



Universidad de Valladolid

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Física

**Modificación de la energía
de anisotropía magnética
del CO_2 mediante
recubrimiento de Cu**

Autor:

Laura María González Iglesias

Tutor:

Dr. Andrés Vega Hierro

Julio de 2016

Contenidos

1	Resumen-Abstract.	3
2	Introducción.	5
3	Base teórica: detalles computacionales y magnetismo en materiales.	7
3.1	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	7
3.1.1	Introducción.	7
3.1.2	Teoría del funcional de la densidad.	9
3.1.3	Potencial de intercambio y correlación. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación.	11
3.1.4	Tratamiento de los electrones del core.	13
3.2	Magnetismo en los materiales	13
3.2.1	Momento magnético	13
3.2.2	Acoplamiento espín órbita	15
4	Procedimiento y resultados.	17
4.1	Descripción del método	17
4.1.1	Planteamiento del problema	17
4.1.2	Estrategia de cálculo	19
4.1.3	Forma de analizar los resultados	22

4.2	Resultados	23
4.2.1	Propiedades estructurales.	23
4.2.2	Energía de anisotropía magnética (MAE).	23
4.2.3	Momentos magnéticos. Contribución orbital y de spín. . .	25
5	Conclusiones.	30

Capítulo 1

Resumen-Abstract.

En este trabajo hemos estudiado las propiedades magnéticas de la nanoaleación Co_2Cu_{10} , que se puede ver como dos átomos de cobalto recubiertos por diez átomos de cobre. Para ello, hemos empleado la teoría del funcional de la densidad con la aproximación del gradiente generalizado para la energía de intercambio y correlación, una base de ondas planas y la aproximación PAW (proyector augmented waves) para tratar las interacciones del core. En el estudio se ha tenido en cuenta la interacción espín-órbita y hemos sido capaces de obtener la posible estructura del estado fundamental de esta nanoaleación, la energía de anisotropía magnética (MAE), así como los momentos magnéticos totales y el de cada uno de los átomos que forman la estructura, con la contribución orbital y de espín. Obtenemos un aumento de la MAE de un factor 5 con respecto a la del dímero Co_2 aislado. Este aumento por recubrimiento de Cu ha sido observado experimentalmente en clusters de Co más grandes, y aquí demos tramos que es posible también en el límite de miniaturización. El valor obtenido para la MAE por efecto cooperativo de dos elementos 3d en la estructura del estado fundamental del Co_2Cu_{10} son comprables al de un dímero Os_2 , formado por un elemento 5d, y da lugar a un aumento en la temperatura de bloqueo de un factor 5 respecto al dímero aislado Co_2 , mejorando su calidad como bit magnético para grabar información.

In this work we have studied the magnetic properties of the Co_2Cu_{10} nanoalloy, which can be seen as two cobalt atoms covered by ten copper atoms. In order to do this, we have used the Density Functional Theory along with the generalized gradient approximation for the exchange and correlation, a plane waves basis and the PAW (projector augmented waves) approximation to deal with the core interactions. In this work, we have taken into account the spin-orbit interaction and we have been able of obtaining the possible ground state structure of this nanoalloy, the magnetic anisotropic energy (MAE), the total magnetic moment and that of each constituent atom, as well as the orbital and spin contribution. We have obtained a 5 times increase in MAE respect to the isolated Co_2 dimer. This increase due to Cu covering has been also observed experimentally in bigger Co clusters, and we show here that it is also possible in the miniaturization limit. The result we have obtained by the cooperative effect off two 3d elements for the MAE for the ground state in case of Co_2Cu_{10} is comparable to that of an Os_2 dimer, formed with a 5d element, and gives rise to a 5 times increase of the blocking temperature respect to an isolated Co_2 dimer, improving its quality as a magnetic bit for recording information.

Capítulo 2

Introducción.

La investigación teórica y experimental de las nanopartículas de cobalto y de otros metales de transición es una consecuencia directa de los intentos por mejorar la tecnología relacionada con el almacenamiento de información mediante la creación de dominios magnéticos estables (bits magnéticos), pero también otras aplicaciones en la medicina y catálisis, así como del interés fundamental por comprender cómo evolucionan las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas al pasar del átomo aislado al bulk.

Existen tres propiedades magnéticas a tener en cuenta en estos materiales: el momento magnético total, el ordenamiento magnético y la energía de anisotropía magnética (MAE). La información se almacena en dominios magnéticos, mientras que la MAE determina la facilidad con la que se pierden estos dominios, es decir, la facilidad con la que se pueden reorientar los momentos magnéticos del bit con la presencia, por ejemplo, de campos magnéticos externos o por fluctuaciones térmicas. Por lo tanto, para crear materiales cuya finalidad sea el grabado de información con una alta densidad se necesitan bits de tamaño lo más pequeño posible y con una MAE elevada.

La MAE surge del acoplamiento que existe entre el espacio de espín y el espacio orbital, que es lo que se conoce como acoplamiento espín-órbita, y también de la interacción entre los dipolos cuando el sistema es lo suficientemente grande. Sin embargo, existe una dependencia entre la MAE y el tamaño. Como el cluster que estudiamos Co_2Cu_{10} es pequeño y se encuentra en el régimen superparamagnético, no entra en juego la interacción entre los dipolos; por lo tanto, en este caso, la MAE es esencialmente debida a la interacción espín-órbita.

Hace una década, Luis y colaboradores [1], demostraron experimentalmente, con medidas de susceptibilidad magnética y magnetización con un magnetómetro SQUID, un aumento de la anisotropía magnética en clusters de Co de 1.1 a 4.5nm mediante recubrimiento con una capa de Cu y Au. Este aumento se atribuye al enlace de los electrones del Co con los del otro elemento, ya que la contribución más importante proviene de la región superficial. Hasta el momento esto no se ha estudiado desde el punto de vista teórico.

En esta memoria se presenta el estudio de las propiedades magnéticas de un dímero de Co (el cluster más pequeño posible) recubierto por Cu, para ver si en el límite de miniaturización, claramente en el régimen superparamagnético, se encuentra un aumento de la MAE, de acuerdo con los experimentos. Hemos elegido el cluster de Co_2Cu_{10} en su configuración atómica más estable según los cálculos, como candidato a bit magnético, o al menos a un bit magnético mejor de lo que sería Co_2 , como ya veremos.

Los cálculos llevados a cabo para estudiar esta nanopartícula se han realizado con DFT (density functional theory). DFT se basa en que la energía es un funcional de la densidad electrónica, y minimizando este funcional se puede encontrar la densidad electrónica del estado fundamental. La ventaja de DFT es que incluye efectos de correlación en una teoría que incluso es menos costosa que Hartree-Fock. En este trabajo se usa el código VASP, que es uno de los códigos de ondas planas más preciso y eficiente en la actualidad. Su alta eficiencia permite realizar cálculos con ondas planas en un tiempo razonable, al tratar los electrones del core dentro de una aproximación que no requiere tenerlos en cuenta explícitamente en el cálculo autoconsistente.

En este trabajo se ha calculado la posible estructura más estable de esta nanopartícula, su estructura electrónica, momento magnético total, distribución local de carga y momentos magnéticos, así como la energía de anisotropía magnética (MAE). También hemos estudiado el dímero de cobalto libre y el dímero a la distancia que tiene en el Co_2Cu_{10} . También hemos calculado la contribución orbital y de espín a los momentos magnéticos. Estas contribuciones al momento total se pueden extraer hoy día por medio de los experimentos de espectroscopía XMCD (x-ray magnetic circular dichroism) [2]

La memoria está organizada de la siguiente manera. Primero se procederá a explicar la DFT y el magnetismo en este tipo de nanopartículas y posteriormente se expondrán los resultados que se han obtenido. El último capítulo está dedicado a las conclusiones.

Capítulo 3

Base teórica: detalles computacionales y magnetismo en materiales.

Esta sección se divide en dos subsecciones. En primer lugar, se dará una descripción general de la teoría de DFT (ecuaciones de Kohn Sham, los dos teoremas de Hohenberg-Hohn, etc...); es decir, la primera parte está dedicada a presentar los detalles teóricos y computacionales. La segunda parte de la sección se centra en explicar los aspectos generales del magnetismo relevantes para el estudio.

3.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

3.1.1 Introducción.

El estudio de cualquier sistema físico a partir de sus constituyentes atómicos implica tener en cuenta todos los fenómenos cuánticos que aparecen entre ellos. En mecánica cuántica toda la información referente a las propiedades de un sistema puede obtenerse de la función de onda ψ . La función de onda de un sistema se puede conocer a partir de la ecuación de Schrödinger. En el caso más general de un sistema formado por N_N núcleos atómicos y N_e electrones, toma la forma:

$$H\psi(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_e) = E\psi(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_e)$$

donde R indica las coordenadas de los núcleos y r las coordenadas de los electrones.

Considerando un sistema aislado y unidades atómicas (esto es, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1.0$), el hamiltoniano toma la forma:

$$H = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$$

Los dos primeros términos de esta ecuación representan la energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente. Los otros tres términos son la energía potencial electrostática debida a la interacción entre los núcleos y electrones.

Como ya sabemos, esta ecuación es extremadamente compleja de resolver incluso para las moléculas más sencillas. Por lo tanto, es necesario usar aproximaciones para poder resolverla. Cuanto mejor sean las aproximaciones, más exactos serán los resultados.

Una de las aproximaciones más comunes es la de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en que la masa de los electrones es muy pequeña en comparación con la masa de los núcleos. Por lo tanto, los electrones se adaptan casi instantáneamente a cada configuración nuclear. Para cada configuración nuclear, se alcanza una distribución electrónica que no depende de las velocidades nucleares. Es decir, esta aproximación nos permite separar el sistema anterior en dos subsistemas (el de los electrones y el de los núcleos) que no intercambian energía. De tal manera que es posible descomponer la función:

$$\psi = \psi^e(R, r)\psi^N(R)$$

donde $\psi^e(R, r)$ es la función de onda que hace referencia a los electrones y $\psi^N(R)$ la que hace referencia a los núcleos. Por tanto, la solución del problema se realiza ahora resolviendo la ecuación de onda electrónica y nuclear por separado:

$$H^e \psi^e(R, r) = E^e(R) \psi^e(R, r), \quad H^N \psi^N(R) = E(R) \psi^N(R)$$

donde los operadores hamiltonianos son:

$$H^e = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$$

$$H^N = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + E^e(R)$$

La primera ecuación da cuenta del problema electrónico mientras que la segunda ecuación da cuenta de los movimientos nucleares. Este desacoplo es un gran avance pero, resolver estas ecuaciones, incluso por separado, es un gran reto. Existen dos formas diferentes de realizar los cálculos:

- Método semiempírico: usan parámetros ajustables a datos experimentales y modelos sencillos para el hamiltoniano. Para sistemas muy grandes son los únicos que puede aplicarse en un tiempo razonable.
- Métodos de primeros principios o ab initio: son cálculos que no usan parámetros ajustables, solo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos.

Una vez se tiene la función de onda, se pueden obtener las fuerzas que actúan sobre los átomos y encontrar la geometría de equilibrio.

Tanto el método de Hartree-Fock como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) pertenecen a los métodos ab initio, basados en el principio variacional. Es decir, para cada configuración nuclear, se puede obtener la distribución y energía electrónica $E^e(R)$ resolviendo la ecuación que da cuenta del problema electrónico en la que los valores de R entran como parámetros. Una vez obtenidos los valores de $E^e(R)$, la ecuación nuclear con $H^N(R)$ rige el movimiento de los núcleos, y puede ser utilizada para calcular las fuerzas sobre cada átomo y obtener su relajación estructural o su dinámica molecular.

3.1.2 Teoría del funcional de la densidad.

Como estas ecuaciones siguen siendo difíciles de resolver en la mayoría de los casos, existen varias metodologías para simplificar este cálculo.

Los métodos como Hartree-Fock se basan en la expansión de la función de onda en determinantes de Slater de funciones de onda de un electrón. Otro método como es el método de Moller-Plesset se basa en considerar la diferencia entre el Hamiltoniano real y el Hamiltoniano de Hartree-Fock. El método de Moller-Plesset son correcciones de segundo orden de la energía ya que este método es una corrección que se le hace al método de Hartree-Fock el cual ya incluye las correcciones de primer orden.

Por otro lado, como ya se ha venido comentando, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory- DFT) renuncian a la obtención de la función de onda y en su lugar utilizan la densidad electrónica:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e}$$

La explicación por la que usamos la densidad [3] para describir todo el sistema se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham [4] que explicaré en un par de párrafos más adelante después de escribir el hamiltoniano de sistema. La estructura electrónica de un sistema está descrita por la función de onda solución de la ecuación:

$$H\psi(\vec{r}) = (T + U + V)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

donde:

$$T = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad U = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V = v_{ext}(\vec{r})$$

Los operadores T y U son independientes del sistema de estudio; es decir, son universales, mientras que el término $v_{ext}(\vec{r})$ incluye las interacciones de los electrones con los núcleos atómicos, así como el efecto de cualquier otra fuerza externa, de tal manera que sea solo el operador V el que define el sistema que estamos estudiando.

Como hemos comentado anteriormente, el núcleo de la teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas, de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham :

- Primer teorema: existe una correspondencia exacta entre la densidad y el potencial V de un sistema físico, es decir, la densidad determina de forma única el potencial V, salvo por una constante.
- Segundo teorema: la densidad $n(r)$ que minimiza la energía del sistema es la densidad exacta del estado fundamental de sistema. Por lo tanto, el conocimiento de $E[n]$ es suficiente para determinar la densidad del estado fundamental del sistema.

donde:

$$E = \min_n \langle \psi | H | \psi \rangle = \min_n (F[n] + V[n]).$$

La forma del funcional de $V[n]$ es conocida a partir del potencial externo v_{ext} . Y, aunque no conocemos la forma explícita del funcional $F[n]$, sabemos que es independiente del sistema de estudio; es decir, universal para todos los sistemas.

Una vez obtenida la forma para el funcional $F[n]$, con esta metodología se puede resolver el problema determinando la densidad que minimiza la energía. Aun así, este método no suele ser el método más sencillo de cálculo. Kohn y Sham propusieron otro método más sencillo para la resolución, cuya idea fundamental se basa en sustituir el hamiltoniano de N_e partículas interactuantes por el de un sistema de N_e partículas independientes (H_{ind}), asumiendo que ambos sistemas reproducen la misma densidad.

$$H_{ind}\phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi(\vec{r})$$

$$\sum_{i=1}^{N_e} \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = N_e \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e}$$

de tal manera que el problema se reduce a resolver "sencillas" ecuaciones de onda de una partícula bajo el efecto de un potencial efectivo $v_{eff}(r)$, que incluirá todos los efectos de la interacción entre los electrones y con el potencial

externo $v_{ext}(r)$. Por supuesto, ni las funciones de onda $\phi_i(r)$ ni sus energías ε_i tienen, en general, sentido físico. A partir de una densidad inicial se puede calcular el hamiltoniano H_{ind} , de éste, las funciones de onda $\phi_i(r)$, y de éstas de nuevo la densidad. Es un proceso de cálculo autoconsistente que finaliza cuando se cumple un criterio de convergencia preestablecido.

3.1.3 Potencial de intercambio y correlación. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación.

Al representar nuestro sistema electrónico como un conjunto de subsistemas independientes, se obtiene que la energía cinética T_s no es real. Por esta razón, se tiene que añadir un término que se denota por T_c que tenga en cuenta la contribución de la energía cinética de las interacciones que sufre cada electrón con su entorno. La energía cinética completa de un sistema puede escribirse como:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n].$$

También, existe una energía electrostática entre los electrones $U[n]$ que viene dada por la interacción electrostática en la densidad de carga $n(r)$, que denotamos como $U_H[n]$ y otro término $U_{xc}(n)$ que es la diferencia entre la energía electrostática real y la de U_H ; U_{xc} es debida a efectos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y de correlaciones entre los electrones. De tal manera que :

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n]$$

donde

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}.$$

Y tal como la hemos definido, la energía de intercambio y correlación es de la forma:

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U_{xc}[n].$$

Usando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n] = T_c[n] + U_{xc}[n]$$

Por lo que la energía total del sistema queda:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n].$$

Haciendo uso del segundo teorema anteriormente citado

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n[r]} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r)$$

Por otro lado, al minimizar la energía de un sistema de partículas independientes se llega a:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n[r]} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_{eff}(r).$$

Y comparando las dos últimas ecuaciones se llega a que el potencial efectivo es:

$$v_{eff}(r) = v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r)$$

El potencial $v_{xc}(r)$ recibe el nombre de potencial de intercambio y correlación. Puesto que no se ha hecho ninguna aproximación en el hamiltoniano electrónico, la ecuación que resulta del segundo teorema da como resultado la densidad exacta del estado fundamental del sistema, conocido el potencial $v_{xc}(r)$. El problema es que en la gran mayoría de los casos este potencial no es conocido, por lo que será necesario hacer algún tipo de aproximación.

La primera aproximación es la llamada Local Density Approximation (LDA). Esta aproximación se basa en suponer que la energía de correlación E_{xc} depende solamente de la densidad $n(r)$ en cada punto, estando determinada esta energía por el potencial creado por un gas de electrones homogéneo v_{xc}^{LDA} de tal manera que:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r)v_{xc}^{LDA}[n(r)]dr.$$

Esta aproximación ha demostrado ser muy útil en la descripción de muchos sistemas, incluso cuando su distribución electrónica dista mucho de ser un gas de electrones homogéneos. Esto es debido, en parte, a la cancelación sistemática de errores, ya que LDA sobreestima al potencial de intercambio y subestima al de correlación, obteniéndose así resultados razonables.

Sin embargo, hay otros casos en los que LDA no da buenos resultados. Estos son los casos en los que se encuentran cambios muy abruptos en la densidad $n(r)$, ya que LDA lo que hace es un aproximación local de la densidad. En estos casos se usa otra aproximación que es la llamada Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Esta aproximación consiste en incluir en la energía de correlación E_{xc} la dependencia con el gradiente de la densidad en cada punto, de tal manera que :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r)v_{xc}^{GGA}[n(r), \nabla n(r)]dr.$$

Existen más métodos que pueden mejorar los resultados obtenidos aunque su coste computacional sea mayor. Uno de ellos es, por ejemplo, la aproximación meta-GGA la cual consiste en incluir en v_{xc} , además de la dependencia con $n(r)$ y $\nabla n(r)$, una dependencia con la densidad de energía cinética $t(r)$.

3.1.4 Tratamiento de los electrones del core.

Todo lo planteado hasta el momento tiene en cuenta todos los electrones, por lo que el cálculo puede resultar muy costoso computacionalmente. Los electrones más externos son los únicos que juegan un papel fundamental a la hora de formar enlaces mientras que los más internos mantienen su nivel de energía y su función de onda casi sin alterarse. Por esta razón, una aproximación que conlleva menos coste computacional y da resultados buenos consiste en suponer que los electrones internos forman parte del core que supondremos "congelado", de manera que sólo los electrones de valencia (los externos) son los que entran explícitamente en los cálculos. En resumen, el estudio se reduce al tratamiento explícito de los electrones de valencia los cuales se encuentran sometidos a potenciales efectivos o pseudopotenciales que tienen en cuenta las interacciones de los electrones del core. Esta aproximación es la utilizada en las implementaciones DFT más eficientes computacionalmente, como la que usaremos nosotros.

3.2 Magnetismo en los materiales

Las propiedades magnéticas de los materiales son difíciles de estudiar a nivel mecánico-cuántico. Sin embargo, son muy importantes en la actualidad por sus múltiples aplicaciones, como ya hemos mencionado en la introducción.

3.2.1 Momento magnético

Considerese un electrón de masa m y de carga e , que orbita en una órbita de Bohr de radio r y con una velocidad v . Es como si tuviéramos una carga que circula en una espira, y por lo tanto, produce una corriente:

$$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r}$$

donde T es el periodo del electrón que circula en la órbita.

Si estamos a distancias grandes, esta espira de corriente crea el mismo campo magnético que el que crearía un dipolo magnético localizado en el centro de la espira y orientado perpendicular al plano de ella. Para una corriente i en una espira de área A , el momento dipolar magnético μ_L del dipolo equivalente es:

$$\mu_L = iA.$$

Debido a que el electrón tiene una carga negativa, su momento magnético dipolar μ_L es antiparalelo a su momento angular orbital L :

$$L = mvr$$

combinando las tres ecuaciones anteriores, se llega a:

$$\frac{\mu_L}{L} = \frac{evr}{2mvr} = \frac{e}{2m}$$

Se observa, por lo tanto, que esta relación puede ponerse como una combinación de constantes universales:

$$\frac{\mu_L}{L} = \frac{\mu_B g_L}{\hbar},$$

donde μ_B es la unidad natural de medida de los momentos magnéticos y se denomina magnetón de Bohr, g_L es el factor giromagnético. Es posible escribir la última ecuación de manera que refleje el carácter vectorial del momento magnético, su magnitud y su orientación con respecto a L . Esta ecuación es:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{g_L \mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

El signo menos refleja el hecho de que el vector del momento magnético es antiparalelo con el vector \vec{L} .

Para hacer el paso de la mecánica clásica a la mecánica cuántica se hace uso del principio de correspondencia y se resuelven las ecuaciones en autovalores de los correspondientes observables.

Hasta aquí solo se ha hablado del momento magnético orbital, pero también existe un momento magnético de spin μ_s que no tiene análogo clásico y que, al igual que el momento magnético orbital, tendrá un papel importante en el estudio de estos sistemas.

Se supone que un electrón tiene un momento magnético dipolar intrínseco μ_s debido al hecho de que tiene un momento angular intrínseco \vec{S} llamado spin. Los operadores \vec{S} y S_z están relacionadas con dos números cuánticos s y m_s mediante relaciones de cuantización que son idénticas a las del momento orbital. Se llega a que: $\mu_s = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} S$ donde ahora g_s es el factor giromagnético de spin.

Por lo tanto, el momento magnético total está formado por el momento magnético angular y el momento magnético de spin. La mecánica cuántica nos enseña a sumar momentos angulares. Ayudándonos del teorema de Wigner-Eckhart, obtenemos:

$$\vec{\mu} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

siendo g_j el factor de Landé, el cual:

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

Cuando se aplica un campo magnético externo, éste tiende a alinear el dipolo magnético con él. Esta propiedad de los momentos magnéticos es la que se usa

para grabar la información.

Si el campo magnético aplicado es uniforme en el espacio, no habrá sobre el dipolo una fuerza neta de traslación (aunque evidentemente habrá un impulso rotativo). Sin embargo, si el campo no es uniforme, existirá, además del impulso rotativo, una fuerza traslacional.

Nuestro sistema es un sistema multielectrónico en el que el momento magnético total resulta del acoplamiento de los momentos orbital y de espín según las reglas de la mecánica cuántica.

3.2.2 Acoplamiento espín órbita

En una visión clásica del átomo sabemos que el electrón interactúa con el 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 de la forma:

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

Este campo magnético interactúa con el momento magnético intrínseco del electrón. Si asumimos un campo coulombiano, tenemos en cuenta que $\vec{p} \times \vec{r} = -\vec{L}$, se llega a que la energía de esta interacción entre el electrón y el núcleo es de la forma:

$$U_{SO} = \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Es decir, este término representa la interacción del espín del electrón por el movimiento de éste en el campo electrostático generado por el núcleo. Comparando las ordenes de magnitud de esta interacción con la energía electrostática del electrón, tenemos:

$$\frac{U}{H_0} \approx \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2$$

Como hemos comentado, los cálculos llevados a cabo hasta el momento son cálculos no relativistas, pero la interacción spin orbita que nos interesa surge de hacer un tratamiento relativista. El potencial que da cuenta de la energía de intercambio y correcciones para el hamiltoniano relativista puede ser escrito como:

$$V_{rel} = V^{SC} + V^{SO} = \sum_{l,m} [V_l 1_\sigma + V_l^{SO} \vec{L} \cdot \vec{S}] |l, m\rangle \langle l, m|$$

donde 1_σ es el operador unidad, V_l es diagonal y da cuenta de las correcciones cinemáticas y de Darwin, y , por último, el término de interacción SO no es diagonal ya que:

$$\vec{L} \vec{S} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} L_z & L_- \\ L_+ & -L_z \end{bmatrix}$$

Por lo tanto, un cálculo que considere la interacción SO debe realizarse en la aproximación de magnetismo no colineal. Además, debido a los órdenes de magnitud respecto a la energía electrostática, las diferencias de energía correspondientes a distintos ejes de cuantización del momento magnético son, al menos un orden de magnitud menores (μeV o pocos meV típicamente) por lo que el cálculo autoconsistente requiere más precisión.

Capítulo 4

Procedimiento y resultados.

El sistema que hemos estudiado es un dímero de cobalto con un recubrimiento de diez átomos de cobre y se buscará calcular las propiedades magnéticas incluyendo el efecto de spin-órbita para el estado fundamental. Con objetivo de que el posible bit magnético sea real, buscamos el posible estado fundamental del cluster Co_2Cu_{10} .

4.1 Descripción del método

4.1.1 Planteamiento del problema

Para hacer este trabajo hemos usado el código VASP [5] con potenciales PAW (Projector Augmented Wave) para describir las interacciones de los electrones del core y la aproximación GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof [6] al potencial de intercambio y correlación. VASP crea una solución iterativa de las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría del funcional de la densidad, usando una base de ondas planas (con un cutoff de 300 eV en nuestro caso) y condiciones de contorno.

Los potenciales PAW proceden de cálculos relativistas. Estos potenciales efectivos relativistas consisten en términos diagonales que contienen las correcciones de la masa con la velocidad y las correcciones de Darwin. Por otro lado, el acoplamiento spin-órbita hace que aparezcan términos no diagonales. Estos términos no diagonales también aparecen cuando el sistema tiene una densidad de magnetización no colineal.

El acople espín-órbita tiene una enorme importancia en el magnetismo, pues da cuenta de la energía de anisotropía magnética en el régimen superparamagnético (MAE). El acoplamiento provoca la existencia de una dirección del momento magnético que definirá el llamado eje de fácil magnetización, donde la energía será mínima y una dirección donde la energía será máxima, siendo el eje de difícil magnetización. La MAE se puede estimar como la diferencia de energía existente entre los estados correspondientes al eje fácil y al eje difícil. Por lo tanto, hay que encontrar estos ejes, y el cálculo autoconsistente para la parte electrónica debe realizarse con alta precisión: 10^{-7} eV para garantizar diferencias de energía fiables del orden de μeV . Como se acaba de comentar, el trabajo se realiza con VASP, el cual resuelve las ecuaciones de KS de manera iterativa con la precisión marcada por el usuario (10^{-7} eV).

Debemos encontrar la posible estructura fundamental de $\text{Co}_2\text{Cu}_{10}$. Para ello, hemos partido del trabajo de Aguilera-Granja et. al [7] en el que estudiaron, utilizando DFT- GGA con pseudopotenciales para los electrones del core y una base de orbitales atómicos, la nanoaleación Co_nCu_m ($n+m$)=12 sin considerar la interacción SO (es decir, un cálculo relativista escalar). Hemos partido de las configuraciones propuestas por estos autores como más estables (figura 4.1) dentro de 4 familias estructurales, que son las correspondientes a los isómeros de más baja energía de Co_{12} y Cu_{12} . Hemos reoptimizado las estructuras con VASP utilizando gradientes conjugados con una precisión de 10^{-3} eV/Åy sin el término de SO en un primer cálculo.

Encontramos algunas diferencias respecto a los resultados obtenidos por Aguilera-Granja et. al. [7] La configuración más estable según Aguilera et. al es la ICOP, mientras que con VASP obtenemos la BBP, resultando la ICOP a solamente 24 meV como primer isómero. En principio, es de esperar que los cálculos VASP sean más fiables debido a que la base de ondas planas es una base completa y a que el tratamiento de las interacciones del core por medio de PAW es más exacta que por medio de pseudopotenciales.

Como la estructura menos energética dista muy poco de la siguiente estructura más estable, haremos los cálculo con SO tanto para la BBP como para la ICOP, ya que no se puede asegurar a priori que la que ahora se obtenga como

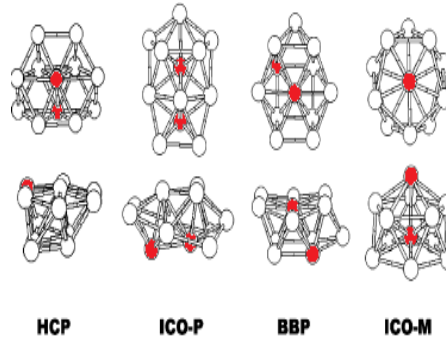


Figura 4.1: Configuraciones propuestas para el Co_2Cu_{10} en la referencia [7] como las más estables dentro de cuatro familias estructurales correspondientes a los isómeros de más baja energía de Co_{12} y Cu_{12} . Se muestran dos vistas de cada configuración.

la más estable vaya luego a seguir siéndolo.

También se estudiará el dímero de cobalto libre en su estado fundamental para poder saber cuál es efecto que produce el recubrimiento de cobre sobre éste.

4.1.2 Estrategia de cálculo

La precisión impuesta por nosotros es de 10^{-7} eV en la parte electrónica, como ya hemos mencionado. Esta precisión es bastante grande permitiendo que los resultados obtenidos sean muy fiables. Conseguir esta precisión es difícil y muy costoso computacionalmente si se hace todo en un solo paso, por esta razón se hacen distintos pasos. Por lo tanto, la estrategia del cálculo consiste en refinar progresivamente la densidad de carga y la estructura, usando para ello la densidad y estructura calculadas en el paso anterior.

El primer paso es un cálculo relativista escalar en el que se relaja la geometría y con la aproximación de magnetismo colineal. Un cálculo colineal significa que el eje de cuantización es el mismo en todo el sistema, y por lo tanto, al rotarlos no se modifica la energía. La precisión que se impone en la parte electrónica es 10^{-4} eV y en la relajación de la estructura es de 10^{-3} eV/Å. A continuación, se tiene en cuenta el acoplo spín-órbita imponiendo en los cálculos la precisión de 10^{-7} y usando la geometría calculada en el paso an-

terior sin hacer modificaciones en ella. Para hacer este paso se usa como input la densidad de carga calculada en el paso anterior. Al introducir la interacción spín-órbita, los cálculos ya son no-colineales; es decir, ahora la rotación de los momentos magnéticos y la contribución SO provoca un cambio en la energía del sistema. Es necesario determinar un eje de cuantización del momento magnético total, que llamaremos SAXIS. Al final del cálculo obtenemos la orientación absoluta del momento magnético respecto a la geometría del cluster.

En el último paso, se permite relajar la geometría que se obtuvo en el primer paso y se hace un cálculo autoconsistente completo con el cual se puede obtener la densidad de carga eléctrica, el momento magnético total, la energía, así como las contribuciones de spín y orbital.

Para poder determinar la MAE (diferencia de energía entre el eje difícil de magnetización y el eje fácil) probaremos distintos SAXIS ya que a priori no se sabe cuáles van a ser. Por lo tanto, un cálculo con SO es mucho más costoso que el cálculo relativista escalar, no solo por la precisión requerida, sino por el tratamiento no colineal y por la necesidad de realizar varios cálculos independientes para hacer un muestreo razonable de posibles ejes de cuantización.

Los SAXIS propuestos para la geometría BBP son los que aparecen en la siguiente imagen:

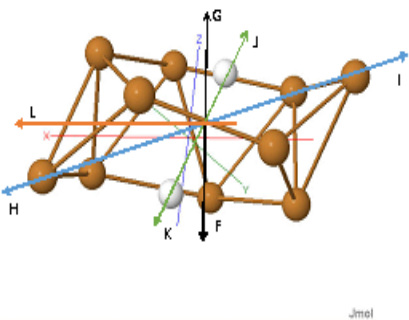


Figura 4.2: SAXIS propuestos para la geometría BBP.

Los propuestos para la ICOP son:

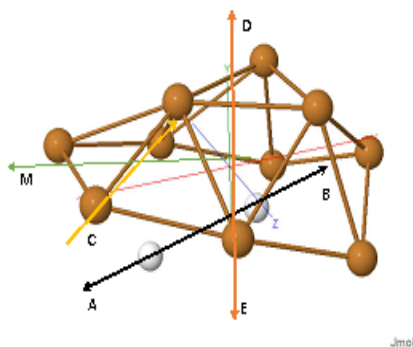


Figura 4.3: SAXIS propuestos para la geometría ICOP.

Hay que tener en cuenta que la orientación de estas figuras es distinta a la que aparece en la imagen 4.1 ya que con estas orientaciones se pondrá a pintar más fácilmente los momentos magnéticos que aparecerán en la sección 4.2.3.

Cuando se hacen cálculos no colineales, hay que tener en cuenta que los resultados que salen con VASP para los momentos magnéticos de espín, están referidos al eje de cuantización de espín por lo que hay que rotarlos para poder visualizarlos referidos al cluster, mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \cos(\beta)\cos(\alpha)\mu'_x - \sin(\alpha)\mu'_y + \sin(\beta)\cos(\alpha)\mu'_z \\ \mu_y &= \cos(\beta)\sin(\alpha)\mu'_x + \cos(\alpha)\mu'_y + \sin(\beta)\sin(\alpha)\mu'_z \\ \mu_z &= -\sin(\beta)\mu'_x + \cos(\beta)\mu'_z\end{aligned}$$

los μ' que aparecen en las expresiones son los que resultan del cálculo VASP, los cuales hay que rotar para poder observarlos referidos al cluster como acabamos de comentar, β es el ángulo que forma SAXIS con el vector (0,0,1), y α es el ángulo que forma SAXIS con el vector (1,0,0).

Para hacer todas estas cuentas se ha escrito un programa en C que ha permitido agilizar el trabajo. Este programa está en el Apéndice I.

4.1.3 Forma de analizar los resultados

La MAE la obtendremos calculando la diferencia de energía entre los estados correspondientes a los ejes de difícil y fácil magnetización. Esto se puede conocer ya que como hemos comentado anteriormente calcularemos la energía para distintos SAXIS. De estos, el que corresponda a la configuración menos estable será el eje de difícil magnetización y el de la más estable, el de fácil magnetización.

En este trabajo, a parte de conocer la MAE y el momento magnético total, calcularemos cual es la contribución orbital y de espín en cada átomo, por lo que será necesario tener una idea de cuántos electrones de valencia habrá en cada átomo, así como de momento orbital y de espín. Esta información es valiosa ya que experimentalmente no se puede obtener la distribución local de carga y de momento magnético en el cluster.

Para calcular esto, lo que hace VASP es proyectar la densidad de carga polarizada de espín sobre esferas de Wigner-Seitz centradas en cada átomo y lo que hace es contabilizar las magnitudes físicas como la cantidad integrada que queda dentro de la esfera asociada a cada átomo quedando la parte entre las esferas sin contabilizar. Por esta razón, el cálculo que hace VASP de las magnitudes físicas de cada átomo, es solo aproximado. Es decir, por ejemplo, el momento magnético total lo da correcto, pero lo que no hace de forma exacta es el reparto de éste en cada átomo, así que sumando todas las contribuciones locales no se obtiene el momento total.

Una forma de obtener la contribución exacta de cada uno de los átomos es el método de Bader [8], que es el que hemos usado y se basa en una partición en volúmenes subdividiendo el sistema en regiones en cuya frontera la derivada direccional de la densidad de carga electrónica es nula. De tal manera que mientras que antes eran las esferas de Wigner-Seitz las que contenían en su interior las propiedades físicas de cada átomo, ahora las propiedades vienen determinadas por estas regiones con la ventaja de que en la suma de éstas está contenida toda la densidad electrónica del átomo.

4.2 Resultados

4.2.1 Propiedades estructurales.

Que el dímero de cobalto se vea recubierto por diez átomos de cobre produce una modificación, entre otras cosas, de sus propiedades estructurales, es decir, de la distancia $Co - Co$.

Hemos observado que la distancia entre los átomos de cobalto se ve aumentada significativamente por la presencia del cobre. Midiendo cuando la estructura está relajada, para el caso de la geometría BBP hemos obtenido que los cobaltos se encuentran a una distancia $Co - Co$ de 2.20\AA ; para la geometría ICOP se obtiene una distancia de 2.17\AA . Como referencia, la distancia interatómica del dímero aislado Co_2 es de 1.96\AA .

Por lo tanto, llegamos a la siguiente conclusión; cuando los átomos de cobalto se ven dentro de la envoltura de cobre, los cobaltos tienden a separarse, debido posiblemente a que el enlace $Co - Cu$ que se forma y que debilita el enlace $Co - Co$.

Comparando con los resultados de Aguilera-Granja et. al [7], se aprecia que ellos obtienen distancias $Co - Co$ un 4% mayores que nosotros.

4.2.2 Energía de anisotropía magnética (MAE).

Calculando la energía para cada eje de magnetización (SAXIS) en cada estructura, podemos conocer la energía de anisotropía magnética (MAE). Para la estructura BBP, hemos encontrado las energías que aparecen en la tabla 4.1 :

A la vista de los resultados, para la estructura BBP, que es el estado fundamental, el eje de fácil magnetización es el eje L y el eje de difícil magnetización es el eje K. El eje F se encuentra a tan sólo 0.08 meV del eje fácil. Todas las demás orientaciones implican una barrera de alrededor de 25 meV . Por lo tanto, la energía de anisotropía magnética de la estructura BBP es de : 25 meV

Haciendo lo mismo para la estructura ICOP, la MAE es de tan solo 0.7 meV

<i>Eje</i>	<i>Diferencia de energía respecto al estado fundamental (meV)</i>
F	0.08
G	25.4
H	25.4
I	25.4
J	25.4
K	25.5
L	0

Tabla 4.1: Incrementos de energía de la BBP .

<i>Eje</i>	<i>Diferencia de energía respecto al estado fundamental (meV)</i>
A	0.4
B	0.7
C	0
D	0.08
E	0.3
M	0.1

Tabla 4.2: Incrementos de energía de la ICOP .

Llegamos a la conclusión de que la geometría más estable sigue siendo la BBP tal y como salió en el cálculo sin spín-órbita.

También se ha calculado la energía de anisotropía magnética del dímero de cobalto libre, es decir, a la distancia a la que se encuentran los átomos de Co si no están recubiertos por cobre. Los ejes de magnetización que se han propuesto son: $[1,0,0]$ y el $[0,0,1]$. El primero es el eje axial y el segundo es el eje perpendicular. Obtenemos una MAE de $5meV$ con el eje axial como eje fácil

Por lo tanto, vemos que el recubrimiento con Cu produce un aumento de la MAE de un factor 5 para la estructura del estado fundamental, de acuerdo con los experimentos de F. Luis et al [7], pero también en el límite de miniaturización. Con el objeto de analizar si este aumento se debe a la expansión de la separación $Co - Co$ producida por el recubrimiento, también se ha hecho un cálculo de la MAE para el dímero de cobalto sin recubrimiento a la distancia de $2,20\text{\AA}$, es decir, a la distancia que se encuentra el dímero cuando está en la estructura BBP. En esta situación se encuentra una MAE de 1 meV , es decir, menor incluso que la del Co_2 aislado con su distancia óptima. Por lo tanto, el aumento de la MAE debido al recubrimiento de Cu tiene su origen en el enlace

$Co - Cu$ producido en la nanoaleación. Pero es interesante también que a esta escala de tamaños, la simetría es relevante.

En general, la MAE del cluster y de sistemas de elementos de transición 3d es del orden de μeV o unos pocos meV , mientras que las de elementos 5d es mayor [9]. Por ejemplo, el dímero de Os_2 tiene una MAE de 28.8 meV y el de Pt_2 46.3 meV . Vemos aquí que combinando dos elementos 3d (Co y Cu) podemos obtener una MAE comparable a la de un dímero 5d.

Por último, otra cosa que se puede conocer una vez que se ha calculado cuál es la MAE del sistema es la temperatura de bloqueo (T_b), es decir, hasta qué temperatura la información grabada en este bit magnético, Co_2Cu_{10} , permanecería grabada durante un periodo de tiempo aceptable (300 años por ejemplo) para poderlo usar en un dispositivo. Para ello, usamos la expresión:

$$t = \frac{1}{f_0} \exp \frac{E_{MAE}}{kT_b}$$

donde t es el tiempo de vida del estado magnético, f_0 es la frecuencia de intentos por atravesar la barrera de remagnetización, que se estima con la MAE. Para $t \approx 300$ años,

$$T_b = \frac{1}{20 \ln 10} \frac{MAE}{k} \approx 0.02 \frac{MAE}{k}$$

para el Co_2Cu_{10} , $MAE = 25 \text{ meV}$, con lo cual $T_b = 290\text{K}$, que es la temperatura que aguantaría el bit hasta perder la información por fluctuaciones térmicas (casi temperatura ambiente). Esto mejora la eficiencia del dímero Co_2 aislado, cuya T_b sería sólo de $T_b = 58\text{K}$.

4.2.3 Momentos magnéticos. Contribución orbital y de espín.

Como ya se ha comentado antes, VASP da el valor exacto del momento orbital total y el momento de espín total. A la hora de hacer el reparto de los momentos magnéticos totales, el momento orbital de cada átomo lo da bien, pero el momento espín de cada átomo no es exacto; por esta razón, estos últimos los calculamos usando el método Bader. Además, los momentos orbitales (el total y los de cada átomo) ya están referidos al eje del laboratorio, pero los de espín no lo están, por lo que tuvimos que usar las expresiones dadas anterior-

mente para rotarlos.

Se observa que la contribución al momento magnético total por parte del momento orbital es mucho menor que la contribución del momento de espín. Así que, casi toda su magnetización es debida al espín, algo típico en clusters y otros sistemas de metales de transición [9]. En las figuras que se darán a continuación, las flechas azules hacen referencia al momento orbital mientras que las negras al momento de spin. Para que se pueden ver todos los momentos, ha sido necesario ampliar los momentos orbitales y los de espín del Cu. Hemos multiplicado por un factor 7 a los momentos orbitales del Co, por un factor de 175 a los momentos orbitales del Cu y por un factor de 20 a los momentos de spin del Cu.

Primero mostraremos los resultados encontrados para la geometría BBP y luego la de ICOP.

Entonces, para la estructura BBP:

Para el eje de fácil magnetización los momentos magnéticos se ordenan de la siguiente manera:

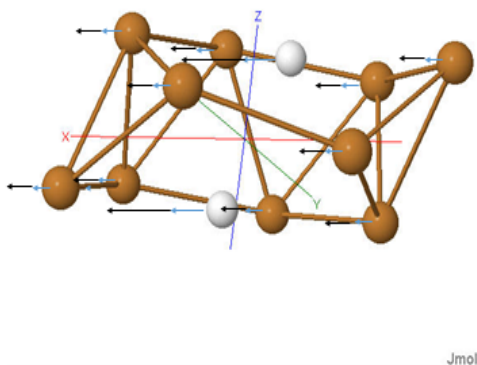


Figura 4.4: Distribución de los momentos magnéticos orbitales y de espín en la estructura BBP con el eje de fácil magnetización.

El momento orbital total es: $\mu_{LT} = 0.31\mu_B$

El momento de spin total es: $\mu_{ST} = 3.99\mu_B$

Para el eje de difícil magnetización los momentos magnéticos se ordenan de la siguiente manera:

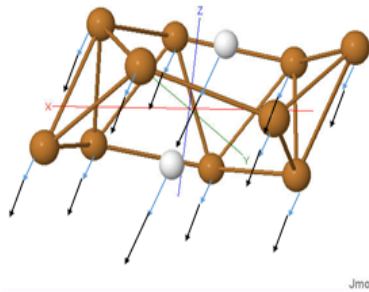


Figura 4.5: Distribución de los momentos magnéticos orbitales y de espín en la estructura BBP con el eje de difícil magnetización.

El momento orbital total es: $\mu_{LT} = 0.31\mu_B$

El momento de espín total es: $\mu_{ST} = 3.63\mu_B$

Estas contribuciones se podrían medir experimentalmente con espectrometría XMCD, pero las contribuciones locales no, por lo tanto, es necesario realizar los cálculos para saber cómo está distribuido la densidad de carga y de momento magnético en el cluster. El momento de spin de cada átomo de Co es de unos $1.85\mu_B$ y el de cada átomo de Cu de unos $0.04\mu_B$. La polarización de spin del Cu se debe a la transferencia de carga, de unos 0.4 electrones del Co al Cu.

Hacemos lo mismo ahora para la geometría ICOP. En las siguientes figuras encontramos los momentos magnéticos para el eje de fácil magnetización y de difícil magnetización para la estructura ICOP:

Para el eje de fácil magnetización los momentos magnéticos se ordenan de la siguiente manera:

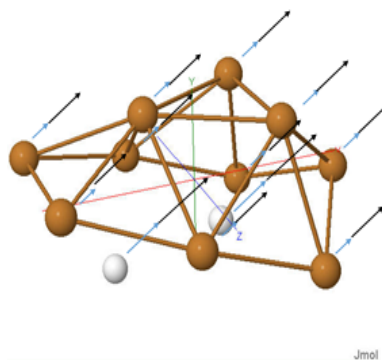


Figura 4.6: Distribución de los momentos magnéticos orbitales y de spin en la estructura ICOP con el eje de fácil magnetización.

El momento orbital total es: $\mu_{LT} = 0.33\mu_B$

El momento de spin total es: $\mu_{ST} = 3.99\mu_B$

Para el eje de difícil magnetización los momentos magnéticos se ordenan de la siguiente manera:

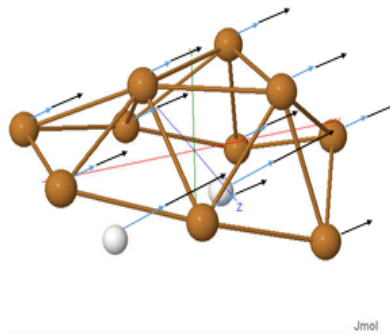


Figura 4.7: Distribución de los momentos magnéticos orbitales y de espín en la estructura ICOP con el eje de difícil magnetización.

El momento orbital total es: $\mu_{LT} = 0.31\mu_B$

El momento de spin total es: $\mu_{ST} = 3.99\mu_B$

Capítulo 5

Conclusiones.

En este trabajo, se ha estudiado una nanoaleación de dos átomos de cobalto recubiertos por diez átomos de cobre, el cluster Co_2Cu_{10} . Hemos encontrado que la geometría fundamental es la BBP y hemos obtenido los ejes de fácil magnetización y de difícil magnetización con una MAE de 25 meV.

Se observa también que cuando recubrimos el dímero de cobalto con cobre, la distancia a la que se encuentran los cobaltos es mayor que a la que se encontrarían si no estuviesen recubiertos. A la vista de los resultados, observamos que cuando se recubre con cobre el dímero de cobalto la energía de anisotropía magnética es aproximadamente 5 veces mayor que la que tiene el dímero de cobalto libre. Esta tendencia está de acuerdo con los experimentos, pero lo hemos obtenido en el límite de miniaturización. Como la MAE obtenida para el dímero libre a la distancia fijada por el recubrimiento es aproximadamente 1meV, se concluye que la modificación de la MAE es debida al efecto electrónico que produce el recubrimiento de cobre, no simplemente a la modificación de la estructura que sufre el Co por la presencia de los diez átomos de Cu.

Por otro lado, después de estudiar el sistema, observamos que al juntar dos elementos 3d (Co y Cu) se obtiene una MAE del orden de la que tiene un dímero de metal de transición 5d. En los cluster 3d en general, el momento magnético es grande pero no está acoplado en la red, mientras que los 5d si lo está pero su momento magnético es pequeño, por eso al unir dos materiales de este tipo se puede conseguir grandes momentos magnéticos y acoplados a la red. Lo que hemos observado en este trabajo es que al juntar dos elementos 3d, como son el cobre y el cobalto, también se pueden conseguir momentos magnéticos grandes y además acoplados con la red.

Finalmente, la nanoalección Co_2Cu_{10} tendrá una temperatura de bloqueo de 290K, 5 veces superior a la que tendrá Co_2 , lo que mejorará su calidad como bit magnético para almacenamiento de información. No obstante, habrá que ver el efecto de depositarlo en un sustrato. La búsqueda de granos magnéticos con mejores propiedades magnéticas es una línea de investigación activa actualmente y es parte de los objetivos del proyecto FIS2014-59279-P que se lleva a cabo en la UVa. Quedaría por analizar más a fondo el origen del aumento de la MAE en esta geometría, y por estudiar el recubrimiento con Au, otros tamaños, la deposición de estos bits en un sustrato, y lo que surja.

Apéndice I

En este apéndice aparece el programa en C que hemos hecho para rotar los momentos magnéticos de spín y visualizarlos en el sistema de referencia del cluster.

```

int main() {

    double Saxisx, Saxisy, Saxisz, u1,u2,u3 ;
    double beta, alfa, beta1, alfa1, PI;
    double U1, U2, U3 ;

    Saxisx=
    Saxisy=
    Saxisz=
    u1=
    u2=
    u3=

    beta=acos(Saxisz / (sqrt(Saxisx*Saxisx+Saxisy*Saxisy+Saxisz*Saxisz)));
    alfa=acos(Saxisx / (sqrt(Saxisx*Saxisx+Saxisy*Saxisy+Saxisz*Saxisz)));

    printf("beta=%f alfa=%f", beta, alfa);

    PI=4*atan(1.0);

    beta1=beta*(360.0/(2.0*PI));
    alfa1=alfa*(360.0/(2.0*PI));

```

```
printf("beta1=%f alfa1=%f", beta1, alfa1);

U1=cos(beta)*cos(alfa)*u1-sin(alfa)*u2+sin(beta)*cos(alfa)*u3;
U2=cos(beta)*sin(alfa)*u1+cos(alfa)*u2+sin(beta)*sin(alfa)*u3;
U3=-sin(beta)*u1+cos(beta)*u3;

printf("U1=%f U2=%f U3=%f beta1=%f alfa1=%f", U1, U2, U3, beta1, alfa1);

return 0;
}
```

Bibliografía

- [1] F. LUIS ET. AL , 2006, 76, 142-148.
- [2] M. NIEMEYER ET. AL., Physical Rev. Letters, 2012, 118, 057201.
- [3] F. HOHENBERG, W.KOHN, Physical Rev. Letters, 1964,136, 864.
- [4] W.KOHN, L.J SHAM, Physical Review, 1965, 140, 1133.
- [5] G. KRESSE AND J.FURTHMULLER, Comput.Mater, 1966, 6, 15; Phys. Rev.B, 1996, 54, 11169.
- [6] J.P. PERDEW, K. BURKE AND M. ERNZERHOF, Phys. Rev. Letters, 1996, 77, 3865.
- [7] F. AGUILERA ET. AL, The Journal of Physical Chemistry, 2012, 116, 9353-9360.
- [8] R.F.W. BADER, Oxford, 1990.
- [9] PIOTR BLONSKI AND JURGEN HAFNER, Journal of Physical Condensed Matter, 2011, 23, 136001; Phys. Rev. B, 2009, 79, 224418.
- [10] PEDRO RUIZ-DÍAZ, V. STEPONYAK AND S.STEPONYAK , The Journal of Physical Chemistry, 2015.