismo como causa del advenimiento de la DFT. Veamos brevemente el por qué.

El método de Hartree-Fock considera un estado Ψ de prueba obtenido mediante el determinante de Slater de N spinorbitales (parte espacial por parte de espín) $\phi_\lambda(q_i)$ donde q_i denota colectivamente a las variables espaciales y de espín del electrón i ésimo. El principio variacional aplicado a HF consiste en encontrar aquel estado $\Psi = SLATER[\phi_1, \phi_2 \dots \phi_N]$ que minimice el funcional de la energía:

$$E[\Psi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \quad (3.13)$$

Donde I_λ da cuenta de la energía del electrón λ ésimo si fuera independiente de los restantes, $J_{\lambda\mu}$ es el *término Directo* que contabiliza la interacción coulombiana entre los electrones y $-K_{\lambda\mu}$ es el *término de Intercambio* que da cuenta de un fenómeno puramente cuántico: los electrones son partículas indistinguibles, por lo que es preciso contabilizar su energía de intercambio. La libertad variacional se manifiesta en la posibilidad de modificar los spinorbitales. Exigiendo ortonormalización en los spinorbitales, se obtienen las *ecuaciones de Hartree-Fock*, que tienen la apariencia de ser ecuaciones de autovalores, pero no lo son pues es preciso resolverlas por iteración:

$$\hat{f}\phi_\lambda = \epsilon_\lambda\phi_\lambda \quad (3.14)$$

Donde \hat{f} son los llamados operadores de Fock que actúan sobre el spinorbital λ ésimo del electrón i ésimo (q_i)

$$\hat{f} = \frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{hf}(q_i) \quad (3.15)$$

Siendo V_{hf} el potencial efectivo de Hartree-Fock para un electrón que incorpora los términos directo y de intercambio:

$$V_{hf} = -\frac{Z}{r_i} + V^d(\mathbf{r}_i) - V^{ex}(q_i) \quad (3.16)$$

Siendo el término directo

$$V^d(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (3.17)$$

y el término de intercambio

$$V^{ex}(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(q_i) = \sum_{\mu} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (3.18)$$

El lector debe darse cuenta del coste computacional que exige manejar todos los spinorbitales posibles, no en vano, la función de onda Ψ es un vector de N dimensiones. ¿Puede encontrarse -a parte de la función de onda- una cantidad que sea funcional de la energía que tenga menos grados de libertad? La respuesta es afirmativa. La *densidad electrónica* que es, de hecho, un escalar. He aquí la potencia de la DFT frente a otros métodos

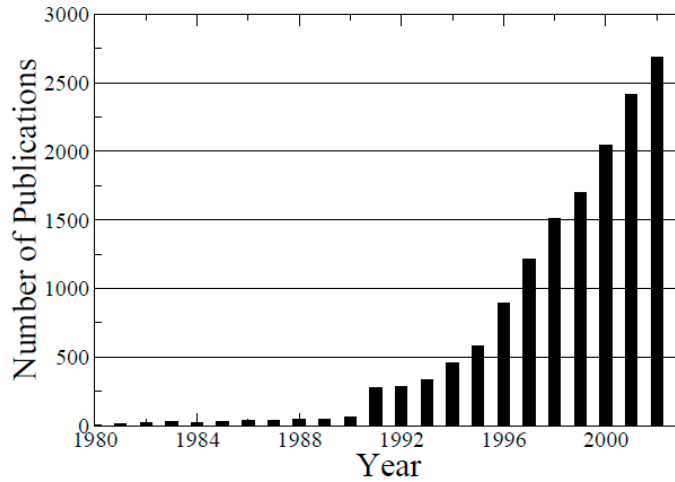


Figura 3.1: El auge de la DFT. Número de publicaciones que contienen la palabra DFT en su título o en el abstract. (Tomada de [6])

3.3. Teoría Funcional de la Densidad

3.3.1. Dos Teoremas de Existencia

La *densidad electrónica* es el pilar básico de la DFT. Se define como una suma sobre todas las coordenadas de espín y una integral sobre de todas

todas menos una de las coordenadas espaciales.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \sum_{\text{espn}} |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.19)$$

$\rho(\mathbf{r})$ representa la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$. Es una función que sólo depende de las tres coordenadas espaciales que puede ser medida experimentalmente. Verifica las siguientes condiciones:

- $\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$
- $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$

La DFT se sustenta en dos artículos de la década de los 60 [?][9]. En el primero de ellos, Honemberg y Khon presentan dos teoremas de existencia que pasamos a comentar:

1. **Teorema 1:** El potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ es (salvo una constante) un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$, y dado que $V_{ext}(\mathbf{r})$ fija el hamiltoniano H , podemos decir que la energía del estado fundamental es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$. *Prueba:* Supóngase que existen dos potenciales externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ y $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que difieren en más de una constante, pero que conducen a una misma $\rho(\mathbf{r})$ en el estado fundamental. Tendremos entonces dos hamiltonianos diferentes: $H = T + V + U$ y $H' = T + V' + U$ Siendo U el Potencial Culombiano y T la Energía Cinética. Es fácil ver que

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle = \\ &E + \int \rho(\mathbf{r})(V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle = \\ &E' + \int \rho(\mathbf{r})(V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Sumando estas dos expresiones llegamos a $E' + E < E - E'$ lo que es un absurdo. Así pues, hemos demostrado que el funcional es único.

Tenemos pues que $\rho(\mathbf{r})$ determina N y $V_{ext}(\mathbf{r})$. Podemos escribir la energía total como una suma de una serie de funcionales de la densidad.

- $T[\rho]$ da cuenta de la energía cinética del sistema.
- $E_{ee}[\rho]$ da cuenta de la interacción electrón- electrón.

- $E_{Ne}[\rho]$ da cuenta de la energía creada por el potencial exterior. En este caso se ha seleccionado la energía debida a la interacción con los núcleos.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{Ne}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (3.20)$$

Ademas,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee} \quad (3.21)$$

es el llamado funcional de Honenberg-Kohn. Fijémonos en su naturaleza: da cuenta de la energía cinética y la potencial de un sistema: expresa la existencia de *la energía interna* del sistema, sin importar la naturaleza del mismo. Lamentablemente no conocemos la naturaleza explícita del mismo. No obstante, como en el modelo de Hartree- Fock, sabemos que el término de interacción culombiana debe contener información de la correlación clásica (directa) y de intercambio, así como la autointeracción. Por tanto podemos escribir:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{corr}[\rho] = J[\rho] + E_{corr}[\rho] \quad (3.22)$$

Hemos construido el funcional de la energía. El segundo teorema nos proporciona el método de búsqueda de la densidad del estado fundamental.

2. **Teorema 2:** El funcional de la energía arroja el valor exacto del estado fundamental sí y sólo sí la función de entrada es la densidad de energía del estado fundamental. Es decir, el segundo teorema es el principio variacional aplicado a la densidad.

Prueba: Sea $\rho(\mathbf{r})$ la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental. Consideremos una densidad electrónica concreta $\rho'(\mathbf{r})$. Le corresponderá una función de onda del sistema concreta $\Psi(\mathbf{r})$ y consecuentemente un hamiltoniano H' . Entonces

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= T[\rho'] + E_{ee}[\rho'] + \int \rho'(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \\ E[\rho'] &\geq E_0[\rho] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

3.3.2. Las Ecuaciones de Khon-Sham

Como se ha mencionado más arriba, la dificultad de este método estriba en conocer la forma explícita de (3.21). Hemos por tanto de recurrir a aproximaciones. El paso mas tentador es eliminar la causa de todos los problemas:

las interacciones. Por ello, nos preguntamos por cual sería la densidad efectiva de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica que el sistema real.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.23)$$

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

El precio a pagar es grande: los orbitales $\psi(\mathbf{r}, s)$ no tienen ninguna realidad física: son lo que tienen que ser para que la densidad electrónica de estos electrones interactuantes coincida con la real. Por ello mismo T_S no es la verdadera energía cinética. Ahora hemos reducido los elementos que no conocemos de (3.21) a uno:

$$F_{KH}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.25)$$

Siendo $E_{xc}[\rho]$ el funcional que da cuenta de todo lo que desconocemos:

$$E_{xc} \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.26)$$

Podemos expresar la energía total (3.20) del sistema como

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (3.27)$$

Expresando la ecuación anterior en función de los orbitales $\psi(\mathbf{r}, s)$ tenemos

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\mathbf{r}_1, s)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2, s)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \sum_1^N \int \sum_k^K \frac{Z_k}{r_{1k}} |\psi_i(\mathbf{r}_2, s)|^2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.28)$$

Ahora debemos aplicar el principio variacional con la condición de ligadura usual: suponemos que los orbitales (cuasiorbitales) son ortonormales $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Obtenemos las ecuaciones análogas a las de Hartree-Fock, llamadas *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r}_1)\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3.29)$$

Siendo

$$V_S(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc} - \sum_k^K \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (3.30)$$

Al igual que las ecuaciones de HF, las ecuaciones de KS deben ser resueltas de manera iterativa. Lo único desconocido es el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$. Hemos trasladado el problema a realizar aproximaciones sobre este término. Esto lo discutiremos en la siguiente sección.

3.3.3. Aproximaciones a la Energía de Intercambio

La primera aproximación que se realizó es la llamada *local density approximation* (LDA): la energía de correlación puede expresarse como la convolución de la energía de correlación de cada partícula pesada con la probabilidad $\rho(\mathbf{r})$, estando determinada esta energía por el potencial creado por un gas de electrones homogéneo V_{xc}^{lda} .

$$E_{xc}^{lda}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{xc}^{lda}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

Las predicciones de este modelo son relativamente buenas incluso para los sistemas en los que la densidad no es muy constante. Sin embargo, para sistemas donde hay variaciones abruptas de la misma, esta aproximación deja de ser válida. ¿Cuál es el siguiente paso lógico? Considerar las derivadas de la densidad.

Esto nos lleva a la aproximación *generalized gradient approximation* (GGA)

$$E_{xc}^{gga}[\rho] = \int \rho \mathbf{r} V_{xc}^{gga}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] \quad (3.32)$$

Existen diversas propuestas para V_{xc} en la aproximación GGA, siendo las más conocidas el *PBE* de Perdew, Burke y Ernzenhof[10], el *BLYP* de Becke [11] y el *PW91* de Perdew *et. al.*[12]. En este trabajo hemos utilizado la GGA con PBE, la cual ha demostrado ser de las más eficaces para tratar este tipo de sistemas de metales de transición [20].

3.3.4. Pseudopotenciales

Por motivos de eficiencia computacional y apoyándonos en la hipótesis de BO, podemos incorporar a la parte iónica aquellos electrones más cercanos al ion, formando lo que conocemos como *core*. Es decir, consideraremos que para los electrones de valencia, es el core y no solo el ion lo que puede considerarse congelado. Así, el estudio se reduce al tratamiento explícito de los electrones de valencia, que estarán sometidos a un potencial efectivo o pseudopotencial. Básicamente existen tres tipos de pseudopotenciales:

- Norm-Conserving Pseudopotentials
- Ultra-soft pseudopotentials
- Potenciales PAW. VASP tiene implementado los pseudopotenciales PAW. Realmente este tratamiento es válido para todos los electrones, pero se suele utilizar bajo la hipótesis de core congelado. La función de onda de un electrón presenta comportamientos muy diferentes en los puntos cercanos al core donde exhibe rápidas variaciones y en las zonas intersticiales entre átomos, donde tiene un comportamiento suave. Podemos intentar ver el sistema como una huevera:
 - Los hoyos los llamaremos *aumentation regions* Ω_R . Comportamiento de la función de onda muy violento.
 - Las zonas intersticiales: el comportamiento de la función de onda será suave, envolverá suavemente la *aumentation region*.

No conocemos la naturaleza de la función de onda, por lo que la expresamos en una base conocida: las ondas parciales (soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger) $|\psi_i\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$. Como las ondas parciales pueden ser complicadas de manejar computacionalmente, se busca una descomposición en unas funciones con un comportamiento suave que contengan la misma información: son las *pseudo ondas parciales* $|\tilde{\phi}_i\rangle$, que se suelen escoger que sean ondas planas. Definimos $|\tilde{\psi}\rangle$ como la función de onda análoga a $|\psi_i\rangle$ pero construida con las pseudo-ondas. Se exige que la relación entre estas sea lineal:

$$|\psi_i\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle \quad (3.33)$$

Además, en base a nuestra visión de la huevera, podemos exigir que $|\psi_i\rangle \neq |\tilde{\psi}\rangle$ sólo dentro de las Ω_R . Esto se traduce en afirmar que:

$$\tau = 1 + \sum_N \tau_N \Rightarrow \phi_i = (1 + \tau_N)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.34)$$

Es decir, podemos escribir

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)c_i \quad (3.35)$$

Siendo c_i unos funcionales que depende de las pseudondas parciales que podemos definir seleccionando un conjunto de funciones de ondas conocidas $|p_i\rangle$ a las que llamamos proyectores y usando la definición

usual de producto escalar en mecánica cuántica: $c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle$. Por tanto, obtenemos que:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.36)$$

Capítulo 4

Conceptos importantes relativos al Magnetismo de los materiales

El todo es igual a la suma de las partes cuando las partes se ignoran entre sí

Almudena Grandes, *El Corazón Helado*

La fuente del campo magnético es la carga eléctrica en movimiento. Nos centraremos en el estudio del magnetismo creado por los electrones, debido a que es mucho más intenso que el nuclear (dado el factor 1000 de diferencia entre el magnetón electrónico (de Bohr) y el magnetón nuclear).

Veremos que la mayoría de los fenómenos magnéticos pueden explicarse considerando la interacción Culombiana de los electrones y el Principio de Exclusión de Pauli, que genera las correlaciones de espín. Debido a esto, el magnetismo puede ser tratado también, aunque de manera fenomenológica, construyendo hamiltonianos efectivos de espín (como el de Heisenberg).

Además, al considerar el momento angular orbital y el espín, aparece de manera natural la interacción entre ambos, llamada *espín-orbita*. Veremos que es proporcional a α^2 siendo $\alpha = \frac{1}{137}$ la constante de estructura fina, por lo que es un efecto fino, pero tiene una importancia capital a la hora de explicar fenómenos como la *anisotropía magnética* que describiremos en el Apéndice 1.

4.1. Interacción electrostática. Integrales de canje

Cuando tenemos un sistema de más de un electrón y queremos expresar sus propiedades, hemos de tener muy en cuenta que estamos tratando partículas idénticas. Consideremos 2 electrones en un núcleo en el que despreciaremos la interacción spin-órbita, por lo que podemos escribir la función de onda de cada electrón como un producto tensorial de una parte radial y una de espín $\phi(\mathbf{r}_i) = \varphi(\mathbf{r}_i)\chi(\boldsymbol{\sigma}_i)$.

El hamiltoniano será

$$H = H_0(\mathbf{r}_1) + H_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (4.1)$$

Asumiendo que los orbitales atómicos sirven para construir los orbitales moleculares (aproximación de Heiter London), podemos construir una base realizando la conveniente antisimetrización.

$$H = \begin{pmatrix} E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_a + E_b + K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & E_a + E_b + K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} \end{pmatrix}$$

Donde E_a y E_b dan cuenta de la energía de los electrones por separado y

$$\begin{aligned} K_{ab} &= \int \int |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \\ J_{ab} &= \int \int \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Es la correlación directa y la correlación de intercambio o de canje. Al efectuar la diagonalización, tenemos que, o bien el estado fundamental es un triplete de energía

$$E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab}$$

O bien un singlete de energía

$$E_a + E_b + K_{ab} + J_{ab}$$

Concluimos que la diferencia entre los estados de espín total depende únicamente del término de canje. En esto están basados los hamiltonianos efectivos de espín, que se pueden usar para analizar y describir los diferentes acoplos magnéticos en los sistemas. Uno de estos hamiltonianos es el de Heisenberg.

En el apéndice I se describe este modelo¹ para ayudar a entender el concepto de anisotropía magnética.

Desde la perspectiva de la DFT, es conveniente resaltar que los fenómenos de canje están incluidos de manera natural en las ecuaciones de KS.

4.2. Interacción momentos magnéticos

En analogía con la teoría eléctrica de la polarización construimos el vector Magnetización como la suma de todos los momentos magnéticos μ

$$\mathbf{M} = N\boldsymbol{\mu} = \mu_0\chi\mathbf{H} \quad (4.3)$$

La pregunta pertinente es ¿cuál es la naturaleza física de estos momentos magnéticos? El electrón es un objeto con carga eléctrica, y sabemos que ésta es la fuente del campo electromagnético. Podemos considerar por un momento la visión clásica de una bolita cargada dando vueltas al rededor del núcleo. Sabemos que este movimiento genera una corriente eléctrica $\mathbf{I} = \frac{e\mathbf{v}}{2\pi R}$ que va a generar un dipolo magnético:

$$|\boldsymbol{\mu}| = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{2}evR \quad (4.4)$$

Recordando la definición clásica de momento angular $|\mathbf{L}| = m_e v R$ vemos que existe una clara analogía entre estas expresiones. Esto nos lleva a relacionar el dipolo magnético con el momento angular.

$$|\boldsymbol{\mu}| = \frac{e}{2m_e}|\mathbf{L}| = \gamma|\mathbf{L}| \quad (4.5)$$

Donde γ es el factor giromagnético. Esta visión clásica nos ayuda a tener una idea intuitiva, pero sabemos que hace aguas por bastantes puntos. No obstante, tenemos esa herramienta mágica llamada principio de correspondencia que nos permite pasar a la cuántica haciendo aparentemente sólo un cambio de minúsculas por mayúsculas en ciertas cantidades físicas. En realidad, convertir en observables cuánticos las magnitudes físicas que queremos medir tiene una importancia y relevancia enorme que hace que todo deje de ser intuitivo².

$$|\boldsymbol{\mu}_l| = \gamma|\mathbf{L}| = \hbar\gamma\sqrt{l(l+1)} = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \quad (4.6)$$

¹Existen muchos otros modelos más avanzados como el de Canje Directo, Supercanje, Stoner, R.K.KY., etc que no vamos a discutir.

²Para ser precisos, nótese que a lo que llamamos módulo del vector, se corresponde en mecánica cuántica con

$$l(l+1)\hbar^2 = \langle \mathbf{L}^2 \rangle$$

en un estado propio del operador, pero que por simplicidad escribimos $|\mathbf{L}| = \sqrt{\langle \mathbf{L}^2 \rangle}$

Donde hemos definido el *magnetón de Bohr* como $\mu_B = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}$. Sin embargo, sabemos que hemos de incluir otra magnitud que se comporta como un momento angular que surge de manera natural al considerar la ecuación de Schrödinger aplicada a un electrón en el marco de la relatividad especial (ecuación de Dirac): El espín. Además esta ecuación nos dice que el factor giromagnético es el doble que en el caso orbital³. Tenemos entonces que

$$|\boldsymbol{\mu}_s| = 2\gamma \langle \mathbf{S} \rangle = 2\hbar\gamma\sqrt{s(s+1)} = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)} \quad (4.7)$$

La Mecánica Cuántica nos enseña a sumar momentos angulares. Ayudándonos del Teorema de Wigner Eckhart, obtenemos:

$$\boldsymbol{\mu} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \quad (4.8)$$

Siendo g_j el *factor de Landé*, que es el factor giromagnético adimensionalizado.

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.9)$$

4.3. Acoplo Espín-Órbita

En nuestra visión clásica del átomo, sabemos que el electrón interactúa con campo eléctrico creado por el núcleo y efectúa un movimiento orbital. Las transformaciones de Lorentz para la relatividad especial nos dicen que aparecerá un campo magnético

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{1}{m_e} \mathbf{p} \times \mathbf{r} \quad (4.10)$$

Este campo magnético interactuará con el momento magnético intrínseco del electrón. Si asumimos un campo coulombiano, tenemos en cuenta que $\mathbf{p} \times \mathbf{r} = -\mathbf{l}$ y utilizamos la expresión (4.6) obtenemos

$$U = \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (4.11)$$

Este termino representa la interacción del espín del electrón con el campo magnético que ve el electrón por el movimiento en el campo electrostático

³En realidad el factor giromagnético es 2.0023193043617, valor que predice a la perfección la Electrodinámica Cuántica (QUED)

generado por el núcleo. Comparando los ordenes de magnitud de esta interacción con la energía electrostática del electrón, tenemos:

$$\frac{U}{H_0} \approx \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 r^3}}{\frac{e^2}{r}} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 r^2} \approx \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 \quad (4.12)$$

Ya que $r \sim a_0$. Hemos de comentar que hasta ahora todo lo contado ha estado englobado en un marco no relativista. Sin embargo, la interacción spin-orbita que nos interesa estudiar es un fenómeno que solo surge al hacer un tratamiento relativista, utilizando una formulación covariante. Cuando los efectos relativistas no son demasiado grandes, podemos usar teoría de perturbaciones (como en el estudio de la estructura fina del átomo de hidrógeno). Así, los potenciales PAW implementados en VASP han sido derivados por cálculos relativistas. Es decir, al término de intercambio de las ecuaciones de KS se añade un potencial efectivo relativista, que contabiliza las correcciones cinéticas, de espín-órbita y de Darwin (las proporcionales a α^2 siendo α la constante de estructura fina).

El potencial que da cuenta de la energía de intercambio y correlación para el hamiltoniano relativista puede ser escrito como

$$\mathbf{V}_{rel} = \mathbf{V}^{sc} + \mathbf{V}^{SO} = \sum_{l,m} [V_l \mathbf{1}_\sigma + V_l^{SO} \vec{L} \cdot \vec{S}] |l, m\rangle \langle l, m| \quad (4.13)$$

Donde V_l es diagonal y da cuenta de las correcciones cinéticas y de Darwin, mientras que V_l^{SO} tiene un carácter no diagonal, ya que

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} L_z & L_- \\ L_+ & -L_z \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

El acople espín-órbita tiene una enorme importancia en el magnetismo, pues da cuenta de la energía de anisotropía (MAE) que discutiremos fenomenológicamente en el apéndice I. Basta decir ahora que el acoplo provoca la existencia de una dirección de espín que definirá el llamado *eje de fácil magnetización* donde la energía será mínima y una dirección de espín donde la energía será máxima, siendo el *eje de difícil magnetización*⁴. La MAE se puede estimar como la diferencia de energía existente entre el eje fácil y el eje difícil, como veremos a continuación.

⁴Pudiera ocurrir que existiera más de un eje de difícil y fácil magnetización.

Capítulo 5

Resultados

Look deep, deep into nature,
and then you will understand
everything better.

Albert Einstein

5.1. Planteamiento del problema

Hemos realizado el estudio del estado fundamental del cluster de hierro de 6 átomos catiónico Fe_6^+ (47 electrones de valencia), para poder entender bien los resultados experimentales [13]. Para ello hemos empleado la teoría del funcional de la densidad implementada en el código VASP con potenciales PAW, ondas planas y una aproximación GGA PBE.

VASP resuelve manera iterativa las ecuaciones de Kohn Sham con una precisión que marca el usuario, a sabiendas de que una mayor exigencia conlleva un mayor gasto computacional y la posibilidad de que el cálculo no se pueda llevar a cabo por motivos logísticos. Dado que nuestra intención ha sido estudiar las propiedades magnéticas introduciendo los efectos de interacción espín-órbita, algo que no se había hecho antes en este sistema. Se ha exigido una precisión de 10^{-7} en la convergencia de la parte electrónica.

El cluster de Fe_6 neutro ha sido estudiado con anterioridad sin considerar efectos de espín-órbita:

- En 2001 Diéguez et al. [14] realizaron un cálculo mediante DFT con LSDA de clusters de hierro de 2 a 17 átomos. Para el caso del de 6, encontraron 2 estructuras casi degeneradas, siendo una de ellas (estado fundamental) un octaedro oblate (es decir los enlaces a los átomos

apicales son más cortos que los enlaces del plano ecuatorial) y la otra una estructura tridimensional con forma de barquito.

- En 2008 Longo et al. [15] realizaron cálculos sobre el clúster de 6 átomos mediante DFT con GGA. Encontraron que el estado fundamental está bien definido y es el octaedro oblate.

Hemos probado estas dos estructuras resolviendo la ecuación iónica en la aproximación de BO mediante un metodo de gradientes conjugados) y hemos calculado las propiedades magnéticas incluyendo el efecto de espín-órbita para el estado fundamental, que es el octaedro.

5.2. Estrategia de cálculo

Realizar este cálculo de una sola vez es una tarea que suele resultar infructuosa. Por ello, ha sido preciso realizarlo en una serie de pasos o de cálculos que vamos a comentar. La estrategia es clara: refinar progresivamente la densidad de carga y la estructura, usando para ello la densidad y estructura obtenidas en el paso anterior como input.

1. Como primer paso, se ha supuesto una estructura octaédrica oblate y se ha realizado un cálculo en la aproximación de magnetismo colineal, es decir, asumiendo un mismo eje de cuantización de espín para todo el sistema sin considerar la interacción espín-órbita. Todos los momentos angulares de los átomos están orientados en la misma dirección y por tanto, al rotarlos, no se modifica la energía del sistema. Se realiza relajación estructural con precisión de $0.001 \frac{eV}{\text{Å}}$
2. Partiendo de la densidad de carga y la geometría optimizada en el paso 1, se ha realizado un cálculo auto-consistente electrónico activando la interacción espín-órbita con una precisión de 10^{-7} (manteniendo la geometría constante) . Como hemos visto en teoría, al considerar esta interacción, se produce un acoplo del espacio orbital con el espacio de espín, provocando que una rotación de los momentos modifique la energía del sistema. Por todo esto, el cálculo es no-colineal, pues otorga libertad direccional a los momentos angulares de cada átomo. Es preciso, pues, seleccionar el llamado eje de cuantización de espín (SAXIS) (s_x, s_y, s_z) , que indica la orientación de los espines en la que se realiza la resolución de las ecuaciones de KS.
Para determinar el eje (o ejes) de fácil y difícil magnetización, y con

ello la MAE, se han realizado una serie de cálculos independientes para diferentes orientaciones del SAXIS, seleccionando éstas en función de la simetría octaédrica de nuestro sistema. Hemos tomado 8 direcciones: [001], [112], [011], [101], [111], [010], [100] y [110].

Es importante resaltar que en el cálculo no colineal, los momentos magnéticos (y todos los resultados) que determina el código VASP están referidos al eje de cuantización de espín, por lo que es imprescindible realizar un cambio al sistema de coordenadas de laboratorio, que viene dado por las expresiones:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \cos\beta\cos\alpha\mu_x^{eje} - \sen\alpha\mu_y^{eje} + \sen\beta\cos\alpha\mu_z^{eje} \\ \mu_y &= \cos\beta\sen\alpha\mu_x^{eje} + \cos\alpha\mu_y^{eje} + \sen\beta\sen\alpha\mu_z^{eje} \\ \mu_z &= \sen\alpha\mu_x^{eje} + \cos\beta\mu_y^{eje}\end{aligned}\quad (5.1)$$

donde $\alpha = \text{atan}\left(\frac{s_y}{s_x}\right)$ y $\beta = \text{atan}\left(\frac{|s_x^2 + s_y^2|}{s_z}\right)$. Es muy importante que el SAXIS sea unitario, de lo contrario el cambio de base será erróneo.

3. Se ha realizado un cálculo auto-consistente completo activando la relación estructural. Gracias a este proceder, se obtiene una energía, una densidad de carga eléctrica y un momento magnético total, así como las contribuciones de espín y orbital.

5.3. Estrategia para el análisis de los resultados.

Gracias al cálculo en diversas direcciones del SAXIS, un primer objetivo es estudiar las energías calculadas para cada una de estas determinando así el eje de fácil y difícil magnetización, para poder evaluar la MAE.

Se pretende, además, evaluar la contribución de espín y orbital de cada átomo, por lo que es preciso tener una noción de la cantidad de electrones de valencia que hay en cada átomo, así como del valor esperado del momento angular orbital y de espín. VASP proyecta en esferas de Wigner-Seitz centradas en cada átomo con lo que contabiliza las magnitudes físicas que quedan dentro de las mismas, asignándose a cada átomo. Sin embargo, las magnitudes que quedan fuera de estas, en los espacios de las interesferas, no son contabilizadas¹. Por ello, para estudiar la distribución real de carga y momentos magnéticos utilizamos la partición de volúmenes de Bader [23]

¹es una idea análoga a la de "la huevera" explicada en los potenciales PAW.

BADER divide el espacio de una manera más eficiente que VASP: en base a la densidad de carga total (no solo de los electrones de valencia) divide el espacio por aquellos puntos donde la derivada direccional de la densidad es nula, garantizando que la división espacial por estos volúmenes atómicos no "deja fuera" carga eléctrica.

5.4. Propiedades estructurales

La relajación estructural a nivel GGA da un octaedro oblate con unas longitudes de enlace diferentes entre los átomos que forman el plano ecuatorial y los átomos apicales (2.29 \AA para la unión de los ecuatoriales con los apicales y 2.62 \AA entre los átomos ecuatoriales) como se muestra en la figura 5.1.

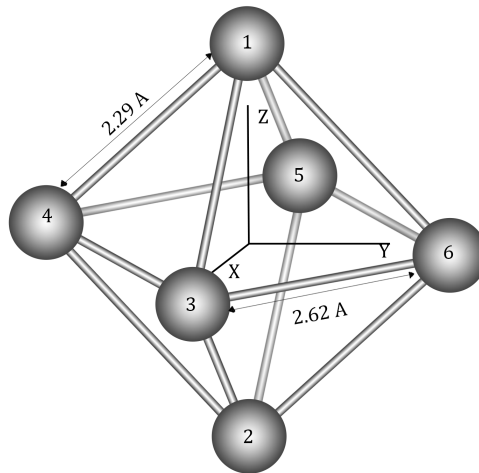


Figura 5.1: Estructura relajada del Cluster de Hierro de 6 átomos. Las distancias no se ven modificadas de manera apreciable por la dirección del SAXIS.

Comparado con los resultados LDA de Diéguez et al. [14] obtenemos un

octaedro más oblate (2.62Å frente a 2.53Å; la distancia del enlace apical no ha mostrado variación.) que el calculado por ellos. Esta discrepancia existente no es debido al estado de carga del clúster, sino al funcional utilizado, ya que los cálculos de Longo et al [15] con GGA para un clúster neutro resultaron en unas distancias similares a las obtenidas por nosotros para el cluster catiónico.

Notese que podemos caracterizar el entorno local de los átomos inequivalentes en el estado fundamental a través de la *coordinación efectiva*. Todos los átomos tienen 4 primeros vecinos, pero los átomos apicales tienen una distancia interatómica promedio a sus primeros vecinos de 2.29Å, mientras que los átomos ecuatoriales tienen una distancia promedio ligeramente mayor: 2.46Å. Por tanto los átomos ecuatoriales tienen una coordinación efectiva menor que los átomos apicales.

Por otro lado, no se ha apreciado variación reseñable en las longitudes de enlace para las diferentes direcciones del SAXIS, lo que nos muestra que el acoplo espín-órbita no compite con las energías estructurales para este cluster, igual que para el Fe_{13}^+ estudiado por Vega et al. con anterioridad [19].

5.5. Estabilidad, energía de anisotropía magnética

Hemos obtenido que la configuración energética más estable es aquella en la que el SAXIS apunta en la dirección apical [001], mientras que la menos estable está contenida en el plano ecuatorial. La gráfica 5.2 muestra la diferencia de energía para cada eje de cuantización respecto del estado fundamental del clúster.

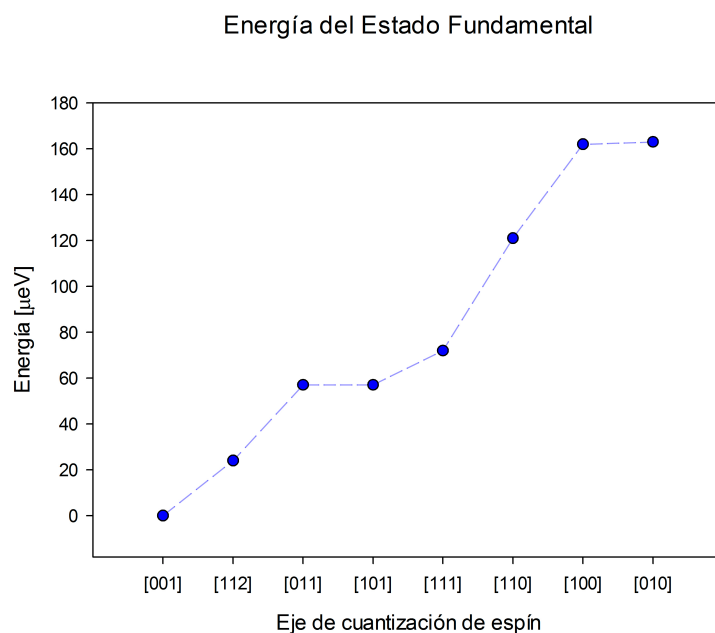


Figura 5.2: Diferencia de energía para cada eje respecto del estado fundamental

El clúster presenta su eje de fácil magnetización en la dirección [001] mientras que el eje de difícil magnetización es el [010]. No obstante, atendiendo a la pequeña diferencia ($1\mu\text{eV}$) existente para la variación de energía entre la dirección [010] y [100] y a la simetría del clúster, consideramos que ambos son ejes de difícil magnetización. Estimamos la energía de anisotropía magnética como la diferencia entre la energía correspondiente al eje fácil (que corresponde al estado fundamental) y la energía correspondiente al eje difícil. Obtenemos $163\mu\text{eV}$. La MAE nos da cuenta de la importancia del acoplamiento espín-órbita en el material. Las fluctuaciones térmicas a muy baja temperatura superarían la barrera de anisotropía fácilmente, por tanto, presumimos que este clúster (y este material a la vista de [19]) tiene poco interés tecnológico a la hora de hacer nanohardware de almacenamiento magnético. Por otro lado, Niemeyer et al. [13] en su experimento, proponen una cota superior a la energía de anisotropía según la cual a la temperatura del experimento (20K), el momento magnético estaría desacoplado de la estructura. Nuestros resultados corroboran ese comportamiento: por el teorema de equipartición sabemos que la energía debida a la rotación es $\frac{1}{2}kT \approx 0,85\text{meV}$, muy superior a la MAE por lo que podemos decir que el clúster se comporta como un rotor fluxional, es decir, a la temperatura del experimento (20K), el momento magnético está desacoplado de la estructura, y el clúster podría

rotar aunque su momento magnético estuviera alineado con un campo externo.²

5.6. Momentos magnéticos. Contribuciones de espín y orbitales.

Estudiemos en detalle las contribuciones al momento magnético obtenidas. Se observa que la contribución al momento magnético total por parte del momento angular es de un 10 %, siendo por tanto un cluster que debe casi toda su magnetización al espín, lo cual es consistente con la baja MAE. En la figura 5.3 presentamos las contribuciones de espín y orbital al momento magnético total para los ejes de fácil y difícil magnetización. Los átomos apicales (el 1 y 2 de la figura 5.1) presentan unos momentos magnéticos de espín en torno a $2.8\mu_B$, mientras que los momentos magnéticos de los átomos ecuatoriales (3,4,5,6) están en torno a $3.34\mu_B$.

²Si la MAE fuera mayor que la energía rotacional del átomo, el momento magnético estaría fuertemente acoplado al eje fácil, provocando que una rotación del cluster diera lugar a una rotación solidaria de los momentos magnéticos. En este caso diríamos que el cluster es un rotor rígido.

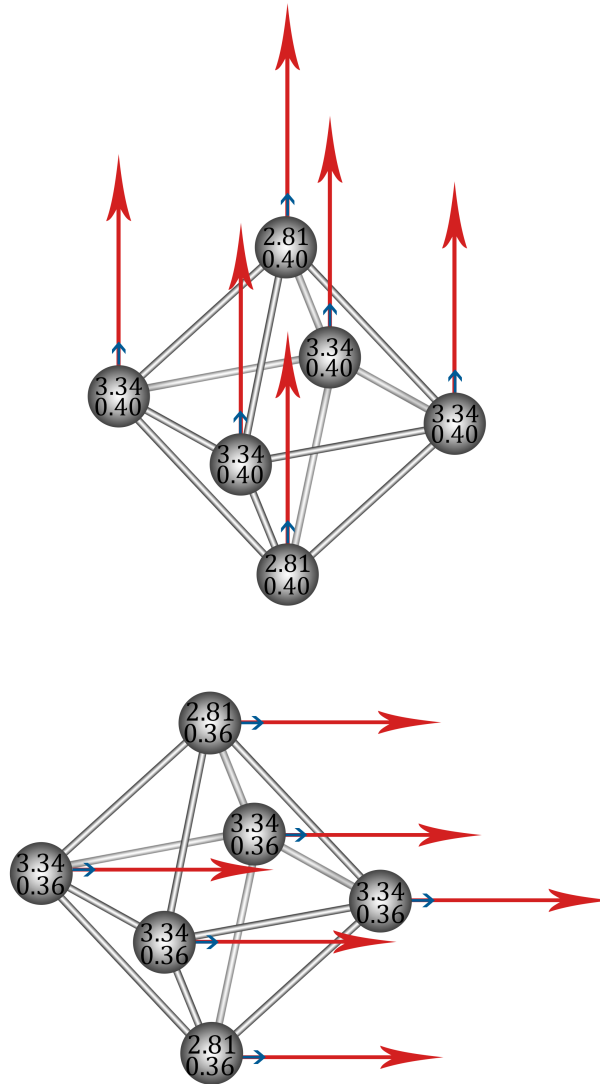


Figura 5.3: Orientaciones y magnitudes de la contribución orbital (flechas azules y números de abajo) y de espín (flechas rojas y números de arriba) al momento magnético en cada átomo para el eje fácil y el eje difícil

No obstante este comportamiento no es solo propio de los clusters con el SAXIS en esas direcciones particulares; en la figura 5.4 puede verse que esta tendencia es general: las contribuciones orbitales al momento magnético son

iguales en todos los átomos para cada dirección, sin embargo, en la contribución de espín aparecen dos comportamientos diferentes entre los átomos apicales y los ecuatoriales, siendo más fuerte en los átomos ecuatoriales.

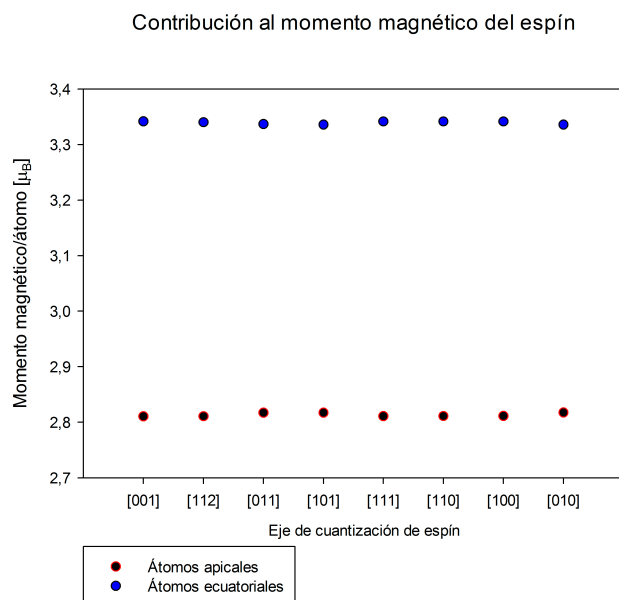


Figura 5.4: Para cada dirección de espín se muestra el promedio del momento magnético de espín para los átomos ecuatoriales y los apicales.

Podemos explicar este comportamiento en base a dos consideraciones:

- Los átomos de la zona ecuatorial tienen una coordinación efectiva menor que los apicales, por lo que están más próximos al límite atómico con la densidad electrónica más localizada, lo que se traduce en un aumento del momento magnético.
- Se observa más carga en los átomos apicales que en los ecuatoriales (0,2 electrones más) lo que nos sugiere que existe una propensión a que se produzca una transferencia de electrones de la zona ecuatorial a las zonas apicales. Parte de los electrones son de los estados $3d$. El vaciado de la banda d en los átomos ecuatoriales es un efecto que favorece el aumento del momento magnético, de igual forma que ocurre al pasar en el átomo aislado de una configuración $3d^7$ a una configuración $3d^6$ por las reglas de Hund.

Realizando un promedio sobre los 6 átomos del estado fundamental hemos encontrado

- $|\mu_{total}^{001}| = 3.52\mu_B$
- $|\mu_{espin}^{001}| = 3.16\mu_B$
- $|\mu_{orb}^{001}| = 0.40\mu_B$

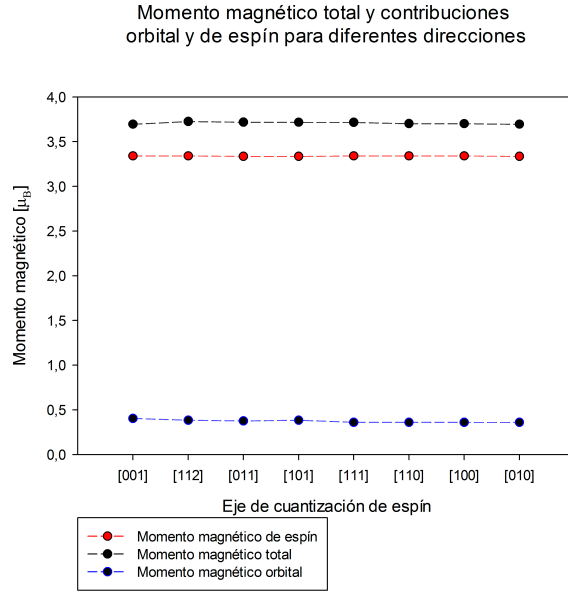


Figura 5.5: Momento magnético total con las contribuciones de espín y orbital. Notar el buen ajuste con los datos de Niemeyer.

En la figura 5.5 se representa el promedio realizado para cada eje de cuantización de espín. Los resultados son similares. Realizando un promedio para los 6 átomos tenemos

- $|\mu_{total}| = 3.53\mu_B$
- $|\mu_{espin}| = 3.16\mu_B$
- $|\mu_{orb}| = 0.37\mu_B$

Niemeyer et al. [13] presentaron la siguiente gráfica en su artículo:

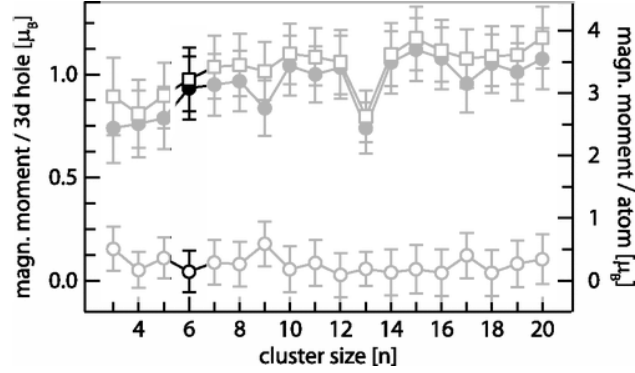


Figura 5.6: Imagen tomada de [13] Se han resaltado los resultados referidos al cluster catiónico de hierro de 6 átomos. Los cuadrados dan cuenta del momento total, los círculos negros de la contribución de espín y los círculos blancos de la contribución orbital.

Vemos que para $n = 6$, los resultados experimentales son:

- $|\mu_{total}^{exp}| = 3.3 \pm 0.5 \mu_B$
- $|\mu_{espín}^{exp}| = 3.1 \pm 0.4 \mu_B$
- $|\mu_{orbital}^{exp}| = 0.2 \pm 0.3 \mu_B$

Por lo que los valores que hemos obtenido para el estado fundamental, como para el promedio de todas las direcciones presentan un buen acuerdo con el experimento.

Aunque en la figura 5.5 se aprecia poca diferencia entre los valores para las diferentes direcciones de cuantización de espín, una expansión de la escala para las tres contribuciones (ver figura 5.7) muestra una tendencia interesante: la correlación entre los momentos magnéticos totales y la estabilidad de las orientaciones (figura 5.2) en este sistema no se debe al espín -que es la contribución principal al momento magnético- sino a la orbital.

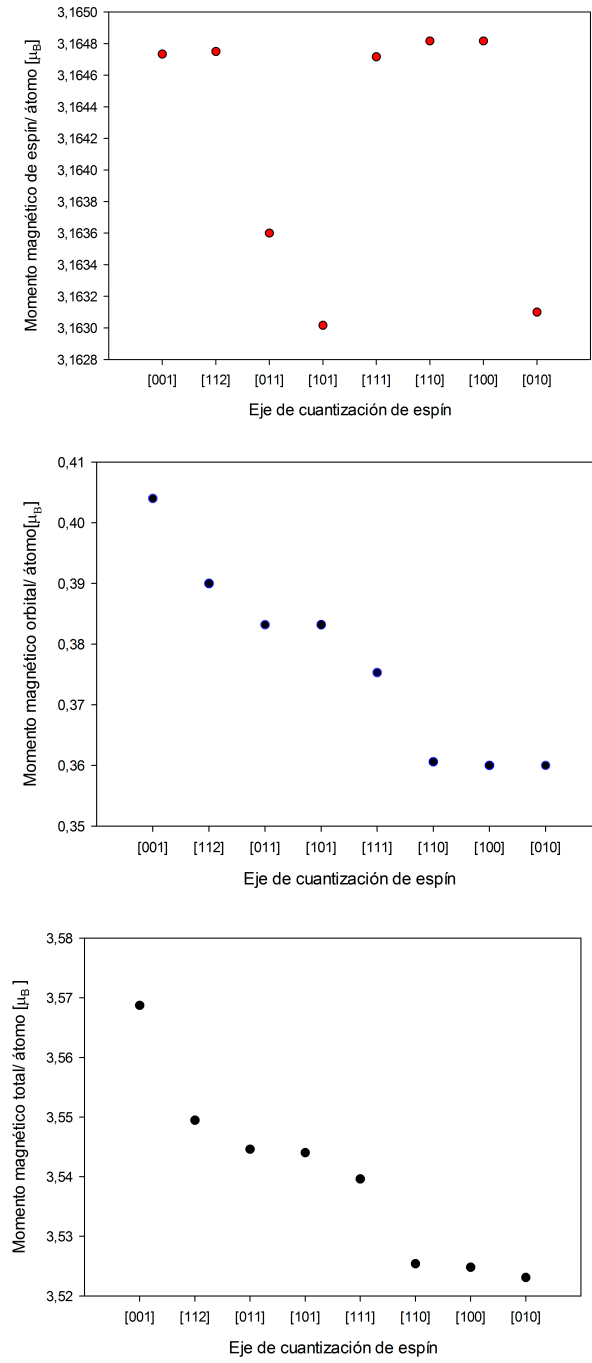


Figura 5.7: Contribución de espín al momento magnético total (panel superior), contribución orbital (panel central) y momento total (panel inferior).

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio del cluster de hierro catiónico de 6 átomos, Fe_6^+ mediante teoría del funcional de la densidad implementada en el código VASP con potenciales PAW, ondas planas y una aproximación GGA PBE, considerando efectos de interacción espín-órbita. Para estimar la MAE ha sido preciso llevar a cabo varios de estos cálculos de manera independiente sobre distintos ejes de cuantización de espín seleccionados en virtud de la simetría del cluster, que es octaédrica con una distorsión oblate.

Los resultados obtenidos presentan muy buen acuerdo con los experimentales de Niemeyer et al.[13]. Se ha comprobado que los efectos de acople espín-órbita son muy débiles en este cluster, por lo que la energía de anisotropía es muy pequeña ($163\mu eV$), y este cluster no será adecuado para el almacenamiento magnético de información. Además, a la temperatura de los experimentos (20K) el cluster presenta un régimen fluxional, al estar acoplado el momento magnético a la estructura.

Se ha encontrado un eje de fácil magnetización en la dirección apical del cluster y dos ejes de difícil magnetización contenidas en el plano ecuatorial de la estructura. Se ha comprobado la correlación existente entre el momento magnético total y la estabilidad del sistema dada una dirección de cuantización del eje de espín, siendo causada por la contribución minoritaria de un 10 % al momento magnético; el momento orbital. Por otro lado, el hecho de que los momentos magnéticos totales de los átomos apicales sean más pequeños que los momentos magnéticos de los átomos ecuatoriales, puede explicarse por fenómenos de transferencia de carga y coordinación efectiva, que son consistentes con nuestros resultados.

La metodología teórica empleada en este estudio es aplicable a otras nanoestructuras magnéticas, no solo de hierro. Para clusters de hierro, sería de esperar encontrar una MAE mayor para estructuras menos eféricas. Por

otra parte sería interesante realizar un estudio similar en nanoestructuras de elementos $4d$ o $5d$ para los que también es de esperar encontrar una MAE relativamente grande [21] así como para binarios $3d - 5d$ para aprovechar efectos cooperativos [22].

Apéndice A

Anisotropía Magnética. Descripción fenomenológica

Hemos visto que el estudio de propiedades magnéticas es posible considerando un hamiltoniano efectivo de interacción espín-espín. Consideremos el propuesto por Heisemberg¹

$$H = -J_{\lambda\mu} \sum_{\lambda \neq \mu} \mathbf{S}_\lambda \cdot \mathbf{S}_\mu \quad (\text{A.1})$$

Si despreciamos la interacción espín-órbita, nuestro espacio de estados total puede escribirse como $\epsilon = \epsilon_{orbital} \otimes \epsilon_{spin}$. El hamiltoniano arriba definido solo afecta a las variables de spin, lo que provoca una isotropía energética en el espacio: no hay ninguna dirección privilegiada en el espacio para la magnetización espontánea. Sin embargo, esto no es cierto, pues la interacción espín órbita está presente.

Así, la invarianza o simetría esférica que antes teníamos ya no es válida. Se produce la llamada *ruptura espontánea de la simetría*, que privilegia la magnetización en unas direcciones y la dificulta en otras.

Supongamos un sistema con una magnetización dada. Su energía libre dependerá de ésta:

$$E_{an} \equiv E_{an}(\mathbf{m}) \quad (\text{A.2})$$

Donde $\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_s}$ es el vector unitario de la magnetización. Podemos representar esta energía como una superficie en el espacio donde la distancia desde el origen a un punto de la superficie en la dirección de \mathbf{m} vale $E_{an}(\mathbf{m})$. Las principales propiedades de esta superficie energética vienen dadas por sus

¹Estos modelos funcionan bien para el magnetismo localizado (electrones f). Para nuestro sistema (y para metales de transición en general) es mas adecuado un modelo de magnetismo itinerante, o magnetismo de banda, tal como la DFT o el modelo de tight-binding

mínimos, máximos y puntos de silla, por lo que es preciso resolver con la condición de ligadura $|\mathbf{m}| = 1$ la ecuación

$$\frac{\partial E_{an}(\mathbf{m})}{\partial \mathbf{m}} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Así, el vector \mathbf{m}_1 para el cual la energía es mínima decimos que genera el *eje de fácil magnetización*. Por otro lado, los máximos definen los *ejes de difícil magnetización*.

Dependiendo de la simetría de la superficie energética (que viene determinada por la estructura atómica) habrá mas o menos ejes singulares. Se suele estudiar con más detalle dos casos: anisotropía uniaxial y anisotropía cúbica. Nosotros nos centraremos en explicar un poco más la primera².

Podemos expresar $E_{an}(\mathbf{m})$ por un desarrollo en serie de potencias, teniendo en cuenta que los términos impares serán nulos pues \mathbf{m} es invariante por inversión.

$$E_{an}(\mathbf{m}) = K_0 + K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + K_3 \text{sen}^6\theta \dots \quad (\text{A.4})$$

Siendo K_0, K_1, K_2 unas *constantes de anisotropía*. Términos de este desarrollo tendrían que ser añadidos al hamiltoniano de Heisenberg para dar cuenta de la anisotropía magnética dentro de un marco fenomenológico. Se ha escogido el eje z como privilegiado bajo el cual la energía es invariante por rotación. Es decir, en este caso tenemos elipsoides de revolución dado que $m_x^2 + m_y^2 = 1 - m_z^2 = \text{sen}^2\theta$.

Si cortamos por el primer término del desarrollo y nos quedamos únicamente con la constante, tendremos una situación (salvo normalización) análoga a considerar unicamente el término de intercambio. Isotropía.

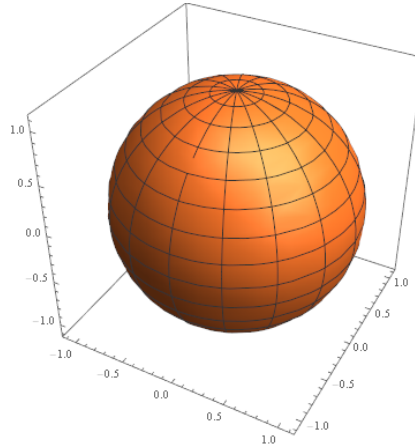


Figura A.1: Sin anisotropía tenemos simetría esférica. $K_0 = 1$

²Para más información consultar [5]

Consideremos ahora un truncamiento por el primer término no constante.

- Si $K_1 > 0$ tenemos 2 mínimos $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ por lo que el eje Z es de fácil magnetización.

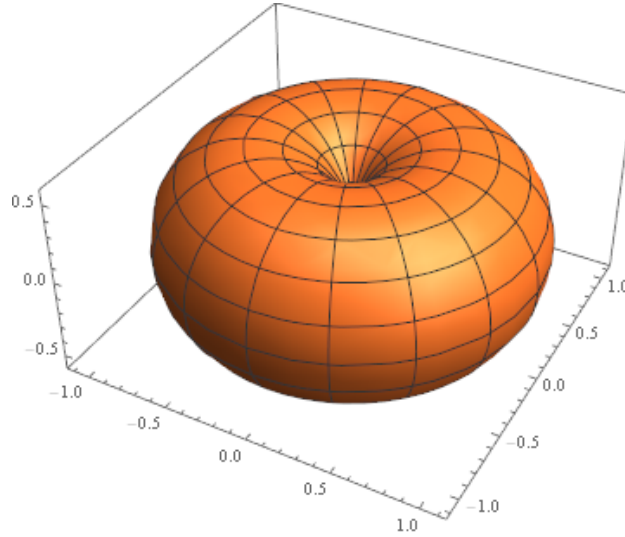


Figura A.2: Anisotropía uniaxial. $K_0 = .1$, $K_1 = -1$ El eje z es de fácil magnetización.

Para pequeñas desviaciones en el vector de magnetización de la posición extremal, podemos hacer un desarrollo de Taylor en θ

$$\begin{aligned} E_{an}(\mathbf{m}) &\approx K_1 \theta^2 \approx 2K_1 - 2K_1 \cos\theta \\ &= 2K_1 - \mu_0 M_s \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \cos\theta = 2K_1 - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{an} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Donde hemos definido $\mathbf{H}_{an} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$ como el *campo de anisotropía* que da la misma información angular que la superficie.

- Si $K_1 < 0$ tenemos un mínimo para $\theta = \frac{\pi}{2}$ que corresponde a cualquier punto del plano $x - y$. Así, decimos que en este caso tenemos un plano de fácil magnetización.

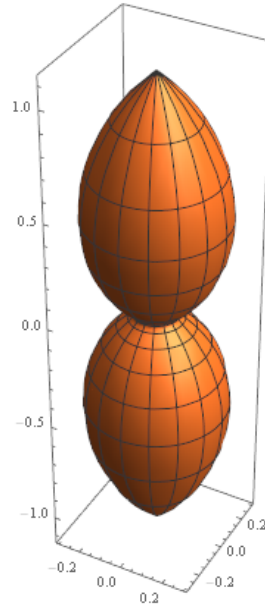


Figura A.3: En este caso el plano $x-y$ es de fácil magnetización. $K_0 = 1.1$, $K_1 = -1$

Por otro lado, a veces no es válido truncar la serie en el primer término sinusoidal, y es necesario considerar otros. En tales casos un eje fácil en primer orden puede transformarse en un eje difícil y pueden aparecer puntos de silla, que dan cuenta de configuraciones metaestables.

Apéndice B

Dicroísmo Magnético Circular con Rayos X

El dicroísmo magnético circular con Rayos X (XLMC) es la técnica experimental que ha permitido a Niemeyer *et al* [13] medir las contribuciones al momento magnético por parte del espín y del momento angular orbital. Dado que este trabajo versa sobre el análisis teórico de ese experimento, consideramos que es importante explicar brevemente en qué consiste esta técnica que se ha abierto camino en el estudio de las propiedades electrónicas y sobre todo magnéticas de los materiales durante estos últimos 25 años y que desde hace poco se puede aplicar en un haz de clusters libres.

Entendemos por *dicroísmo* la dependencia de la polarización de la luz en un proceso de absorción por un material. Es decir, aparecen distintos resultados en función de la naturaleza del haz incidente. Para que esto ocurra, es necesario que ocurra una violación de la simetría. Sabemos que un campo magnético rompe la simetría temporal, por tanto los momentos magnéticos son unas magnitudes sujetas a causar dicroísmo.

Así, el espectro del XMCD se obtiene mediante la excitación de un electrón del core, sometido a un campo magnético externo, con dos haces de rayos X con polarización circular dextrógira y levógira, respectivamente. El principal mediador en la transición entre estados es el operador dipolar eléctrico y el cuadrupolar eléctrico del desarrollo multipolar del campo electromagnético. Es conveniente, por tanto, recordar al lector el teorema de Wigner-Eckhart, que es la herramienta que nos permite predecir las transiciones permitidas. El operador que da cuenta de un término del desarrollo multipolar es un tensor irreducible de rango K . T_Q^K con K entero o semientero y $Q = -K, -K + 1, \dots, K$. El hecho de que sea irreducible significa que verifica las mismas relaciones de conmutación que el momento angular; es decir, bajo rotaciones se transforma como un momento angular.

El teorema de Wigner-Eckhart nos dice que, dada la base acoplada de momentos angulares $|\beta, J, M\rangle$ (siendo β un número que da cuenta de los demás números cuánticos), el elemento de matriz $\langle\alpha, J, M|T_Q^K|\alpha', J', M'\rangle$ es proporcional al coeficiente de Clebsch-Gordan, que relaciona la base acoplada con la desacoplada:

$$\langle\alpha, J, M|T_Q^K|\alpha', J', M'\rangle = \alpha \langle J', K, M', Q|JM\rangle \quad (\text{B.1})$$

No realizaremos aquí la demostración pues puede encontrarse en cualquier texto de mecánica cuántica (por ejemplo [1]). Nos basta recordar que este teorema establece unas reglas de selección:

- $M = M' + Q$
- $J = |J' - K|, \dots, J' + K$

Veamos como afecta este teorema a la transición dipolar eléctrica (DE). El operador que da cuenta de esta es T_Q^1 , por lo que tenemos 3 componentes:

- $Q = -1$ indica una polarización circular levógira dado que

$$T_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_x - iT_y) = TY_1^{-1} \quad (\text{B.2})$$

- $Q = 0$ indica una polarización lineal pues

$$T_0^1 = T_z = -TY_1^0 \quad (\text{B.3})$$

- $Q = 1$ indica una polarización circular dextrógira¹ dado que

$$T_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(T_x + iT_y) = -TY_1^1 \quad (\text{B.4})$$

¹La polarización se entiende mejor si se cuantiza también el campo electromagnético, considerando al fotón la partícula que porta la fuerza electromagnética, siendo ésta un bosón de momento angular $l = 1$ y $m_l = 0, \pm 1$ es la llamada *helicidad* del fotón. Así

- Si $m_l = 1$ (polarización dextrógira) entendemos que el vector helicidad tiene el mismo sentido (es paralelo) a la dirección de propagación.
- Si $m_l = 0$ (polarización lineal), tenemos que no hay helicidad.
- Si $m_l = -1$ (polarización levógira) entendemos que el vector helicidad tiene el sentido contrario (es antiparalelo) a la dirección de propagación.

Como el momento angular ha de conservarse, significa que el propio del fotón debe de ser transferido al electrón excitado, distribuyéndose parte de el en el momento angular y parte en espín del mismo (Efecto Fano)

Donde T da cuenta de la parte radial del tensor. Vemos pues que T_Q^1 es proporcional a los armónicos esféricos con $l = 1$, Y_1^m por lo que el operador DE es puramente espacial. Llegamos a una conclusión importante: el operador DE no permite conectar estados con diferente espín. Este es el fundamento en el que se basa el XMCD: puesto que la luz solo modifica la parte orbital de la función de onda, podemos distinguir las contribuciones de espín y orbital del momento magnético considerando las reglas de selección impuestas por el teorema de Wigner-Eckhart.

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $\Delta M = 0, \pm 1$
- $\Delta l = \pm 1$

Además, sabemos que la intensidad de la transición está relacionada con la probabilidad de que ésta ocurra, y viene dada por la regla de oro de Fermi. Entonces, la probabilidad de transición a nivel DE por unidad de tiempo será:

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | T_Q^1 | i \rangle|^2 \rho \quad (\text{B.5})$$

Siendo ρ la densidad energética de estados finales, que podemos descomponer en ρ^+ para la densidad de estados finales con espín up y ρ^- para la densidad de estados finales con espín down.

El XMCD puede entenderse mediante dos pasos: el primer paso da cuenta de la excitación de un electrón del core por un haz polarizado. Este electrón adquirirá una polarización nueva debido a la transferencia del momento angular del fotón. El segundo paso tiene que ver con la ocupación del electrón excitado, que dependerá de su estado de polarización de espín y de la densidad de estados finales, que también dependerá del espín en sistemas magnéticos. Veámoslo más detenidamente.

Consideremos a modo de ejemplo la transición desde un estado $2p$ del core a un estado $3d$. Si consideramos la estructura fina, tenemos que el nivel $2p$ se desdobra: $J = \frac{1}{2}$, llamado límite L_2 y $J = \frac{3}{2}$, llamado límite L_3 .

Haciendo uso de las reglas de transición antes mencionadas y usando la regla de oro de Fermi, podemos construir el siguiente esquema.

50 APÉNDICE B. DICROISMO MAGNÉTICO CIRCULAR CON RAYOS X

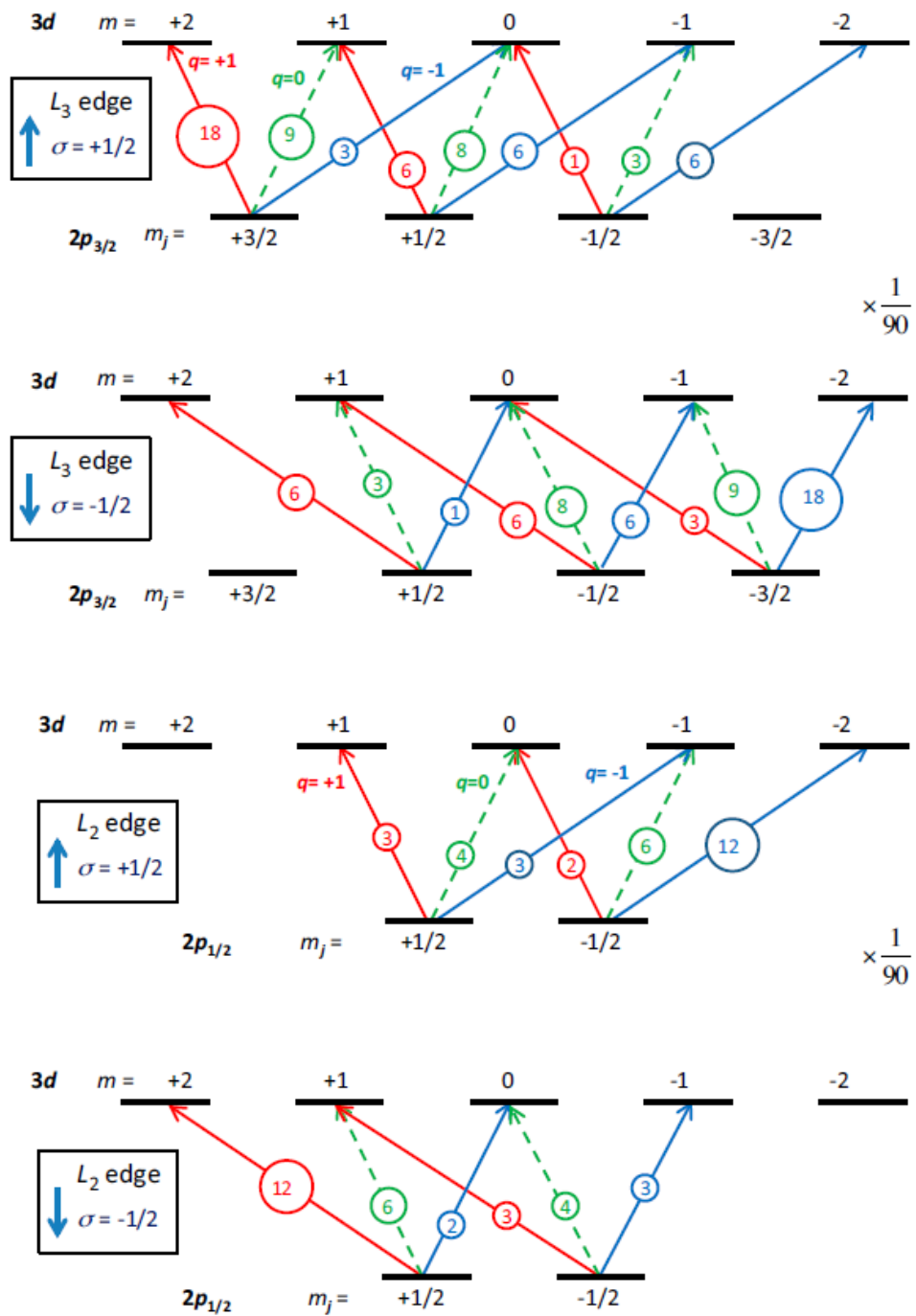


Figura B.1: Probabilidad de transición a nivel dipolar eléctrico para estados de espín up y espín down (DE no cambia el espín). Las líneas rojas indican que la transición se ha producido por luz incidente dextrógira, las azules por levógira y las verdes por lineal. Los números enteros (multiplicados por $\frac{1}{90}$ nos dan las probabilidades de cada una. Imagen tomada de [16]

Considerando el límite L_3 , vemos que existe un 62.5 % de electrones up excitados por polarización dextrógira, por un 37.5 % si el haz excitador es levógiro, mientras que si consideramos el límite L_2 , una polarización dextrógira excita un 25 % de los electrones up, por un 75 % si la polarización es levógiro. Constatamos por tanto que la población excitada depende íntimamente del nivel fino excitado y del estado de espín del electrón excitado.

Hemos visto que los electrones excitados dependen del haz excitador, pero es preciso darse cuenta que la banda $3d$ está semi-llena, siendo necesario que los electrones excitados "quepan" en ella. Por tanto la población de huecos en esta banda indicará los electrones que pueden ser admitidos. Dado que la densidad de estados finales accesibles depende de la polarización de espín, tenemos que el dicroísmo se da por la suma de dos fenómenos:

- La helicidad del haz excitador.
- La densidad de huecos up y down del material.

Como hemos visto, los momentos magnéticos están íntimamente ligados al momentos angular

$$\mu_j = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\langle L_z \rangle + g_s \langle S_z \rangle) \quad (\text{B.6})$$

Por lo que podemos hablar de

- μ^+ cuando el momento magnético es paralelo a la helicidad del fotón
- μ^- cuando el momento magnético es antiparalelo a la helicidad del fotón.

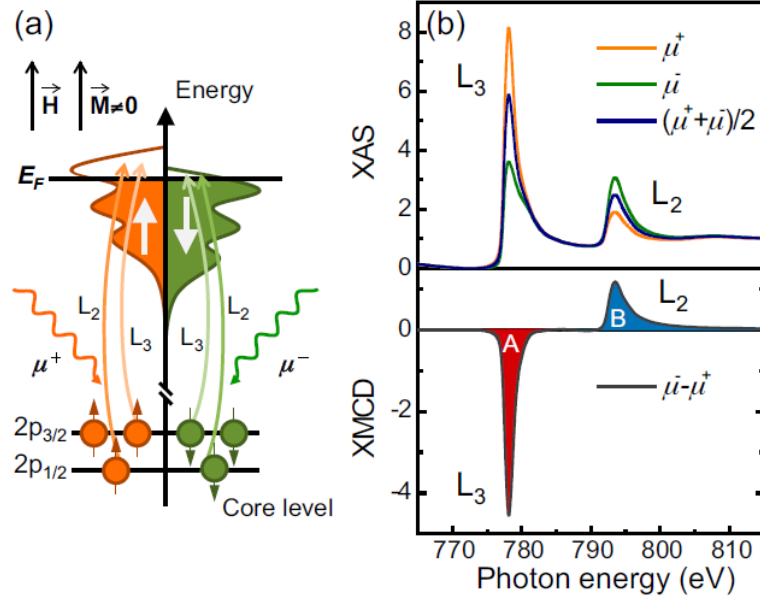


Figura B.2: (a) Diagrama del modelo de dos niveles del XMCD. Los electrones excitados dependen de su espín y de la polarización de la luz. La banda del nivel $3d$ depende de su densidad de huecos, provocando una diferencia en las densidades de electrones up y down. (b) Arriba espectro realizado con espectroscopía de absorción por rayos X (XAS) para luz dextrógira μ^+ y para luz levógira μ^- . Debajo espectro de XMCD; muestra $\mu^- - \mu^+$. Imagen tomada de [16]

Y podemos estudiar el dicroísmo de los momentos magnéticos:

$$\Delta\mu = \mu^- - \mu^+ \quad (\text{B.7})$$

Siendo μ^- el momento magnético creado por la polarización levógira y μ^+ el momento magnético de la polarización dextrógira. Como se aprecia en la figura B.2 este es el motivo de que el pico L_3 sea siempre negativo. Sumando sobre todos los posibles estados finales en la regla de Fermi, podemos construir la intensidad I_q para una polarización q dada.

$$I_q = \sum_{m_l, m_s} n_{m_l, m_s}^h |T_{q m_s z}|^2 \quad (\text{B.8})$$

Siendo n_{m_l, m_s}^h el número de huecos del nivel m_l, m_s . En la década de los 90 el XMCD alzó el vuelo gracias a los trabajos de B.T.Thole et al. [17] y P.Carra et al.[18] que hallaron unas reglas de suma para identificar las intensidades del

espectro con los momentos magnéticos orbitales y de espín respectivamente. Para información más detallada consultar [16] o [4].

54 APÉNDICE B. DICROISMO MAGNÉTICO CIRCULAR CON RAYOS X

Bibliografía

- [1] C.C. TANNODJI: *Quantum Mechanics, 2 volumes*, 978-8436822250
- [2] C.S. DEL RÍO (COORDINADOR): *Física Cuántica*, 978-0471164333
- [3] P. ATKINS: *Physical Chemistry*, 978-1429218122
- [4] E. BEAUREPAIRE.: *Magnetism a Synchrotron Radiation Approach*, 978-3642044977
- [5] G. BERTOTTI: *Hysteresis in Magnetism*, 978-0120932702
- [6] J.C. CUEVAS: *Introduction to Density Functional Theory*, University of Karlsruhe
- [7] A. AGUADO.: *Curso de Física Atómica y Molecular*, Universidad de Valladolid, 2015
- [8] HOHENBERG, P.; KOHN, W.: Phys. Rev. 1964, 136, B 864.
- [9] KOHN, W.; SHAM, L. J.: Phys. Rev. 1965, 140, A1133.
- [10] J. P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K. A. JACKSON, M. R. PEDERSON, D. J. SINGH, AND C. FIOUHAIS: Phys. Rev. B 46, 6671 (1992)
- [11] A. D. BECKE: Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [12] J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [13] M. NIEMEYER, K. HIRSCH, V. ZAMUDIO-BAYER, A. LANGENBERG, M. VOGEL, M. KOSSICK, C. EBRECHT, K. EGASHIRA, A. TERASAKI, T. MÖLLER, B. V. ISSENDORFF, AND J. T. LAU: Phys. Rev. Lett. 108, 057201 (2012)

- [14] O. DIÉGUEZ, M. M. G. ALEMANY, C. REY, PABLO ORDEJÓN, AND L. J. GALLEGO: *Phys. Rev. B* 63, 205407 (2001)
- [15] R. C. LONGO, M. M. G. ALEMANY, A. VEGA, J. FERRER AND L. J. GALLEGO: *Nanotechnology* 19 245701 (2008)
- [16] G. VAN DER LAAN , A. I. FIGUEROA: *Coordination Chemistry Reviews* 277–278 (2014) 95–129
- [17] B.T. THOLE, P. CARRA, F. SETTE, G. VAN DER LAAN,: *Phys. Rev. Lett.* 68, 1943. (1992)
- [18] P. CARRA, B.T. THOLE, M. ALTARELLI,X. WANG: *Phys. Rev. Lett.* 70, 694. (1993)
- [19] ALVARADO-LEYVA , AGUILERA-GRANJA F, BALBÁS LC, VEGA A.:*Phy.Chem. Chem Phys.* 2013 Sep 14;15(34):14458-64
- [20] P. JANTHON, S. LUO, S. M. KOZLOV, F. VIÑES, J. LIMTRAKUL, D. G. TRUHLAR AND F. ILLAS,*J. Chem. Theory Comput.*, 2014, 10 (9),
- [21] PIOTR BŁOŃSKI AND JÜRGEN HAFNER *J. Phys.: Condens. Matter* 23 136001 (2011)
- [22] ALVARADO-LEYVA , AGUILERA-GRANJA GARCÍA-FUENTE F., VEGA A. *J. Nanopart Res* 16, 2222 (2014)
- [23] R.F.W. BADER *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* 978-0198558651