

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**

INSTITUTO DE FÍSICA

**PROPIEDADES MAGNÉTICAS
DE NANOALEACIONES DE Fe-Pt**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

Presenta:

ANA PAULINA PONCE TADEO

Asesores de tesis:

Dr. Jesús G. Dorantes Dávila

Dr. José Luis Ricardo Chávez

27 de Enero de 2012

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades magnéticas y estructurales de nanoaleaciones de Fe_nPt_m para $m + n \leq 5$ en el marco de la teoría de primeros principios de la funcional de la densidad (DFT) utilizando el código VASP (Viena *ab initio* Simulation Package), que es una implementación eficiente del esquema de Kohn-Sham en una base de ondas planas aumentadas con proyectores (método PAW) incluyendo la aproximación de gradiente generalizado de la funcional de intercambio y correlación. Las propiedades magnéticas y su relación con la estructura y composición de los agregados se determinaron mediante una optimización concienzuda y autoconsistente de la geometría y la configuración magnética para distintos tamaños y composiciones.

Se muestra que las configuraciones cercanas a 50% de mezcla de Fe y Pt son más estables que los agregados de Fe y Pt puros y adoptan estructuras parecidas a las de los agregados de Pt pero guiadas por la tendencia de aumentar los enlaces Fe-Pt manteniendo un núcleo compacto y magnético de Fe. Estos agregados poseen propiedades magnéticas fuertes y muchas excitaciones estructurales y magnéticas de baja energía.

Índice general

1. Introducción	3
2. Método Teórico	7
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	7
2.1.1. VASP	10
3. Resultados y Discusión	13
3.1. Optimización de los agregados de Fe_nPt_m ($n+m \leq 5$)	13
3.2. Dímeros	16
3.3. Trímeros	19
3.4. Tetrámeros	27
3.5. Pentámeros	30
3.6. Comparación de resultados	35
4. Conclusiones y perspectivas	44
A. Cálculo de la estructura electrónica en el marco de la teoría del funcional de la densidad	46
A.1. El Enfoque de la función de onda	46
A.2. Teoría del funcional de la densidad	47
A.2.1. El Teorema de Hohenberg-Kohn	47
A.2.2. El esquema de Kohn-Sham	48

Capítulo 1

Introducción

En años recientes, la industria ha crecido a pasos acelerados, donde uno de los sectores más sobresalientes es la industria de almacenamiento de la información. El método más utilizado es el de grabación magnética debido a que ofrece una gran variedad de formatos y medios de almacenamiento (cinta magnética, discos duros, disquetes, etc.). Por otro lado, los avances en el desarrollo de nuevos materiales magnéticos han contribuido disminuir en los costos, además de que se han reemplazado los diversos dispositivos de grabación con otros más pequeños y más económicos de fabricar, y lo más importante, se ha logrado un incremento en la densidad de almacenaje, esto es, guardar más información en una cierta área de la superficie del medio de grabación.

Uno de los objetivos de este campo es el de buscar nuevos materiales para incrementar el almacenaje de información. En este sentido, la Física juega un papel muy importante, por su capacidad de caracterizar y diseñar materiales a la escala nanoscópica. Los elementos más convenientes y prometedores para el desarrollo de nuevos materiales de almacenamiento, son los metales de transición. En particular, las nanopartículas (NP) de metales de transición 3d, han sido objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales [1, 2, 3, 4]. Las propiedades electrónicas y magnéticas de los cúmulos de metales de transición están determinadas principalmente por los electrones de la banda d , los cuáles son de carácter itinerante. Desde un punto de vista tecnológico, se desea obtener sistemas de grabación magnética de alta densidad, donde la magnetización necesita apuntar en una dirección dada en el espacio, por lo que es necesario desarrollar nanopartículas magnéticas que combinen alta saturación de magnetización (MS) y una gran energía de

anisotropía magnética (MAE). Esto puede ser logrado teniendo un metal de transición ferromagnético 3d (TM) asociado con un segundo elemento más pesado que presente un fuerte acoplamiento de espín-órbita y la contribución a la magnetización total sea significativa. Los elementos de transición puros 3d tienen la característica de tener momentos magnéticos grandes pero un acoplamiento espín-órbita pequeño (MAE pequeña), y los elementos de transición 4d y 5d tienen un acoplamiento espín-órbita fuerte (MAE grande). Por lo tanto, se espera que las nanoaleaciones de metales de transición son las adecuadas para alcanzar el propósito de una alta densidad en grabación magnética.

Lo anterior ha dado como resultado que en los últimos años se haya incrementado de manera importante el estudio de las nanoaleaciones magnéticas. Actualmente, se conoce que para sistemas compuestos por metales magnéticos 3d (e. g. Cr, Fe, Co y Ni) y metales altamente polarizables 4d ó 5d (e. g. Rh, Pd y Pt) y bajo ciertas condiciones, se puede tomar ventaja del gran acoplamiento espín-órbita en las capas 4d ó 5d, para incrementar y controlar la energía de anisotropía magnética (MAE) de las NPs. Trabajos previos han observado estas notables propiedades experimentales en aleaciones de nanopartículas, tanto como en NPs monometálicas y películas depositadas en sustratos altamente polarizables [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Una de las cuestiones centrales en este campo es entender y controlar las propiedades electrónicas y magnéticas como función de la estructura, composición y orden químico de las dos especies dentro de las aleaciones de NPs.

Desde el punto de vista experimental, se han realizado considerables esfuerzos en la síntesis de FePt, CoPt, CoRh, FeRh y CoMn que van desde pocos átomos hasta un tamaño de alrededor de 20 nm. Por ejemplo, F. Tourneus et al., reportó la síntesis y caracterización de clusters bien definidos de CoPt con un diámetro medio de 3nm, producidos en condiciones de ultra alto vacío [13]. C. Moutafis et al., usando microscopía de fuerza magnética, presentan evidencia experimental de la existencia de burbujas magnéticas en nanopuntos circulares de alta calidad de FePt [14]. T. H. Kim y colaboradores encontraron evidencia de la formación de un reentrante de fase spin-vidrio en la aleación de los componentes ferromagnéticos CoPt₃ y MnPt₃ [15]. P. de la Presa et al., reportaron nuevos resultados en oxidación espontánea de nanopartículas desordenadas de FePt fcc. A menudo se necesita calentamiento térmico con el fin de inducir el orden químico deseado con el resultante incremento del tamaño medio de la partícula debido a la coalescencia. Diferentes condiciones de crecimiento pueden llevar a segregar clusters con un core 4d

y una cubierta exterior 3d o viceversa. Manipulaciones post-síntesis pueden inducir diferentes grados de entremezclados en las interfaces 3d/4d ó 3d/5d incluyendo difusión de superficie, aleaciones ordenadas ó desordenadas, etc. [16]. Las mediciones de la magnetización permiten cuantificar la dependencia entre la composición y el momento magnético promedio [10], y el posible crecimiento de la MAE [17] sobre la aleación. Más recientemente, resultados preliminares han sido obtenidos en sistemas FeRh, los cuales muestran comportamientos más complejos como una consecuencia de la competencia entre interacciones locales ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AF). Estructuras de espín no colineales son altamente probables en el cascarón. En cuanto a las diferentes interfaces, en películas delgadas de FeRh se ha observado la presencia de capas magnéticamente muertas de Fe[18, 19] lo cuál ha sido corroborado teóricamente[20, 21]. Experimentos en dicroísmo magnético circular de rayos X (XMCD), permiten cuantificar las polarizaciones orbitales y de espín de elementos específicos 3d, 4d y 5d, proporcionando un enlace entre el comportamiento magnético global y microscópico. Es por lo tanto importante desarrollar una descripción teórica detallada de la interacción entre el magnetismo 3d y 4d ó 5d a nivel de nanoescala.

Las investigaciones teóricas previas de las propiedades magnéticas de nanoaleaciones magnéticas están basadas principalmente en modelos no relativistas [22, 23, 24] o métodos de primeros principios [25, 26, 27]. Por ejemplo, M. E. Gruner et al., realizaron cálculos del funcional de la densidad a gran escala y proporcionan una visión sistemática de la dependencia del tamaño del orden energético y las propiedades magnéticas de varias morfologías de clusters de FePt y CoPt con diámetros de hasta 2.5 nm [28]. H. C. Herper y P. Entel han estudiado la anisotropía de magnetoresistencias y la influencia de las paredes de dominio en la resistencia de películas de Co y Co₈₀Pt₂₀ en contacto con Pt, como función de la geometría y el grosor de las películas ferromagnéticas, usando un método *ab initio* completamente relativista (Korringa-Kohn-Rostoker) y el formalismo de Kubo-Greenwood [29]. En particular, la relación entre el ancho de la pared de dominio y su contribución a la magnetoresistencia fue calculada y comparada con un modelo de cálculo de Levy y Zhang [30]. En el caso de la corriente perpendicular al plano geométrico, el decaimiento de la magnetoresistencia calculada de la pared de dominio corresponde a un comportamiento $1/L^3$ (L=ancho de la pared de dominio). Para paredes de dominio más pequeñas que un ancho crítico L_{min} , un decaimiento lineal de la magnetoresistencia es observado. Un segundo tipo de paredes de dominio tienen su orientación magnética parcialmente fuera

del plano, en este caso no se encuentra un comportamiento $1/L^2$. Recientemente, se han estudiado nanopartículas de CoRh incluyendo interacciones espín-órbita [17, 31]. Estos autores demostraron la importancia del orden químico en la magnetización total, en el momento magnético inducido en el Rh, y en la energía de anisotropía magnética. El papel del momento inducido en el Rh ha sido identificado, y una interpretación local de las propiedades magneto-anisotrópicas han sido proporcionadas; sin embargo, la dependencia estructural de estas propiedades importantes permanece aun sin explorar. En particular, optimizaciones geométricas no detalladas fueron consideradas en los cálculos auto-consistentes, las cuales constituyen una seria limitación.

Dada la sutil interacción entre el magnetismo, las correlaciones electrónicas y la estructura, es de gran importancia investigar el panorama de la energía de nanoaleaciones como función de todos los grados de libertad relevantes electrónicos y estructurales. Además, como la MAE es una propiedad central de las nanoaleaciones magnéticas, es deseable que la teoría tome en cuenta los efectos de la correlación electrónica, estructura e interacciones espín-órbita dentro de un mismo marco.

El propósito de este trabajo es investigar teóricamente por métodos *ab initio* la relación que existe entre estructura, orden magnético y magnetismo en nanoaleaciones magnéticas. Se considerará como ejemplo representativo los cúmulos de Fe_nPt_m ($n + m \leq 5$). El marco teórico que se utilizará corresponde al método de funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [38]. La idea central de la DFT es que existe una relación entre la energía electrónica total E y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Hohenberg y Kohn en 1964 mostraron que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema podrían ser definidas por la densidad electrónica. Posteriormente el esquema propuesto por Kohn-Sham resolvió el problema fundamental de la interacción a muchos cuerpos y fue punto de partida para predicciones más realistas. Con este método es posible considerar a un mismo nivel electrónico la estructura, orden químico y magnetismo.

Capítulo 2

Método Teórico

En este capítulo se describe de manera general el método de cálculo utilizado en este trabajo. Se presenta el método de primeros principios VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) basado en el formalismo de la teoría funcional de la densidad (DFT). Se hace una breve descripción de este método y sus ventajas con respecto a otras técnicas basadas en la DFT.

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Desde hace algunos años los cálculos *ab initio* basados en la teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham [40] ha sido de gran interés no sólo entre los físicos del estado sólido, sino también entre los químicos. La DFT es una de las aproximaciones mecánico-cuánticas de la materia más populares y exitosas. Hoy en día es usada para calcular, por ejemplo, energía de enlace de moléculas, estructura de bandas, propiedades magnéticas de aleaciones, etc. Esta teoría permite tratar la complejidad de las interacciones electrón-electrón en sistemas multielectrónicos de una manera simple, la manera de hacerlo es proponer un potencial efectivo V_{eff} que actúe sobre los electrones, éste es una funcional que depende únicamente de la densidad electrónica (ver Apéndice A).

El impulso de esta teoría llegó con Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema podían ser definidas por la densidad electrónica. Esto se expresa diciendo que la energía del sistema E es una funcional única de $\rho(\mathbf{r})$.

Posteriormente fue propuesto el esquema de Kohn-Sham [40], el cual es

de suma importancia para el desarrollo de la teoría funcional de la densidad, ellos sugirieron una manera práctica de resolver el teorema de Hohenberg-Kohn para un conjunto de electrones interactuando. El problema se reduce a resolver sistemas de ecuaciones monoeléctricas tipo Schrödinger en presencia del potencial efectivo. La forma exacta del potencial como funcional de la densidad no es conocida, sin embargo se han desarrollado diferentes aproximaciones de ésta, que permiten predecir propiedades de los sólidos con buena precisión.

Los cálculos de la DFT para sólidos están determinados por lo siguiente:

- El conjunto base para expandir las eigenfunciones de Kohn-Sham.
- Las interacciones entre el core iónico y los electrones de valencia, que pueden ser descritos por un pseudopotencial eliminando la necesidad de considerar el complejo comportamiento nodal de los orbitales de valencia.
- El método utilizado para determinar los estados propios del Hamiltoniano de Kohn-Sham.
- La descripción de las interacciones electrón-electrón al elegir un funcional de intercambio y correlación, dentro de los funcionales propuestos dentro de la DFT [41].

El conjunto base para expandir los orbitales de valencia, densidades de carga y potenciales, puede ser una base de ondas planas (base no localizada) o una base localizada (como una base de orbitales tipo Gaussianos).

Para los métodos basados en orbitales moleculares, las funciones base son orbitales atómicos, los cuales se pueden expandir en una serie de funciones localizadas (gaussianas o tipo Slater), que facilitan la evaluación de los elementos de matriz del Hamiltoniano y además permiten la integración analítica de la singularidad del potencial de Coulomb, además, minimizan el número de los orbitales de la base, ya que la función de onda en la región atómica puede ser descrita por unas cuantas funciones base mientras que la región del core se describe por el traslape de las colas de los orbitales

atómicos. La desventaja es que es debido a la incompletez de la base y la dependencia de la simetría de los orbitales atómicos existe la posibilidad de grandes errores.

Las ondas planas constituyen un conjunto completo de funciones base independientes de las posiciones atómicas siendo ideales para representar funciones de onda suficientemente suaves.

El uso del método de ondas planas tiene ciertas ventajas:

- La facilidad de cambiar de una representación en el espacio real al espacio de momentos (por medio de una transformada de Fourier).
- El control sobre la convergencia del conjunto base al revisar los eigenvalores y las energías totales como función de la energía de corte (la energía máxima de las ondas de la base), como único parámetro a controlar.
- Los errores de superposición de las funciones de la base pueden ser controlados.

Por otro lado, dada su naturaleza deslocalizada, las ondas planas resultan inadecuadas para describir las fuertes oscilaciones cerca del núcleo, por lo que es necesario combinar las ondas planas con pseudopotenciales *ab initio* [42].

Para obtener una convergencia razonable al utilizar una expansión en ondas planas, es necesario eliminar el carácter nodal de los orbitales de valencia, esto significa que la interacción ión-electrón debe ser descrita por algún tipo de pseudopotencial, que evite la necesidad de tratar explícitamente los electrones fuertemente ligados del core (electrones de los orbitales internos).

En esta aproximación el potencial generado por el núcleo y la repulsión de Pauli de los electrones del core son descritos por un potencial efectivo con un radio de corte que interactúa con los electrones de valencia, entonces, las funciones de onda dentro de este radio son más suaves y bien pueden ser representadas por ondas planas. Dentro del radio de corte la función de onda es reemplazada por una pseudofunción, cuya norma debe ser la misma que la función de onda real dentro de este radio, fuera del radio ambas son iguales. Esta pseudofunción se construye sin nodos y su correspondiente pseudodensidad de carga se construye resolviendo la ecuación de Kohn-Sham en una base de ondas planas. La función de onda y densidad electrónica

exactas se reconstruyen sustrayendo los pseudotérminos en el sitio y sumando los términos exactos en el sitio.

Debido a la no linealidad de la interacción de intercambio de los electrones del core y de valencia, se requieren correcciones no lineales para los sistemas donde el traslape de las densidades electrónicas del core y de los electrones de valencia es significativo. Este problema se puede remover con el uso de métodos de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW). Este método, es una implementación utilizando un método basado en bases mixtas, es una extensión de los métodos de ondas aumentadas (APW) y la aproximación con pseudopotenciales.

Este método separa el espacio en regiones centrada en los átomos de simetría esférica (regiones de aumentación) donde se hace la expansión en ondas parciales de las funciones de Kohn-Sham, y otras zonas, las intersticiales, donde las funciones de onda se expanden en ondas planas por ser más suaves. Este método toma en cuenta el carácter nodal de los orbitales de valencia y asegura la ortogonalidad entre las funciones de onda de valencia y del core. El principio del método PAW es: una pseudofunción de onda libre de nodos y la correspondiente pseudo densidad de carga son determinadas resolviendo la ecuación generalizada de Kohn-Sham en una base de ondas planas.

2.1.1. VASP

VASP (*Vienna Abinitio Simulation Package*) [43] es un paquete de cómputo desarrollado por Georg Kresse y colaboradores [43, 44], para hacer cálculos estructurales, energéticos, electrónicos y magnéticos de una gran variedad de materiales, desde átomos, moléculas, sólidos y superficies, en áreas clave de física del estado sólido y química. Es un código para cálculos ab-initio basado en el marco de la Teoría Funcional de la Densidad, que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas aumentadas con proyectores utilizando el método (PAW) desarrollado por Blchl en 1994 [45]. Este código proporciona soluciones precisas de las ecuaciones de Kohn-Sham haciendo uso de técnicas iterativas de diagonalización y rutinas optimizadas de carga mixta, en las que se pre condiciona una mezcla de la densidad de carga de entrada y de salida, para minimizar grandes fluctuaciones en el potencial de Hartree debidas a pequeños cambios en la carga. Las interacciones entre los iones y los electrones puede ser descrita por el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW) [45] donde también pueden utilizarse

pseudopotenciales. En este trabajo, los cálculos fueron desarrollados usando la aproximación PAW.

Algunas de las características más importantes de VASP son:

- Permite hacer cálculos en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) tanto como en la aproximación de densidad local (LDA).
- Contiene potenciales PAW para la mayoría de los átomos.
- Puede incluir la interacción espín-órbita.
- Puede realizar cálculos de magnetismo no colineal.
- Permite hacer cálculos en el volumen, superficies, interfaces, etc.
- Permite la relajación de los átomos de la red y de las posiciones atómicas.
- Descomposición de la carga por orbital (s, p, d y f).
- Cálculo de bandas de energía.

Para la descripción de las correlaciones electrónicas, diferentes funcionales de intercambio y correlación han sido implementados dentro de la DFT. Entre ellas se encuentran la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Para LDA, VASP utiliza una parametrización del funcional de intercambio y correlación desarrollado por Perdew and Zunger [46] basado en simulaciones de Monte Carlo Cuántico (QMC), para el gas de electrones homogéneo expuesto por Ceperley y Alder [47]. Las desventajas de utilizar la LDA radica en que sobrevalora la fuerza del enlace en los sólidos: las constantes de red calculadas son muy pequeñas, las energías de cohesión son sobreestimadas, entre otras cosas.

También se encuentra disponible en VASP la aproximación local de la densidad de espín (LSDA) en la que el funcional de intercambio y correlación depende de la densidad electrónica local y no de su gradiente local.

La GGA introduce una dependencia del funcional de intercambio y correlación en el gradiente local de la densidad electrónica. uno de los funcionales GGA implementados en el código VASP es el PW91 propuesto por Perdew et al. en 1991 [48]. El funcional PW91 fue construido con datos del gas uniforme de electrones y propiedades exactas de las funciones de intercambio y de correlación. Los cálculos realizados en este trabajo se hicieron usando este funcional.

Las fuerzas pueden ser calculadas en VASP como la derivada de la energía libre con respecto a las posiciones de los iones y utilizadas para relajar átomos en su estado base, permite la relajación de los parámetros de la red y de las posiciones atómicas. VASP realiza una optimización no restringida y autoconsistente de la geometría y del orden magnético. Este código también permite la descomposición de la carga por orbital (s, p, d y f). Esto hace posible también calcular la transferencia de carga atómica.

En cualquier programa que utilice ondas planas, el tiempo de cálculo va como N^3 , donde N es el número de electrones de valencia del sistema. VASP puede hacer cálculos para sistemas hasta con cuatro mil electrones de valencia.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Optimización de los agregados de Fe_nPt_m ($n+m \leq 5$)

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de nanoaleaciones de Fe y Pt como función de la estructura y el tamaño del sistema en el marco de la teoría del funcional de la densidad resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham y el procedimiento numérico precisado en los puntos del 1 al 4 de la sección A.2.2, usando el código VASP. Se estudian sistemáticamente agregados de átomos de Fe_NPt_M para $N + M \leq 5$, los cuales son embebidos dentro de una supercelda (celda cúbica) dada por $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. VASP utiliza un enfoque periódico, esto es, la celda se repite en todas las direcciones del espacio, para formar un arreglo tridimensional infinito. El tamaño de la supercelda es variable, y sus dimensiones se determinan de manera que la interacción entre los sistemas dentro de celdas vecinas sea mínima. En nuestro caso existe una separación de 12 Å entre dos sistemas de celdas vecinas.

Como se mencionó anteriormente las funciones de onda empleadas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en una base de ondas planas, para la exactitud del cálculo el número de ondas planas debe ser infinito, sin embargo, para situaciones prácticas el cálculo debe realizarse con un número finito de ondas planas. El corte en la expansión de las ondas planas, definido como energía de corte, que se utiliza en este trabajo es de 402 eV. El número de bandas utilizado para cada agregado se fija igual al número de electrones de valencia de los mismos. Se utilizó un parámetro

de temperatura ficticia sigma (σ) con valor de 0.06 eV. Para los clusters considerados, decimos que la energía total está convergida cuando se tiene una energía menor a 5 meV por átomo para el valor de la entropía del cálculo.

Los sistemas de interés son clustes de Fe_nPt_m ($n+m \leq 5$), como estructuras iniciales, se eligieron todas las posibles geometrías que se pueden obtener con 2, 3, 4 y 5 átomos, para diferentes concentraciones. De igual manera, para cada aleación se eligieron diferentes momentos magnéticos. A partir de estas estructuras se procede con la optimización de las mismas y se obtienen las estructuras de mínima energía, para cada uno de los momentos magnéticos.

El hierro (Fe) y el platino (Pt) son metales de transición, cuya principal característica es que tienen el orbital d parcialmente lleno de electrones. El Fe es un elemento químico de número atómico 26, ferromagnético, con una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^64s^2$ y una estructura cristalográfica bcc con distancias de enlace de 2.48 Å. El platino tiene un número atómico de 78 con una configuración electrónica de $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$, tiene una estructura cristalográfica fcc con distancias de enlace de 2.78 Å y es paramagnético en el volumen.

Las propiedades para clusters de Fe_n han sido obtenidas experimentalmente por varios medios, entre ellos se encuentran pruebas químicas [50, 51, 52], estudios de fotoionización [53, 54], experimentos de disociación de colisión inducida [55], mediciones de Stern-Gerlach [56, 57, 58, 59], espectroscopía de fotoelectrones [60], y tiempo de vuelo de espectroscopía de masa [61].

La longitud de enlace para el Fe_2 se ha medido atrapado en argón [62] y en neón [63], con distancias de enlace 1.87 ± 0.13 Å y 2.02 ± 0.02 Å respectivamente.

Por el lado teórico, se han realizado numerosos cálculos usando la teoría funcional de la densidad (DFT) para determinar estructuras y propiedades electrónicas y magnéticas de pequeños cúmulos de hierro. En el área teórica podemos encontrar a Chen et al. [64] que investigaron propiedades para Fe_n ($n \leq 4$) usando un método de combinación lineal de orbitales atómicos para todos los electrones; Castro y Salahub [65] utilizaron potenciales de intercambio y correlación locales y no locales para Fe_n hasta $n=5$; Ballone y Jones [66] realizaron cálculos de DFT-LSDA con un conjunto base de ondas planas; Gutsev y Bauschlicher [67] usaron diferentes funcionales para los clusters de hierro; Diéguez et al. [68] usaron un método autoconsistente basado en la DFT; Köhler et al. [69] utilizaron el método de amarre fuerte (tight-binding TB); Shuaiqin Yu et al. [70] usaron cálculos de funcional de la densidad (DF); Oda et al. [71] estudiaron propiedades de Fe_n ($n \leq 5$) usando

una aproximación LSDA generalizada y otra no colineal.

Investigaciones de clusters de platino de varios tamaños han sido realizados anteriormente [73, 74, 75, 76, 77, 78]. Majumdar et al. [73, 74, 79] estudiaron clusters de Pt_2 y Pt_4 usando multireferencias individuales y cálculos de interacción de configuración doble. Eberhardt et al. [77] obtuvieron el espectro de fotoemisión de clusters de Pt, Lineberg y colaboradores [80] investigaron pequeños clusters de platino usando espectroscopía de aniones y fotoelectrones, Grushow y Ervin [78] midieron las energías de disociación de clusters de Pt de varios tamaños. Los estudios experimentales de Lineberger y colaboradores han proporcionado datos interesantes en pequeños clusters de Pt para comparación e interpretación. De igual manera los cluster de Pt_3 han sido tema de algunos estudios teóricos [75, 76], por ejemplo, Xiao y Wang [81] estudiaron clusters de platino hasta 55 átomos usando la teoría funcional de la densidad con un conjunto base de ondas planas, ellos encontraron que los clusters planares de platino son tan estables como sus isómeros tridimensionales. Otros grupos han estudiado clusters de Pt con diferentes métodos.

Como ya se mencionó anteriormente, las aleaciones y nano-aleaciones de Fe-Pt son candidatas para medios de grabación magnética de alta densidad debido a su gran anisotropía magnética asociada con una gran susceptibilidad magnética y coercitividad. Así la mezcla de partículas de hierro y platino puede mostrar un comportamiento muy diferente a los clusters de hierro puro. Experimentalmente se han obtenido este tipo de aleaciones, por ejemplo Stappert et al. [82] produjeron Fe-Pt libre por condensación de fase gaseosa; recientemente Tan et al. [83] produjeron nanopartículas por condensación de átomos disparados confirmando un cambio estructural dependiente del tamaño. Teóricamente Fortunelli y Velasco usaron la teoría extendida de Hückel para estudiar nanoclusters de Fe-Pt con geometrías de icosaedros, cuboctaedros y octaedro truncados en el rango de 13-309 átomos [84].

En este trabajo se realizaron cálculos energéticos y magnéticos de diferentes agregados pequeños de hierro y platino con el fin de obtener información sobre la naturaleza de las interacciones entre ellos, la geometría óptima y el orden magnético y químico.

Los momentos magnéticos y las cargas son calculadas en la celda de Wigner-Seitz, debido a ello se obtienen números fraccionales. Las distancias óptimas encontradas para los dímeros fueron usadas como punto de partida para formar las estructuras de los agregados hasta 5 átomos.

Tabla 3.1: Resumen de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los dímeros Fe₂, FePt y Pt₂. De izquierda a derecha se muestra la distancia de equilibrio d_e (en Å), los momentos magnéticos (μ_{Fe} , μ_{Pt} y μ , en magnetones de Bohr), la frecuencia característica de vibración ω_e (en cm⁻¹) y la energía de enlace E_B (en eV/átomo). Adicionalmente, la carga atómica local (ν_{Fe} y ν_{Pt} , en electrones) se muestra en paréntesis junto a los valores de los momentos magnéticos locales.

Dímero	d_e	μ_{Fe} (ν_{Fe})	μ_{Pt} (ν_{Pt})	μ	ω_e	E_B
Fe ₂	1.98	3 (8)	-	6	398	1.18
FePt	2.17	3.71 (7.34)	0.29 (10.66)	4	335	1.96
Pt ₂	2.33	-	1 (10)	2	234	1.82

3.2. Dímeros

Los dímeros de metales de transición y sus mezclas han sido ampliamente estudiados a nivel experimental por una diversidad de técnicas y constituyen en la actualidad una prueba importante de confiabilidad y eficiencia para cualquier método de cálculo [85]. Como veremos más adelante, el análisis detallado de sus propiedades nos permitirá interpretar mejor los resultados de agregados más grandes.

Nuestros resultados sobre las propiedades estructurales y magnéticas de los dímeros Fe₂ y Pt₂, así como de FePt se resumen en la tabla 3.1.

En el caso de Fe₂, la configuración magnética más estable posee espín total $S_z = 3$, lo cual corresponde a un momento magnético total $\mu = 6 \mu_B$. La evidencia experimental existente sugiere precisamente que esta es la configuración del estado base. La distancia de equilibrio de esta configuración es de 1,98 Å, que está en buen acuerdo con los valores experimentales de

2,02 Å para dímeros sintetizados en una matriz de argón [62] y de 1,87 Å para dímeros en una matriz de neón [63]. Sin embargo, la energía de enlace calculada de 1,18 eV/átomo difiere significativamente del valor experimental de 0,53 – 0,65 eV/átomo [72], reflejando claramente la dificultad de la funcional GGA para describir adecuadamente la interrelación entre las fuertes interacciones de intercambio en los orbitales d que estabilizan el estado magnético de $S_z = 3$ y la hibridización ss , sd y dd que es responsable del enlace químico. De igual forma, otras propiedades que caracterizan la estabilidad del enlace son sobreestimadas, por ejemplo, para la frecuencia de vibración característica ω_e se obtiene un valor de alrededor de 398 cm^{-1} mientras que el valor experimental es de 299 cm^{-1} [86]. Este comportamiento ha sido ya observado en cálculos teóricos previos de este dímero utilizando otras implementaciones de la DFT y otras funcionales de intercambio y correlación [64, 65, 66, 67, 68, 69]. También, como es de esperar por razones de simetría en un sistema homonuclear, no existe transferencia de carga entre los átomos del dímero, por lo que cada uno de ellos posee carga total de valencia $\nu_{\text{Fe}} = 8$ electrones y momento magnético $\mu_{\text{Fe}} = 3 \mu_B$, comparable con el resultado experimental de $3,3 \pm 0,59 \mu_B$ [55].

El dímero Pt_2 es aún más difícil de estudiar teóricamente que Fe_2 debido a posibles efectos relativistas generados por su gran masa nuclear que pueden modificar significativamente la interrelación entre magnetismo y estructura. En la formulación escalar de VASP el potencial de PAW de los átomos incluye efectos relativistas en la aproximación escalar relativista, pero también existe una implementación en la formulación relativista completa que incluye el acoplamiento espín-órbita y permite configuraciones no colineales de los momento magnéticos locales de espín y orbital. Sin embargo, este trabajo de investigación es en primera instancia de carácter exploratorio y por simplicidad se utiliza sólo la formulación escalar. El estudio de las propiedades magnéticas de agregados atómicos en la formulación relativista completa incluyendo el acoplamiento espín-órbita presenta actualmente retos teóricos y computacionales considerables que van más allá del objetivo de una tesis de maestría.

Los resultados para Pt_2 indican que la configuración más estable es una configuración magnética con espín total $S_z = 1$ y momento magnético total $\mu = 2 \mu_B$. Hasta el momento no se puede saber con certeza si esta configuración corresponde o no al estado base ya que existe mucha discrepancia entre

distintos resultados experimentales y teóricos, algunos de los cuales sugieren que el estado base también podría ser un estado no magnético. En nuestros cálculos, la configuración no magnética es ligeramente menos estable que la configuración magnética de $S_z = 1$, con una diferencia de energía de enlace del orden de 0,13 eV/átomo. No obstante esta incertidumbre, la mayoría de las propiedades espectroscópicas de Pt_2 en la configuración de $S_z = 1$ están en buen acuerdo con los resultados experimentales. Por ejemplo, la distancia de enlace calculada de 2,33 Å coincide con el valor experimental encontrado por Airola y Morse [87], la frecuencia característica de vibración ω_e de 234 cm^{-1} difiere sólo en un 5 % del valor experimental de 222 cm^{-1} , mientras que la energía de enlace de 1,82 eV/átomo se encuentra en buen acuerdo con el valor experimental de la energía de disociación D_e de 1,57 eV/átomo. Por otro lado, dado que el sistema es homonuclear no se observa transferencia de carga entre los átomos, cada uno de ellos posee entonces carga total de valencia $\nu_{\text{Pt}} = 10$ electrones y momento magnético $\mu_{\text{Pt}} = 1 \mu_B$.

Una de las preguntas más interesantes que surgen en este trabajo es en que medida las propiedades de los átomos de Fe y Pt se modifican o se mantienen al formar la mezcla FePt. A primera vista, los resultados que se presentan en la tabla 3.1 para el dímero FePt parecen indicar que a nivel estructural y magnético los átomos de Fe y Pt mantienen sus propiedades individuales como en los respectivos dímeros, ya que la configuración más estable es una configuración magnética con espín total $S_z = 2$ y momento magnético total $\mu = 4 \mu_B$. Esta configuración posee energía de enlace de 1,96 eV/átomo, la cual es ligeramente más alta que en el dímero Pt_2 y significativamente más alta que en Fe_2 , indicando que a nivel atómico existe mucha afinidad entre los átomos de Fe y Pt para formar un enlace químico estable. La distancia de equilibrio calculada de 2,17 Å es congruente con las distancias de enlace de los átomos de Fe y Pt en sus dímeros, sin embargo, la fuerza del enlace se traduce en una frecuencia vibración $\omega_e = 335 \text{ cm}^{-1}$ que es alta para el Pt, cuya masa atómica es tres veces más grande que la del Fe. A pesar de esas similitudes, a nivel local encontramos cambios sustanciales en las propiedades electrónicas y magnéticas debido a una transferencia de carga del orden de 0,66 electrones del Fe al Pt que obedece a la diferencia de electronegatividad entre estos elementos (la electronegatividad del Fe es de 1,83 unidades en la escala de Pauli, mientras que la del Pt es de 2,28 unidades). La carga transferida proviene esencialmente de los orbitales d del Fe y provoca un aumento de 0,71 μ_B en su momento magnético local con respecto a su valor

en el dímero Fe_2 . De igual forma, el momento magnético del Pt disminuye por $0,71 \mu_B$ con respecto a su valor en el dímero Pt_2 . Resultados similares han sido reportados en otros trabajos teóricos usando otras implementaciones de la DFT [88, 89].

3.3. Trímeros

Los trímeros de metales de transición constituyen también un sistema que ha sido estudiado con cierto detalle a nivel experimental [90]. En este caso se tienen dos posibles estructuras, la cadena lineal y el triángulo, el cual a su vez puede ser equilátero, isósceles y obtuso. Todas estas configuraciones geométricas fueron calculadas tanto para los agregados homonucleares (Fe_3 y Pt_3) como para sus mezclas (Fe_2Pt y FePt_2) en diferentes configuraciones de espín total y acoplamiento magnético entre los átomos de Fe y Pt. Los resultados se resumen en las tablas 3.2-3.5, donde se muestran los isómeros más estables para cada configuración en orden decreciente de energía de enlace, de tal forma que el isómero que aparece en la parte superior de la tabla es el más estable de todos (es decir, es el que corresponde al mínimo global de la superficie de potencial). En cada renglón de las tablas se muestra, de izquierda a derecha, el isómero con sus respectivos índices atómicos y distancias de enlace, los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz de los átomos (parte superior del renglón), los momentos magnéticos locales calculados con el método de Bader (parte inferior del renglón), el momento magnético promedio y la energía de cohesión. Asimismo, junto a los valores de los momentos magnéticos se muestra entre paréntesis la carga local de valencia. Las figuras de los isómeros han sido coloreados de tal forma que el color más oscuro corresponde al átomo de Fe y el más claro al Pt.

Al igual que en el caso de los dímeros, empezaremos nuestra discusión con el trímero Fe_3 . La estructura más estable es un triángulo isósceles (simetría C_{2v}) con dos distancias largas de $2,3 \text{ \AA}$ y una corta de $2,07 \text{ \AA}$, en una configuración magnética de $S_z = 5$ y momento magnético promedio $\bar{\mu} = 3,33 \mu_B$, que es muy cercano al valor de $\bar{\mu} = 3 \mu_B$ encontrado en Fe_2 . Esta estructura posee una distribución de momentos magnéticos y cargas atómicas que respeta la simetría, donde el átomo más alejado (menos ligado químicamente a los otros) posee momento magnético más grande. Estos

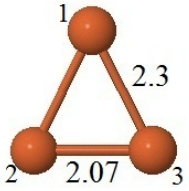
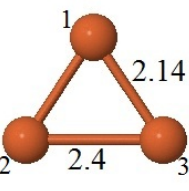
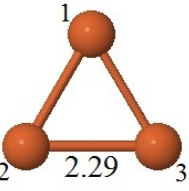
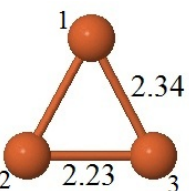
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.23 (6.82)	2.86 (6.99)	2.86 (6.99)	3.33	1.701
	3.80 (8.03)	3.12 (7.88)	3.08 (8.08)	3.33	
	2.75 (7.05)	3.10 (6.88)	3.10 (6.88)	3.33	1.695
	2.89 (7.94)	3.53 (8.01)	3.57 (8.05)	3.33	
	3.42 (6.78)	3.42 (6.78)	3.42 (6.78)	4	1.640
	3.99 (8.01)	4.01 (7.93)	4.00 (8.06)	4	
	3.47 (6.73)	3.38 (6.80)	3.38 (6.80)	4	1.612
	4.03 (8.01)	4.00 (7.92)	3.97 (8.07)	4	

Tabla 3.2: Isómeros más estables del trímero Fe_3 . En cada renglón se muestra, de izquierda a derecha, el isómero con sus respectivos índices atómicos y distancias de enlace, los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz de los átomos (parte superior del renglón), los momentos magnéticos locales calculados con el método de Bader (parte inferior del renglón), el momento magnético promedio y la energía de cohesión. Asimismo, junto a los valores de los momentos magnéticos se muestra entre paréntesis la carga local de valencia. Los símbolos y unidades utilizadas para todas las cantidades mostradas son las mismas que en el caso de los dímeros (ver la tabla 3.1).

resultados reflejan la relación ya conocida entre magnetismo y estructura y coinciden cualitativamente con otros trabajos teóricos previos reportados en la literatura [70, 67, 68]. A nivel experimental, Haslett y colaboradores [91] realizaron un estudio con resonancia Raman del trímero Fe_3 en una matriz aislante y encontraron frecuencias características de vibración de 249 cm^{-1} y 150 cm^{-1} , que implican una simetría C_{2v} . Nuestros resultados coinciden cualitativamente con el hecho de que este es un isómero estable, aunque las frecuencias encontradas de 365 cm^{-1} y 255 cm^{-1} difieren significativamente del valor experimental. El siguiente isómero más estable es un triángulo obtuso con dos distancias cortas y una larga de $2,14 \text{ \AA}$ y $2,4 \text{ \AA}$, en la misma configuración magnética que el isómero más estable y con una energía de enlace muy similar. Sin embargo, un análisis más detallado de sus propiedades indica que se trata de un punto silla de la superficie de potencial ya que una de sus frecuencias características de vibración es imaginaria. Este isómero es seguido por un triángulo equilátero con distancia de enlace de $2,29 \text{ \AA}$ en una configuración magnética de $S_z = 6$ y una diferencia de energía de $0,06 \text{ eV/átomo}$ con respecto al isómero más estable. El análisis de sus frecuencias de vibración implica que este isómero es también un mínimo local de la superficie de potencial. Finalmente, el cuarto isómero representado en la tabla 3.2 es de nuevo un punto silla de la superficie de potencial. El comportamiento encontrado en las propiedades estructurales y magnéticas del trímero Fe_3 , que da una mezcla de excitaciones estructurales y magnéticas entre distintos isómeros a medida que aumenta la energía, es una característica intrínseca de los agregados atómicos y se vuelve más compleja a medida que aumenta el tamaño, como veremos más adelante.

El trímero Pt_3 muestra un comportamiento más sencillo que Fe_3 , tal como pasa en el caso de los dímeros. La estructura más estable es un triángulo equilátero (simetría D_{3h}) con distancia de enlace de $2,49 \text{ \AA}$ en una configuración magnética de espín total $S_z = 1$, lo que da un momento magnético total de $\mu = 2 \mu_B$ y un momento magnético promedio de $\bar{\mu} = 0,67 \mu_B$. La siguiente estructura más estable es también un triángulo equilátero con distancias de enlace de $2,46 \text{ \AA}$ en una configuración no magnética y una diferencia de energía de enlace de $0,03 \text{ eV/átomo}$ con respecto a la estructura más estable. La mayoría de los estudios teóricos basados en la DFT coinciden con el resultado de que la estructura del estado base posee configuración magnética de $S_z = 1$, pero en particular, los cálculos de Xiao y Wang [81] usando también el código VASP con potenciales ultrasuaves sugieren que el estado base es un

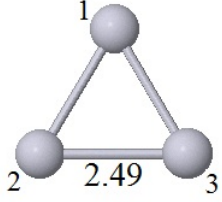
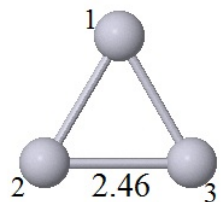
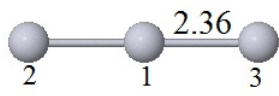
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	0.63 (8.58)	0.63 (8.58)	0.63 (8.58)	0.67	2.38
	0.67 (10.00)	0.67 (9.93)	0.66 (10.07)	0.67	
	0 (8.62)	0 (8.62)	0 (8.62)	0	2.35
	0.00 (10.00)	0.00 (9.93)	0.00 (10.07)	0	
	1.18 (8.56)	1.10 (8.52)	1.10 (8.52)	1.33	2.20
	1.45 (9.78)	1.27 (10.11)	1.27 (10.11)	1.33	

Tabla 3.3: Isómeros más estables del trímero Pt_3 . En cada renglón se muestra, de izquierda a derecha, el isómero con sus respectivos índices atómicos y distancias de enlace, los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz de los átomos (parte superior del renglón), los momentos magnéticos locales calculados con el método de Bader (parte inferior del renglón), el momento magnético promedio y la energía de cohesión. Asimismo, junto a los valores de los momentos magnéticos se muestra entre paréntesis la carga local de valencia. Los símbolos y unidades utilizadas para todas las cantidades mostradas son las mismas que en el caso de los dímeros (ver la tabla 3.1).

triángulo con simetría C_{2v} en una configuración no magnética y distancias de enlace en el rango 2.47-2.48 Å. Vale la pena mencionar que los parámetros de cálculo usados por ellos, sobre todo en el valor de la energía de corte de la base de ondas planas y en el criterio de convergencia de las fuerzas, pueden dar lugar a resultados menos precisos que los nuestros. No obstante, es muy difícil de justificar con certeza si efectivamente la estructura magnética o la no magnética es el estado base del sistema, ya que sólo existe un reporte bastante incierto sobre la medición experimental de las frecuencias de vibración de Pt_3 y el resultado de 225 cm^{-1} y 105 cm^{-1} sugiere que la estructura implicada se desvía de la simetría D_{3h} . En comparación, nuestros cálculos de las frecuencias de vibración para la estructura magnética dan 224 cm^{-1} y 133 cm^{-1} , mientras que para la no magnética son de 230 cm^{-1} y 150 cm^{-1} . Por último, el tercer isómero más estable de Pt_3 es lineal en una configuración magnética de $S_z = 2$, con momento magnético promedio $\bar{\mu} = 1,33 \mu_B$ y diferencia de energía de enlace con respecto al isómero más estable de 0,18 eV/átomo, la cual es muy alta, es decir, la coexistencia de configuraciones estructurales y magnéticas parece menos marcada en Pt_3 que en Fe_3 .

En los agregados de Fe_2Pt las estructuras más estables son todas triángulos, lo cual es consistente con las conclusiones extraídas en el caso del dímero FePt sobre la predominancia del enlace Fe-Pt sobre los enlaces Fe-Fe y Pt-Pt, dando lugar a estructuras compactas. El isómero más estable es un triángulo isósceles con dos distancias largas de 2,38 Å (correspondientes a los enlaces Fe-Pt) y una corta de 2,1 Å (enlace Fe-Fe) en una configuración magnética de $S_z = 4$, dando un momento magnético total $\mu = 8 \mu_B$ ($\bar{\mu} = 2,67 \mu_B$). A pesar de la presencia de los enlaces Fe-Pt, este isómero posee energía de enlace de 2,26 eV/átomo, es decir, sigue siendo menos estable que Pt_3 . Las propiedades electrónicas y magnéticas locales en este isómero son congruentes también con las conclusiones extraídas en FePt , con una transferencia de carga promedio de 0,4 electrones de cada uno de los átomos de Fe hacia el átomo de Pt, dando lugar a un momento magnético en la cuenca de Bader de los átomos de Fe del orden de $3,7 \mu_B$ y un momento reducido en el átomo de Pt. El segundo isómero es un triángulo obtuso en una configuración magnética de $S_z = 5$ (momento magnético total $\mu = 10 \mu_B$) a una diferencia de energía de 0,07 eV/átomo y con distancias de 2,32 Å en los enlaces Fe-Pt y 2,36 Å en el enlace Fe-Fe. El aumento de la distancia Fe-Fe y la consecuente transformación estructural es congruente con el aumento significativo del momento magnético local en los átomos de Fe a $4,5 \mu_B$, a pesar de que

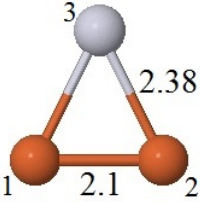
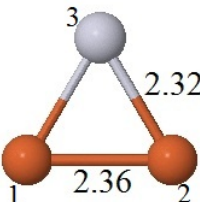
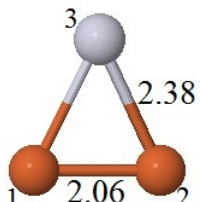
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.21 (6.88)	3.21 (6.88)	0.69 (8.66)	2.67	2.26
	3.68 (7.57)	3.69 (7.60)	0.63 (10.83)	2.67	
	3.65 (6.71)	3.65 (6.71)	1.03 (8.65)	3.33	2.19
	4.51 (7.56)	4.51 (7.56)	0.99 (10.86)	3.33	
	2.85 (6.98)	2.85 (6.97)	0.22 (8.71)	2	2.18
	3.05 (7.64)	3.05 (7.66)	-0.11 (10.70)	2	

Tabla 3.4: Isómeros más estables del trímero de Fe_2Pt . En cada renglón se muestra, de izquierda a derecha, el isómero con sus respectivos índices atómicos y distancias de enlace, los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz de los átomos (parte superior del renglón), los momentos magnéticos locales calculados con el método de Bader (parte inferior del renglón), el momento magnético promedio y la energía de cohesión. Asimismo, junto a los valores de los momentos magnéticos se muestra entre paréntesis la carga local de valencia. Los símbolos y unidades utilizadas para todas las cantidades mostradas son las mismas que en el caso de los dímeros (ver la tabla 3.1).

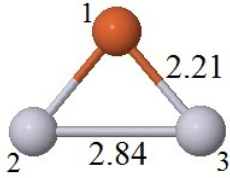
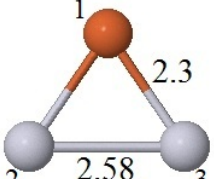
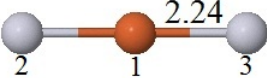
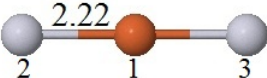
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.37 (6.92)	0.91 (8.59)	0.91 (8.59)	2	2.50
	4.00 (7.01)	1.00 (10.50)	1.00 (10.49)	2	
	3.23 (6.85)	0.31 (8.66)	0.31 (8.66)	1.33	2.46
	3.71 (7.16)	0.15 (10.35)	0.14 (10.49)	1.33	
	3.52 (6.83)	0.88 (8.61)	0.88 (8.61)	2	2.39
	4.08 (6.99)	0.96 (10.50)	0.96 (10.50)	2	
	3.43 (6.84)	0.32 (8.60)	0.32 (8.60)	1.33	2.32
	4.04 (6.95)	-0.2 (10.52)	-0.2 (10.52)	1.33	

Tabla 3.5: **Trímeros de FePt₂**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de FePt₂. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

la transferencia de carga hacia el átomo de Pt parece insuficiente para este aumento, ya que es muy similar al caso del isómero más estable. El análisis de las frecuencias de vibración de ambos isómeros en el modo respiratorio indica que ambos son mínimos locales de la superficie de potencial, pero la frecuencia más alta del primer isómero denota claramente que su estabilidad se debe a enlaces más fuertes, a pesar de que esto pueda atenuar sus propiedades magnéticas. Finalmente, el tercer isómero de Fe_2Pt es de nuevo un triángulo isósceles a 0,07 eV/átomo del isómero más estable y con distancias de enlace muy parecidas, pero en una configuración de momento magnético más reducido ($\mu = 6 \mu_B$). El análisis de sus frecuencias de vibración sugiere que los enlaces son ligeramente más fuertes que en el caso del primer isómero, con una transferencia de carga más pequeña y un acoplamiento magnético antiparalelo entre los momentos del átomo de Pt y los átomos de Fe. Esta situación establece claramente la diferencia entre las propiedades magnéticas de un elemento altamente ferromagnético como el Fe, en el cual es muy difícil reducir su momento magnético sin incurrir en contracciones excesivas de la distancia de enlace o en fuertes transferencias de carga, y el Pt, que se comporta casi como los metales nobles que son diamagnéticos. En resumen, los agregados Fe_2Pt muestran claramente una separación entre los efectos estructurales y magnéticos. Las excitaciones de baja energía son exclusivamente magnéticas e involucran ligeras deformaciones en una misma estructura, estas deformaciones son congruentes con la interrelación ya conocida entre magnetismo y enlace químico. En cambio, los cambios necesarios para alcanzar isómeros provenientes de otras estructuras son del orden de la diferencia de energía entre estas estructuras en los agregados puros. De nuevo, en estas nuevas estructuras también hay excitaciones magnéticas con cambios pequeños de energía.

El caso de los agregados FePt_2 resulta ser el más interesante ya que los isómeros más estables alcanzan energías de enlace mayores que las de los agregados Pt_3 . Sin embargo, las propiedades estructurales y magnéticas se asemejan más a Pt_3 . Dado que el enlace Fe-Pt es más corto que el enlace Pt-Pt, el isómero más estable es un triángulo obtuso en una configuración magnética de momento total $\mu = 6 \mu_B$ y con una energía de enlace de 2,5 eV/átomo. La distancia Fe-Pt en este isómero es de 2,21 Å, muy similar al caso del dímero, pero la distancia Pt-Pt aumenta significativamente a 2,84 Å, que es del orden de 15 % más grande que en el isómero más estable de Pt_3 . Esta deformación parece seguir dos tendencias: la primera es que los átomos

de Pt deben polarizarse significativamente para lograr un momento magnético local $\mu_{\text{Pt}} = 1 \mu_B$, la segunda es que existe una transferencia significativa de carga de un electrón del Fe a los átomos de Pt, los cuales deben lograr acomodarla manteniendo el momento magnético alto y por lo tanto tienen que reducir el enlace químico. La transferencia de carga significativa permite al átomo de Fe lograr un momento magnético $\mu_{\text{Fe}} = 4 \mu_B$. Se puede observar claramente comparando las cargas de valencia de los átomos de Fe y Pt tanto en la esfera de Wigner-Seitz como en la cuenca de Bader, que la carga transferida proviene de los electrones d del Fe, lo cual le sirve para formar un momento magnético más grande de lo que ordinariamente puede lograr, y en el Pt la carga va a la parte deslocalizada, es decir, a la que interviene en el enlace químico, apoyando nuestra conclusión de que al reducir el enlace químico los átomos de Pt logran acomodar esa carga manteniendo su carga d intacta para lograr el momento magnético necesario para la configuración magnética del agregado. Esta configuración parece extremadamente inusual en el sentido de que se lleva al máximo la parte magnética a expensas del enlace químico, aunque sólo en la parte Pt-Pt, pero el análisis de las frecuencias de vibración sugiere que este estado es estable. Adicionalmente encontramos que, de manera similar al caso de los agregados Fe_2Pt , existe una separación muy marcada entre las excitaciones magnéticas y estructurales, siendo una estructura dominante en el estado base con excitaciones magnéticas de baja energía y transiciones mucho más energéticas al pasar a otra estructura. Así, el segundo isómero más estable de Fe_2Pt es otro triángulo obtuso de $\mu = 4 \mu_B$ y energía de enlace de 2,46 eV/átomo, pero con menos transferencia de carga. Sin embargo, los dos isómeros siguientes son lineales con el átomo de Fe en el centro y sin enlace Pt-Pt, en configuraciones magnéticas similares a los isómeros triangulares pero diferencias de energía de enlace de 0,11 eV/átomo y 0,18 eV/átomo respectivamente y con tendencia a una configuración magnética antiparalela como en el caso observado en Fe_2Pt .

3.4. Tetrámeros

A partir de $N = 4$ átomos ya no es conveniente realizar un análisis detallado de las propiedades electrónicas y magnéticas como en los dímeros y trímeros debido a la presencia de muchas más configuraciones estructurales y magnéticas y a la ausencia de resultados experimentales. Por ello, de aquí en adelante sólo presentaremos un resumen de las propiedades más sobresalientes.

tes en cada configuración estequiométrica.

De la tabla 3.6 a la tabla 3.10 se muestran las configuraciones más estables de los agregados Fe_4 , Pt_4 , Fe_3Pt , Fe_2Pt_2 y FePt_3 . El orden de los resultados presentados es el mismo que en las tablas ya discutidas de los trímeros, por lo que no repetiremos esos detalles.

Los agregados más estables de Fe_4 se caracterizan de nuevo por la presencia de múltiples excitaciones magnéticas preservando una misma estructura cerca del estado base y con una disminución significativa de la energía de enlace al pasar a las excitaciones magnéticas de otras estructuras. El isómero más estable es un tetrahedro deformado en una configuración magnética de $\mu = 14\mu_B$, con 4 distancias de 2,24 Å y dos de 2,54 Å. Los momentos magnéticos locales en esta estructura son muy similares a los encontrados en el caso del dímero y los trímeros y las cargas de valencia no varían significativamente con respecto al átomo de Fe. Los isómeros siguientes están a diferencias de energía de enlace del orden de 0,05-0,07 eV/átomo y preservan la misma estructura que el isómero más estable, con ligeras deformaciones en las distancias de enlace asociadas a los cambios en la configuración magnética. Este comportamiento ya ha sido reportado con anterioridad en diversos trabajos teóricos y no lo discutiremos con mayor detalle aquí [70, 68, 66, 71, 65].

En los agregados de Pt_4 se observa un comportamiento similar al discutido en los agregados más pequeños, sólo que con menos excitaciones magnéticas que en Fe_4 pero con excitaciones estructurales de más baja energía. El isómero más estable es un rombo plano con un momento magnético de $4\mu_B$ y distancia de enlace de 2,51 Å, seguido por una estructura tetrahedral deformada con momento magnético total de $2\mu_B$ a una energía de excitación de tan sólo 0,02 eV/átomo. Excitaciones magnéticas de estas estructuras así como de un cuadrado coexisten a energías de excitación relativamente bajas, del orden de 0,04 eV/átomo. Estos resultados coinciden con calculos teóricos previos usando tanto la formulación escalar como al fomulación relativista de la DFT [92].

Las configuraciones de Fe_3Pt muestran también una diversidad de excitaciones estructurales y magnéticas de baja energía, con tendencias en estabilidad guiadas principalmente por la fuerza del enlace Fe-Pt, dando como resultado estructuras compactas. El comportamiento de los átomos de Fe y Pt en estos agregados es muy similar al caso de Fe_2Pt y no lo discutiremos

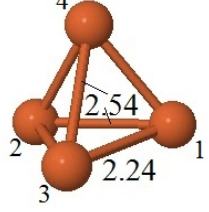
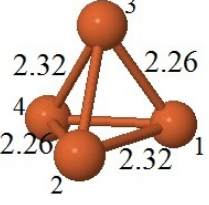
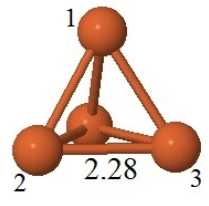
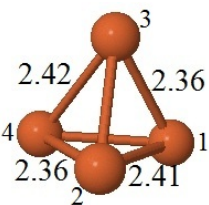
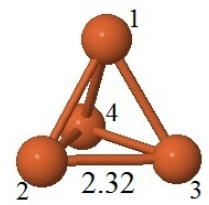
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.07 (6.94)	3.07 (6.94)	3.07 (6.94)	3.07 (6.94)	3.5	2.11
	3.50 (7.96)	3.50 (8.00)	3.50 (8.01)	3.50 (8.04)	3.5	
	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	3	2.06
	3.02 (7.94)	2.99 (8.05)	3.03 (7.92)	2.97 (8.08)	3	
	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	2.75 (7.03)	3	2.06
	2.97 (7.99)	3.00 (8.03)	2.99 (8.11)	3.03 (7.87)	3	
	3.40 (6.81)	3.40 (6.81)	3.38 (6.82)	3.38 (6.82)	4	2.04
	4.01 (7.95)	4.01 (8.03)	3.99 (7.97)	3.99 (8.05)	4	
	3.06 (6.93)	3.06 (6.93)	3.06 (6.93)	3.05 (6.93)	3.5	2.04
	3.49 (7.97)	3.50 (8.03)	3.49 (8.11)	3.52 (7.88)	3.5	

Tabla 3.6: **Tetrámeros de Fe₄**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe₄. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

en extenso ya estos agregados son todavía menos estables que los agregados de Pt.

El caso de Fe_2Pt_2 es el más patológico, no obstante su alta estabilidad, los primeros 4 isómeros a energías de excitación del orden de 0,04 eV/átomo corresponden a sutiles deformaciones de una misma estructura rómbica, con propiedades electrónicas y magnéticas similares a ya discutidas en los isómeros de Fe_2Pt . La tendencia estructural en estos agregados es a maximizar los enlaces Fe-Pt mientras que los átomos de Fe prefieren unirse formando una especie de núcleo magnético. Las ligeras deformaciones estructurales que se observan obedecen a la conocida relación entre magnetismo y estructura, con tendencia a aumentar la distancia Fe-Fe al incrementar el momento magnético y viceversa. Como ya se discutió en el caso de los trímeros, en Fe_2Pt_2 los átomos de Pt también sirven como receptores de carga de los átomos de Fe.

Los agregados de FePt_3 son también de los más estables y comparten muchas de las características ya observadas en el caso de sistemas más pequeños. La estructura rómbica domina cerca del estado base debido a que es compacta, permitiendo maximizar el número de enlaces Fe-Pt y Pt-Pt. Las excitaciones de baja energía consisten esencialmente en excitaciones magnéticas en esta estructura. No profundizaremos en el análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas de estos agregados ya que son muy similares a los casos ya discutidos con anterioridad.

3.5. Pentámeros

Las tendencias en el comportamiento estructural y electrónico de los pentámeros, cuyas configuraciones más estables se muestran en las tablas 3.11-3.16, son muy similares al caso de los tetrámeros. De nuevo, la configuración estequiométrica más estable es la cercana a un 50% de mezcla ya que permite maximizar los enlaces Fe-Pt en una estructura con un núcleo magnético de Fe. Para las configuraciones ricas en Fe como Fe_4Pt y Fe_3Pt_2 las estructuras son compactas y se parecen mucho a las de Fe_5 , con muchas excitaciones magnéticas de baja energía que involucran sólo ligeras deformaciones de las distancias de enlace preservando la misma estructura. Algo similar sucede para las configuraciones ricas en Pt, sólo que en este caso hay más riqueza de excitaciones estructurales debido a que los agregados de Pt poseen menor energía de excitación estructural que los de Fe. Los casos intermedios cercanos y por arriba de 50% de mezcla (Fe_2Pt_3 y FePt_4) son

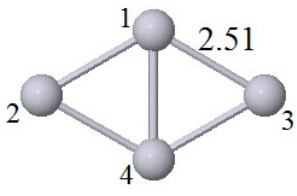
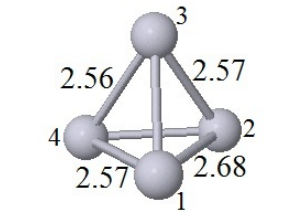
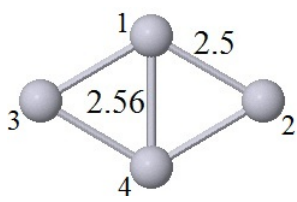
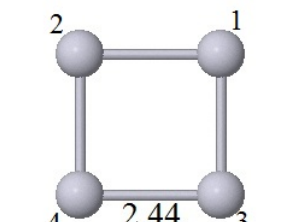
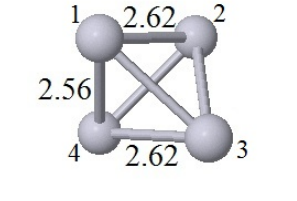
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	0.87 (8.58)	0.90 (8.53)	0.90 (8.53)	0.87 (8.58)	1	2.68
	0.95 (9.95)	1.05 (10.11)	1.05 (10.11)	0.95 (9.83)	1	
	0.22 (8.59)	0.22 (8.59)	0.67 (8.60)	0.67 (8.60)	0.5	2.66
	0.25 (9.99)	0.25 (10.07)	0.75 (9.91)	0.75 (10.02)	0.5	
	0.56 (8.59)	0.40 (8.59)	0.40 (8.59)	0.55 (8.59)	0.5	2.64
	0.60 (9.97)	0.39 (10.07)	0.39 (10.07)	0.61 (9.88)	0.5	
	1.21 (8.53)	1.21 (8.53)	1.21 (8.53)	1.21 (8.53)	1.5	2.64
	1.50 (10.16)	1.50 (10.00)	1.50 (10.00)	1.50 (9.84)	1.5	
	0.80 (8.57)	0.80 (8.57)	0.80 (8.57)	0.80 (8.57)	1	2.64
	1.00 (9.96)	1.00 (10.05)	1.00 (9.95)	1.00 (10.04)	1	

Tabla 3.7: **Tetrámeros de Pt₄**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Pt₄. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

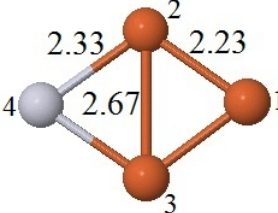
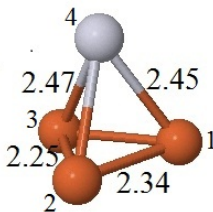
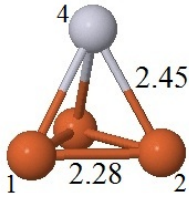
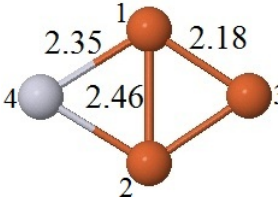
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.14 (6.89)	3.37 (6.84)	3.37 (6.84)	0.74 (8.70)	3	2.53
	3.51 (7.94)	3.97 (7.60)	3.97 (7.60)	0.56 (10.85)	3	
	3.27 (6.87)	3.27 (6.87)	3.15 (6.92)	0.70 (8.68)	3	2.50
	3.87 (7.68)	3.86 (7.76)	3.61 (7.69)	0.66 (10.87)	3	
	3.23 (6.89)	3.23 (6.89)	3.23 (6.89)	0.70 (8.68)	3	2.5
	3.79 (7.63)	3.78 (7.71)	3.78 (7.79)	0.65 (10.87)	3	
	3.05 (6.94)	3.05 (6.94)	2.75 (7.00)	0.48 (8.71)	2.5	2.49
	3.38 (7.53)	3.37 (7.54)	3.00 (8.05)	0.24 (10.87)	2.5	

Tabla 3.8: **Tetrámeros de Fe_3Pt** . Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe_3Pt_2 . Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

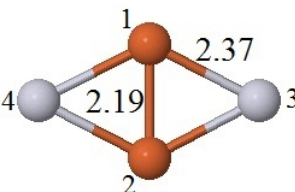
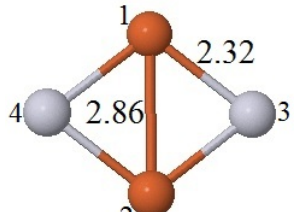
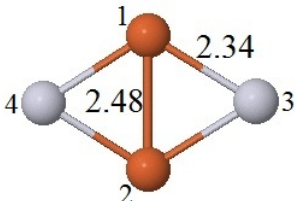
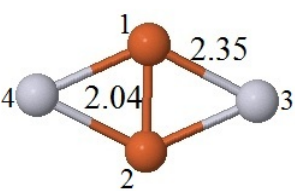
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.23 (6.93)	3.23 (6.93)	0.47 (8.71)	0.47 (8.71)	2	3.02
	3.76 (7.21)	3.77 (7.11)	0.23 (10.84)	0.23 (10.84)	2	
	3.54 (6.78)	3.54 (6.78)	0.82 (8.69)	0.82 (8.69)	2.5	2.89
	4.35 (7.19)	4.36 (7.19)	0.64 (10.81)	0.64 (10.81)	2.5	
	3.57 (6.79)	3.57 (6.79)	0.80 (8.67)	0.80 (8.67)	2.5	2.86
	4.38 (7.19)	4.38 (7.18)	0.62 (10.82)	0.62 (10.82)	2.5	
	2.51 (7.06)	2.51 (7.06)	0.30 (8.70)	0.30 (8.70)	1.5	2.80
	2.90 (7.28)	2.87 (7.32)	0.12 (10.70)	0.12 (10.70)	1.5	

Tabla 3.9: **Tetrámeros de Fe_2Pt_2** . Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe_2Pt_2 . Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

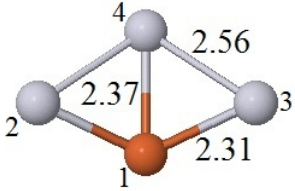
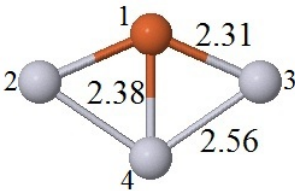
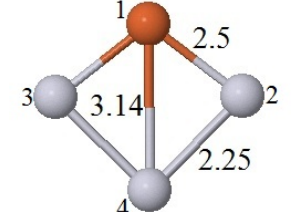
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.43 (6.88)	0.62 (8.63)	0.62 (8.63)	0.76 (8.62)	1.5	2.92
	4.05 (6.90)	0.59 (10.48)	0.59 (10.48)	0.78 (10.14)	1.5	
	3.46 (6.87)	0.24 (8.65)	0.24 (8.65)	-0.08 (8.63)	1	2.88
	4.11 (6.93)	0.05 (10.47)	0.05 (10.47)	0.21 (10.14)	1	
	3.38 (6.87)	0.73 (8.64)	0.73 (8.64)	0.51 (8.61)	1.5	2.82
	3.99 (7.03)	0.74 (10.48)	0.74 (10.48)	0.53 (10.00)	1.5	

Tabla 3.10: **Tetrámeros de FePt₃**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de FePt₃. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

los más estables y poseen también una riqueza de excitaciones estructurales y magnéticas de muy baja energía, adoptando estructuras similares a las de los agregados de Pt puro pero con una fuerte tendencia del Pt a comportarse casi como un material diamagnético como los metales nobles debido a la transferencia de carga significativa. En todos los casos las propiedades de los átomos de Fe y Pt son muy similares a las ya discutidas en los sistemas más pequeños.

3.6. Comparación de resultados

Para estudiar como es el comportamiento de las distancias de enlace respecto al cambio de número de átomos y su concentración realizamos la tabla 3.17 donde para cada estructura se presenta el promedio de la longitud para cada uno de sus enlaces. En ella observamos que a medida que el número de átomos aumenta el enlace Fe-Fe en las estructuras de Fe puro, y se observa la misma tendencia para los enlaces Pt-Pt para estructuras de platino puro. Para cada configuración de N átomos ($N=4$ y 5) las longitudes de los tres tipos de enlaces observan un valor máximo cuando existe uno o dos átomos de platino en la estructura.

Las estructuras más estables son aquellas que poseen una mayor energía de cohesión; para cada composición de un determinado número de átomos N ($N=2, \dots, 5$) las configuraciones óptimas son las aleaciones de Fe-Pt, la tendencia es tener un igual número de átomos de cada tipo. Las energías de enlace para las estructuras óptimas se muestran en la Fig. 3.1 donde podemos observar que se prefieren las aleaciones con un mayor número de platinos, de hecho las estructuras de hierro puro son menos estables que cualquier otra para N átomos, y observemos también que las estructuras con un sólo átomo de platino son menos estables que las de platino puro.

Otra de las propiedades a considerar es la transferencia de carga. En la Fig. 3.2 se muestra la carga por átomo de hierro que es transferida a los átomos de platino, observamos que la transferencia es mayor cuando existe un mayor número de platinos. Y a mientras mayor es la estructura la transferencia de carga crece.

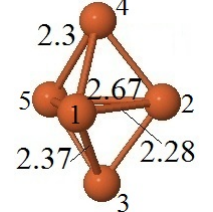
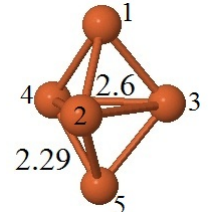
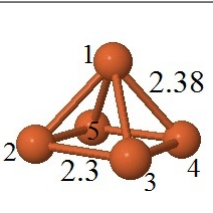
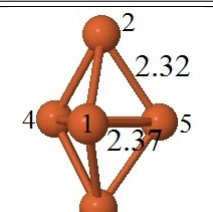
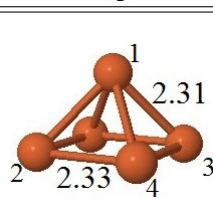
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	2.75 (7.06)	2.96 (6.99)	3.02 (6.93)	3.02 (6.93)	2.96 (6.99)	3.2	2.41
	2.81 (7.96)	3.35 (7.94)	3.24 (8.08)	3.25 (8.08)	3.35 (7.94)	3.2	
	3.04 (6.98)	3.18 (6.90)	3.18 (6.90)	3.18 (6.91)	3.04 (6.99)	3.6	2.40
	3.41 (8.07)	3.72 (7.94)	3.72 (7.97)	3.74 (7.96)	3.41 (8.07)	3.6	
	3.09 (6.97)	3.15 (6.91)	3.15 (6.91)	3.15 (6.91)	3.15 (6.91)	3.6	2.38
	3.70 (7.95)	3.57 (8.01)	3.57 (8.13)	3.58 (7.89)	3.57 (8.01)	3.6	
	2.91 (7.00)	2.99 (6.93)	2.99 (6.93)	2.91 (7.00)	2.91 (7.00)	3.2	2.37
	3.20 (7.90)	3.20 (8.10)	3.20 (8.10)	3.20 (7.97)	3.20 (7.93)	3.2	
	2.70 (7.10)	3.00 (6.93)	3.00 (6.93)	3.00 (6.93)	3.00 (6.93)	3.2	2.34
	2.79 (7.92)	3.19 (8.02)	3.41 (8.01)	3.41 (8.01)	3.19 (8.02)	3.2	

Tabla 3.11: **Pentámeros de Fe₅**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe₅. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

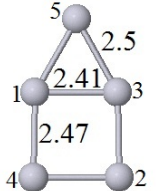
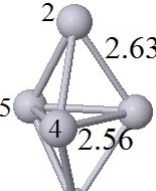
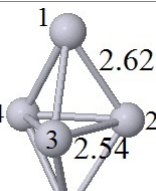
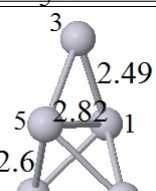
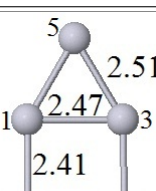
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	0.36 (8.63)	0.32 (8.60)	0.36 (8.63)	0.32 (8.60)	0.58 (8.57)	0.4	2.93
	0.35 (9.94)	0.34 (9.97)	0.35 (9.79)	0.34 (10.13)	0.61 (10.17)	0.4	
	0.80 (8.59)	0.48 (8.56)	0.48 (8.56)	0.80 (8.59)	0.80 (8.59)	0.8	2.91
	0.92 (9.86)	0.63 (10.13)	0.63 (10.13)	0.91 (9.97)	0.91 (9.91)	0.8	
	0.49 (8.58)	0.79 (8.62)	0.79 (8.62)	0.79 (8.62)	0.49 (8.57)	0.8	2.91
	0.63 (10.13)	0.91 (9.97)	0.92 (9.87)	0.91 (9.91)	0.63 (10.13)	0.8	
	0.71 (8.58)	0.70 (8.59)	0.66 (8.59)	0.70 (8.59)	0.71 (8.58)	0.8	2.90
	0.80 (9.92)	0.81 (10.07)	0.79 (10.17)	0.81 (9.95)	0.80 (9.88)	0.8	
	0.81 (8.60)	0.62 (8.58)	0.81 (8.60)	0.62 (8.57)	0.53 (8.57)	0.8	2.90
	0.99 (9.97)	0.76 (9.94)	0.99 (9.82)	0.75 (10.11)	0.51 (10.16)	0.8	

Tabla 3.12: **Pentámeros de Pt₅**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Pt₅. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

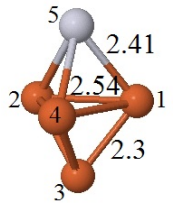
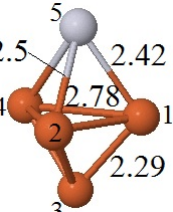
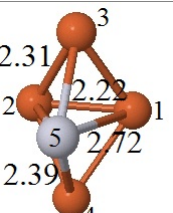
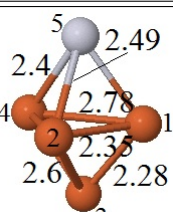
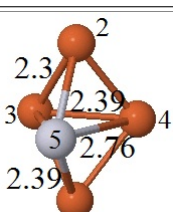
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.45 (6.85)	3.45 (6.85)	3.10 (6.93)	3.45 (6.85)	0.76 (8.73)	3.2	2.77
	3.98 (7.69)	4.01 (7.69)	3.44 (8.00)	3.99 (7.67)	0.58 (10.95)	3.2	
	3.18 (6.91)	2.88 (7.02)	2.86 (7.00)	3.18 (6.92)	0.50 (8.72)	2.8	2.76
	3.70 (7.69)	3.14 (7.69)	3.15 (8.03)	3.70 (7.69)	0.31 (10.90)	2.8	
	2.90 (7.00)	2.90 (7.00)	3.14 (6.92)	3.14 (6.92)	0.70 (8.69)	2.8	2.72
	3.19 (7.76)	3.20 (7.75)	3.52 (7.80)	3.52 (7.80)	0.57 (10.89)	2.8	
	3.30 (6.89)	3.38 (6.84)	3.18 (6.87)	3.30 (6.89)	0.75 (8.71)	3.2	2.71
	3.86 (7.70)	4.10 (7.73)	3.57 (7.96)	3.86 (7.70)	0.60 (10.90)	3.2	
	3.26 (6.91)	3.26 (6.91)	3.20 (6.91)	3.20 (6.91)	0.81 (8.68)	3.2	2.69
	3.78 (7.76)	3.78 (7.77)	3.83 (7.85)	3.83 (7.77)	0.79 (10.86)	3.2	

Tabla 3.13: **Pentámeros de Fe₄Pt**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe₄Pt. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

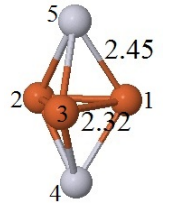
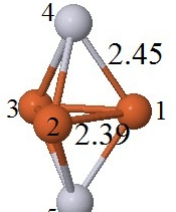
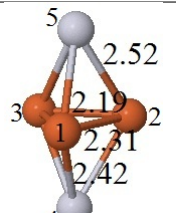
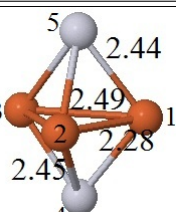
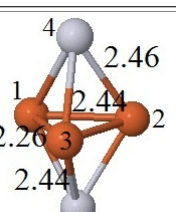
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.21 (6.93)	3.21 (6.93)	3.21 (6.93)	0.50 (8.71)	0.50 (8.71)	2.4	3.11
	3.78 (7.44)	3.78 (7.48)	3.78 (7.40)	0.33 (10.84)	0.33 (10.84)	2.4	
	3.23 (6.89)	3.23 (6.89)	3.23 (6.89)	0.48 (8.72)	0.48 (8.72)	2.4	3.10
	3.78 (7.47)	3.79 (7.40)	3.77 (7.44)	0.33 (10.84)	0.33 (10.84)	2.4	
	3.05 (7.00)	2.91 (7.01)	2.91 (7.01)	0.23 (8.71)	0.23 (8.71)	2	3.06
	3.43 (7.40)	3.28 (7.47)	3.29 (7.47)	0.003 (10.83)	0.001 (10.82)	2	
	3.30 (6.85)	3.02 (6.99)	3.30 (6.85)	0.58 (8.72)	0.58 (8.72)	2.4	3.06
	3.93 (7.42)	3.39 (7.39)	3.93 (7.42)	0.38 (10.89)	0.36 (10.89)	2.4	
	2.99 (6.94)	2.99 (6.95)	3.00 (7.00)	0.35 (8.72)	0.35 (8.72)	2	3.05
	3.28 (7.44)	3.28 (7.40)	3.32 (7.39)	0.06 (10.88)	0.06 (10.88)	2	

Tabla 3.14: **Pentámeros de Fe_3Pt_2** . Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe_3Pt_2 . Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

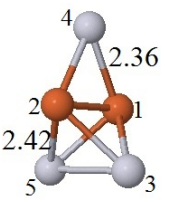
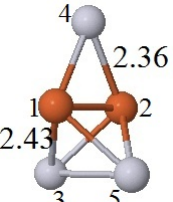
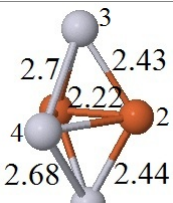
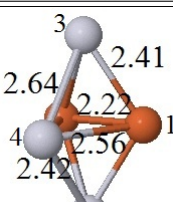
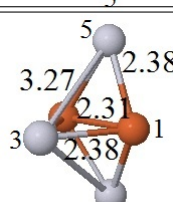
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.34 (6.92)	3.34 (6.92)	0.82 (8.64)	0.61 (8.69)	0.82 (8.64)	2	3.22
	3.93 (6.99)	3.92 (7.00)	0.87 (10.57)	0.41 (10.77)	0.86 (10.65)	2	
	3.33 (6.92)	3.33 (6.92)	0.18 (8.66)	0.58 (8.69)	0.18 (8.66)	1.6	3.21
	3.91 (7.00)	3.91 (7.01)	-0.09 (10.60)	0.37 (10.79)	-0.10 (10.59)	1.6	
	3.19 (6.95)	3.19 (6.95)	0.47 (8.67)	0.37 (8.68)	0.27 (8.67)	1.6	3.17
	3.66 (7.18)	3.68 (7.16)	0.20 (10.65)	0.25 (10.36)	0.20 (10.65)	1.6	
	3.24 (6.93)	3.24 (6.93)	0.66 (8.67)	0.94 (8.59)	0.66 (8.67)	2	3.15
	3.80 (7.19)	3.79 (7.20)	0.63 (10.61)	1.16 (10.40)	0.63 (10.61)	2	
	3.27 (6.96)	3.27 (6.96)	0.34 (8.66)	0.36 (8.67)	0.36 (8.67)	1.6	3.14
	3.86 (7.04)	3.86 (6.98)	0.01 (10.53)	0.13 (10.72)	0.13 (10.72)	1.6	

Tabla 3.15: **Pentámeros de Fe_2Pt_3** . Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de Fe_2Pt_3 . Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

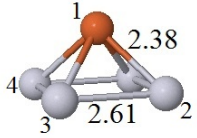
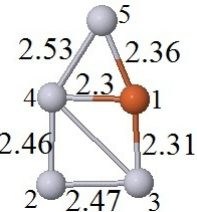
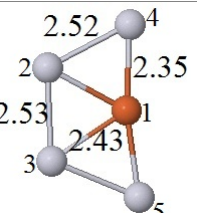
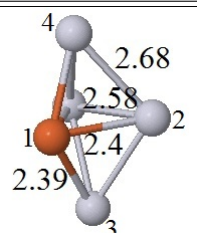
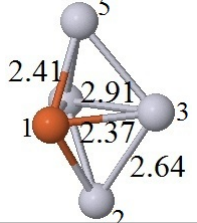
Estructura	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$	$\mu_3(\mu_B)$	$\mu_4(\mu_B)$	$\mu_5(\mu_B)$	$\bar{\mu}_T(\mu_B)$	$\bar{E}_B(eV)$
	3.41 (6.92)	0.85 (8.60)	0.85 (8.60)	0.85 (8.60)	0.85 (8.60)	1.6	3.13
	4.04 (6.84)	0.99 (10.29)	0.98 (10.42)	1.00 (10.16)	0.99 (10.29)	1.6	
	3.43 (6.89)	0.33 (8.60)	0.38 (8.61)	0.81 (8.65)	0.55 (8.62)	1.2	3.08
	4.08 (6.91)	0.36 (10.07)	0.31 (10.38)	0.81 (10.18)	0.45 (10.46)	1.2	
	3.49 (6.88)	1.00 (8.59)	1.00 (8.59)	0.82 (8.62)	0.82 (8.62)	1.6	3.08
	4.15 (6.80)	1.09 (10.18)	1.09 (10.19)	0.83 (10.42)	0.84 (10.41)	1.6	
	3.40 (6.90)	0.63 (8.63)	0.44 (8.60)	0.44 (8.60)	0.63 (8.63)	1.2	3.07
	4.03 (6.92)	0.61 (10.19)	0.37 (10.39)	0.38 (10.41)	0.62 (10.08)	1.2	
	3.39 (6.92)	0.52 (8.62)	0.50 (8.63)	0.50 (8.63)	0.52 (8.62)	1.2	3.07
	4.01 (6.88)	0.56 (10.37)	0.44 (10.19)	0.44 (10.19)	0.56 (10.37)	1.2	

Tabla 3.16: **Pentámeros de FePt₄**. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los isómeros de FePt₄. Para cada estructura hay dos secciones, en la primera se muestran los momentos magnéticos locales calculados dentro de la celda de Wigner-Seitz y en la segunda los calculados por Bader, se muestra el momento magnético promedio y la energía de enlace E_B por átomo. La carga local se muestra en paréntesis. La distancia interatómica indicada en las figuras está dada en Å.

Estructura	Fe-Fe (Å)	Fe-Pt (Å)	Pt-Pt (Å)
Fe ₂	1.98		
FePt		2.17	
Pt ₂			2.33
Fe ₃	2.22		
Fe ₂ Pt	2.1	2.38	
FePt ₂		2.21	2.84
Pt ₃			2.49
Fe ₄	2.34		
Fe ₃ Pt	2.37	2.33	
Fe ₂ Pt ₂	2.19	2.37	
FePt ₃		2.33	2.56
Pt ₄			2.51
Fe ₅	2.35		
Fe ₄ Pt	2.41	2.41	
Fe ₃ Pt ₂	2.32	2.45	
Fe ₂ Pt ₃	2.3	2.4	2.72
FePt ₄		2.38	2.61
Pt ₅			2.47

Tabla 3.17: **Enlaces Fe-Fe, Fe-Pt y Pt-Pt.** Longitudes promedio para cada tipo de enlace en las diferentes aleaciones de Fe y Pt.

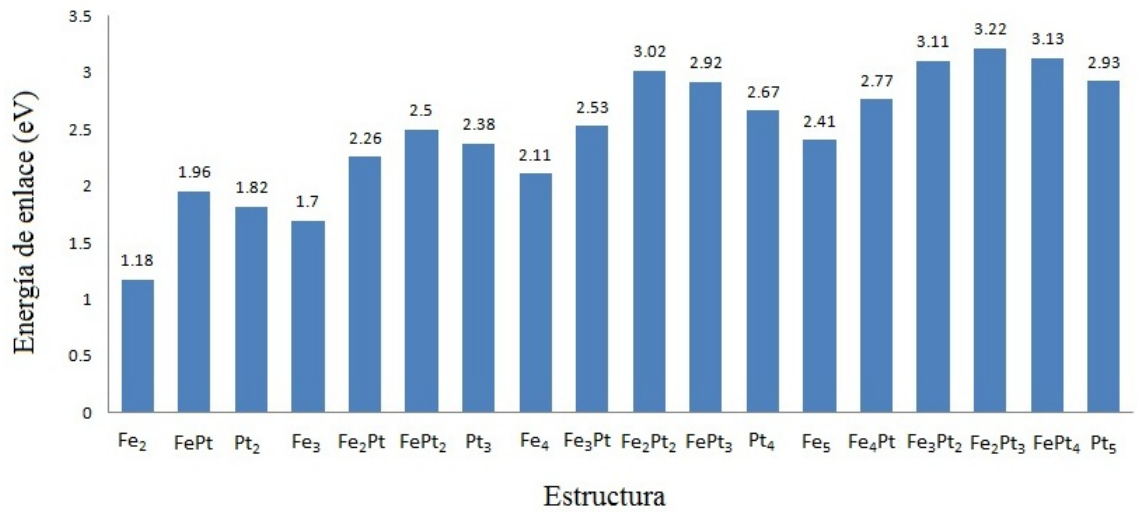


Figura 3.1: Energía de enlace por átomo para las estructuras más estables.

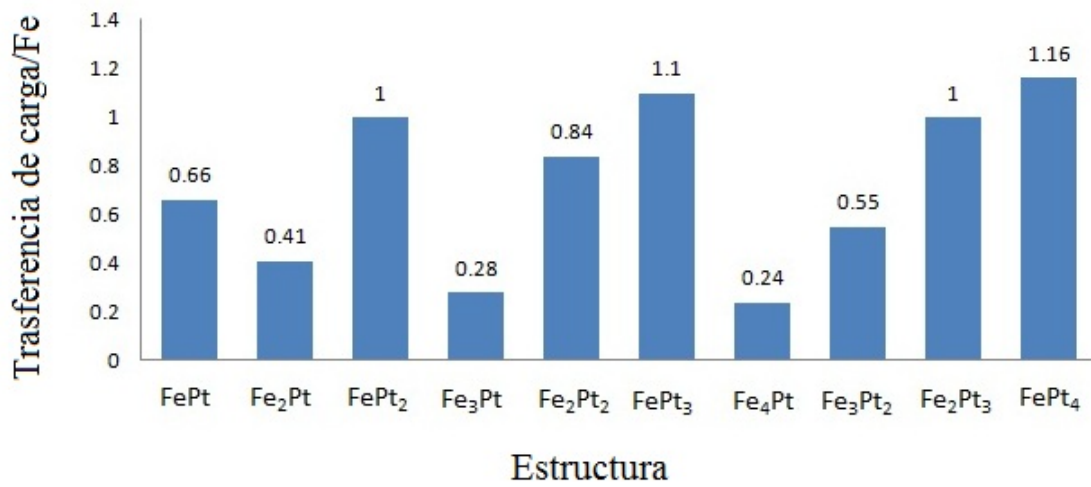


Figura 3.2: Transferencia de carga por átomo de hierro a los átomos de platino para las estructuras de mínima energía.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de nanoaleaciones de Fe y Pt dentro del marco de la teoría de primeros principios de la funcional de la densidad en su implementación en el paquete computacional VASP.

Las configuraciones estructurales y magnéticas más estables se determinaron llevando a cabo una relajación concienzuda y autoconsistente de la geometría y la configuración magnética para cada composición. Hasta donde fué posible estos resultados fueron comparados con reportes experimentales y teóricos previos.

Se encontró que las estructuras más estables son para configuraciones cercanas al 50% de mezcla (Fe_nPt_m con $n \simeq m$) que adoptan geometrías parecidas a los agregados puros de Pt y que poseen muchas excitaciones magnéticas y estructurales de muy baja energía. La estabilidad de estas estructuras obedece a la tendencia de maximizar los enlaces Fe-Pt, debido a que son mas fuertes que los enlaces Fe-Fe y Pt-Pt, manteniendo al mismo tiempo un núcleo magnético compacto de Fe. Los átomos de Fe en estas estructuras mantienen sus propiedades magnéticas fuertes debido a una transferencia de carga d hacia los átomos de Pt, los cuales se comportan casi como los metales nobles.

La gran estabilidad de estas aleaciones así como sus propiedades magnéticas reforzadas pueden resultar muy útiles para aplicaciones tecnológicas en sistemas de almacenamiento de información, sin embargo, es necesario complementar este trabajo con estudios adicionales sobre la estabilidad del magnetismo en estos sistemas en el marco de la formulación relativista completa de la DFT, que permite incluir de manera autoconsistente los efectos relati-

vistas en la configuración magnética y su interrelación con la estructura. En particular, es de vital importancia para aplicaciones tecnológicas determinar la energía de anisotropía magnética y su dependencia en la composición y estructura. Actualmente estamos realizando estudios en esta dirección.

En cuestiones de formación académica, las actividades realizadas en este trabajo sirvieron para incursionar y afianzar en conocimiento de la sustentante en el campo del magnetismo en nanoestructuras y en física computacional.

Apéndice A

Cálculo de la estructura electrónica en el marco de la teoría del funcional de la densidad

A.1. El Enfoque de la función de onda

En Mecánica Cuántica, toda la información que podemos obtener de un sistema dado está contenida en la función de onda del sistema Ψ . La forma de calcular la estructura electrónica de un sistema microscópico es resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{r})\rangle = E |\Psi(\mathbf{r})\rangle , \quad (\text{A.1})$$

donde $|\Psi(\mathbf{r})\rangle$ es la función de onda del sistema y

$$\hat{H} = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{U}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{A.2})$$

es el operador Hamiltoniano, formado por el operador de energía cinética \hat{T} , el potencial externo \hat{V} y el operador \hat{U} que describe la interacción entre los electrones. La interacción de los electrones con los núcleos atómicos y otros campos externos están dados por el potencial externo. Para una función de onda arbitraria $|\Psi\rangle$ posiblemente no normalizada la energía total del sistema $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ puede considerarse una funcional de $|\Psi\rangle$ y satisface el principio variacional de Rayleigh-Ritz:

$$E[|\Psi\rangle] = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq E_0 = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle}, \quad (\text{A.3})$$

donde E_0 y $|\Psi_0\rangle$ son respectivamente la energía total y la función de onda del estado fundamental del sistema, es decir, del estado cuántico de más baja energía posible. Dado que los operadores¹

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \nabla_i^2, \quad (\text{A.4})$$

y

$$\hat{U} = \sum_{i<j}^{\nu} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{A.5})$$

quedan completamente especificados una vez que se conoce el número de electrones del sistema, el potencial externo \hat{V} determina completamente el Hamiltoniano \hat{H} y por lo tanto la energía total y la función de onda del sistema. Entonces, el enfoque de la función de onda (también llamado formulación de Schrödinger) se puede resumir de la siguiente forma

$$\text{dado } V(\mathbf{r}) \xrightarrow[\text{resolver } \hat{H}|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle]{} \Psi(\mathbf{r}) \xrightarrow[\text{promedios } \langle\Psi|\dots|\Psi\rangle]{} \text{observables } (E, \rho(\mathbf{r}), \text{ etc.}) \quad (\text{A.6})$$

A.2. Teoría del funcional de la densidad

A.2.1. El Teorema de Hohenberg-Kohn

El principio fundamental de la DFT es el teorema de Hohenberg-Kohn [39]. Este teorema establece que dada una densidad de carga electrónica del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$ es posible determinar completamente la correspondiente función de onda del estado base del sistema $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Esto significa que Ψ_0 es un funcional de ρ_0 , por lo tanto, todos los observables del estado base son funcionales de ρ_0 . El teorema de Hohenberg-Kohn también se puede enunciar como un principio variacional donde la energía total E es una funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, la cual en la DFT se escribe como la suma de dos términos, en donde se cumple que:

¹Expresados en unidades atómicas

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r + F[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})],$$

(A.7)

El primer término surge de la interacción de los electrones con el potencial externo $V(\mathbf{r})$, $F[\rho(\mathbf{r})]$ es la suma de la energía cinética de los electrones y la contribución de las interacciones electrónicas. El valor mínimo en la energía, $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, corresponde a la densidad electrónica del estado base exacto. Esto es, la mejor solución corresponde al mínimo de energía, y una densidad incorrecta dará una energía superior a la energía verdadera. El teorema de Hohenberg-Kohn constituye un marco teórico formal para describir la estructura electrónica de un sistema desde la perspectiva de la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, minimizando $E[\rho(\mathbf{r})]$ (ec. A.7) con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ y resolviendo las ecuaciones resultantes se puede en principio encontrar la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado base.

A.2.2. El esquema de Kohn-Sham

Kohn y Sham sugirieron una manera práctica para resolver el teorema de Hohenberg-Kohn para un conjunto de electrones interactuantes, sin embargo, para poder efectuar cálculos es necesario proponer una aproximación para la funcional universal desconocida $F[\rho(\mathbf{r})]$. Kohn-Sham [49] propusieron que para todo sistema de electrones interactuantes existe un potencial local de una partícula $V_s(\mathbf{r})$ que da lugar a la *misma* densidad de carga electrónica en el estado fundamental que el sistema interactuante [$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$]. Para ello se propone que $F[\rho(\mathbf{r})]$ debe ser aproximada como la suma de tres términos:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.8})$$

donde $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial $V_s(\mathbf{r})$ mientras que $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es una funcional universal desconocida de $\rho(\mathbf{r})$ que contiene la energía cinética residual y la interacción electrónica, y $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía coulombiana de la interacción electrón-electrón, conocida como la energía electrostática de Hartree, dada por:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (\text{A.9})$$

En la aproximación de Hartree esta energía electrostática surge de la interacción clásica entre dos densidades de carga, cuando se suma sobre todas las posibles interacciones a pares.

Entonces, minimizando, $E[\rho(\mathbf{r})]$ con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ se encuentra que el potencial efectivo está dado por: [49]:

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.10})$$

donde

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.11})$$

se conoce como el potencial de intercambio y correlación electrónico.

La solución para el sistema de electrones no interactuantes está dada por soluciones de una partícula $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ con energías asociadas $\{\varepsilon_i\}$, las cuales se obtienen resolviendo autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham [49]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.12})$$

Donde la densidad de carga electrónica del estado fundamental es

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i \leq i(E_F)} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.13})$$

donde E_F es el nivel de Fermi del sistema no interactuante.

Finalmente, la energía total del estado fundamental del sistema interactuante es

$$E_0 = \sum_{i \leq i(E_F)} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] - \int V(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d^3r - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (\text{A.14})$$

La ecuación de Schrödinger (A.12) y la forma de la densidad electrónica (A.13) son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham, las cuales se resuelven de manera autoconsistente. El procedimiento se lleva de la siguiente manera:

1. Se propone una densidad electrónica inicial $\rho_0(\mathbf{r})$
2. Se construye el potencial efectivo V_s de la expresión (A.10)
3. A partir de las ecuaciones (A.12) y (A.13) se obtiene una nueva densidad $\rho_0(\mathbf{r})$
4. Utilizando la ecuación (A.14) se calcula la energía total

Sí la densidad de carga final es igual a la inicial la autoconsistencia ha sido llevada a cabo.

Bibliografía

- [1] J. P. Bucher, D. C. Douglas, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **66**, 3052 (1991).
- [2] I.M. L. Billas, A. Chatelain, and W. E. de Heer, Science **265**, 1682 (1994).
- [3] G. M. Pastor and J. Dorantes Dávila, *Theory of Magnetic Cluster and Nanostructures at surfaces*, Chapter 14 of Atomic Clusters: from Gas Phase to Deposited, The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. **12**, ed. by D. P. Woodruff, (Elsevier, Amsterdam, 2007), p. 536.
- [4] T. O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M-J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J. M. Broto, J. Phys. Chem B **104**, 695 (2000).
- [5] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **40**, 7642 (1989).
- [6] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Ken and C. Carbone, Nature (London) **416**, 301 (2002).
- [7] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt. C. Carbone, and K. Kern, Phys. Rev. Lett. **93**, 077203 (2004).
- [8] J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé, and G. M. Pastor, Phys. Rev. Lett. **91**, 197206 (2003).
- [9] J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor, *Interface driven spin-reorientation transitions in ultrathin Co films on Pt(111) from substrate deposition of hydrogen and model calculations* Submitted to Phys. Rev. B (2009).

- [10] D. Zitoun, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, M. J. Casanove, M. C. Fromen, P. Lecante, Phys. Rev. Lett. **89**(3), 37203 (2002).
- [11] G. Ju, J. Hohfeld, B. Bergman, R. J. M. van der Veerdonk, O. N. Mryasov, J. Kim, X. Wu, D. Weller, and B. Koopmans, Phys. Rev. Lett., **93**, 197403 (2004).
- [12] R. Félix-Medina, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, Phys. Rev. B **67**, 094430-1-11 (2003).
- [13] Florent Tournus, A. Tamion, N. Blanc, Abdelkrim Hannour, L. Bardotti, B. Prével, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicer and V. Dupuis, Phys. Rev. B **77**, 144411 (2008).
- [14] C. Moutafis, S. Komineas, C. A. Vaz, J. A. Bland, T. Shima, T. Seki, and K. Takanashi, Phys. Rev. B **76**, 104426 (2007).
- [15] T. H. Kim, M. C. Cadeville, A. Dinia, and H. Rakoto, Phys. Rev. B **53**, 221 (1996).
- [16] M. Chen and D. E. Nikles, Nano. Lett. **2**, 211 (2002).
- [17] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, D. Zitoun, C. Amiens, N. Jaouen, A. Rogalev, M. Respaud and G. M. Pastor, *Tailoring the Magnetic Anisotropy in CoRh Nanoalloys: Experiment and Theory*, submitted to Appl. Phys. Lett. (2009).
- [18] K. Hayashi, M. Sawada, A. Harasawa, A. Kimura, A. Kakizaki, Phys. Rev. B **64**, 54417 (2001).
- [19] K. Hayashi, M. Sawada, H. Yamagami, A. Kimura, A. Kakizaki, J. Phys. Soc. Jap. **73**, 2550 (2004).
- [20] D. Spisak, J. Hafner, Phys. Rev. B **73**, 155428 (2006).
- [21] M. E. Elzain, A. A. Youssif, A. D. Al Rawas, A. M. Gismelseed, H. Widadallah, K. Bouziani, I. Al Omari, Hyperfine Interact. **164**, 3 (2005).
- [22] E. O. Berlanga-Ramírez, F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizales, A. Díaz-Ortíz, K. Michaelian, and A. Vega, Phys. Rev. B **70**, 014410 (2004).

- [23] T. Sondón, M. Sc. *Thesis*, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2003; and private communication with J. Guevara.
- [24] G. Rossi, R. Ferrando and C. Mottet, *Faraday Discussions* **138**, 193 (2008).
- [25] G. Rollmann, S. Sahoo, A. Hucht, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **78**, 134404 (2008).
- [26] S. Ganguly, M. Kabir, S. Datta, B. Sanyal, and A. Mookerjee, *Phys. Rev. B* **78**, 014402 (2008).
- [27] K. Uebayashi, H. Shimizu, H. Yamada, *Materials Transactions* **47**, 456 (2006).
- [28] M. E. Grumer, G. Rollmann, P. Entel, and M. Farle, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087203 (2008).
- [29] H. C. Herper and P. Entel, *Phys. Rev. B* **77**, 174406 (2008).
- [30] P. M. Levy and S. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5110-5113 (1997).
- [31] Muñoz-Navia M, Dorantes-Dávila J. Zitoun D, et al., *Faraday Discussions* **138**, 181-192 (2008).
- [32] J. U. Thiele, S. Maat, E. E. Fullerton, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2859 (2003).
- [33] J. U. Thiele, S. Maat, J. L. Robertson, E. E. Fullerton, *IEEE Trans Mag.* **40**, 2537 (2004).
- [34] F. García-Sánchez, O. Chubykalo-Fesenko, O. Mryasov, R. W. Chantrell, and K. Yu. Guslienko, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122501 (2005).
- [35] H. Yamada, H. Shimizu, K. Yamamoto, K. Uebayashi, *J. Alloys and Comp.* **415**, 31 (2005).
- [36] S. Koyama, H. Ogata, M. Konno, T. Goto, K. Koike, *IEEE Trans Mag.* **41**, 2854 (2005).
- [37] J. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.* **37**, 1257 (1966).

- [38] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **136**, B864 (1964).
- [40] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [41] Perdew, J. P; Schmidt, K. In Density Functional Theory and its Applications to Materials,; Van Doren, V.; van Alsenoy, C.; Geerlings, P., Eds.; AIP: Melville, NY, 2001.
- [42] A. Zunger and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **20**, 4082 (1979).
- [43] G.Kresse, J.Hafner, Phys. Rev. B. **47**, RC558 (1993). G.Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [44] G.Kresse, J.Furthmüller, J.Computat Master Sci. **6**, 15 (1996). G.Kresse, D.Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [45] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [46] Perdew, J. P.; Zunger, A. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [47] Ceperley, D. M.; Alder, B. J., Phys. Rev. Lett. **45**, 466 (1980).
- [48] Perdew, J.P, Burke K., Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); Perdew, J.P, Burke K., Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- [49] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [50] E. K. Parks, B. H. Weiller, P. S. Bechthold, W. F. Hoffman, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley, J. Chem. Phys. **88**, 1622 (1988).
- [51] E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley, J. Chem. Phys. **88**, 6260 (1988).
- [52] E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots, and S. J. Riley, J. Chem. Phys. **96**, 8267 (1992).
- [53] S. Yang and M. B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **93**, 1533 (1990).
- [54] M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, J. Lerme, M. Broyer, J. Miller, and A. Perez, Chem. Phys. Lett. **217**, 349 (1994).

- [55] L. Lian, C. X. Su, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **97**, 4072 (1992).
- [56] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor, *Phys. Rev. B* **32**, 7290 (1985).
- [57] W. A. de Heer, P. Milani, and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- [58] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Chatelain, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067 (1993).
- [59] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [60] L.S. Wang, H.S. Cheng, and J. Fan, *J. Chem. Phys.* **102**, 9480 (1995).
- [61] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, and K. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **111**, 235 (1999).
- [62] P.A. Montano, *Solid State Commun.* **35** (1980) 53.
- [63] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, T. Morrison, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 4412.
- [64] J.L. Chen, C.S. Wang, K.A. Jackson, M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 6558.
- [65] M. Castro, D.R. Salahub, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11842.
- [66] P. Ballone, R.O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **233** (1995) 632.
- [67] G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 7013.
- [68] O. Diéguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 205407.
- [69] C. Köhler, G. Seifert, T. Frauenheim, *Chem. Phys.* **309** (2005) 23.
- [70] S. Yu, S. Chen, W. Zhang, L. Yu, and Y. Yin, *Chem. Phys. Lett.* **446** (2007) 217.
- [71] T. Oda, A. Pasquarello, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3622 (1998).

- [72] M. Moskovits, D. P. DiLella, and W. Limm, *J. Chem. Phys.* **80**, 628 (1984).
- [73] D. Dai and K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **103**, 648 (1995).
- [74] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **87**, 6573 (1987).
- [75] H. Wang and E. Carter, *J. Phys. Chem.* **96**, 1197 (1992).
- [76] J. Rubio, S. Zurita, J. C. Berthelat, and F. Illas, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 283 (1994).
- [77] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, and D. Sondericker, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 780 (1990).
- [78] A. Grushow and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **106**, 9580 (1997).
- [79] D. Majumdar, Dingguo Dai, and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **113**, 18 (2000).
- [80] K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **89**, 4514 (1988).
- [81] Lie Xiao, Lichang Wang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 41 (2004).
- [82] Stappert, S.; Rellinghaus, B.; Acet, M.; Wassermann, E. F. *J. Cryst. Growth* **252**, 440 (2003) .
- [83] Tan, C. Y.; Chen, J. S.; Liu, B. H.; Chow, G. M. *J. Cryst. Growth* **293**, 175 (2006).
- [84] Fortunelli, A.; Velasco, A. M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* (1999), 487, 251.
- [85] *Chem. Rev.* **102** 2431 (2002)
- [86] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem.* **107**, 23 (2003).
- [87] M. B. Airola, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **116**, 4 (2002).
- [88] *JMMM* **322**, 3428 (2010).
- [89] *Phys. Rev. B* **79**, 245416 (2009).

- [90] Chem. Rev. **102**, 2431-2460 (2002).
- [91] Haslett, T. L.; Bosnick, K. A.; Fedrigo, S.; Moskovits, M. J. Chem. Phys. **111** 6456 (1999).
- [92] Sebetci, Phys. Chem. Phys. **11**, pp 921-925 (2009).