



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE AGREGADOS DE METALES *3d*
ADSORBIDOS SOBRE SUPERFICIES NO
MAGNÉTICAS**

Tesis que presenta

Esther Elena Hernández Vázquez

Para obtener el grado de

Doctora en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Morán López



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Propiedades magnéticas de agregados de metales 3d adsorbidos sobre superficies no magnéticas***" presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Esther Elena Hernández Vázquez** y aprobada el **veintiocho de octubre de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



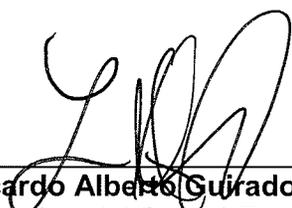
Dr. José Luis Morán López
Director de la tesis



Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Sinhué López Moreno
Miembro del Comité Tutorial



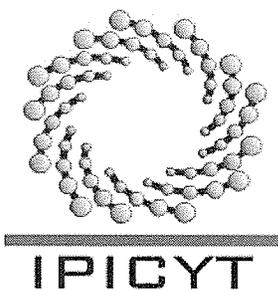
Dr. Ricardo Alberto Guirado López
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Morán López.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 288363) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 012 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 28 días del mes de octubre del año 2019, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Sinhué López Moreno	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Morán López	Sinodal	IPICYT
Dr. Ricardo Alberto Guirado López	Sinodal externo	UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Esther Elena Hernández Vázquez

sobre la Tesis intitulada:

Propiedades magnéticas de agregados de metales 3d adsorbidos sobre superficies no magnéticas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Morán López

El Jurado, después de deliberar, determinó

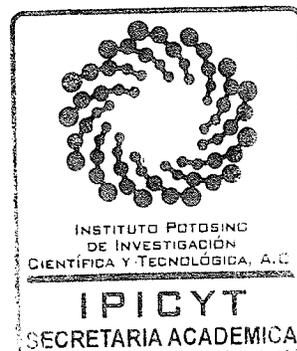
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 28 días del mes de octubre de 2019.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

Agradezco personalmente el apoyo y las enseñanzas de los doctores:

José Luis Morán López, DMAv-IPICyT.

Sinhué López Moreno, DMAv-IPICyT.

Armando Encinas Oropesa, DMAv-IPICyT.

Ricardo Guirado López, UASLP.

José Luis Ricardo Chávez, BUAP.

Francisco Muñoz, Universidad de Chile.

Rafael González, Universidad de Chile.

Eduardo Bringas, Universidad de Cuyo, Mendoza, Argentina.

Carlos Cárdenas, Universidad de Chile.

Patricio Fuentealba, Universidad de Chile.

También a las amistades que me han apoyado a lo largo de estos 4 años dándome su cariño y ánimo.

A mi familia por la comprensión y el apoyo.

Índice general

1. Introducción	2
2. Marco teórico	11
2.1. Aproximación Born-Oppenheimer	11
2.2. Teoría de Thomas-Fermi	12
2.3. Aproximación de Hartree-Fock	14
2.4. Fundamentos de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT)	16
2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	17
2.4.2. Método de Kohn-Sham	18
2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.5. Funcionales de intercambio-correlación	21
2.6. Acoplamiento espín-órbita	24
2.7. VASP	24
2.8. Función de localización electrónica (ELF)	25
2.9. Método de la Banda elástica (cNEB)	25
2.10. Dinámica molecular	27
2.11. Método de Montecarlo	28
2.12. Detalles de los cálculos	29
2.12.1. Parámetros de convergencia en el sistema Mn ₃ en las superficies Au(111) y Cu(111)	29
2.12.2. Parámetros de convergencia en el sistema Ni-grafeno	30
3. Sistema Mn adsorbido sobre la superficie del (111) Au y Cu	34
3.1. Antecedentes	34
3.1.1. Cúmulos libres de la serie 3d: Cr, Mn, Fe y Co.	35
3.1.2. Adsorción de cúmulos de átomos de Mn en superficies no magnéticas.	38
3.2. Resultados y discusión	46
3.2.1. Estudio estructural	47
3.2.2. Arreglo triangular	50
3.3. Análisis de la estructura electrónica	58
3.3.1. Mn/Cu(111)	58
3.3.2. Mn/Au(111)	61

4. Ni adsorbido en grafeno prístino y grafeno con una vacancia simple	68
4.1. Antecedentes	68
4.2. Resultados y discusión	78
4.2.1. Estudio estructural	80
4.2.2. Estructura electr3nica	85
4.2.3. Propiedades magn3ticas	89
4.2.4. Barreras de energía y movilidad del átomo de Ni sobre la red del grafeno	92
4.3. Crecimiento de cúmulos de Ni en grafeno con vacancias simples.	96
5. Conclusiones	110
5.1. Perspectivas	113

Índice de figuras

2.1. Parámetros de red y energía de corte para el grafeno	30
3.1. Cúmulos libres de Cr, Mn y Fe	36
3.2. Sitios de adsorción para el Mn en las superficie (111) de Cu, Ag y Au.	39
3.3. Geometrías del Mn ₂ sobre la superficie (111) de los metales Cu, Ag y Au.	41
3.4. Trayectorias de reacción del Mn ₂ sobre Au(111).	42
3.5. Cúmulos de Mn depositados en la superficie de Cu(111) [51]	45
3.6. Supercelda de 5×5 átomos. Se muestran los sitios tipo <i>hcp</i> en números impares y los <i>fcc</i> con números pares.	48
3.7. Cadena lineal de Mn adsorbida en la supercelda 5×5 Au(111).	48
3.8. Configuraciones de los estado s magnéticos para el Mn ₃ adsorbido en la superficie (111).	51
3.9. Comparación energética entre los estados magnéticos AF, NC y FM en las configuraciones Δ y \mathbf{H}	55
3.10. Gráfica de las distancias interplanares de la superficie de Au(111) limpia y posterior a la adsorción de Mn.	57
3.11. Densidad de estados electrónicos d para cada uno de los átomo del trímero de Mn adsorbido en la superficie Au(11), usando una supercelda de 5×5 con los arreglos: (a) AF ^{Δ} y (b) AF ^{\mathbf{H}} . El la etiqueta de signo Mn \pm indica la dirección del momento magnético.	59
3.12. Densidad de estados electrónicos (DOS) de los átomos de la superficie de Cu(111) coordinados al Mn en el estado AF.	60
3.13. DOS para los arreglos (a) AF ^{Δ} y (b) AF ^{\mathbf{H}} calculados con una supercelda 5×5 de Cu(111).	60
3.14. Contornos de diferencia de densidad de carga de Mn ₃ adsorbido en la superficie de Cu(111) de la supercelda 5×5.	61
3.15. DOS para cada uno de los átomo del trímero de Mn adsorbido en la superficie Au(11).	62
3.16. DOS de los átomos de la superficie de Au(111) coordinados al Mn en el estado AF.	62
3.17. DOS para los arreglos (a) AF ^{Δ} y (b) AF ^{\mathbf{H}} , usando una supercelda 5×5 de Au(111).	63
3.18. Contornos de la diferencia de densidad de carga de Mn ₃ adsorbido en la superficie de Au(111) de la supercelda 5×5.	63
4.1. Grafeno y derivados [11]	69

4.2. Vacancia simple V_1 (5-9).	71
4.3. Estructura de bandas del grafeno prístino y del Co adsorbido en la celda de grafeno prístino en el sitio	75
4.4. Distribución electrónica por enlace (BED) inducida por un átomo metálico d adsorbido en el grafeno prístino.	75
4.5. Momento magnético y energía de enlace algunos metales adsorbido en el grafeno con una vacancia simple y doble.	77
4.6. Barreras de energía de migración para algunos metales de transición.	78
4.7. Posibles sitios donde el átomo de Ni se puede adsorber sobre un hexágono del grafeno.	79
4.8. Gráficas de las propiedades físicas de la adsorción del Ni en el grafeno con una vacancia simple.	84
4.9. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos (DOS) para el grafeno prístino y grafeno con una vacancia simple.	86
4.10. Mapas ELF para el Ni adsorbido en el grafeno prístino y en el grafeno con una vacancia simple.	87
4.11. Estructura de bandas y DOS del sistema Ni adsorbido en grafeno prístino y en el grafeno con vacancia simple.	88
4.12. La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos para el Ni adsorbido en el sitio c en el grafeno con una vacancia simple.	89
4.13. Densidad de carga de magnetización del grafeno con una vacancia simple y del Ni en distintos sitios de la red.	90
4.14. Trayectorias de mínima energía para el átomo de Ni moviéndose através de la superficie de grafeno con una vacancia($f-c-a$ y $d-b-a$).	95
4.15. Trayectorias de mínima energía para el átomo de Ni moviéndose através de la superficie de grafeno con una vacancia ($c-c'-b$).	96
4.16. Cobertura de Ni en la superficie del grafeno durante los primeros ps de la simulación.	98
4.17. Tamaño promedio de cúmulo como una función de la temperatura para dos instantes representativos y una porosidad de $\theta_d = 0.4\%$	100

Índice de tablas

3.1. Propiedades físicas de la adsorción del Mn en los sustratos Cu, Ag y Au. . .	40
3.2. Propiedades físicas de la cadena lineal de Mn ₃ adsorbida en las superficies Cu(111) y Au(111) para el caso de una supercelda de 5×5.	49
3.3. Propiedades físicas de la adsorción del Mn ₃ en la superficie de Cu(111) usando una supercelda de 5×5 en los tres estados magnéticos: AF, NC y FM. . .	52
3.4. Propiedades físicas de la adsorción del Mn ₃ en la superficie de Au(111) usando una supercelda de 4×4 en los tres estados magnéticos.	53
3.5. Propiedades físicas de la adsorción del Mn ₃ en la superficie de Au(111) usando una supercelda de 5×5 en los tres estados magnéticos: AF, NC y FM. . .	55
4.1. Propiedades del átomo de Ni adsorbido en la superficie del grafeno prístino.	80
4.2. Propiedades del átomo de Ni adsorbido sobre el grafeno con una vacancia simple.	82
4.3. Barreras de energía para la movilidad del Ni sobre grafeno y sobre grafeno con una vacancia.	94
4.4. Energías de activación del proceso; difusión de átomos libres, difusión desde la vacancia y desde un cúmulo. Factores de Boltzmann asociados y coeficientes de difusión para una temperatura T = 1000 K.	100

Resumen

Los elementos magnéticos de la serie $3d$ resultan ser sumamente atractivos debido a sus propiedades magnéticas, y han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista experimental y teórico. El estudio de estos sistemas ha sido incentivado por sus posibles aplicaciones en la electrónica y la industria del grabado magnético. Uno de los elementos más intrigantes dentro de esta serie es el Mn, pues presenta un comportamiento magnético y cristalográfico bastante peculiar, que depende de su entorno. Además, a escala atómica, se ha observado que los agregados presentan propiedades físicas que dependen del tamaño de este. Es importante hacer notar que el tamaño de las estructuras, geometría y movilidad son influenciadas por los defectos intrínsecos de la superficie y por la temperatura.

En este trabajo se estudiaron fenómenos relacionados con la adsorción de elementos de la serie $3d$ en superficies de metales nobles y sobre grafeno prístino y con defectos. En el primero caso, reportamos los resultados del cálculo de la estabilidad, estructura electrónica y magnética de la adsorción de un trímero de Mn, formando una cadena lineal y cuando están adsorbidos en forma triangular, en la superficie (111) de metales no magnéticos (Cu y Au), usando la teoría del funcional de la densidad. Como resultado, encontramos que las propiedades físicas del trímero dependen tanto de la interacción entre los átomos de Mn como de la superficie del sustrato. Los átomos que participan activamente en la energía de adsorción son principalmente aquellos en la cercanía del trímero. Lo cual pudo estudiarse a partir de un análisis cualitativo de la distribución de las cargas electrónicas del sistema Mn/Cu(111) [Mn/Au(111)]. En el caso del sustrato Cu(111) hay también una interacción importante con aquellos vecinos de la segunda capa. Por otro lado, encontramos que el estado magnético más estable del trímero es el antiferromagnético, y cercanos en energía están los estados no colineal y el ferromagnético. En el caso del trímero adsorbido en un arreglo triangular se describen dos configuraciones geométricas, a las cuales hemos denominado Delta y Hexagonal (Δ y \mathbf{H}). Encontramos que la configuración Δ presenta estados de menor energía en comparación a sus homólogos en \mathbf{H} . Las energías difieren energéticamente entre 230 y 350 meV.

El segundo sistema describe la interacción de un átomo de Ni adsorbido en una red de grafeno prístino y con una vacancia. Para ello, se utilizó una celda de gran tamaño (8×8). Se calculó la estabilidad, la estructura electrónica y magnética y se analizó la influencia del

átomo de Ni adsorbido en distintos sitios de la red tanto en el grafeno perfecto como en presencia de defectos. Además, se realizó un estudio de la función de localización electrónica, distribución de carga, magnetización del sistema Ni/grafeno (prístino y con vacancia). Para entender la movilidad del Ni sobre su superficie se calcularon las barreras de energía asociadas a su movilidad y se encontraron las características de la superficie de energía potencial a lo largo de varias trayectorias. Como resultado, encontramos que la vacancia simple en el grafeno genera un momento magnético total de $1.15 \mu_B$, el cual se debe principalmente a la contribución magnética del átomo con un enlace suelto, el cual sufre una ruptura en la simetría por el efecto Jahn-Teller. Por otro lado, cuando el átomo de Ni ocupa la vacancia, el momento magnético de la superficie es casi nulo. Para estudiar la migración de los átomos de Ni a través de la red del grafeno se realizaron los cálculos de barreras de energía a través de distintos puntos usando el método de la banda elástica (cNEB). Encontramos que en el grafeno prístino tiene una barrera de 224 meV. Mientras que en el grafeno con una vacancia simple, encontramos que las barreras de energía alrededor de la vacancia son de algunas decenas de meV, y en zonas más alejadas de la vacancia las barreras aumentan a varias centenas de meV. Estas barreras son suficientemente pequeñas garantizando la movilidad del átomo de Ni a temperatura ambiente.

Finalmente, reportamos los resultados del crecimiento de islas metálicas de Ni en función de la porosidad de una superficie de grafeno y de la temperatura del sistema usando un método semiclásico de dinámica molecular. Para este estudio se utilizó una superficie de grafeno de 10×10 nm con una concentración de defectos del 0.5 % (21 vacancias simples) y 200 átomos de Ni depositados suavemente durante 2 ns. Encontramos que a bajas temperaturas las islas de Ni son principalmente monómeros. En contraste, al aumentar la temperatura hasta 1600 K, también aumenta el tamaño promedio de los cúmulos de hasta 40 átomos. Cabe resaltar que, a pesar de la fácil movilidad de los cúmulos a través de la red, cuando encuentran una vacancia se anclan y permanecen fijos, aún a temperaturas superiores de 2000 K.

Abstract

The magnetic elements of the $3d$ row of the periodic table, have been extensively studied from an experimental and theoretical points of view. The study of these systems has been encouraged because their possible applications in electronics and the magnetic recording industry. Mn is one of the most intriguing elements of this series because it has a quite peculiar magnetic and crystallographic behavior, which depends on its environment. Also, at the atomic scale, it has been observed that the aggregates have physical properties that depend on their size. It is important to highlight that the size of the structures, geometry, and mobility are influenced by the intrinsic defects of the surface and by the temperature.

In this work, phenomena related to the absorption of elements of the $3d$ series on noble metal surfaces and perfect graphene with defects were studied. In the first case, we report the results of the calculation of the stability, electronic and magnetic structure of the adsorption of a Mn trimer, forming a linear chain and when they are adsorbed in triangular form, on non-magnetic metal surfaces (Cu and Au) on the surface (111), using the functional theory of density. As a result, we find that the physical properties of the trimer depend on both the interaction between the Mn atoms and the surface of the substrate. Which could be studied from a qualitative analysis of the distribution of the electronic charges of the Mn/Cu(111) system [Mn/Au(111)]. The atoms that actively participate in adsorption energy are mainly those in the vicinity of the trimer. In the case of the Cu (111) substrate, there is also an important interaction with those neighbors of the second layer. On the other hand, we find that the most stable magnetic state is that in which the atoms in the trimer couple antiferromagnetically. The non-collinear and ferromagnetic states are close in energy but are less bounded. In the case of the adsorbed trimer in a triangular arrangement, two geometric configurations are described; we call them Delta and Hexagonal (Δ and \mathbf{H}). We found that the *Delta* configuration has lower energy states compared to their counterparts in \mathbf{H} . The energies differ energetically between 230 and 350 meV.

The second system describes the interaction of an adsorbed Ni atom in a pristine graphene network and with a simple vacancy. For this, a large cell (8×8) was used. The stability, electronic and magnetic structure was calculated and the influence of the adsorbed Ni atom at different sites in the network, both on the perfect graphene and in the presence of defects, was analyzed. For this, a study of the electronic localization function, charge distribution, and magnetic charge of the Ni/graphene system (pristine and vacancy) was carried out. To

understand the mobility of Ni adatom on its surface, the energy barriers associated with its mobility were calculated and the characteristics of the potential energy surface along several trajectories were calculated. As a result, we find that a simple vacancy in graphene generates a total magnetic moment of $1.15 \mu_B$, which is mainly due to the magnetic contribution of the atoms with a loose bond, which suffer a break in symmetry due to the effect Jahn-Teller. On the other hand, when the Ni adatom occupies the vacancy, the magnetic moment of the surface is almost null. To study the migration of Ni adatoms through the graphene network, calculations of energy barriers were performed across different points using the elastic band method (cNEB). As a result, we found that in pristine graphene the smallest barrier has a value of 224 meV. While in graphene with a simple vacancy, we found that, around the vacancy, the energy barriers are a few tens of meV, and in areas farther from the vacancy these increases to several hundreds of meV. These barriers are small enough to guarantee the mobility of the Ni adatom at room temperature.

Finally, we report the results of the growth of metallic Ni clusters based on the porosity of a graphene surface and the temperature of the system using a semi-classical molecular dynamics method. For this study, a graphene surface of 10×10 nm was used with a defect concentration of 0.5% (21 single vacancies) and 200 Ni atoms smoothly deposited for 2 ns. We found that at low temperatures the islands of Ni are formed mainly by monomers. In contrast, as the temperature rises to 1600 K, the average cluster size of up to 40 atoms also increases. It should be noted that despite the easy mobility of the clusters through the network, when they find a vacancy they anchor and remain fixed, even at temperatures above 2000 K.

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas décadas, los metales de transición han sido ampliamente estudiados por medios experimentales [1] y teóricos [2, 3]. Una de las principales motivaciones de ello son las notables propiedades magnéticas que presentan elementos tales como: cromo [4], níquel [5], manganeso [6, 7] y hierro [8], los cuales tienen un importante momento magnético a nivel atómico. Este es de entre 2 y $5 \mu_B$ de acuerdo a las reglas de Hund. La riqueza de las aplicaciones se encuentra presente en diversos objetos de uso común, así como dispositivos de grabado magnético. La mejora en las técnicas experimentales para estudiar propiedades ha proporcionado una ventaja en el estudio de la estructura atómica de los sistemas puros y en aleaciones. Durante muchas décadas, una herramienta fundamental del estudio de sistemas de baja dimensión (puros y libres) fueron los cálculos de primeros principios, con los cuales, un gran número de resultados fueron reportados para una gran variedad de metales y aleaciones. Sin embargo, la limitante de los estudios teóricos radica en el manejo de los cúmulos de pocos átomos, tales como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., ya que se ha observado una gran discrepancia en los resultados usando distintas aproximaciones y métodos en los tratamientos para encontrar las propiedades físicas. Esto contrastó con resultados reportados para la época, donde los experimentos de los agregados estaban principalmente en fase gaseosa y limitados por la capacidad o resolución de las técnicas. Hoy en día, podemos usar potentes técnicas como la microscopía de efecto túnel (STM con polarización de espín, SP-STP [9]) para construir y manipular átomos magnéticos sobre una superficie, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [10, 11], la cual permite conocer la estructura atómica del sistema, estados de valencia, entre otras propiedades. El auge de las estructuras a escala atómica y la miniaturización de los dispositivos electrónicos ha motivado la necesidad de crear nuevas estructuras capaces de almacenar mayor cantidad de energía, de información y a bajos costos o bien de fabricación masiva. La nanotecnología ha sido una vertiente muy popular en los últimos años. Aprovechar las propiedades que presentan las estructuras a esta escala ha sido una gran motivación para el amplio estudio experimental y teórico de múltiples y variados sistemas, así como áreas recientemente nuevas, tal como la espintrónica. Sin embargo, la correcta caracterización, fabricación y estabilidad de dichos sistemas a temperatura ambiente son aún un reto.

Uno de los elementos más interesantes de los metales de transición es el Mn, ya que presenta propiedades poco comunes. Las propiedades magnéticas del Mn han generado un gran

interés en la industria del grabado magnético y la espintrónica. La interacción en agregados de pocos átomos y distintas superficies tales como Cu(100) [12], Cu(111) [9, 13], Ag(100) [14], Ag(111) [15], Au(111) [16] ha sido caracterizada por distintas técnicas experimentales, tales como microscopia de transmisión de electrones (STEM) y Microscopia de efecto túnel (STM). Por otro lado, ha sido posible caracterizar las interacciones entre distintos metales magnéticos y la superficie usando cálculos de primeros principios obteniendo excelentes resultados. Estos permiten una caracterización más fina entre los dos elementos, es decir, un agregado y una superficie. Usando cálculos de primeros principios se ha podido obtener una amplia descripción en estructuras de bajas dimensiones como cúmulos. Dentro de los metales $3d$, uno de los elementos más complejos y variantes es el Mn, pues presenta distintas propiedades físicas y químicas según su entorno [17]. Este presenta a nivel atómico el mayor momento magnético dentro de los elementos de transición, sin embargo, esto no se conserva en el bulto. Su comportamiento magnético es modificado por la fase y la cantidad de átomos en el agregado o celda unitaria. Por otro lado, se ha reportado que el Mn presenta distintos comportamientos magnéticos en relación a las distancias interatómicas Mn–Mn en agregados de $n=2, 3, \dots, 8$ átomos. Un claro ejemplo es el dímero, que presenta un comportamiento tan anómalo que aún no se ha podido caracterizar correctamente. Como resultado, se han obtenido una gran variedad de características que discrepan entre sí [18, 19, 20].

Sin embargo, las superficies con dirección de crecimiento (111) contribuyen con un problema en agregados de arreglos triangulares, la frustración magnética. Se ha reportado que el acoplamiento magnético más favorable que se presenta en los trímeros de la mayoría de los metales $3d$ es un estado antiferromagnético no colineal [21], es decir, los momentos magnéticos se encuentran acoplados a 120° grados entre sí. Sin embargo, el Mn es un elemento que presenta un comportamiento distinto a los elementos de la serie $3d$. Se ha reportado que en el Cu(111) el trímero de Mn presenta dos estructuras planares; una cadena lineal cerrada y un arreglo triangular. En el primer caso, la cadena presenta un acoplamiento magnético antiferromagnético, con los momentos por átomo alineados a 180° , mientras que, en el arreglo triangular los átomos de Mn están en un arreglo de triángulo equilátero, y sus momentos magnéticos alineados a 120° , satisfaciendo el estado antiferromagnético. Por otro lado, en una cobertura del 100% sobre la superficie de Cu(111) se ha observado que el Mn presenta un comportamiento antiferromagnético. Este comportamiento no es congruente con el hamiltoniano clásico de Heisenberg [22].

En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento electrónico y magnético del isómero planar del trímero de Mn: una cadena lineal cerrada y un trímero adsorbidos en una superficie no magnética de metal noble. Para este estudio se seleccionaron dos diferentes superficies; Cu(111) y Au(111). La deposición de los átomos de Mn sigue la línea de los resultados previamente obtenidos por Francisco Muñoz *et al.* [23, 24] y Sinhué López *et al.* [25]. Donde, se ha reportado que los sitios de adsorción de menor energía para los monómeros y dímeros de Mn son aquellos que presentan apilamientos tipo *fcc*. El Mn es adsorbido preferencialmente en el centro de los triángulos y coordinado a 3 átomos de la superficie. En relación con dichos resultados, tanto en la cadena lineal como en el trímero triangular, se colocaron los átomos de Mn en sitios vecinos. Como resultado, encontramos que la cadena lineal presenta un comportamiento magnético antiferromagnético como estado de menor

energía. Mientras que en el arreglo triangular encontramos dos combinaciones de sitios tipo *fcc* con características diferentes. En uno de los arreglos observamos que el trímero está coordinado a siete átomos de Cu (Au), donde seis de ellos están coordinados a un átomo de Mn formando un hexágono de átomos de metal noble con un átomo en el centro, este último está coordinado a los 3 átomos de Mn. En el segundo arreglo los átomos de la superficie forman una delta, donde los vértices se coordinan a dos átomos de Mn y las aristas a uno. Además, se estudiaron dos tamaños de supercelda de cinco capas atómicas, 4×4 y de 5×5 (con 80 y 125 átomos) en el caso de Au(111) y solo 5×5 para el Cu(111). En la literatura se reporta que el Mn_3 en forma de triángulo equilátero, presenta un acoplamiento magnético no colineal como estado de menor energía, sin embargo, cuando se presenta una ruptura de simetría el estado magnético cambia a un estado antiferromagnético [26, 22]. Nuestros resultados reportan que los estados de menor energía en ambas superficies pertenecen a un estado antiferromagnético con rupturas de simetría, donde se observa que los tamaños de enlaces entre los átomos con momento magnético en la misma dirección presentan enlaces más largos comparados con los átomos cuyos momentos tienen direcciones antiparalelas. Comparando esto con el trímero libre, encontramos que estas distancias son mayores. Además, encontramos que el tamaño de la supercelda influye en las deformaciones sobre la superficie pero no en las propiedades físicas del trímero de Mn.

Por otro lado, el descubrimiento de los materiales a base de carbono ha creado toda un área de investigación con grandes expectativas para sus aplicaciones en la nanotecnología. Estructuras complejas tales como el *fulereno* C_{60} , nano tubos (y de mayor longitud, los nano alambres) y del grafeno, han tenido una gran popularidad, tal que se han reportado un gran número propiedades físicas y químicas. Causando un asombro positivo en la comunidad científica. Por lo cual, el grafeno y sus derivados han sido estudiados en conjunto con otros elementos químicos obteniendo resultados favorecedores ya que se ha visto que las propiedades electrónicas, magnéticas y hasta de mecánicas han sido superadas.

El grafeno es un material bidimensional que presenta un arreglo hexagonal tipo panal de abejas, con enlaces C–C sp^2 híbridos. Dentro del plano, estos enlaces resultan ser muy fuertes, dándole una resistencia extraordinaria al grafeno, mientras que fuera del plano, presenta enlaces muy débiles. Esta última característica, permite extraer láminas de grafeno del grafito con gran facilidad mediante una exfoliación mecánica con cinta adhesiva [27, 28, 29], esta técnica se hizo muy popular debido al premio Nobel en el área de la física, que recibieron Novoselov *et al.* en el 2010. Otras técnicas para la fabricación de grafeno es la deposición química de vapor (CVD) [30, 31], método por el cual también se puede obtener otros productos tales como los nanotubos [32]. Debido a sus propiedades mecánicas y electrónicas, el grafeno es un material bastante prometedor para la fabricación de dispositivos electrónicos, sensores y transistores, como parte de baterías o memorias [33, 27].

Si bien el grafeno pristino es un material que no presenta un momento magnético, los defectos como impurezas magnéticas (Fe y Mn [34]), defectos estructurales, así como bordes, le proporcionan un carácter magnético al sistema. En estudios teóricos se ha reportado que la presencia de vacancia simples, en el grafeno genera un momento magnético total de entre 1.5 a 2.0 μ_B [35, 36]. El cual varía con la densidad de defectos en la red, lo que ha

conducido a pensar que las vacancias interactúan entre si. Por otro lado, en la descripción fenomenológica se han empleado técnicas experimentalmente de gran alcance tales como la microscopía de transmisión de electrones, microscopía de efecto túnel, espectroscopia, así como espectroscopia de estructura fina por adsorción de rayos-X (XAS [10]) y espectroscopia de dispersión de luz (EDS [37]). Los desarrollos de estas técnicas han permitido una amplia descripción del grafeno y sus fenómenos físicos tanto para el grafeno puro como para el grafeno con defectos. Si bien es sabido que los defectos suelen no ser estacionarios, las técnicas experimentales suelen ser insuficientes debido a sus límites mecánicos. Por ello, se ha recurrido a cálculos teóricos de primeros principios y semi clásicos a fin de obtener un panorama más robusto de las propiedades del grafeno, su interacción con sustratos, defectos e impurezas. Esto ha permitido recrear un gran número de sistemas. Como resultado, se ha logrado una magnífica descripción de la estructura electrónica y diversos fenómenos locales debido a los defectos en la red.

Las impurezas magnéticas de elementos metálicos $3d$ ($M@$) han resultado particularmente llamativos en aplicaciones tecnológicas relacionadas con dispositivos magnéticos. El interés en el grafeno se debe a que, con el uso de impurezas magnéticas, la energía de Fermi puede ser modificada fácilmente en cualquier dirección. Esto es respaldado por resultados teóricos que muestran que el efecto Kondo surge de las impurezas magnéticas, tal como el Co. Por lo cual, el carácter de semiconductor puede modificarse como un interruptor de encendido o apagado a través del cambio en la energía de Fermi [38, 39, 40], el cual puede ser usado en dispositivos magnéticos a escala nanométrica y en la espintrónica.

Una problemática que se presenta en cualquier material, es que los defectos no son estáticos y tienen una gran dependencia con la temperatura lo cual impide estudiar el sistema con precisión. Además, la estabilidad del sistema y las estructuras adsorbidas sobre la superficie sufren cambios lo cual puede derivar en la movilidad negativa de agregados sobre la superficie, formando cúmulos de mayores tamaños no deseados. Por ejemplo, usando microscopía de transmisión alta resolución, se ha podido observar el movimiento de agregados de Au y Pt en la superficie de grafeno con vacancias [41], obteniendo resultados muy favorables y en los cuales se describe la energía de migración en la superficie del grafeno con defectos. Se encontró que una energía de adsorción en la vacancia de 2.5 eV a una temperatura de 600 °C. Sin embargo, no se puede describir detalladamente cual es la trayectoria de migración con mayor detalle, además de que solo se puede obtener imágenes en intervalos de tiempo, perdiendo mucha información en el intermedio de cada imagen. La movilidad e interacción de las impurezas magnéticas con la red y sus defectos, son cruciales para la fabricación de dispositivos electrónicos, así como la estabilidad de sus propiedades físicas y químicas. De acuerdo a resultados obtenidos de cálculos teóricos de primeros principios, los metales se pueden dividir en dos grupos: los que son de fácil movilidad a temperatura ambiente y los que no pueden moverse [42, 43]. La barrera de energía requerida para que un átomo o cúmulo pueda moverse a temperatura ambiente es menor a 0.5 eV [44]. Además, los defectos como las vacancias actúan como trampas para anclar átomos o cúmulos de mayor tamaño pues presentan grandes energías de enlace, lo cual evita su movilidad hasta en temperaturas superiores a 2000 K [45]. Tal como ocurre en el caso del Ni, el cual presenta una barrera de energía de 224 meV en el grafeno prístino [46, 34]. Mientras que, al estar anclado en

una vacancia presenta una energía de adsorción muy alta (~ -7 eV) comparada con la que presenta en sitios tipo hueco en el grafeno pristino (~ -1.7 eV).

En este trabajo se presenta un análisis teórico basado en cálculos de primeros principios de las interacciones de una impureza metálica adsorbida en la red del grafeno pristino y en la red del grafeno con una vacancia simple. Observamos cambios estructurales en la estructura electrónica y notoriamente en la red del grafeno debido a la presencia de un átomo de Ni. Como resultado, la densidad de carga electrónica presenta cambios importantes y las distorsiones de la red de C muestran una fuerte dependencia con la distancia entre el Ni y la vacancia. El estudio de la movilidad del átomo de Ni sobre la red del grafeno se realizó calculando las barreras de energía en distintos sitios de la red usando el método de la banda elástica (cNEB), con lo cual se logra una amplia descripción de las posibles trayectorias de migración del átomo de Ni desde distintos puntos de la red hasta anclarse en la vacancia.

Para lograr este estudio hemos planteado los siguientes objetivos generales:

1. Realizar el estudio de agregados de Manganeso en arreglos triangulares en superficies no magnéticas tales como el oro y el Cu usando cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad con el cual se podrá describir el acoplamiento magnético de más baja energía.
2. Estudiar las propiedades físicas del Ni adsorbido en grafeno, en una red perfecta y cuando se presentan defectos como vacancias simples y su movilidad a través de la red, usando cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad.

El desarrollo del presente estudio está descrito en cinco capítulos (incluyendo el presente):

En el **capítulo 2** se presentan las bases teóricas del formalismo matemático y físico de la teoría del funcional de la densidad. También se describen las técnicas utilizadas para la obtención de los resultados en los sistemas correspondientes, así como los detalles técnicos y computacionales utilizados para la óptima convergencia del sistema .

En el **capítulo 3** se muestran los antecedentes obtenidos por medio de técnicas experimentales y teóricas, de agregados libres de elementos magnéticos de la serie *3d*. Posteriormente, se presentan resultados de la deposición de agregados de Mn en distintas superficies no magnéticas, desde una perspectiva experimental y teórica. En la segunda parte del capítulo se presenta los resultados obtenidos de las propiedades físicas de la adsorción del Mn₃ en la superficie de Cu(111) y Au(111) con dos configuraciones: la cadena lineal y un trímero con simetría triangular. Para realizar la descripción de las propiedades físicas se realizaron cálculos autoconsistentes de primeros principios usando el programa VASP. En este capítulo se muestra un análisis de la estructura geométrica y electrónica del sistema. Observamos dos resultados importantes. El primero de ellos es que la interacción entre Mn₃ y la superficie de Cu(111) [Au(111)] es local. Es decir, el Mn cambia las propiedades estructurales y electrónicas de los átomos de Cu (Au) coordinados al Mn, afectando principalmente a los estados *d*

de la superficie del Cu (Au). En el segundo resultado, encontramos que el estado de menor energía en el Mn/Au(111) es el acoplamiento magnético antiferromagnético, presentando un triángulo isósceles. Dicho resultado contrasta con lo reportado en la literatura. También se presenta un análisis de la influencia en el tamaño de la celda en las propiedades del trímero triangular.

En el **Capítulo 4** se presenta un estudio de los antecedentes del problema el grafeno puro y con defectos, así como las propiedades físicas del grafeno decorado con elementos *3d*. En la segunda parte del capítulo, el átomo de Ni es adsorbido en el grafeno prístino y en el grafeno con una vacancia simple. En este capítulo se presentan resultados de la interacción entre un átomo de Ni y la red de grafeno prístino y con una vacancia simple. Los resultados muestran una dependencia de la posición del Ni en la red del grafeno (prístino y con una vacancia simple). En la estructura electrónica podemos observar la aparición de nuevos estados electrónicos causados por la adsorción del átomo de Ni y sus cambios debido a la posición del Ni en la red del grafeno. A diferencia de los resultados ya reportados en la literatura, en este estudio se presenta una superficie suficientemente grande para tener aislada la vacancia, pues a pesar de que el grafeno prístino no presenta un momento magnético, los defectos como las vacancias promueven la aparición de un momento magnético total de entre $1.15-2 \mu_B$.

Por otro lado, se presenta un análisis de la movilidad del átomo de Ni a través de la red del grafeno. Para ello se realizaron cálculos usando el método de la banda elástica (cNEB). Dichos resultados permiten trazar posibles trayectorias de mínima energía. En el caso del grafeno prístino encontramos que los sitios con mayor energía es cuando el Ni se encuentra en el centro de un hexágono. Por lo cual, el Ni preferirá moverse desde el centro de un hexágono a un sitio vecino y equivalente en la red. Mientras que, en el grafeno con una vacancia simple, la vacancia será el sitio con mayor energía de adsorción (-6.713 eV). En este caso, las trayectorias resultan ser más complejas ya que el mínimo puede pasar por sitios no equivalentes de la red hasta llegar a la vacancia. A pesar de que el grafeno con vacancia simple presenta un momento magnético de $1.2 \mu_B$, al adsorber el Ni, el sistema no presenta un momento magnético total significativo.

Finalmente, en el **Capítulo 5** se presentan las conclusiones finales y las perspectivas correspondientes.

En el **Apendice A** se muestran los artículos publicados relacionados con los resultados reportados en el presente trabajo.

Bibliografía

- [1] J. Jellinek, P. H. Acioli, J. García-Rodeja, W. Zheng, O. C. Thomas, and K. H. Bowen, *Physical Review B*, 2006, **74**, 153401.
- [2] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 845–910.
- [3] A. S. Chaves, M. J. Piotrowski, and J. L. F. Da Silva, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 15484–15502.
- [4] P. Ruiz-Díaz, J. L. Ricardo-Chávez, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, Jun , 2010, **81**, 224431.
- [5] H. M. Duan, X. G. Gong, Q. Q. Zheng, and H. Q. Lin, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 7308–7310.
- [6] J. Hafner and D. Hobbs, *Physical Review B*, 2003, **68**, 014408.
- [7] J. Franse and R. Gersdorf, 3d, 4d and 5d elements, alloys and compounds · 1.1.1.4 mn: Datasheet from landolt-börnstein - group iii condensed matter · volume 19a: “3d, 4d and 5d elements, alloys and compounds”.
- [8] G. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K. Bennemann, *Physica B+C*, 1988, **149**, 22 – 25.
- [9] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, *Science*, 2006, **312**, 1021–1024.
- [10] G. Hähner, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 1244–1255.
- [11] R. P. Gandhiraman, D. Nordlund, C. Javier, J. E. Koehne, B. Chen, and M. Meyyappan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 18706–18712.
- [12] O. Rader, W. Gudat, C. Carbone, E. Vescovo, S. Blügel, R. Kläsger, W. Eberhardt, M. Wuttig, J. Redinger, and F. J. Himpsel, Feb , 1997, **55**, 5404–5415.
- [13] V. S. Stepanyuk, L. Niebergall, R. C. Longo, W. Hergert, and P. Bruno, Aug , 2004, **70**, 075414.
- [14] P. Schieffer, C. Krembel, M.-C. Hanf, G. Gewinner, and Y. Gauthier, *Physical Review B*, 2000, **62**, 2944–2955.
- [15] J. Kliewer, R. Berndt, J. Minár, and H. Ebert, *Applied Physics A*, 2006, **82**, 63–66.

- [16] M. Fonin, Y. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, *Surface Science*, 2003, **529**, L275 – L280.
- [17] M. B. Knickelbein, *Physical Review B*, 2004, **70**, 014424.
- [18] J. Mejía-López, A. H. Romero, M. E. Garcia, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2006, **74**, 140405.
- [19] M. Kabir, A. Mookerjee, and D. G. Kanhere, *Physical Review B*, 2006, **73**, 224439.
- [20] K. D. Bier, T. L. Haslett, A. D. Kirkwood, and M. Moskovits, *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**, 6–12.
- [21] P. Kurz, G. Bihlmayer, K. Hirai, and S. Blügel, *Physical Review Letters*, 2001, **86**, 1106–1109.
- [22] A. Bergman, L. Nordström, A. Burlamaqui Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, *Physical Review B*, 2006, **73**, 174434.
- [23] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2011, **83**, 205423.
- [24] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2012, **85**, 115417.
- [25] S. López-Moreno, J. Mejía-López, F. Munoz, A. Calles, and J. L. Morán-López, *J. Mag. Mater.*, 2016, **403**, 172 – 180.
- [26] A. Bergman, L. Nordström, A. Burlamaqui Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, *Physical Review B*, 2007, **75**, 224425.
- [27] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*, 2011, **5**, 26–41.
- [28] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2010, **35**, 52–71.
- [29] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**, 109–162.
- [30] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2865–2873.
- [31] J. Ren, J. P. Haiming Guo, X. W. Yu Yang Zhang, S. D. Hong-Gang Luo, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, *Nano Letters*, 2014, **14**, 4011–4015.
- [32] M. Escobar, M. S. Moreno, R. J. Candal, M. C. Marchi, A. Caso, P. I. Polosecki, G. H. Rubiolo, and S. Goyanes, *Applied Surface Science*, 2007, **254**, 251 – 256.
- [33] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang, *Small*, 2011, **7**, 1876–1902.

- [34] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, and S. Ciraci, *Physical Review B*, 2008, **77**, 195434.
- [35] O. V. Yazyev and L. Helm, *Physical Review B*, 2007, **75**, 125408.
- [36] J. J. Palacios and F. Ynduráin, *Physical Review B*, 2012, **85**, 245443.
- [37] H. Fei, J. Dong, C. Wan, Z. Zhao, X. Xu, Z. Lin, Y. Wang, H. Liu, K. Zang, J. Luo, S. Zhao, W. Hu, W. Yan, I. Shakir, Y. Huang, and X. Duan, *Advanced Materials*, 2018, **30**, 1802146.
- [38] L. Li, Y.-Y. Ni, Y. Zhong, T.-F. Fang, and H.-G. Luo, *New Journal of Physics*, 2013, **15**, 053018.
- [39] D. Krychowski, J. Kaczkowski, and S. Lipinski, *Physical Review B*, 2014, **89**, 035424.
- [40] D. Jacob and G. Kotliar, *Physical Review B*, 2010, **82**, 085423.
- [41] G. Yanjie, S. Litao, and B. Florian, *Small*, 2008, **4**, 587–591.
- [42] A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano, and K. Fujiwara, *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, **100**, 052087.
- [43] A. Ishii and K. Nakada in *Graphene Simulation*, ed. J. R. Gong; InTech, Rijeka, 2011; chapter 1.
- [44] K. Nakada and A. Ishii, *Solid State Communications*, 2011, **151**, 13 – 16.
- [45] A. M. Valencia and M. J. Caldas, *Physical Review B*, 2017, **96**, 125431.
- [46] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, and R. M. Nieminen, *Physical Review Letters*, 2009, **102**, 126807.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se describen los métodos teóricos usados para resolver las ecuaciones que describen la estructura electrónica asociada al fenómeno de adsorción de átomos de Mn sobre superficies planas de metales de transición. Nuestro principal interés es caracterizar las modificaciones que sufren las propiedades magnéticas de dímeros y trímeros al adsorberlos sobre superficies de Au y Cu.

También se describen los métodos para analizar la interacción de Ni sobre grafeno puro y con vacancias. Finalmente se mencionan las características del método de dinámica molecular para estudiar el agrupamiento de átomos de Ni en defectos de grafeno.

Resolver las ecuaciones de movimiento de los electrones en un sistema macroscópico es imposible y se han implementado aproximaciones a lo largo del tiempo que han sido exitosas para describir las propiedades mas importantes de ese sistema de muchos cuerpos.

2.1. Aproximación Born-Oppenheimer

En un sistema de moléculas, los movimientos de los electrones y de los núcleos pueden ser separados permitiendo a una función de onda estar en términos de la posición de los electrones y de los núcleos. Así en un sistema aislado con N -electrones, en la aproximación no relativista de Born-Oppenheimer, las ecuaciones de movimiento están dados por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_1)$ es la función de onda, y \hat{H} es el operador del hamiltoniano,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right) + \sum_{\alpha=1} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_n^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

en el cual

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.3)$$

es el potencial externo actuando sobre el electrón i , producido por las cargas Z_α de los núcleos. Las coordenadas espaciales del electrón i , está denotado por \mathbf{x}_i . Para fines prácticos, se usarán unidades atómicas¹. Por otro lado, en un sistema de moléculas “fijas” se puede considerar que \hat{T}_n es mucho menor que \hat{T}_e debido a un factor de M_A/μ_e , donde μ_e es la masa reducida de un electrón.

De esta manera se puede escribir la ec. 2.2 de forma compacta como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

donde

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.5)$$

es el operador de la energía cinética,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.6)$$

es el operador de la energía de atracción electrón-núcleo,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

es el operador de la energía de repulsión electrón-electrón. La energía total W es la energía electrónica E más la energía de repulsión núcleo-núcleo

$$V_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}. \quad (2.8)$$

Así

$$W = E + V_{nn}. \quad (2.9)$$

Esto es irrelevante si se resuelve la ec. 2.1 para E y se añade V_{nn} después, o se incluye V_{nn} en la definición de \hat{H} y se trabaja con la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, en la forma $\hat{H}\Psi = W\Psi$ [1, 2].

2.2. Teoría de Thomas-Fermi

Esta teoría permite remplazar el complicado problema de calcular la función de onda asociada con la ecuación de Schrödinger de un sistema N -electrones $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ por algo

¹Unidades atómicas; la longitud está en unidades del radio de Bohr $a_0(=0.5292 \text{ \AA})$, la unidad de carga es la carga del electrón e y la unidad de masa es la masa del electrón, m_e .

mucho más simple que es una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y el esquema de su cálculo asociado.

La fórmula de Thomas-Fermi para una densidad electrónica se puede derivar a partir de las siguientes suposiciones; la primera es que: “los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio fase de seis dimensiones, para describir el movimiento de un electrón, a razón de dos por cada unidad h^3 de volumen”, y segundo “que hay un campo de potencial efectivo que es por si mismo determinado por las carga nucleares y por la distribución de los electrones”.

Se divide el espacio en muchos pequeños cubos o celdas, cada uno de lado l y de volumen $\Delta V = l^3$. Cada uno contiene un número fijo de electrones ΔN y se asume que éstos se comportan como fermiones independientes a temperatura de 0 K en cada celda, independiente una de la otra.

Los niveles de energía de una partícula en un pozo infinito de tres dimensiones están dados por la fórmula

$$\begin{aligned}\varepsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{h^2}{8ml^2}R^2,\end{aligned}\tag{2.10}$$

donde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, y la segunda igualdad define la cantidad R . Para números cuánticos altos, esto es, para una R grande, el número de distintos niveles de energía con energías menores a ε puede ser aproximada por el volumen de uno de los octantes de una esfera con un radio R en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Este número es

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2},\tag{2.11}$$

Los números de los niveles de energía entre ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ es

$$\begin{aligned}g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2).\end{aligned}\tag{2.12}$$

donde la función $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados a una energía ε .

Para calcular la energía total para una de las celdas con ΔN electrones necesitamos la probabilidad de que los estados con energía ε estén ocupados, la cual llamamos $f(\varepsilon)$. Esta es la distribución de Fermi-Dirac.

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}},\tag{2.13}$$

donde $\beta = 1/kT$. A temperatura 0 K la función escalón se reduce a dos valores: 0 y 1 cuando $\epsilon > \epsilon_F$ y $\epsilon < \epsilon_F$, respectivamente y $\beta \rightarrow \infty$. Esta ϵ_F es llamada energía de Fermi. Todos los estados con una energía menor a ϵ_F están ocupados o desocupados cuando la energía es mayor a ϵ_F . Entonces, la energía total de los electrones en una celda (asumiendo las contribuciones de los distintos estados energéticos) está dada por:

$$\Delta E = 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left[\frac{2m}{h^2} \right]^{3/2} l^3 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{8\pi}{5} \left[\frac{2m}{h^2} \right]^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2}, \quad (2.14)$$

donde el factor 2 es debido a los niveles de energía doblemente ocupados por un electrón con un espín α y otro con un espín β . La energía de Fermi ϵ_F está relacionada con el número de electrones ΔN en la celda a través de la fórmula

$$\Delta N = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2m}{h^2} \right]^{3/2} l^3 \epsilon_F^{3/2}. \quad (2.15)$$

Si eliminamos ϵ_F de las dos ecuaciones anteriores, se obtiene

$$\Delta E = \frac{3h^2}{10m} \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}. \quad (2.16)$$

En la ecuación de arriba se relaciona la energía cinética con la densidad electrónica $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ para cada celda en el espacio. Adicionalmente, las contribuciones de la energía cinética total de todas las celdas

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

siendo este el famoso funcional de la energía cinética de Thomas-Fermi.

Entonces, para un solo átomo, la energía en términos únicamente de la densidad está dada por

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.18)$$

Este es el funcional de la energía de la teoría de Thomas-Fermi de un átomo [1].

2.3. Aproximación de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock supone que la función de onda exacta de N partículas de un sistema puede ser aproximada por un determinante de Slater (en el caso de que las partículas sean fermiones) de N orbitales de espín. Al invocar el método variacional, se puede derivar un conjunto de ecuaciones acopladas para los orbitales de N espines. Una solución de estas

ecuaciones produce la función de onda de Hartree-Fock y la energía del sistema.

Suponga que Ψ se aproxima como un producto asimétrico de N orbitales ortonormales $\psi_i(\mathbf{x})$ que incluyen el espín, a un producto de un orbital espacial $\phi_k(\mathbf{r})$ y a una función de espín $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$, el *determinante de Slater* sería entonces:

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N], \quad (2.19)$$

La aproximación de *Hartree-Fock* es un método por el cual se encuentran los orbitales ortonormales ψ_i que minimizan $E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ para esta forma del determinante de Ψ .

La normalización de la integral $\langle \Psi_{\text{HF}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle$ es igual a 1 y el valor de la energía de expectación está dado por la fórmula

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.20)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.21)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.22)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.23)$$

donde H_i , J_{ij} y K_{ij} son integrales reales y $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. Las J_{ij} son las llamadas integrales de Coulomb y las K_{ij} son las llamadas integrales de intercambio. La minimización de E_{HF} está sujeta a las condiciones de ortonormalización. Ahora, dadas las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock

$$\hat{F} \psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{x}), \quad (2.24)$$

donde

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{g}, \quad (2.25)$$

\hat{g} es el operador de Coulomb-intercambio.

La matriz ϵ consiste en multiplicadores de Lagrange asociados con las restricciones de las condiciones de la ortonormalización y además de $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ij}$ tal que ϵ es el hermítico. Por lo cual, multiplicado ec. 2.4 por ψ^* se obtiene la fórmula para las *energías de los orbitales*,

$$\epsilon_i \equiv \epsilon_{ii} = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.26)$$

Sumando sobre i y comprando con 2.24 encontramos

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_{ee}, \quad (2.27)$$

donde V_{ee} es la energía de repulsión total electrón-electrón

$$V_{ee} = \sum \Psi_{\text{HF}}^*(\mathbf{x}^N) \left(\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.28)$$

Para la energía total molecular incluyendo la repulsión núcleo-núcleo, uno tiene la forma de la ec. 2.9

$$W_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_{ee} + V_{nn} = \sum_{i=1}^N H_i - V_{ee} + V_{nn}. \quad (2.29)$$

Note que ninguna E_{HF} o W_{HF} es igual a la suma de las energías de los orbitales.

Para obtener la solución de la ec. 2.24 se debe proceder iterativamente, puesto que los orbitales ψ_i que resuelven el problema aparece en el operador \hat{F} . Consecuentemente, el método de Hartree-Fock es un método no lineal de campo auto consistente.

En la aplicación real de la teoría de Hartree-Fock (y también en el cálculo de las funciones de onda con una precisión superior a la de Hartree-Fock) usualmente se emplea un conjunto de funciones base de un electrón, en términos de los cuales los orbitales son expandidos y las funciones de ondas de muchos electrones son expresadas. Estas transforman la matemática del problema en un problema de matrices de eigenvalores de alta dimensión.

2.4. Fundamentos de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad es principalmente una teoría del estado electrónico base atómico o molecular. El sistema de interés tiene N electrones y un conjunto de núcleos con posiciones fijas. El núcleo proporciona un potencial externo $v(\mathbf{r})$, en el cual los electrones se mueven y se repelen unos a otros. La independencia del tiempo de la función de onda del estado base puede ser obtenida mediante la solución de la ecuación de Schrödinger. La función de onda está determinada por N y v como una energía electrónica: $E[N, v]$. La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es N veces la integral del cuadrado de la función de onda sobre todo el espacio electrónico y las coordenadas del espín con excepción de las coordenadas espaciales

de este. La densidad determina $v(\mathbf{r})$ y N únicamente; por lo tanto $E[N, v] = E[\rho]$. Siempre que ρ sea normalizada para N , $E[\rho]$ es un mínimo cuando ρ es la correcta densidad del estado base. Las dos oraciones anteriores describen las piedras angulares de la DFT. Su simplicidad resulta exquisita, y su poder es inimaginable. Ellas justifican el uso de la densidad en lugar de una función de onda como una descripción básica para un sistema electrónico.

La energía total está dada como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.30)$$

donde el funcional $F[\rho]$, una función universal de ρ es la suma del funcional de la energía cinética $T[\rho]$ y el funcional de repulsión electrón–electrón $V_{ee}[\rho]$. El principio variacional determina que la densidad es

$$\delta E[\rho] - \mu N[\rho] = 0, \quad (2.31)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange para la normalización de ρ : $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N[\rho] = N$. Por otro lado,

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \delta F[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}) = \text{constante}. \quad (2.32)$$

La cantidad μ es el potencial químico del sistema de interés.

Los diferenciales para cualquier carga de uno de los estados base a otro están dados como:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r})dn(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

y

$$d\mu = \eta dN + \int f(\mathbf{r})dn(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

donde μ , η y $f(\mathbf{r})$ son considerablemente importantes químicamente: μ es el negativo absoluto de la electronegatividad [3], η es la dureza química [4], y $f(\mathbf{r})$ es la función de Fukui o índice de reactividad [5]. Un factor de dos incluido en la definición original de η es omitida aquí [6].

2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para un sistema electrónico descrito por el hamiltoniano (ec. 2.2), tanto la energía del estado base como la función de onda en el estado base son determinados por la minimización del funcional de la energía $E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$. Pero para un sistema de N -electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ arregla completamente el hamiltoniano; así N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades para el estado base (solo los estados base no degenerados son considerados). Por lo cual no es sorpresa entonces que $v(\mathbf{r})$ defina todo el marco nuclear para una molécula, la cual junto con el número de electrones determina todas las propiedades electrónicas.

En lugar de N y $v(\mathbf{r})$, el **primer teorema** de Hohenberg-Kohn (Hohenberg y Kohn 1964) legitima el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como variable básica. Se establece el potencial externo $v(\mathbf{r})$, el cual está determinado con una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Entonces ρ determina el número de electrones y $\rho(\mathbf{r})$ también determina la función de onda del estado base Ψ y todas las demás propiedades electrónicas del sistema. Note que $v(\mathbf{r})$ no está restringido a potenciales coulombianos.

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HF}}[\rho]. \quad (2.35)$$

El **segundo teorema** proporciona la energía del principio variacional: para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (2.36)$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es el *funcional de la energía* de la ec. 2.35. Éste es análogo al principio variacional para las funciones de onda y proporciona la justificación para el principio variacional en el teorema de Thomas-Fermi, en el cual $E_{\text{TF}}[\rho]$ es una aproximación a $E[\rho]$. Note que el teorema previo asegura que $\tilde{\rho}$ determina su propio \tilde{v} , el hamiltoniano \hat{H} , y la función de onda $\tilde{\Psi}$, la cual puede tomarse como una función de prueba para el problema de interés tomando un potencial externo v . Así

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}} = E_v[\tilde{\rho}]_v[\rho]. \quad (2.37)$$

Asumiendo el diferencial de $E_v[\rho]$, el principio variacional 2.36 requiere que la densidad del estado base satisfaga el principio estacionario

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.38)$$

lo que da la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.39)$$

La cantidad μ es el potencial químico. Si se conoce la $F_{\text{KF}}[\rho]$, la ec. 2.38 debería ser una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado base. Note que $F_{\text{HK}}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$. Una vez que tengamos una forma explícita (aproximada) para $F_{\text{HK}}[\rho]$, podemos aplicar este método para cualquier sistema. La ecuación 2.39 es una ecuación de trabajo de la teoría del funcional de la densidad.

La implementación precisa del cálculo usando la DFT ha sido todo un reto, ya que desafortunadamente es difícil encontrar la forma exacta del funcional F_{HF} [7, 1].

2.4.2. Método de Kohn-Sham

La idea fundamental en la DFT, que hace que los cálculos de DFT sean factibles, es que una densidad electrónica puede ordinariamente representarse como una suma de los cuadra-

dos de N densidades de orbitales, donde los orbitales propios definen un solo determinante de Slater. Esta idea da lugar al método de Kohn-Sham [8].

El problema con la ecuación 2.32 es que $F[\rho]$ contiene dos piezas desconocidas, T y la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$. Hay una larga historia sobre la aproximación de esas piezas por separado. Kohn y Sham procedieron de distinta manera. Ellos introdujeron un sistema de referencia no interactivo correspondiente a cada sistema real, en un sistema con términos sin repulsión electrón-electrón en su hamiltoniano pero teniendo la misma densidad electrónica del estado base como en el sistema real (pero con un potencial externo diferente). Su energía cinética, escrita $T_S[\rho]$, difiere de $T[\rho]$ por al menos la energía de correlación de Hartree-Fock (HF) [9]. Incorporando estas diferencias en un nuevo funcional universal definida como $E_{xc}[\rho]$, la ecuación 2.32 se convierte en

$$\mu = v(\mathbf{r}) + v_f(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + \delta T_S[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

donde $v_f(\mathbf{r})$ es el potencial clásico debido a $\rho(\mathbf{r})$ y

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] = \{V_{ee}[\rho] - J[\rho]\} + \{T[\rho] - T_S[\rho]\}. \quad (2.42)$$

El potencial v_{xc} es el potencial de intercambio y correlación; la energía cinética E_{xc} es la energía de intercambio-correlación.

La ecuación 2.42 es la suma del potencial de intercambio-correlación y las partes de las energías cinéticas que no son fáciles de relacionar. Una expresión equivalente pero más clara y útil para E_{xc} está dada por la fórmula [10, 11, 12, 13]:

$$E_{xc}[\rho] = \langle \psi^\lambda | V_{ee} | \psi^\lambda \rangle d\lambda, \quad (2.43)$$

donde ψ^λ es la función de onda de muchos electrones dada por la densidad ρ y minimiza el valor esperado (valor medio) de $T + \lambda V_{ee}$. T es el operador de la energía cinética, V_{ee} es el operador de repulsión electrón-electrón y λ es un parámetro de acoplamiento de esfuerzo. La ecuación 2.42 elimina la necesidad de tratar directamente con la contribución de la energía cinética para E_{xc} y facilita la aproximación. Entonces puede escribirse como

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.44)$$

donde ϵ_{xc} es una función de la densidad; es la densidad de la energía de intercambio-correlación.

La ecuación 2.40 define un problema de N -fermiones separables con un potencial externo

$$v_{\text{KS}} = v + v_j + v_{xc}. \quad (2.45)$$

La solución es un determinante de N orbitales de espín ortonormales, con partes espaciales que son soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (2.46)$$

También

$$\sum_i |\phi_i^2(\mathbf{r})| = \rho(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

donde la suma es sobre todos los orbitales ocupados. La solución autoconsistente de la ecuación 2.46 y 2.47 da las energías de los orbitales y los orbitales. El nivel de energía más alto ocupado, el HOMO, tiene una energía de orbital μ y es el negativo del potencial exacto de ionización [14, 15]. El orbital con el nivel de energía más bajo sin ocupar es el LUMO. La energía electrónica total puede ser obtenida a través de la fórmula

$$E = T_s + J + E_{xc}, \quad (2.48)$$

o de la fórmula

$$E = \sum_i \varepsilon_i - J + E_{xc} - \int \rho v_{xc} d\mathbf{r}. \quad (2.49)$$

Este es el método de Kohn-Sham.

Diversos conjuntos de bases y varios métodos de integración han sido desarrollados y probados para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham. En contraste al operador de intercambio HF no local, en la DFT el operador v_{xc} es local y permite un tratamiento numérico más conveniente [6].

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

La teoría del funcional de la densidad fue formulada por Hohenberg y Kohn en 1964 [1, 7]. Establece que los estados de energía del sistema estarán descritos por un único funcional de densidad.

Entonces, la energía electrónica es una función única de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. La energía $E_e[\rho]$ de un sistema de iones y electrones interactuando puede expresarse como un único funcional de $F[\rho]$:

$$E_e[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{ion}[R_I], \quad (2.50)$$

donde $V_{ext}(\mathbf{r})$ es un potencial externo de un gas de electrones (el potencial electrostático del núcleo), $E_{ion}[R_I]$ es la energía de interacción ion-ion en una posición fija R_I y $F[\rho]$ es el mismo funcional para los electrones dentro de los átomos, moléculas, polímeros o sólidos. Desafortunadamente la forma exacta de $F[\rho]$ es desconocida. Sin embargo, una razonable aproximación para esto está disponible en la llamada aproximación de la densidad local

(LDA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y los métodos híbridos implementados recientemente [1].

En teoría de la DFT de Kohn-Sham [1, 7], el problema de N -cuerpos de un gas de electrones interactuantes en presencia de un potencial externo es mapeado dentro de un sistema auxiliar de partículas no interactivas, es decir, podemos tratarlas como partículas independientes, y por lo tanto, convertir el problema de N -cuerpos en un problema de N veces un cuerpo, lo cual ya es soluble. Esto permite proponer un funcional para expandir la densidad electrónica en términos de ondas u orbitales del átomo en cuestión.

Si, la densidad electrónica está descrita en términos de N orbitales de una sola partícula doblemente ocupados $\{\psi(\mathbf{r})\} : i = 1, \dots, N$ se tiene

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad (2.51)$$

entonces

$$E_e[\psi_i(\mathbf{r}), R] = 2 \sum \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{ext}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_i Z_j |R_i - R_j|^{-1}, \quad (2.52)$$

donde los términos sucesivos del lado derecho de la ec. 2.52 representan la energía cinética de los electrones, la energía de atracción núcleo-electrón, la energía de repulsión de Coulomb entre electrón-electrón, la energía de intercambio electrónico y la energía de repulsión de Coulomb entre núcleo-núcleo, respectivamente.

El término más difícil de obtener es la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$, la cual es aproximada mediante métodos conocidos como la densidad local (LDA) y por la aproximación gradiente generalizado (GGA).

Mediante el principio variacional de la energía se obtiene un conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham determinando así, los llamados orbitales de KS [1, 8]. Las ecuaciones de KS generalmente se resuelven usando funciones base en un modo análogo a la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock (HF). En lugar de despreciar la energía de correlación electrónica E_c y usando el intercambio exacto de la energía tal como se realizaba en métodos conocidos como el de HF, el método de KS aproxima el intercambio de energía pero también incluye una estimación de la E_c [16].

2.5. Funcionales de intercambio-correlación

Una forma de aproximar el funcional de intercambio y correlación es suponer que esta cantidad se puede dividir en dos contribuciones, de intercambio y de correlación. Esto es

$$E_{xc} = E_x + E_c, \quad (2.53)$$

El intercambio, E_x , se puede expresar usando una cantidad correspondiente al método de HF, la cual se referirá como la del intercambio exacto, donde su expresión es igual a

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}. \quad (2.54)$$

Otra expresión muy bien conocida es la que se obtiene cuando la expresión de intercambio exacto es evaluada con los orbitales de un gas de electrones (funcional de intercambio de Dirac),

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

Esta expresión corresponde a la aproximación de la densidad local (LDA) [1].

Por parte de la energía de correlación, Colle y Salvetti encontraron una expresión en términos de la matriz de la densidad de segundo orden de HF [17],

$$E_c = -4a \int \frac{\rho_2^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \left[\frac{1 + b\rho(\mathbf{r})^{-8/3} [\nabla^2 \rho_2^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{s})]_{s=0} \exp[-c\rho^{-1/3}(\mathbf{r})]}{a + d\rho(\mathbf{r})^{-1/3}} \right] d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

con $a=0.049$, $b=0.132$, $c=0.2533$ y $d=0.349$. Lee, Yang y Parr aproximaron esta expresión, describiendo a ρ_2^{HF} en términos de $\rho(\mathbf{r})$ y de sus primeras dos derivadas. Para el caso de capa cerrada se tiene

$$E_c = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left[\rho + b\rho^{-2/3} [C_F \rho^{5/3} - 2t_W + (\frac{1}{9}t_W + \frac{1}{18}\nabla^2\rho)] e^{c\rho^{-1/3}} \right] d\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

con

$$t_W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla^2 \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (2.58)$$

Toda la información de la interacción electrón-electrón está contenida en la matriz de densidad reducida de segundo orden. Al separar la contribución coulombiana se llega a

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.59)$$

Esto permite identificar al funcional de intercambio-correlación con

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.60)$$

Evidentemente, el problema dentro del método de KS es que no se conoce de manera exacta el término de intercambio y correlación, $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. De lo que se sabe de esta cantidad son algunas reglas de suma, como la obtenida en

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1. \quad (2.61)$$

Además se sabe que

$$\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \leq 0, \quad (2.62)$$

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1, \quad (2.63)$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (2.64)$$

La aproximación LDA satisface las tres relaciones anteriores.

Los primeros intentos de tomar en cuenta la no localidad fue a través de un desarrollo en series de la densidad de la energía de intercambio y correlación usando como variable básica a la densidad electrónica. De esta manera la forma de aproximar al intercambio y a la correlación se le dio el nombre de aproximación del gradiente generalizado (GGA). Uno de los principales problemas de este planteamiento fue la no convergencia de la serie y el uso de parámetros semi empíricos. En 1991, Perdew y Wang reportaron funcionales con correlaciones no locales que permitieron nuevos funcionales basados en GGA [18]. En particular el funcional propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [19] ha mostrado un buen desempeño en predecir propiedades físicas y químicas de átomos, moléculas y sólidos. Dentro de esta propuesta, el funcional de intercambio tiene la forma

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s), \quad (2.65)$$

con $\epsilon_x^{unif} = -(3k_f/4\pi)$, y

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.66)$$

y $\mu = 0.21951$, $k = 0.804$. Lo notable de esta propuesta es que los parámetros μ y k son obtenidos de cálculos de primeros principios, obteniendo así una funcional libre de parámetros de ajuste.

Funcional Meta-GGA

El funcional meta-GGA además de tener una dependencia de la $\rho(\mathbf{r})$ y de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ depende explícitamente de la densidad de energía cinética $\tau(\mathbf{r})$, una cantidad expresada en términos de los orbitales ocupados de KS $\Psi(\mathbf{r})$.

La forma general de un funcional meta-GGA es

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.67)$$

donde e_{xc} es un función regular y la densidad de la energía cinética está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i [\nabla \psi_i(\mathbf{r})] \cdot [\nabla \psi_i(\mathbf{r})]. \quad (2.68)$$

Nótese que la densidad de la energía cinética que sigue directamente del sistema de KS es uno diferente. Es una expresión basada en el laplaciano:

$$\tau^L(r) = -\frac{1}{2} \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) \nabla_i^2(\mathbf{r}). \quad (2.69)$$

Ya que las dos formas de la densidad de la energía cinética difieren por un diferencial completo $\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r)$, que integrará hasta cero. Las integrales de ambas $\tau(\mathbf{r})$ y $\tau^L(\mathbf{r})$ tienen el mismo valor de energía cinética. En general, hay un valor infinito de la densidad de la energía cinética [20].

2.6. Acoplamiento espín-órbita

Los cálculos que incluyen el acoplamiento espín-órbita (SOC) son desarrollados en la formulación de espín no colineal, implementado en VASP por Hobbs *et al.* y Marsman y Hafner [21, 22], donde el hamiltoniano es un funcional de la matriz de densidad de 2×2 $n^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ está dada por la traza de la matriz de densidad y está descrita como:

$$n^{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{2} [n(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta}], \quad (2.70)$$

donde $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta}$ es la densidad de magnetización y $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$.

Para la magnetización local $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ dirigida a lo largo del vector unitario $\mathbf{n} = (\sin \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, la partición del potencial de intercambio es $\mathbf{b}(\mathbf{r}) \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}$, donde $\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[n^{\alpha\beta}(\mathbf{r})] / \delta \mathbf{m}(\mathbf{r})$ es un funcional derivado con respecto a la densidad del espín $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = |\mathbf{m}(\mathbf{r})|$.

El incluir el acoplamiento espín-órbita permite realizar el cálculo de los momentos de los orbitales, encontrar los ejes fácil magnetización y el cálculo de energías de anisotropía magnética.

2.7. VASP

El paquete de simulación Viena simulation package ab-initio (VASP) es un paquete complejo usado para realizar cálculos de primeros principios, mecánica cuántica y simulaciones de dinámica molecular de primeros principios (MD) usando pseudopotenciales y el método de proyección de onda aumentadas (PAW) para expandir los conjuntos de funciones de onda

base. La aproximación implementada en VASP está basada en la aproximación (a temperatura finita) de la densidad local con la energía libre como una cantidad variacional y una evaluación exacta de MD realizada. También, el programa usa un esquema de diagonalización de matriz efectiva y una mezcla eficiente de densidad de carga tipo Pulay/Broyden. Estas técnicas evitan todos los posibles problemas que ocurrían originalmente en el método de Car-Parrinello, el cual está basado en la integración simultánea de las ecuaciones de movimiento electrónico e iónico. La interacción entre los iones y electrones está descrita mediante pseudopotenciales ultra suaves de Vanderbilt (US-PP) por el método de proyector de ondas aumentadas. Los US-PP y el método de PAW, permiten reducir considerablemente el número de ondas planas por átomo para los metales de transición y los elementos del primer renglón de la tabla periódica.

VASP utiliza ciclos de auto consistencia para calcular los estados electrónicos base. La combinación de este esquema con un método numérico eficiente conduce a una robusta y rápida evaluación de la solución auto consistente del funcional de Kohn-Sham [23].

2.8. Función de localización electrónica (ELF)

La función de localización electrónica (ELF) fue introducida por Becke y Edgecombe como una medida de la probabilidad de encontrar un electrón en la vecindad de algún otro electrón con el mismo espín. Es así la medida de la repulsión de Pauli. La forma explícita está dada por:

$$\text{ELF} = [1 + [K(\mathbf{r})/K_h(\rho(\mathbf{r}))]^2]^{-1}. \quad (2.71)$$

El parámetro K es la curvatura de la densidad de un par de electrones para electrones de espín idéntico, $\rho(\mathbf{r})$ la densidad en (\mathbf{r}) , y K_h el valor de K en un gas de electrones homogéneo con una densidad ρ . Los valores de la ELF por definición se encuentran entre 0 y 1. Los valores cercanos a 1 corresponden a casos cuando en la vecindad de un electrón no se puede encontrar otro con el mismo espín. En principio esto se observa cuando hay enlaces dobles o un par sin enlazar (atractores). Los valores pequeños son típicamente para las regiones entre dos capas electrónicas (principio de Pauli). En un gas homogéneo de electrones la ELF tiene un valor de 0.5 [24, 25].

2.9. Método de la Banda elástica (cNEB)

El método de la banda elástica, es un método eficiente para encontrar la trayectoria de mínima energía entre un estado inicial y uno final. Esto ha sido ampliamente estudiado para estimaciones de estados de transiciones dentro de la aproximación armónica de la teoría de estados de transición. El método ha sido usado tanto en conjunción con cálculos de estructura electrónica, en particular en cálculos de ondas planas basados en DFT, y en combinación con potenciales empíricos. La trayectoria de mínima energía (MEP) es encontrada por medio de la construcción de un conjunto de imágenes (o réplicas) del sistema, típicamente entre 4-20,

entre el estado inicial y el estado final. Una interacción de tipo resorte entre las imágenes adyacentes asegura la continuidad de la trayectoria, de tal modo que se imita una banda elástica. Una optimización de la banda, incluye la minimización de las fuerzas que interactúan en las imágenes, atrayendo a la banda a la MEP.

Una característica del método del NEB, que lo distingue de otros métodos similares, es la fuerza de proyección la cual asegura que la fuerza del resorte no interfiere con la convergencia de la banda elástica de la MEP. Otra característica es que las fuerzas reales no afectan la distribución de las imágenes a lo largo de la MEP. Esto es necesario para estimar la tangente a la trayectoria en cada imagen y cada iteración durante la minimización de energía, de tal manera que se puede descomponer la fuerza real y las fuerzas del resorte en componentes paralelas y perpendiculares a la trayectoria. Solamente la componente perpendicular de la fuerza es incluida y así como la componente de la fuerza paralela del resorte. Esta proyección de la fuerza es referida como *empuje*. Las fuerzas del resorte solo controlan el espacio entre las imágenes a lo largo de la trayectoria de la banda. Cuando este esquema de proyección no es usado, las fuerzas del resorte tienden a evitar que la banda siga la curva de la MEP y la fuerza real a lo largo de la trayectoria causa que las imágenes se deslicen fuera de estas regiones de altas energías hacia la mínima, reduciendo el número de imágenes donde es más necesario. En el método NEB, no hay competencia entre las fuerzas reales y las fuerzas del resorte: el estrés de las fuerzas del resorte pueden variar por varios órdenes de magnitud sin afectar el equilibrio de la posición de la banda.

El método regular del NEB nos indica que: una banda elástica con $N + 1$ imágenes puede denotarse por $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$, donde los puntos \mathbf{R}_0 y \mathbf{R}_N son imágenes fijas dadas y corresponden al mínimo estado del estado inicial y final. respectivamente. Las imágenes intermedias $N + 1$ son ajustadas mediante la optimización de algoritmos.

En el método del NEB, la fuerza total activa en una imagen es la suma de las fuerzas del resorte a lo largo de la tangente local y de la fuerza real perpendicular a la tangente local

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_i)|_{\perp}, \quad (2.72)$$

donde la fuerza real está dada por

$$\nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_i) - \nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i. \quad (2.73)$$

Aquí, \mathbf{E} es la energía del sistema, una función de todas las coordenadas atómicas, y $\hat{\tau}_i$ es la tangente local normalizada a la imagen i . La fuerza de resorte es

$$\mathbf{F}_i^s = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\tau}_i, \quad (2.74)$$

donde k es la constante de resorte. Por lo cual se usa un algoritmo de optimización para mover las imágenes de acuerdo a la fuerza de la ec. 2.72. Para lo cual se utiliza un algoritmo de Verlet de proyección de velocidad. La convergencia de las imágenes en la MEP tendrán un espaciado igual si la constante del resorte es el mismo. Típicamente ninguna de las imágenes converge en un punto silla y la energía del punto silla necesita ser estimado por interpolación.

Una mejora al método NEB ha sido la localización del punto silla en la estimación de la trayectoria de mínima energía. Ya que, tradicionalmente, el método puede presentar una fuerza paralela al MEP muy grande comparada con la fuerza restitutiva del resorte perpendicular a la MEP. Estas situaciones pueden presentar codos o pliegues en la banda elástica y evitar una convergencia rigurosa.

El método de *Climbing imagen* NEB (cNEB) constituye solo una pequeña modificación. La información de la forma de la MEP es retenida y además se incluye la información de la convergencia en torno al punto silla. Esto, no añade ningún esfuerzo adicional. Después de algunas iteraciones con el método NEB, la imagen en la cual la energía es la más alta i_{max} es identificada. La fuerza en esa imagen no está dada por la ec. 2.72 pero si por

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = -|\nabla\mathbf{E}(\mathbf{R}_{i_{max}}) + 2\nabla\mathbf{E}(R_{i_{max}})| \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}}. \quad (2.75)$$

Esto es la fuerza total debido al potencial con la componente a lo largo de la trayectoria de la banda elástica. La imagen con la máxima energía no es afectada por la fuerza del resorte después de todo. Cualitativamente, la imagen escalada sube a la superficie de potencial de la banda. Las otras imágenes en la banda sirven al propósito de definir uno de los grados de libertad para el cual una maximización de energía se lleva a cabo. Entonces las imágenes en la banda eventualmente convergen a la MEP, ellas dan una buena aproximación para la coordenada de reacción alrededor del punto silla. Así como el método cNEB converge, la imagen escalada convergerá al punto silla. Entonces todas las imágenes estarán relajadas simultáneamente dentro de una imagen escalada. Dicha imagen no es afectada por las fuerzas del resorte. Entonces, el espaciado entre las imágenes será diferente en cada sitio de la imagen escalada. Así como sube al punto silla, la imagen en uno de los lados tendrá compresión y por el otro expansión. Dos o más imágenes escaladas pueden ser específicas si la MEP parece tener dos o más máximos cercanos en energía. Este problema se debe a que se tienen demasiadas imágenes muy cercanas a la imagen escalada para obtener una buena estimación de la coordenada de reacción entonces esta determina la dirección de el escalamiento [26, 27].

2.10. Dinámica molecular

La dinámica molecular (MD) clásica es comúnmente usada como una herramienta computacional para simular las propiedades de líquidos, sólidos y moléculas. Cada uno de los N átomos o moléculas en la simulación es tratada como un punto de masa y las ecuaciones de Newton son integradas para calcular su movimiento. Una gran variedad de información útil se puede obtener del movimiento del ensamble de los átomos a escala microscópica y macroscópica como coeficientes de transporte, diagramas de fase y propiedades estructurales o de conformación, por mencionar algunas. La física del modelo está contenida en un funcional de energía potencial para el sistema en el cual las ecuaciones de las fuerzas individuales son derivadas para cada átomo.

La tarea computacional en una simulación de DM es integrar un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas (ecuaciones de Newton) dadas por:

$$\begin{aligned}
 m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} &= \sum_j F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_j \sum_k F_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \\
 \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \mathbf{v}_i,
 \end{aligned}
 \tag{2.76}$$

donde m_i es la masa de los átomos i , \mathbf{r}_i y \mathbf{v}_i correspondientes al vector de posición y el vector de velocidad, F_2 es una función de la fuerza que describe la interacción de un par de átomos, F_3 describe las interacciones de tres cuerpos y, además, se puede tomar en cuenta las interacciones de muchos cuerpos. Los términos de la fuerza son derivados de las expresiones de la energía en los cuales la energía del átomo i es típicamente descrita en función de las posiciones de sus átomos o de otros átomos. En la práctica, solo uno o algunos términos en la ec. 2.76 se mantienen y F_2 , F_3 , etc. son construidos tal que se incluyen los efectos de muchos cuerpos. A medida que las aproximaciones son precisas, estas ecuaciones proporcionan una descripción más completa de la evolución temporal del sistema. Así, una gran ventaja computacional de la MD clásica, en comparación a los cálculos de estructura electrónica de primeros principios, es que el comportamiento de la dinámica del sistema atómico es descrito empíricamente sin tener que resolver la ecuación de Schrödinger a cada paso.

Los términos de la fuerza en la ec. 2.76 son típicamente funciones no lineales de la distancia r_{ij} entre pares de átomos y, quizás a largo y corto alcance. Para las fuerzas de largo alcance, tales como las interacciones coulombianas en un sólido de iones o en un sistema biológico, cada átomo interactúa con todos los demás. El cálculo directo de esas fuerzas escalan como N^2 y son muy costosas para un N grande. Varios métodos de aproximaciones han logrado superar dichas dificultades. Estos incluyen algoritmos de partícula-red [28] los cuales escalan como $f(M)N$ donde M es el número de puntos en la red, los métodos jerárquicos [29] escalan como $N \log(N)$ y métodos de multipolo fijo [30] los cuales escalan como N .

En contraste, los modelos de fuerzas de corto alcance son usados extensivamente en DM. Estos son elegidos ya que el apantallamiento electrónico efectivo limita el rango de la influencia de las fuerzas interatómicas siendo modeladas o simplemente truncado las interacciones de largo alcance y reduciendo la carga computacional. En cualquier caso, las sumatorias en la ec. 2.76 están restringidas a átomos con alguna pequeña región rodeando al átomo i . Esto es típicamente implementado usando una distancia de corte r_i fuera de la cual todas las interacciones son ignoradas [31].

2.11. Método de Montecarlo

La simulación realizada por el método de Monte Carlo es, en esencia, la generación de objetos aleatorios o procesos por medio de cálculos computacionales. Estos objetos pueden surgir de manera natural como parte del modelado de un sistema real, tal como una red compleja de carreteras, el transporte de neutrones o la evolución de la bolsa de valores. En

muchos casos, los objetos aleatorios en las técnicas de Monte Carlo se introducen *artificialmente* para resolver puramente un problema determinista. En este caso el método de Monte Carlo simplemente involucra un muestreo aleatorio de una parte de la distribución de probabilidad. La idea principal es repetir el experimento muchas veces para obtener una gran cantidad de información de interés usando la ley de números grandes y otros métodos estadísticos de inferencia.

Algunas de las áreas de aplicación y uso común son:

- Ingeniería y operaciones de búsqueda.
- Procesos físicos y estructurales.
- Gráficos aleatorios y estructuras de combinatoria.
- Economía y finanzas.
- Computación estadística.

El método de Monte Carlo continúa siendo uno de los enfoques más útiles para cálculos científicos debido a su simplicidad y su aplicabilidad en general [32].

2.12. Detalles de los cálculos

2.12.1. Parámetros de convergencia en el sistema Mn_3 en las superficies Au(111) y Cu(111)

En el presente estudio se analizaron dos tamaños de superceldas ortorrómbicas; 4×4 (80 átomos) y de 5×5 (125 átomos), ambas con cinco capas de átomos en la dirección z con la finalidad de simular el comportamiento de una región amplia en la cercanía de la superficie de la oro y el cobre. La primera y segunda capa no se fijan, y se les permite relajarse con libertad, mientras que las 3 capas subsecuentes (las más profundas) permanecen fijas. Estas presenta un grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Se utilizaron dos especies químicas distintas como sustrato: Au y Cu. Se utilizaron los parámetro de red para el cobre $a_{Cu} = 3.59 \text{ \AA}$ y para oro $a_{Au} = 4.166 \text{ \AA}$ en bulto previamente encontrados y reportados por Francisco Muñoz *et al.* [33, 34] y Sinhue López-Moreno *et al.* [35]. Este resultado concuerda muy bien con resultados teóricos y experimentales previamente reportados. La energía de intercambio y correlación fue descrita con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la prescripción de Perdew-Burker-Ernzerhof (PEB). Los cálculos de primeros principios se realizaron usando el paquete VASP (Sección 2.7) en la versión 5.3.5. Para la supercelda de Au, se usó una energía de corte de 290 eV, asegurando que en la configuración de equilibrio las fuerzas sean menores a 0.01 eV/Å. Una energía de corte menor ha sido usada en ref. [34], de 260 eV, con la cual también se aseguran fuerzas menores de 0.01 eV. Mientras que para los cálculos de la supercelda de Cu se usó una energía de corte de 400 eV.

Debido al tamaño de las superceldas se utilizó una red de puntos $3 \times 3 \times 1$ puntos-K centrados en Γ . Sin embargo, en la supercelda de Au de $4 \times 4 \times 1$ se observó que no eran suficientes

puntos para obtener un resultado confiable. Esto se reflejó en la energía total del sistema así como en los mapas de cambios de densidad de carga electrónica (Capítulo 3.2). Para mejorar los resultados se tomó una red con un número de puntos-k ($6 \times 6 \times 1$), lo cual corrigió los errores que se presentaron anteriormente.

Para el análisis de la estructura electrónica se realizaron gráficas de densidad de estados tomando un número de puntos-k igual a $6 \times 6 \times 1$.

2.12.2. Parámetros de convergencia en el sistema Ni-grafeno

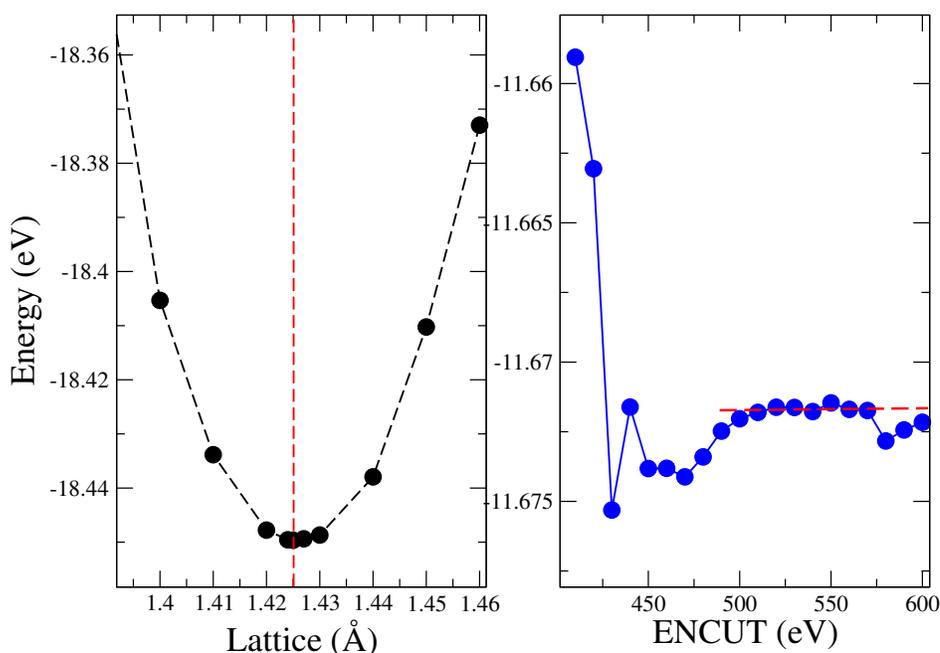


Figura 2.1: En color negro, gráfica de los parámetros de red (Lattice) y la energía total. En color azul se muestra la gráfica de la energía de corte (ENCUT) en relación a la energía total para una celda unitaria hexagonal de grafeno (2 átomos).

Las propiedades físicas del sistema fueron calculadas en el marco de la teoría del funcional de la densidad tomando en cuenta la polarización del espín y el método de proyector de ondas aumentadas (PAW) implementados en el paquete de simulación VASP en las versiones Versión 5.3.5 y 5.4.1. La energía de intercambio y correlación es descrita en la aproximación del gradiente generalizado en la prescripción de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). El **smearing** fue calculado usando el método de Methfessel-Paxton (MP) con $n=2$ ya que es recomendado para superceldas de gran tamaño.

Para la selección del parámetro de red se realizaron cálculos estáticos usando una celda unitaria de simetría hexagonal. Se analizaron las distancias C-C en un rango de 1.350 Å a 1.460 Å, encontrando un mínimo de energía en 1.425 Å (Fig. 2.1). Este valor es cercano a resultados reportados en la literatura [36] en el grafeno pristino. Para el sistema Ni-grafeno se escogió una energía de corte de 500 eV, ya que de acuerdo a la Fig. 2.1, se observó que la

energía total en el valor de la energía de corte cercano a 500 eV presenta una variación menor en el cambio de energía de entre 10^{-4} y 10^{-6} , es decir la variación de energía es mínima, asegurando una alta precisión en los cálculos. Debido al tamaño de la supercelda de grafeno ($8 \times 8 \times 1$) la red de puntos-k que se utilizó fue de $1 \times 1 \times 1$ centrada en Γ .

Debido a que el grafeno con una vacancia simple es un sistema periódico, las imágenes de éstas se localizan a una distancia de al menos $\approx 20 \text{ \AA}$ y representa una concentración de 1/128 átomos.

Para análisis de la estructura electrónica se realizaron gráficas de densidad de estado y estructura de bandas. En ambos casos se utilizó una red de puntos-k igual a $6 \times 6 \times 1$. Para la estructura de bandas se siguió el camino M- Γ -K-M en la zona de Brillouin.

Bibliografía

- [1] R. Parr and W. Yang, *Oxford University Press, New York, Oxford*, 1989, ISBN 0-19-504279-4, 101–200.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 1927, **389**, 457–484.
- [3] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, *The Journal of Chemical Physics*, 1978, **68**, 3801–3807.
- [4] R. G. Parr and R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 7512–7516.
- [5] R. G. Parr and W. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 4049–4050.
- [6] R. G. Parr and W. Yang, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995, **46**, 701–728.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, 1964, **136**, B864–B871.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- [9] Q. Zhao and R. G. Parr, *Physical Review A*, 1992, **46**, 2337–2343.
- [10] J. Harris and R. O. Jones, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1974, **4**, 1170–1186.
- [11] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Physical Review B*, 1976, **13**, 4274–4298.
- [12] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1977, **15**, 2884–2901.
- [13] J. Harris, *Physical Review A*, 1984, **29**, 1648–1659.
- [14] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, *Physical Review Letters*, 1982, **49**, 1691–1694.
- [15] J. P. Perdew and M. Levy, *Physical Review Letters*, 1983, **51**, 1884–1887.
- [16] A. S. Barnard, *Reports on Progress in Physics*, 2010, **73**, 086502.
- [17] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785–789.
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Physical Review B*, 1996, **54**, 16533–16539.

- [20] F. Zahariev, S. S. Leang, and M. S. Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, 2013, **138**, 244108.
- [21] D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner, *Physical Review B*, 2000, **62**, 11556–11570.
- [22] M. Marsman and J. Hafner, *Physical Review B*, 2002, **66**, 224409.
- [23] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Springer*, 2006, **Second edition**.
- [24] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. F. Fässler, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, **36**, 1808–1832.
- [25] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, and H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992, **31**, 187–188.
- [26] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 9901–9904.
- [27] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **136**, 074103.
- [28] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Adam Hilger, New York*, 1988, pp. 1 – 19.
- [29] J. E. Barnes and P. Hut, *Nature*, 1986, **324**, 446–449.
- [30] L. Greengard and V. Rokhlin, *Journal of Computational Physics*, 1987, **73**, 325 – 348.
- [31] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1 – 19.
- [32] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimre, and Z. I. Botev, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2014, **6**, 386–392.
- [33] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2012, **85**, 115417.
- [34] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2011, **83**, 205423.
- [35] S. López-Moreno, J. Mejía-López, F. Munoz, A. Calles, and J. L. Morán-López, *J. Mag. Mater.*, 2016, **403**, 172 – 180.
- [36] Y. Tang, H. Zhang, Z. Shen, M. Zhao, Y. Li, and X. Dai, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 33208–33218.

Capítulo 3

Sistema Mn adsorbido sobre la superficie del (111) Au y Cu

El presente capítulo se divide en dos partes; en la primera se presentan a modo de introducción los antecedentes sobre cúmulos libres de metales $3d$ tales como: Cr, Mn, Fe y Co, y algunas propiedades de estos elementos en estado sólido. Posteriormente, se presentan resultados experimentales y teóricos de cúmulos puros (Cr, Mn, Fe y Co) depositados sobre la superficie de metales no magnéticos tales como: Cu, Ag, Au y Pt. Para fines de este trabajo, presentamos únicamente arreglos cumulares sobre el plano (xy). En la segunda parte presentamos los resultados de la estructura electrónica, obtenidos en este trabajo de tesis para el sistema $Mn_3/Cu(111)$ y $Mn_3/Au(111)$, mostrando un análisis de los efectos debido a la interacción del Mn con la superficie de Au y Cu a nivel estructural y electrónico. Para ello hemos considerado dos tamaños de superceldas: 4×4 y 5×5 lo cual nos permitió estudiar efectos debidos al tamaño de la celda en relación con la configuración magnética de menor energía. Para dicho estudio hemos considerado dos configuraciones del trímero de Mn: una cadena lineal abierta y un triángulo.

3.1. Antecedentes

Los cúmulos libres de metales de transición han sido ampliamente estudiados a lo largo de la segunda mitad del siglo pasado usando técnicas experimentales, tales como la espectroscopia de masas [1], aislamiento de matriz UV o espectroscopia Raman [2], las cuales han permitido estudiar configuraciones muy particulares y de gran estabilidad. Sin embargo, los cúmulos de menor tamaño ($n=2, 3, 4, 5, \dots$) resultan difíciles de caracterizar por técnicas experimentales convencionales, lo cual ha creado una gran discrepancia en la descripción de sus propiedades físicas. Por ello, los estudios basados en cálculos de primeros principios han sido de gran aporte para estudiar sistemas de baja dimensionalidad. El éxito de estos estudios fue de gran impacto, y se ha podido obtener una gran variedad de estructuras cuasi estables ($T=0$ K) [3]. Sin embargo, los resultados de algunas configuraciones de elementos con capas electrónicas semi-llenas, han reportado distintas propiedades físicas. Los métodos para describir las interacciones entre los átomos de cúmulos de menor tamaño incluyen las basadas en las descripciones de densidad local, tomando en cuenta interacciones débiles, tal como

las de tipo van der Waals, gradiente generalizado o, en algunos casos, datos empíricos. En los últimos años, se han desarrollado aproximaciones que consideran la densidad cinética (meta GGA), proporcionando una aproximación que incluye interacciones débiles [4].

Por otro lado, la deposición de estos agregados sobre superficies no magnéticas se ha vislumbrado como una fuerte opción con grandes perspectivas en el área del magnetismo, tales como la industria del grabado magnético y la espintrónica. Una de las principales motivaciones para realizar dichos estudios se debe a que los agregados de metales magnéticos $3d$ presentan un importante momento magnético a nivel atómico, además de su relativa abundancia sobre la superficie terrestre¹ y fácil manipulación por técnicas experimentales. Los elementos con mayor momento magnético, en la naturaleza, son las tierras raras, sin embargo, estos son escasos, lo que representa una desventaja a nivel industrial ya que el precio de dichos elementos es por mucho superior a los metales de transición. Esto obviamente encarece los dispositivos producidos con estos elementos. Por lo cual, maximizar y aprovechar las propiedades magnéticas de los agregados magnéticos $3d$ es una solución a la creciente demanda de dispositivos electrónicos.

3.1.1. Cúmulos libres de la serie $3d$: Cr, Mn, Fe y Co.

Cromo

El Cr es un elemento que presenta interesantes propiedades magnéticas, ya que muestra una estructura electrónica que se pueden modificar fácilmente y una clara dependencia de su tamaño. En la fase gaseosa, los átomos de Cr tienen una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^54s^1$, donde el espín de los electrones de valencia se alinean en paralelo conduciendo a un alto estado de espín 7S_3 [5, 6]. En el dímero [6, 7, 8] se encuentra un caso magnético totalmente diferente, pues los momentos magnéticos por átomo se alinean antiparalelos, dejando al dímero sin un momento magnético total. Los enlaces se forman debido a los orbitales atómicos s y d , permitiendo enlaces cortos, de carácter metálico con una longitud de 1.68 Å. Los cúmulos de Cr ha sido ampliamente estudiados por técnicas experimentales tales como espectroscopia Raman en matrices de Argón [9]. Mientras que a escala macroscópica (en bulto), el Cr presenta una estructura tipo *bcc* con una constante de red de 2.88 Å [10]. Sin embargo, aún hay algunas discrepancias con respecto a su carácter magnético a esta escala; mientras que algunos resultados muestran que el estado base es un estado antiferromagnético [11, 12], otros afirman que es un ferromagnético [13, 14]. El estado magnético se puede modificar por la temperatura [11] presentando una reestructuración de la superficie [15]. Debido a sus propiedades electrónicas, el Cr [16, 17] y sus óxidos [18] son usados en investigaciones de microscopía de efecto túnel con espín polarizado².

Por otro lado, en estudios teóricos se han reportado resultados con notables diferencias en las características físicas de las estructuras de menor tamaño (hasta Cr_4 , C_5 , etc.) realizados dentro de la aproximación del gradiente generalizado y usando funcionales híbridas. Particularmente, en el dímero y el trímero, se muestran resultados irregulares de sus propie-

¹<https://www.lenntech.es/tabla-peiodica/abundancia.htm>

²Se usa una punta ferromagnética para promover el efecto túnel en electrones de espín polarizado en una muestra magnética [19]

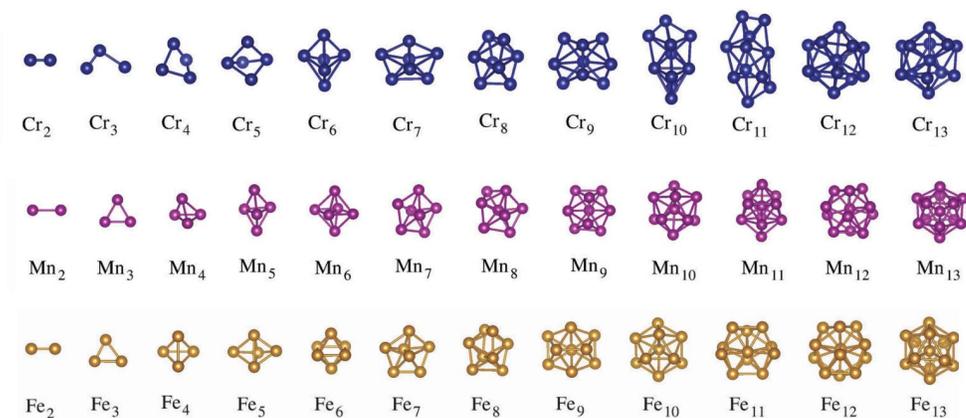


Figura 3.1: Configuraciones de menor energía [3] de los cúmulos libres de los metales Cr, Mn y Fe.

dades físicas. Se ha observado que el patrón de crecimiento de los cúmulos de Cr está basado principalmente en enlaces tetraedrales, donde los cúmulos de más de 12 átomos presentan un patrón icosaedro distorsionado. Mientras que el Cr_{15} prefiere una estructura *bcc* similar a la que presenta el Cr en bulto. Por otro lado, se ha observado que en de Cr_3 , Cr_6 , Cr_7 , Cr_8 , Cr_9 , Cr_{10} y Cr_{11} se presenta un crecimiento marcado por los efectos de la dimerización (Fig. 3.1). El crecimiento de los cúmulos restantes no está basado en la dimerización como se esperaría, de hecho, se ha reportado que el Cr_4 presenta una estructura cuadrada distorsionada con un lado de 2.35 Å, una energía de 43 meV por átomo menor a las configuraciones que crecen por dimerización. En estudios teóricos se ha reportado que los enlaces Cr–Cr son cortos debido a las fuertes interacciones *d-d* [20]. El enlace Cr–Cr es de 1.59 Å para el Cr_2 [3].

La mayoría de los resultados para el trímero de Cr, reportan un tamaño de enlace cercano a 1.7 Å incluso en geometrías triangulares irregulares [21, 22, 22] (usando LDA [21], PBE [21] o funcionales híbridos como BPW91 [23]).

Manganeso

Uno de los elementos magnéticos más intrigantes es el Mn, pues muestra una gran variedad de comportamientos magnéticos derivados de su estructura cristalográfica. Desde el punto de vista de sus propiedades estructurales y magnéticas, el Mn puede ser considerado como uno de los elementos metálicos más complejos. Como un elemento del grupo VII el Mn debería, de acuerdo a las tendencias estructurales en los metales de transición de la serie *4d* y *5d*, cristalizar en una estructura hexagonal compacta (*hcp*) A3 [24]. El magnetismo de los elementos *3d* perturba esta secuencia regular. En los sistemas Fe y Co el magnetismo meramente estabiliza las estructuras cúbicas centrada en el cuerpo (*bcc*) A2 y la *hcp* A3, respectivamente. En el manganeso, en lugar de una estructura *hcp* A3 o una cúbica centrada en las caras (*fcc*) A1, similares a las formadas en los elementos de los periodos *4d* y *5d*, el Mn se comporta de forma totalmente diferente. Por ejemplo, por debajo de su temperatura de Néel de 95 K, la fase α -Mn tiene un ordenamiento magnético antiferromagnético [25, 26, 27]. Sin embargo, la alta susceptibilidad magnética mostrada por el Mn en bulto ($\chi_g=9.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$

para α -Mn a 0 K)[26] sugiere que es en un amplio rango ferromagnéticamente inestable, como lo predice el modelo Stoner [28].

A escala atómica, el Mn es el elemento de la serie de metales de transición con el mayor momento magnético. Las propiedades de los cúmulos de Mn resultan ser inusuales. De acuerdo a las reglas de Hund, la capa electrónica semillena localizada $3d$ provee un alto momento magnético de $5 \mu_B$. Un reciente estudio de resonancia electrónica de espín (ERS) sugiere un momento magnético de $5 \mu_B$ /átomo para agregados pequeños. Sin embargo, experimentos de Stern-Gerlach (SG) en cúmulos de entre Mn₅₋₉₉ reveló que el momento magnético total varía en un rango de entre 0.4 a $1.7 \mu_B$ /átomo [29, 30]. Esto difiere tanto en cúmulos ferromagnéticos y como en la fase α (en bulto) antiferromagnética.

De los elementos de los metales $3d$, los cúmulos de Mn son particularmente interesantes debido a su configuración electrónica. Tiene una capa electrónica llena $4s^2$ y otra semillena $3d^5$ con una brecha de energía entre estos niveles de ~ 8 eV. La energía de promoción de la configuración $4s^2 3d^5$ a $4s^1 3d^6$ es de 2.14 eV, por lo cual los átomos de Mn no se enlazan fuertemente. En consecuencia, el Mn₂ presenta enlaces tipo van der Waals, el cual presenta una energía de disociación de entre 0.1 ± 0.09 eV a 0.56 ± 0.26 eV [31, 32]. Este enlace débil Mn-Mn ha sido demostrado a través de experimentos de fotodisociación para cationes Mn_{*n*}⁺ ($n \leq 7$)[32, 33]. En consecuencia, el sólido en la fase α -Mn tiene una de las menores energías de enlace entre todos los elementos metálicos $3d$.

Uno de los agregados más intrigantes resulta ser el dímero de Mn. En experimentos basados en espectroscopia de resonancia Raman (RRS) y ESR se observó un estado base con estado AF con una distancia de enlace de 3.17 Å. Experimentalmente, la energía de enlace fue estimada a 0.44 ± 0.3 eV/átomo [31]. Sin embargo, los resultados teóricos [34, 35, 36, 37] predicen un estado base FM con una distancia de enlace más corta que el valor experimental (2.60 Å). Usando la aproximación GGA se encontró una energía de enlace muy pequeña de 0.52 eV/átomo, que es esencialmente característica de un sistema de van der Waals. Por otro lado, el estado AF presenta un momento total de 4 y 6 μ_B , con una energía de enlace superior a 0.52 eV/átomo [38].

En el caso del Mn₃ se puede encontrar dos isómeros, una estructura lineal y una triangular. En la triangular se pueden encontrar tres estados magnéticos: FM, AF frustrado y no colineal. En el caso del Mn₃ triangular se encontró que el estado base es un triángulo equilátero con comportamiento FM, presentando un momento total de $15 \mu_B$ y una distancia de enlace de 2.74 Å, además de una energía de enlace de 0.82 eV/átomo. El caso AF se encontró que el trímero presenta un estado base ligeramente degenerado con respecto al FM. Este tiene una energía de enlace más alta por 0.05 eV/átomo y muestra una geometría de triángulo isósceles con distancias de 2.45 y 2.50 Å. Experimentos de RRS realizados por Bier *et al.* [2] sugieren que el estado base debe ser una estructura D_{3h} con distorsiones de Jahn-Teller con un momento magnético entero e impar. En el caso de Mn₄ se pueden formar diferentes isómeros, pero el estado base corresponde a una estructura tetraédrica perfecta con enlaces de distancias de 2.7 Å y una energía de enlace de 1.18 eV/átomo. Tiene un estado FM y un momento magnético total de $20 \mu_B$. Mientras que, para los estados ferrimagnéticos

se presentan momentos totales de $10 \mu_B$ con una energía de enlace de 0.08 eV [38].

Hierro

Los cúmulos de Fe presentan estructuras de empaquetamiento cerrado, de enlaces tetraedrales en los pequeños cúmulos y para los cúmulos más grandes tienen un patrón basado en icosaedros [39, 40, 3]. Además, se ha observado que en estructuras abiertas para cúmulos más grandes (Fe_n , $n < 9$) se presenta un arreglo *bcc* con un estado ferromagnético, mientras que en las estructuras cerradas tipo *fcc*, muestran un estado antiferromagnético. En la distancia interatómica del Fe_2 , se reporta una contracción del 10 % en relación con la distancia Fe–Fe en el bulto, lo cual causa un aumento del 20 % en la energía de cohesión de estructuras no relajadas [41].

3.1.2. Adsorción de cúmulos de átomos de Mn en superficies no magnéticas.

Los cúmulos de metales de transición depositados en superficies de metales nobles son sistemas que se han estudiado debido a las propiedades magnéticas de los metales *3d* [42, 43, 44, 45, 46]. En el campo del magnetismo, la comprensión del efecto de la frustración magnética ha sido un tema clave. La anisotropía de intercambio electrónico, por ejemplo, es tecnológicamente importante para el grabado magnético y en los dispositivos magneto electrónicos, en los cuales, la frustración magnética juega un papel muy importante. En sistemas magnéticos el término frustración se refiere a la inhabilidad de satisfacer la competencia del intercambio de interacciones entre los átomos vecinos. La frustración es conocida por ser la responsable de numerosos fenómenos tales como el comportamiento de *spin-glass*, el orden magnético no colineal e inconmensurable, y de propiedades inusuales. Uno de los ejemplos más evidentes es la llamado frustración geométrica. De hecho, la red triangular antiferromagnética puede ser cristalizada, en forma de apilamiento antiferromagnético. Compuestos típicos son el $RbNiCl_3$, VCl_2 , o el $CuCrO_2$, los cuales son sistemas de espín localizados. Las propiedades magnéticas de esas redes triangulares AF son además exclusivamente descritas en el marco del modelo clásico de Heisenberg

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j , \quad (3.1)$$

donde J_i describe la interacción de intercambio de un par espines en la red en los sitios i y j . \mathbf{S} es el vector clásico del espín relacionado al vector del momento magnético atómico $\mathbf{m} = -g\mu_B \mathbf{S}$ localizado. Los sistemas de espines localizados están descritos con la restricción de que las interacciones antiferromagnéticas son negativas solo entre los primeros vecinos, y 0 para cualquier otro par [42].

Monómeros:

La microscopia de efecto túnel, permite la deposición y manipulación de átomos de Mn sobre una superficie de Ag(111) a bajas temperaturas (10 K). Esto permite observar la topología de las islas metálicas tales como monómeros, dímeros, etc., así como identificar posibles especies químicas, permitiendo obtener una descripción de la distancia entre los átomos y su posible orden magnético. En el caso de los monómeros, las imágenes producidas a corriente constante permiten visualizar protuberancias circulares, mientras que en los dímeros se pueden observar dos distintas formas de protuberancias. Cuando el dímero de Mn está ligado a otro elemento como H, se observan dos protuberancias con una altura media menor que en el caso del monómero, mientras que en un dímero puro de Mn, la protuberancia es alargada, brillante (contraste) y tiene una amplitud media en su máximo más grande que un monómero. Sin embargo, especies como H, son difíciles de identificar mediante este tipo de técnicas. Por ello, las simulaciones de agregados de metales *d* sobre las superficies de metales nobles, proporciona las características faltantes de los sistemas. Con ello, se puede identificar y clasificar la información obtenida experimentalmente, no solo la forma del agregado sino también el orden magnético.

Teóricamente, de acuerdo a lo reportado por Francisco Muñoz *et al.* en las referencias [43, 47], se reportan 4 posibles sitios de adsorción inequivalentes para el átomo de Mn sobre la superficie (111) de metales nobles, como se muestra en la Fig. 3.2. El primero de ellos es el sitio **A**, el cual está arriba de un átomo de la red superficial (Top). Está coordinado a un átomo de metal noble. El segundo es **B** el cual está coordinado a 3 átomos de la superficie en un apilamiento tipo *hcp*, el tercero es **C**, también con una coordinación de 3 átomos de metal noble, sin embargo, este crea un apilamiento tipo *fcc* y finalmente el **AA** el cual está coordinado a dos átomos de superficie del metal noble en un arreglo tipo puente.

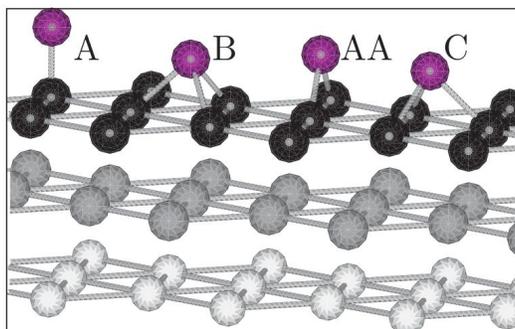


Figura 3.2: Sitios de adsorción en la superficie (111) de una red *fcc*. El sitio tipo **A** es sobre uno de los átomos de la red, **B** y **C** están sobre la superficie coordinados a 3 átomos de la superficie con la diferencia de que el sitio **B** tiene un átomo vecino de metal noble en la segunda capa mientras que **C** no lo tiene, y **AA** está enlazado a dos átomos de la superficie (tipo puente). En Negro, gris oscuro y gris más claro denotan la primera, segunda y tercera capa de átomos en la supercelda [43]

De acuerdo a la Tabla 3.1 se puede observar que el átomo de Mn sobre las superficies de Cu, Ag y Au adsorbido en el sitio **A** presenta el más alto momento magnético. La posible

razón de esto es el Mn en el sitio **A** tiene una mayor localización electrónica al rededor del átomo de Mn y también es la razón de los enlaces débiles Mn@(111) (M@: Cu, Ag y Au). Por lo tanto, el sitio menos favorable de quimisorción.

Tabla 3.1: La energía de adsorción, E_{ads} , en eV, el momento magnético de Mn en μ_B y d_{Mn-S} distancia entre el átomo de Mn y el plano de la superficie en Å, para distintos sitios de quimisorción en la superficie (111) de los sustratos Cu, Ag y Au [43]

Sitio	$E_{ads}(eV)$			μ			d_{Mn-S}		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
A	-2.18	-1.68	-1.95	4.60	4.82	5.07	2.26	2.48	2.44
B	-2.48	-1.96	-2.80	4.53	4.72	4.83	2.48	2.66	2.58
C	-2.48	-1.94	-2.81	4.53	4.77	4.82	2.46	2.69	2.58
AA	-2.48	-1.94	-2.73	4.52	4.75	4.83	2.40	2.61	2.52

En la superficie (111) de Cu, el Mn presenta propiedades físicas muy similares en los sitios **B**, **C** y **AA**. Mientras que en los mismos sitios para la superficie (111) de los sustratos de Ag y Au se observan ligeras diferencias. A pesar de que los sitios **B** y **C** son sitios con el mismo número de coordinación, en la superficie de Ag, se observa una diferencia de 20 meV en la energía de adsorción, favoreciendo al sitio **B** como el sitio de adsorción más estable. Mientras que, en el sustrato de Au, el sitio más favorable es el **C** con 10 meV por debajo del sitio **B**. Por otro lado, el momento magnético y la distancia de Mn a la superficie son muy cercanas. La interacción del Mn con la superficie (111) de un metal noble (Cu, Ag y Au) produce energías de enlace que son al menos 4 veces mayores a la energía que se presenta en el dímero libre de Mn–Mn (~ 0.53 eV).

Por otro lado, la distribución de cargas en los sitios **B**, **C** y **AA** presenta características muy similares. Los enlaces son uniformes, además de que se observa que el Mn no comparte sus electrones con sus vecinos cercanos del sustrato ni en con la nube electrónica de la superficie del metal noble. Esto permite que la E_{ads} (alrededor de 0.3 eV para Cu y Ag, y 0.9 eV para Au) sea mayor para el sitio **C**. También se observan ligeros cambios en la segunda capa cuando el átomo de Mn es adsorbido en este sitio. A pesar de que los tres sustratos tienen el mismo número de valencia, la interacción entre el Mn y los átomos de la superficie del sustrato dependen del tipo del sitio de adsorción. Esto puede ser concluido del análisis de la estructura electrónica (LDOS). En el Sitio **A** se producen estados con picos muy pronunciados en niveles de energía más profundos debido a que Mn solo interactúa con un átomo en la red. Mientras que los sitios **B** y **C** presentan bandas más anchas con una diferencia energética. A pesar de que Au es un elemento paramagnético, cuando el Mn es adsorbido en el sitio **C** se observa una pequeña asimetría en los estados *up* y *down* causando un momento magnético de $\approx 0.05 \mu_B$ para los primeros vecinos de Mn. Alrededor del nivel de Fermi se observan algunos estados, sin embargo, esto se debe principalmente a los estados *s*. Los estados del Mn tienen poca participación. Exceptuando la adsorción en el sitio **A**, ya que este es el sitio con menor coordinación y el enlace covalente produce un momento magnético alto [43].

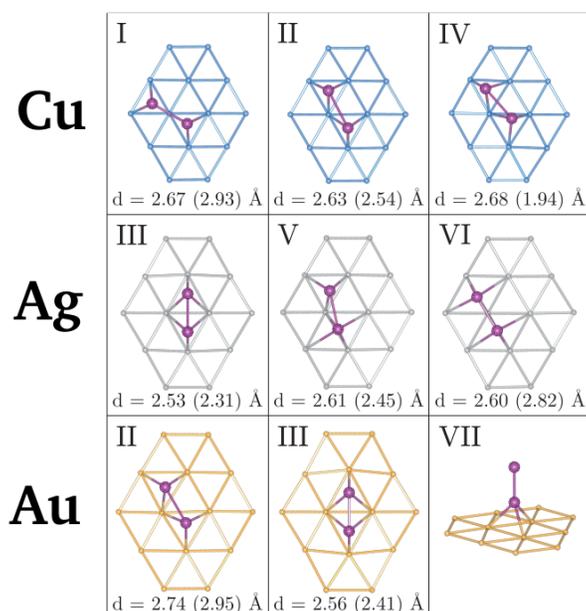


Figura 3.3: Algunas de las geometrías de Mn_2 sobre una superficie (111). En la fila superior, central e inferior se muestran las geometrías más estables para los sustratos Cu, Ag y Au respectivamente. También se muestra el tamaño de enlace en equilibrio entre los átomos del dímero Mn y entre paréntesis se muestra la distancia desde el centro de los triángulos al centro del triángulo vecino [43].

Dímeros:

La adsorción de un segundo átomo de Mn en una superficie (111) no magnética, puede seguir dos vertientes; la primera es colocar el segundo átomo en un sitio vecino sobre la superficie o bien en un sitio tipo A donde el segundo átomo estará encima del primer átomo de Mn. La segunda es colocar el segundo átomo en sitios más alejados. En ambos casos, se toma como sitio inicial el sitio de menor energía de acuerdo a los resultados de la interacción del monómero de Mn con la superficie (111) de un metal noble (Cu, Ag y Au) [47, 43]. Otro factor que se debe tomar en cuenta es que ahora podemos tener un estado magnético ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AF) entre los átomos de Mn.

De acuerdo a los resultados reportados por Francisco Muñoz *et al.* [43], se observa que en la mayoría de las combinaciones donde los átomos de Mn están en sitios cercanos, el estado magnético de menor energía es el AF, con la excepción del Cu VI (Fig. 3.3). La diferencia energética entre el estado magnético FM y AF es de algunas decenas de meV (60 meV para Cu, 20–40 meV para Ag y 26–60 meV para Au), con un momento magnético cercano a $9 \mu_B$ en el estado FM para Mn_2 sobre la superficie (111) de los sustratos Cu y Mn en Ag, mientras que para Au el momento es alrededor de $9.3 \mu_B$. Los valores de la distancia de Mn a la superficie no presentan diferencias significativas. Sin embargo, se observa un cambio importante en la distancia interatómica en el dímero, el cual varía de acuerdo al estado magnético. Las distancias Mn–Mn son mayores cuando se presenta un estado FM.

Si bien, cada sustrato presenta un sitio de adsorción preferente, en la Fig. 3.3 se muestran 9 posibles combinaciones para el Mn_2 , donde la primera columna muestra las combinaciones de menor energía. Para el Cu (primera fila), se coloca un átomo de Mn en un sitio **C** y el segundo en uno tipo **B**. En el caso de Ag, el primer átomo está en un sitio **B** y el segundo en un sitio **C**; y en Au, la combinación de sitios es de **C** y **C**, los cuales resultan tener la menor energía de adsorción. Uno puede observar de la tabla 3.1 y las configuraciones presentadas en la Fig. 3.3, que solo para Cu y Ag, las combinaciones de los dos átomos de Mn pertenecen a los sitios de menor energía de adsorción.

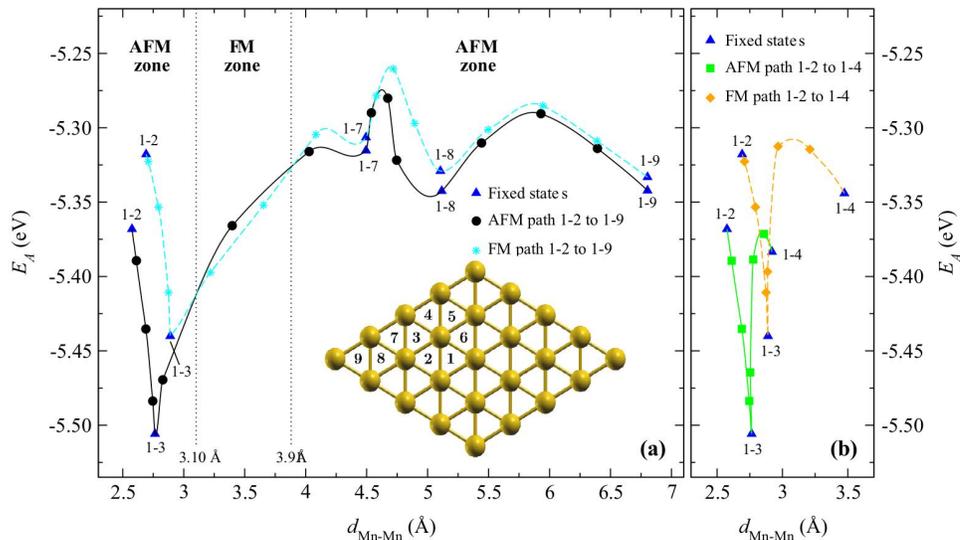


Figura 3.4: Trayectorias de reacción (a) 1–2 a 1–9 para las interacciones de los átomos de Mn sobre la superficie de Au(111). FM y AFM son ferromagnético y antiferromagnético respectivamente. Las líneas continuas y punteadas son interpolaciones de puntos calculados y representan una guía óptica. Los puntos marcados con triángulos son sitios fijos, aquí se muestra la energía de adsorción y la distancia interatómica. La supercelda es de 4×4 en Au(111) con los sitios de adsorción [48].

Explorando la segunda opción, el dímero de Mn se puede presentar como una relación entre la distancia a la cual están los átomos de Mn entre si y la energía de adsorción. De acuerdo a la Ref. [48], se ha reportado que entre el sitio de menor energía y el de mayor hay una diferencia de energía de 70 meV. En el caso del sustrato Au(111) existen 2 sitios de adsorción con la menor energía los cuales presentan similitudes sobre la superficie y con la diferencia del tipo de apilamiento (**B** y **C**). Estos presentan una diferencia de 10 meV. Esto se ha observado también en superficies metálicas tales como Pt, Ir, Cu y Ni [49]. Si se fija uno de los dos átomos de Mn mientras que el otro átomo se adsorbe en distintos puntos, es posible tazar un mapa. Ahora bien, además de la distancia Mn–Mn, el estado magnético es otro grado de libertad en las combinaciones. En la Fig. 3.4 (supercelda en amarillo), se muestra la combinación de sitios *hcp* (2, 4, 6, 7 y 9) y *fcc* (1, 3, 5 y 8). Fijando uno de los átomos de Mn en un sitio **C**, mientras que el segundo átomo se coloca en diferentes sitios ya sea *hcp* y *fcc*, como se observa en la Fig. 3.4. Aquí se muestra la combinación de un sitio 1 y distintos sitios (2, 3, 5, 6, 7, 8 y 9), y su relación con la distancia Mn–Mn, la cual va de un

rango de 2.5 a 7 Å. En este rango se observan tres zonas con un comportamiento magnético preferencial. En la primera zona (2.5 a 3.10 Å) se presenta un comportamiento AF para las combinaciones 1–2 y 1–3, siendo 1–3 una combinación de sitios *fcc* con la menor energía de adsorción de todas las combinaciones y una distancia Mn–Mn de 2.765 Å. La segunda zona presenta un comportamiento FM la cual es una zona de transición del sitio 3 al sitio 7, y la tercera zona presenta distancias Mn–Mn más largas (3.10 a 3.91 Å) en la cual se observa que el comportamiento magnético predominante es el AF. Aquí, se observan varios mínimos locales con energías superiores a la combinación 1-3 por al menos 130 meV. Otras combinaciones de sitios preferenciales sobre la red tales como el 5-*n* (*n* = 3, 4, 7 y 8) se observa que presentan un estado AF, así como una combinación de dos sitios *fcc* a una distancia igual a la presentada en 1–3, de 2.765 Å esta combinación es 5–3.

La adsorción de los átomos de Mn causa una deformación que principalmente se observa en los triángulos de la red sobre los cuales se encuentran adsorbidos los átomos de Mn. Entre más cercanos estén los átomos de Mn, se presenta una mayor deformación [48].

Cúmulos de Mn

Las *cadenas lineales* son objetos que pueden considerarse de 1D, donde el número de átomos conforma la longitud de la cadena. Para las cadenas de Mn depositadas en superficies de metales nobles tales como el Cu(111), Ag(111) y Au(111) se han encontrado resultados de cálculos de primeros principios para tamaños de 2 a 14 átomos de Mn. Las interacciones del Mn con sus primeros vecinos resultan bastante interesantes, ya que estas son la principal causa del estado magnético e intercambio de energía. En el caso de Mn₃ se ha observado que en los tres tipos de sustrato muestra un estado AF, donde los momentos magnéticos individuales están alineados anti paralelamente uno con respecto al otro colinealmente. Esta configuración es la de menor energía [50, 51]. Al incrementar el número de átomos en la cadena se observan diferencias muy finas en el estado magnético de los átomos que son primeros vecinos en las zonas centrales de la cadena, así como en los bordes. A pesar de que las superficies Ag(111) y Au(111) presentan características similares, se ha observado que Au(111) presenta un estado *l-s* mucho más fuerte que la interacción del tipo Dzyaloshinskii-Moriya, permitiendo un arreglo magnético no colineal. Para el Mn adsorbido en Au(111) se observa que los bordes de la cadena de Mn muestra un estado AF, el cual es antiparalelo en referencia a los átomos centrales de la cadena. Donde, estos se comportan FM en relación con sus primeros vecinos. Para Mn en Au(111) se observa que en cadenas de mayor tamaño (11 a 14 átomos) una inclinación en los momentos magnéticos de la cadena el cual tiene un estado FM y sus interacciones con los átomos más alejados de la cadena son débiles. Además, si se tuerce un poco la cadena de tal forma que se obtiene una configuración zigzag, se observa que habrá una interacción con un tercer átomo (de dos primeros vecinos a tres). En esta nueva configuración se observa que el estado es AF mientras que cuando hay solo dos primeros vecinos es FM [50].

En cadenas de Fe en Cu(100) se han observado cadenas de hasta 10 átomos de longitud usando técnicas derivadas de la microscopia de efecto túnel con la cual se pueden detectar

interacciones del tipo Kondo entre los electrones de conducción y los espines de los átomos individuales [52, 53], así como estudiar las propiedades de las islas magnéticas depositadas sobre películas delgadas [54, 55]. Otra ventaja de esta técnica es la manipulación y el ensamble de las estructuras a escala nanométrica. Dicha técnica ha sido ampliamente usada para la construcción de cadenas magnéticas sobre películas delgadas aislantes. Otra propiedad que puede ser medida es la colectividad y estado de los espines en las cadenas, esta puede ser estudiada usando espectroscopia de efecto túnel inelástico electrónico. Esta depende fuertemente tanto de la paridad como de la longitud de la cadena, así como de los sitios de enlace donde la cadena ha sido depositada. Se ha observado que pueden presentarse cambios en la colectividad de los espines de los sistemas acoplados y la orientación de los espines con respecto a un cambio magnético debido a las excitaciones. Los resultados cuantitativos pueden relacionarse con el modelo de Heisenberg de una cadena abierta, permitiendo determinar la fuerza del estado AF, el cual puede establecerse en 3 o 6 meV seleccionando la configuración atómica adecuada [56].

Al depositar átomos de Mn en Cu(111), se puede presentar una gran variedad de tamaños de estructuras triangulares, las cuales pueden tener un estado AF o NC en el caso de frustración magnética. En el caso del trímero triangular, cuando las distancias interatómicas Mn–Mn son iguales, es decir se presenta un triángulo equilátero con momentos magnéticos orientados a 120° entre sí, el estado de menor energía es un estado magnético no colineal, con una diferencia energética de 13 meV/átomo en referencia al estado AF frustrado y de 102 meV/átomo con el estado FM. Sin embargo, cuando se presenta una ruptura de simetría como, por ejemplo, dos de las tres distancias interatómicas son similares con respecto a la tercera y además estas son en relación con los átomos de signo opuesto (dirección del momento magnético) este tiene una geometría de un triángulo isósceles, dando lugar a un estado de menor energía con un estado magnético AF frustrado. Al incrementar el número de átomos en el cúmulo se presentan estructuras triangulares análogas geoméricamente al trímero. Se esperaría encontrar un comportamiento NC, sin embargo, el estado más estable es el AF. La diferencia de energía entre el AF y NC es de 18 meV/átomo. La probable causa a este comportamiento es el número de coordinación de cada átomo de Mn, mientras que los vértices tienen solo dos átomos en coordinación comparados con los átomos centrales que presentan un mayor número de coordinación. La baja coordinación provoca un estado de intercambio AF para los primeros vecinos [57].

Para elementos magnéticos de la serie $3d$, tales como Fe, Co y Ni, se sabe que son ferromagnéticos, debido al mecanismo de doble intercambio. En el caso del Fe, se ha observado que el momento del espín en los cúmulos de Fe fluctúa, ya que el momento individual de los átomos de Fe dentro del cúmulo está en función al número de átomos de Fe vecinos [58, 59, 60]. Este resultado es independiente del sustrato e incluso este comportamiento se observa en aleaciones FeCo [61]. Sin embargo, en los agregados de Co se observa que el momento es prácticamente saturado, mientras que para los cúmulos de Ni los momentos atómicos no presentan una correlación con el número de coordinación. Mientras que, para los agregados de Cr y Mn se ha observado que el estado inter-cumular es antiferromagnético; la frustración magnética y el ordenamiento magnético no colineal pueden presentarse en sustratos que presentan redes triangulares en la superficie (111) [62, 63].

Resultados teóricos han mostrado una relación entre el momento magnético y el tamaño del agregado. Esta se estudió en cúmulos de Fe depositado en una red de Cu donde se observa que entre el momento magnético por átomo y el número de coordinación siguiendo una simple relación lineal

$$M(i) = -aN_c(i) + b. \quad (3.2)$$

donde N_c es el número de vecinos del i -ésimo átomo del Fe en el cúmulo, a y b son constantes positivas (e independientes de i). Esta simple relación expresa como el momento magnético se incrementa con la hibridización y este depende principalmente del número de primeros vecinos. Sin embargo, esto no es tan simple para el caso de Co donde los momentos magnéticos están más saturados, de igual forma para el Ni [44].

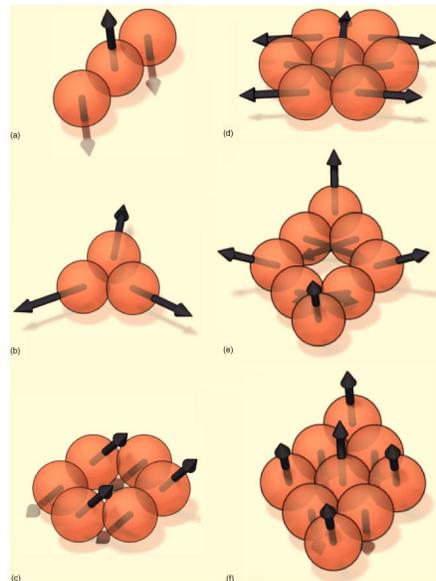


Figura 3.5: Cúmulos de Mn depositados en la superficie de Cu(111) [51]

Resultados de cálculos de primeros principios en cúmulos de Fe_n ($n = 2, \dots, 7$) han reportado que para estructuras en el plano soportadas en Cu(111), el ordenamiento magnético de menor energía es el AF. Por otro lado, estas mismas estructuras al estar embebidas en el bulto de Cu presentan un ordenamiento magnético no colineal como el arreglo de menor energía [64]. Esto se debe a la reducción en la coordinación entre los agregados y la superficie permitiendo un estado de alto giro el cual favorece el estado ferromagnético entre los átomos adyacentes al Fe. Los momentos de espín para los átomos de Fe en los cúmulos están entre $3.45 \mu_B$ en el dímero y $2.56 \mu_B$ para el átomo central en el cúmulo de siete átomos.

Monocapas

El crecimiento de monocapas y películas delgadas sobre sustratos no magnéticos ha sido muy bien caracterizado por técnicas tales como la difracción de electrones de baja energía

(LEED), espectroscopia de electrones Auger de baja energía y la fotoemisión de luz ultravioleta. En el caso de Mn sobre Pd(111), se ha observado que el crecimiento a temperatura ambiente es del tipo *fcc*, particularmente de γ -Mn [65], mientras que al depositarse en Cu(111) [66] el crecimiento es semejante a su fase en bulto, es decir α -Mn con una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [42, 67].

Una cobertura del 100% de la superficie del sustrato crea una monocapa. En el caso del Cr y del Mn, pese a que son elementos magnéticos del mismo grupo, se ha observado que al estar adsorbidos en un sustrato como el Cu(111) presentan comportamientos magnéticos distintos. En el caso del Cr, si se considera una red rectangular donde se presenta una interacción con un átomo vecino, al estar alineado a 180° presenta un comportamiento AF, mientras que al incrementar el rango de interacción (una celda hexagonal) se observa que su estado magnético es NC a 120° . Además, se observa una variación en el momento magnético en función de la variación del arco entre los momentos magnéticos de los átomos vecinos. Los resultados son consistentes con el modelo simple de Heisenberg. Mientras que en el Mn su momento magnético es muy parecido sin importar la variación del ángulo entre su primer vecino (al igual que para el segundo vecino en una celda hexagonal) y el átomo de referencia. Tanto en una celda rectangular como en una celda hexagonal, se observa un estado AF [42, 67].

3.2. Resultados y discusión

Como se mostró en la sección anterior, en sustratos de Cu, Ag y Au con una dirección de crecimiento [111], los sitios de menor energía de adsorción donde pueden ser colocados los átomos de Mn sobre la superficie de oro son aquellos que se encuentran en sitios tipo *fcc* con un alto número de coordinación. Cabe recordar que en el sistema Mn(111) los sitios con menor energía son aquellos con apilamiento *hcp*. Al incrementar el número de átomos sobre la superficie, en el caso del dímero, hay varios sitios de adsorción en los sustratos; mientras que para Au, el dímero de Mn con mayor energía de enlace es aquel adsorbido en sitios *fcc* vecinos (cercanos), en el Cu los sitios en los que adsorbe son una combinación de sitios **B** y **C**.

Para fines de este trabajo, se ha seguido la línea de resultados obtenida por Francisco Muñoz *et al.* [47, 43] y Sinhué López *et al.* [48]. Se eligieron sitios *fcc* para la adsorción del trímero de Mn en los sustratos de Cu y Au. Los monómeros y trímeros se han estudiado en superceldas de tamaño 3×3 y 4×4 (conteniendo 40 y 80 átomos respectivamente). Para el estudio del trímero se seleccionaron dos tamaños de supercelda: 4×4 y 5×5 (consistiendo de 80 y 125 átomos respectivamente). Además, se estudiaron únicamente dos configuraciones dentro del plano *xy* sobre la superficie del sustrato: la cadena lineal y arreglos triangulares. Por otro lado, la deposición del trímero implica una cobertura de la superficie del 18.75% ($3/16$) y 12% ($3/25$) para la supercelda de 4×4 , y 5×5 , respectivamente.

3.2.1. Estudio estructural

Superficie limpia

Como ya se comentó en la sección 2.12, para el estudio de la adsorción del trímero de Mn sobre un sustrato de metal noble (Cu y Au), se utilizó una supercelda construida por 5 capas de átomos en el plano (111) en sitios *fcc*. En este estudio presentamos los resultados usando dos tamaños de celdas.

El primer paso fue relajar la superficie limpia, dejando las primeras tres capas libres, de tal manera que se pudieran relajar en las tres direcciones (x , y , z). En la supercelda de Cu 5×5 se observó una expansión de 1.25 % entre la superficie y la segunda capa. Para la superficie de oro encontramos que tomando una supercelda de 4×4 presenta un incremento en la distancia interplanar (z) del 1.2 % entre la superficie y la segunda capa, mientras que entre las 2da y 3era capas hay un 1 % de compresión. En la supercelda de 5×5 , observamos que hay una menor deformación en compresión 0.65 % y expansión del 0.82 % respectivamente. Usando métodos experimentales como dispersión de rayos X o difracción de electrones de baja energía (LEED), se ha reportado que en el Cu(111) se observa una compresión del 0.7 ± 0.5 % entre la primera y segunda capa, mientras que entre la segunda y tercera, también se reporta una compresión del 0.5 ± 0.5 % en relación a la distancia interplanar en el bulto (2.084 \AA) [68]. Comparando nuestros resultados de la supercelda de 55 con los datos experimentales, encontramos una variación de 1.4 a 1.6 %. Para Au(111) que una expansión en la distancia interplanar entre la primera y segunda capa del 3.3 ± 0.4 % y una compresión entre la segunda y tercera capa del 0.8 ± 0.4 % con respecto al valor del bulto (2.355 \AA). Los resultados presentados para la supercelda de 5×5 difieren por menos del 2 % [69].

Para el análisis de la estabilidad del sistema, hemos calculado la energía de adsorción de la siguiente forma:

$$E_{ad} = E_{\text{Mn}_3/\text{surf}} - E_{\text{Mn}_3} - E_{\text{surf}} , \quad (3.3)$$

donde $E_{\text{Mn}_3/\text{surf}}$, E_{Mn_3} , y E_{surf} son las energías totales del sistema Mn₃/superficie, la energía del trímero libre de Mn y la energía del sustrato (Cu o Au) limpio (80 o 125 átomos).

Cadena lineal

En la Fig. 3.6, se han colocado etiquetas para identificar los distintos sitios sobre la superficie con dirección (111). Los números pares representan los sitios *fcc* y los impares los *hcp*. En el arreglo lineal, se colocaron los átomos de Mn centrados en los triángulos de los sitios 8, 10 y 12 como se muestra en la Fig. 3.7. Cada átomo de Mn (1–3) está coordinado con Cu (Au) enlazados a 3 átomos. Tomando esto en cuenta, podemos visualizar dos filas de 4 y 3 átomos de la superficie (111). En la primera fila, observamos que los átomos de los extremos del trímero están únicamente enlazados a un Mn. Mientras que, los que están enlazados al átomo central están coordinados a dos átomos de Mn. En la segunda fila solo se presenta una coordinación con un átomo de Mn.

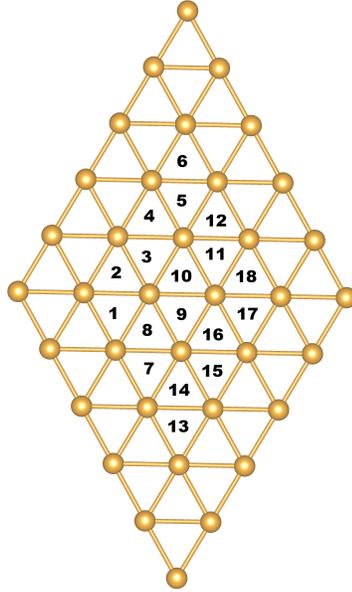


Figura 3.6: Supercelda de 5×5 átomos. Se muestran los sitios tipo *hcp* en números impares y los *fcc* con números pares.

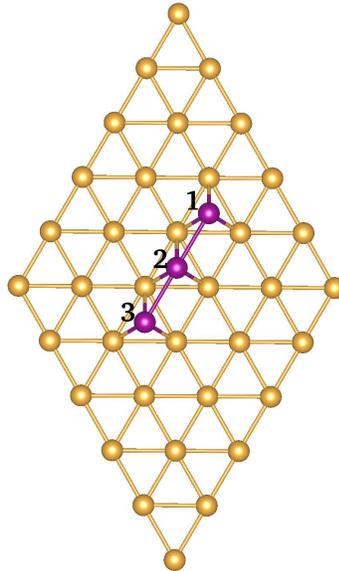


Figura 3.7: Cadena lineal de Mn adsorbida en la supercelda 5×5 Au(111). En color morado se muestran los átomos de Mn y los amarillos representan los de oro. Las etiquetas numéricas corresponden a los átomos de Mn. Los átomos 1 y 3 son equivalentes

Los resultados muestran que el estado magnético AF es un estado de menor energía, con 125 meV por debajo del estado FM. Observamos que la cadena presenta una torsión simétrica con respecto al átomo central de la cadena. Inicialmente la cadena se colocó linealmente a 180° en el centro de la celda, posterior a la relajación encontramos que esta presenta una cur-

Tabla 3.2: Propiedades físicas de la cadena lineal de Mn_3 adsorbida en las superficies Cu(111) y Au(111) para el caso de una supercelda de 5×5 . E_{ads} es la energía de adsorción, μ_B es el momento total, d_{Mn-Mn} la distancia interatómica Mn–Mn y $d_{Mn-Cu(Au)}$ es la distancia entre Mn y los primero vecinos de Cu(Au), entre paréntesis se muestra el número de veces que se presenta el mismo tamaño de enlace, mientras que los superíndices 1 y 2 indican con respecto a que átomo de Mn se están midiendo (Fig. 3.7), así como el ángulo entre los átomos de Mn en la cadena (\angle).

		E_{ads} (eV)	μ_B	d_{Mn-Mn} (Å)	$d_{Mn-Cu(Au)}$ (Å)	\angle
Cu	AF	-5.981	4.50	2.697	¹ 2.534, 2.555, 2.456 ² 2.566(2), 2.459	165°
	FM	-5.854	13.58	2.775	¹ 2.439, 2.492, 2.455 ² 2.546(2), 2.557	175°
Au	AF	-6.646	4.76	2.848	¹ 2.625, 2.606, 2.560 ² 2.641(2), 2.562	178.8°
	FM	-6.576	14.13	3.104	¹ 2.560, 2.548, 2.610 ² 2.592(2), 2.559	179°

vatura de 165°, es decir, una distorsión del 15°. En el estado ferromagnético, esta distorsión es mínima pues solo es de 5°. Por otro lado, el estado AF presenta un momento magnético total de $4.50 \mu_B$ como consecuencia de una compensación magnética debido a la interacción de dos de los tres átomos de Mn con momento magnéticos en dirección antiparalela (átomo 1 y 2). Para el estado magnético FM se obtiene un momento total de $13.58 \mu_B$, casi $4.5 \mu_B$ por átomo, un momento muy alto, como es observado en agregados libres donde las interacciones Mn–Mn son débiles [38]. Además, en ambos casos las distancias interatómicas Mn–Mn son equidistantes. Cabe resaltar que, el caso FM presenta enlaces más largos que en el estado AF. Por otro lado, las distancias Mn–Cu en los átomos de los extremos tienen distancias asimétricas, con enlaces más cortos a los átomos de la superficie que solo presentan un átomo en coordinación al Mn. Además que, en la parte central presenta enlaces de la misma distancia entre los átomos de la superficie con mayor coordinación. La adsorción del trímero de Mn causa una deformación local en la superficie creando una expansión en las distancias Cu–Cu de los triángulos donde están adsorbidos los átomos de Mn, estas repercuten hasta en los segundos vecinos de Cu.

Cuando la cadena es adsorbida en el sustrato de Au(111), observamos momentos magnéticos más altos que en el caso de $Mn_3/Cu(111)$, así como distancias interatómicas (Mn–Cu y Mn–Mn) más grandes, pero con el mismo comportamiento. Es decir, distancias simétricas ente los átomos de Mn y asimétricas en relación a la superficie (Mn(1)–Au) en los átomos de las orillas de la cadena, además de tener la misma distancia Mn–Au y uno ligeramente más corto en el átomo central. Debido a la adsorción del Mn_3 , los triángulos donde están colocados los átomos de Mn sufren una expansión en las distancias interatómicas Au–Au hasta de un 18.7%, mientras que los triángulos vecinos que están vacíos, sufren una compresión del 2.5%. Tanto en el caso AF como en el estado FM, la cadena no presenta una torsión importante pues el ángulo que forma es casi de 180°.

En resumen, observamos que en ambos sustratos se observa que el estado de menor energía es el AF, lo cual concuerda con resultados previamente reportados en la literatura [57, 50]. En el sustrato de Cu(111), encontramos una diferencia de energía de 125 meV entre los estados magnéticos AF y FM, mientras que en Au(111) solo es de 70 meV. También, observamos que la cadena presenta simetría en relación con el átomo central. Las distancias interatómicas Mn–Cu (M–Au), en los enlaces a los extremos de la cadena presentan asimetría, mientras que el átomo central tiene dos enlaces del mismo tamaño a aquellos átomos de la superficie que tienen mayor coordinación, mientras que los átomos de la superficie que solo están coordinados a un Mn presentan enlaces más largos. También, en la superficie de Au se presenta una importante distorsión en los triángulos de Cu (Au) donde están adsorbidos los Mn, mientras que los triángulos vecinos (sitios *hcp*) que están vacíos presentan menor deformación. Estas distorsiones se extienden hasta sus segundos vecinos sobre la red. Finalmente, la cadena de Mn sobre el sustrato de Cu muestra una torsión simétrica de 15° en torno al átomo central en el estado AF, a diferencia de los estados FM y AF sobre Au donde esta torsión es mínima.

3.2.2. Arreglo triangular

De acuerdo con la Fig. 3.6 se pueden colocar los átomos de Mn en dos posibles arreglos. En el primero los sitios son 8, 10 y 16 en la cual se observa que los átomos de Mn están coordinados a tres átomos de Au, mientras que 3 de los átomos Cu (Au) estarán coordinados a un Mn y otros 3 átomos de la superficie están coordinados a dos átomos de Mn. En total, el trímero de Mn estará enlazado a 6 átomos de Cu (Au) en la superficie. Esta configuración tiene la apariencia de tener al trímero inscrito por un triángulo de Mn, es por ello que le hemos llamado configuración delta (Δ).

En la segunda configuración se colocan los átomos de Mn en los sitios 9, 11 y 17. En esta configuración observamos que los átomos de Mn están coordinados a 7 átomos de la superficie que forman un hexágono con un centro de Cu (Au). En el cual, cada átomo de Cu (Au) estará coordinado a un átomo de Mn, con la excepción del átomo central, el cual está coordinado con los 3 átomos de Mn. A esta configuración se le ha denotado hexagonal (**H**). Debido a que hay condiciones de periodicidad entre las celdas, las imágenes del trímero en la supercelda de 4×4 de Au(111) se encuentran a 8.906 \AA mientras que en la supercelda de 5×5 de Cu (111) están a una distancia de aproximadamente de 10 \AA tanto en dirección x como en y y 11.800 \AA para Au (5×5) en la dirección xy . En ambos casos, las distancias entre las imágenes están suficientemente alejadas para evitar interacciones entre los cúmulos.

Los estados magnéticos que se estudiaron utilizando las superceldas de 4×4 y 5×5 tanto para la superficie de Cu como la de Au son: ferromagnético (FM), antiferromagnético (AF) y no colineal (NC), es decir, los momentos magnéticos alineados a 120° entre si, con lo cual se evita la frustración magnética (NC). En la Fig. 3.8 (a, b y c) se muestran las configuraciones Δ en la parte superior y **H** (d, e y f) en la parte inferior, así como la ilustración de las orientaciones de los momentos magnéticos de los átomos de Mn.

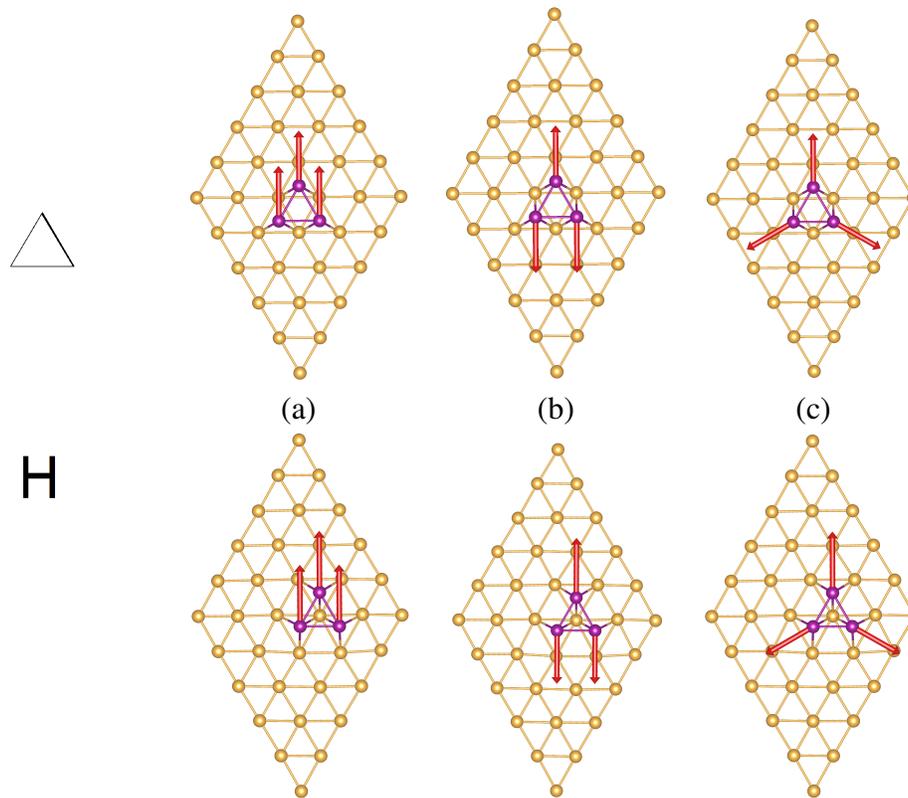


Figura 3.8: Configuraciones de los estado s magnéticos para el Mn_3 adsorbido en la superficie en el caso de usar una celda de 5×5 en los dos distintos arreglos. Δ y H se muestran en la primera y segunda fila, respectivamente. (a) Ferromagnético, (b) antiferromagnético y (c) no colineal (120°). Las flechas en color rojo muestran las direcciones de los momentos magnéticos en cada átomo. En color amarillo se muestran los átomos de Au y en morado Mn.

Estudios previos de la adsorción del Mn sobre Cu(111) [57, 51], reportaron que en celdas de tamaño 3×3 , el trímero de Mn presenta un estado estable cuando los momentos magnéticos se encuentran en una geometría no-colineal a 120° . El trímero se presenta como un triángulo equilátero con una energía de 13 meV/átomo por abajo del arreglo AF. Sin embargo, cuando se presenta una ruptura de esta simetría el nuevo estado de menor energía es representado por un estado AF donde el trímero ahora es un triángulo isósceles donde se observa un intercambio electrónico entre dos de los tres átomos de Mn. Los átomos mas cercanos se orientan ferromagnéticamente y antiferromagnéticamente con el átomo mas alejado.

En las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5 se muestran los resultados de los cálculos autoconsistentes de la adsorción del trímero de Mn en sitios *fcc* sobre la superficie del sustrato Cu (Au) estudiando las dos posibles configuraciones, Δ y H en los estados magnéticos AF, NC y FM. Hemos colocado dos tipos de etiquetas. La primera es con respecto a la dirección del momento magnético por átomo, tomando (+) y (-) como arriba y abajo, respectivamente. La segunda es en relación a las configuraciones Δ y H , es decir los átomos coordinados al Mn_3 . Como se describió anteriormente, la primera configuración resulta ser un arreglo de 6 átomos de Cu (Au) que forman un triángulo donde sus vértices (V) están en coordinación con

un solo átomo de Mn y los átomos intermedios o en las aristas (A) están coordinados a dos Mn. El segundo arreglo tiene forma de hexágono con un centro, donde este centro (C) está coordinado a los 3 átomos de Mn y los vértices solo a un átomo de Mn. Ahora bien, debido a que en los casos AF y FM los átomos de Mn resultan ser casi indistinguibles debido a que presentan un arreglo simétrico y en apariencia la misma dirección en el momento magnético se usaron las etiquetas A, V y C, y para el AF los signos. Debido a la simetría de los enlaces, solo se presentan los resultados para uno de los dos átomos con la misma dirección magnética (+) y su antiparalelo. En el caso de FM y NC, los 3 átomos presentan los mismos resultados en relación a los átomos de la superficie.

Tabla 3.3: Propiedades físicas de la adsorción del Mn₃ en la superficie de Cu(111) usando una supercelda de 5×5 en los tres estados magnéticos: AF, NC y FM en los dos arreglos, Δ y **H**. E_{ads} es la energía de adsorción, μ_B es el momento magnético total, d_{Mn-Mn} la distancia de enlace Mn-Mn y d_{Mn-Au} es la distancia de enlace entre Mn y los átomos de Au de la superficie. Los superíndices A, V y C (arista, vértice y centro) denotan los átomos de la superficie de Au coordinados al Mn en relación con las configuraciones Δ y **H**, mientras que (+) y (-) corresponden a la orientación del momento magnético en el estado AF. Dentro de los paréntesis se muestra el número de veces que se encontró la misma distancia interatómica.

	E_{ads} (eV)	μ_B	d_{Mn-Mn} (Å)	d_{Mn-Cu} (Å)
AF ^{Δ}	-5.864	4.37	2.635(2), 2.790	(+)2.492, 2.533, 2.551 (-)2.538(2), 2.513
AF ^{H}	-5.673	4.33	2.642(2), 2.791	(+)2.476, 2.551, 2.571 (-)2.571(1), 2.476
NC ^{H}	-5.671	0	2.654(3)	^C 2.588(3), ^V 2.518(6)
FM ^{Δ}	-5.785	-13.49	2.769(3)	^V 2.489(3), ^A 2.533(6)
FM ^{H}	-5.603	13.76	2.783(3)	^C 2.579(3), ^V 2.502(6)

En la tabla. 3.3 se observa que tanto en el arreglo Δ como el **H** el sistema de menor energía es un estado AF. Sin embargo, en **H** el estado NC está muy cerca del AF, solo por una diferencia de 1.6 meV, mientras que el estado FM está al menos 70 meV por arriba de estos estados. La geometría de los trímeros en los estados NC y FM es de un triángulo equilátero con distancias interatómicas entre Mn a los átomos de los vértices (superficie) más cortas que al átomo central, es decir, en la configuración **H** los átomos de Mn se alejan uno del otro, presentando enlaces Mn-Mn más grandes que las Cu- Cu en la superficie limpia. Cabe destacar estas distancias en el estado NC son más cercanas a las distancias presentadas en el estado AF para los átomos con signos opuestos, a diferencia del estado FM, donde se presentan distancias mucho más grandes. Por otro lado, en el arreglo Δ , observamos que en el estado AF el enlace entre los átomos de Mn con la misma dirección magnética presenta un enlace mucho más largo que en el estado FM. La diferencia de energía de adsorción entre estos dos estados es de 79 meV. Al comparar las dos configuraciones (Δ y **H**), observamos que hay una importante diferencia de energía de adsorción entre los estados AF, la cual es de

191 meV donde todos los estados magnéticos en un arreglo Δ presentan un estado de menor energía en comparación a sus homólogos en el arreglo \mathbf{H} .

Por otra parte, los principales efectos de la adsorción del trímero de Mn sobre la superficie fueron observados en los triángulos de Cu–Cu–Cu donde están adsorbidos los átomos de Mn. En éstos, se presenta una deformación principalmente dentro del plano xy con una ruptura de la simetría que es causada por la coordinación del Mn a los átomos de la superficie del sustrato. Estas distorsiones son semilocales. En las zonas más alejadas del trímero las distancias Cu–Cu son similares a las distancias presentadas en la superficie limpia. Por otro lado, la segunda capa de la superficie muestra deformaciones en la zona que está abajo del trímero, en donde se observa una deformación menor que en la superficie.

Tabla 3.4: Propiedades físicas de la adsorción del Mn_3 en la superficie de Au(111) usando una supercelda de 4×4 en los tres estados magnéticos: AF, NC y FM en los dos arreglos, Δ y \mathbf{H} . E_{ads} es la energía adsorción, μ_B es el momento magnético total, $d_{\text{Mn-Mn}}$ la distancia de enlace Mn–Mn y $d_{\text{Mn-Au}}$ es la distancia de enlace entre Mn y los átomos de Au de la superficie. Los superíndices A, V y C (arista, vértice y centro) denotan los átomos de la superficie de Au coordinados al Mn en relación con las configuraciones Δ y \mathbf{H} , mientras que (+) y (-) corresponden a la orientación del momento magnético en el estado AF. Dentro de los paréntesis se muestra el número de veces que se encontró la misma distancia interatómica.

	E_{ads} (eV)	μ_B	$d_{\text{Mn-Mn}}$ (Å)	$d_{\text{Mn-Au}}$ (Å)
AF $^\Delta$	-6.212	4.27	2.867, 2.690(2)	(+)2.635, 2.607, 2.629 (-)2.620(2), 2.661
AF $^{\mathbf{H}}$	-5.942	4.37	2.682(2), 2.848	(+)2.643, 2.666, 2.598 (-)2.700, 2.642(2)
NC $^\Delta$	-6.178	0	2.738, 2.746, 2.744	V 2.646(3), A 2.623(6)
NC $^{\mathbf{H}}$	-5.932	0	2.690(3)	C 2.667(3), V 2.647(6)
FM $^\Delta$	-6.179	12.98	2.831(3)	V 2.637(3), A 2.607(6)
FM $^{\mathbf{H}}$	-5.902	13.15	2.833(3)	C 2.639(3), V 2.620(6)

Por otra parte, en el sustrato de Au el parámetro de red es mayor, por lo tanto, las distancias de Au–Au en la superficie limpia son mayores que en el caso de Cu. En la tabla 3.4 se muestran los resultados de la adsorción del trímero de Mn sobre la superficie de Au(111) usando una supercelda de 4×4 . Nuevamente, observamos que el estado magnético de menor energía es el AF para ambos arreglos. Sin embargo, a diferencia del Mn_3 en Cu(111), la diferencia energética entre el estado AF y NC es notablemente más grande. Esta diferencia varía en ambos casos, mientras que en Δ la diferencia es de 34 meV, para \mathbf{H} solo es de 10 meV (por cúmulo). Un caso particular se observa entre los estados NC y FM del arreglo Δ , ya que el estado FM tiene una energía menor que el estado NC, una diferencia casi insignificante de 1 meV. Nuevamente se observa que los momentos magnéticos en el estado AF son de alrededor de $4.3 \mu_B$ como consecuencia de una compensación magnética de dos de los tres átomos con dirección antiparalela en sus momentos magnéticos. Mientras que en el

FM son casi de $13 \mu_B$, y en los estados NC, como ya se mencionó, las orientaciones de los momentos magnéticos están a 120° una de la otra para compensar la frustración magnética; estas direcciones permanecen después de la optimización del sistema.

Como consecuencia de la relajación del sistema, las distancias interatómicas del trímero de Mn varían [al igual que en el caso de Cu(111)]. Los estados AF presentan dos tamaños de enlace; una mucho más larga en relación a los átomos con la misma dirección magnética y las otras dos más cortas para los átomos con distinta dirección magnética. Además, observamos que a diferencia del sustrato de Cu, en todos los estados, los enlaces Mn–Mn son más cortos que la distancia Au–Au en el sustrato limpio (2.945 \AA), es decir, el trímero parece tener una ligera compresión. Para el estado NC encontramos una diferencia en el arreglo Δ . Se observa una ligera asimetría en los tamaños de los enlaces Mn–Mn. Además, estos enlaces 2% son más largos que en arreglo el **H**. Finalmente, los estados FM muestran momentos magnéticos con una magnitud cercana y distancias interatómicas cercanas y equidistantes.

También observamos que las distancias entre los átomos de la superficie son asimétricas en aquellos átomos con signo (+) en el estado AF, lo cual también causa una asimetría en el triángulo de Au donde está adsorbido. Caso contrario se observó para el átomo con signo contrario (-), donde se presentan dos enlaces del mismo tamaño a aquellos átomos de la superficie que presentan mayor coordinación en relación al Mn.

Los estados NC y FM presentan una gran simetría con respecto a las distancias interatómicas entre Mn y los átomos de la superficie. En el arreglo Δ estos enlaces son más largos para los átomos de la superficie que solo tienen un Mn en coordinación (V) y ligeramente más cortos para aquellos con mayor coordinación (A). Contrario a lo que se observa en **H**, donde los vértices tienen enlaces más cortos y el de mayor coordinación (C) presenta enlaces de mayor tamaño. Esto se debe a cierta repulsión en la interacción electrónica entre los átomos de Mn. Finalmente, al comparar los dos arreglos observamos que los estados AF, NC y FM en Δ tienen menor energía de adsorción que los que se encuentran en el arreglo **H**. Comparando los estados de menor energía (AF) en ambos arreglos, encontramos una diferencia de 270 meV. Esta comparación se puede observar en la Fig. 3.9 (línea roja).

Tomando una celda de mayor tamaño encontramos diferencias destacables en la adsorción del trímero de Mn y la superficie de Au. En la tabla. 3.5 se muestran los resultados del trímero de Mn adsorbido usando una supercelda de 5×5 . Al igual que en los casos previamente discutidos, nuestros resultados muestran que el estado de menor energía es el AF. Éstos presentan características similares, sin embargo, la energía de adsorción es menor para el arreglo Δ con 327 meV por debajo del estado AF en **H**. Esta diferencia es mayor que la reportada en el cálculo usando una supercelda de 4×4 en la tabla 3.4. Comparando los estados magnéticos, podemos observar para el arreglo Δ (AF, FM y NC) que se presenta una diferencia en la energía de adsorción que en el arreglo **H**, pues en el primer caso la diferencia entre el estado AF y NC es de 43 meV, mientras que para AF y FM es de 53 meV. En el segundo caso, estas son de apenas 13 y 31 meV.

En general, observamos que los estados magnéticos NC y FM tienen distancias inter-

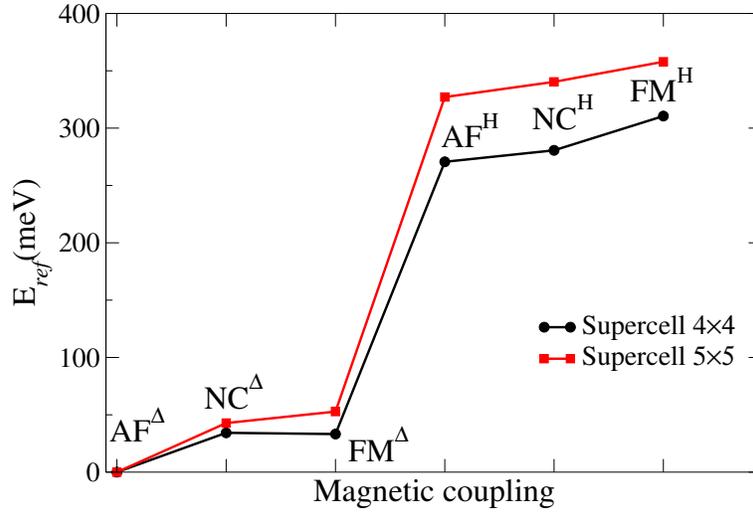


Figura 3.9: Sistema Mn_3 -Au(111) en las configuraciones Δ y H . En la gráfica se muestran las diferencias de energía con referencia al sistema de menor energía. En color rojo, se muestran los resultados usando una supercelda 4×4 y en color negro la de 5×5 .

Tabla 3.5: Propiedades físicas de la adsorción del Mn_3 en la superficie de Au(111) usando una supercelda de 5×5 en los tres estados magnéticos: AF, NC y FM en los dos arreglos, Δ y H . E_{ads} es la energía de adsorción, μ_B es el momento magnético total, d_{Mn-Mn} la distancia de enlace entre Mn-Mn y d_{Mn-Au} es la distancia de enlace entre Mn y los átomos de Au de la superficie. Los superíndices A, V y C (arista, vértice y centro) denotan los átomos de la superficie de Au coordinados al Mn en relación con las configuraciones Δ y H , mientras que (+) y (-) corresponden a la orientación del momento magnético en el estado AF. Dentro de los paréntesis se muestra el número de veces que se encontró la misma distancia interatómica.

	E_{ads} (eV)	μ_B	d_{Mn-Mn} (Å)	d_{Mn-Au} (Å)
AF $^{\Delta}$	-6.535	4.35	2.690(2), 2.871	(+)2.608, 2.648, 2.632 (-)2.623(2), 2.672
AF H	-6.208	-4.32	2.683(2), 2.853	(+)2.610, 2.691, 2.635 (-)2.718, 2.652(2)
NC $^{\Delta}$	-6.492	0	2.761(3)	^A 2.643(6), ^V 2.618(3)
NC H	-6.195	0	2.731(3)	^V 2.642(6), ^C 2.666(3)
FM $^{\Delta}$	-6.482	13.72	2.846(3)	^A 2.605(6), ^V 2.636(3)
FM H	-6.177	13.67	2.873(3)	^V 2.618(6), ^C 2.628(3)

atómicas equidistantes Mn-Mn, a diferencia del AF donde encontramos dos magnitudes diferentes. Cabe destacar que en este último estado, ambos arreglos tienen distancias con magnitudes semejantes, 2.690 Å entre los átomos de Mn con signo distinto y 2.871 (2.853) Å cuando el signo es igual (misma dirección del momento magnético). El momento magnético total en el estado AF en las configuraciones H y Δ presentan una magnitud cercana, alrededor de $4.3 \mu_B$. Sin embargo, posterior a la relajación del sistema encontramos que hay un cambio

de dirección en el momento magnético de AF^H , es decir, en el átomo de Mn con dirección (+) cambia a (-) y en el átomo de Mn con dirección (-) cambia a (+), resultando en una rotación de la dirección del momento magnético. Para los casos NC presenta un momento magnético total a cero debido a la eliminación de la frustración magnética al colocar los momentos magnéticos a 120° uno con respecto del otro, esta dirección se preserva posterior a la relajación del sistema. Para el estado FM obtenemos un momento magnético de alrededor de $13.7 \mu_B$ en ambos arreglos. Este momento magnético es similar al que se observa en el trímero libre debido a las interacciones débiles entre los átomos de Mn.

Con respecto a las distancias en el Mn y la superficie, observamos que para el estado AF, las distancias de los átomos con la misma dirección magnética (+) tienen enlaces Mn–Au de tamaños cercanos, apenas con una diferencia máxima del 1.5 % en el arreglo Δ , mientras que en el Mn con una dirección antiparalela (-), tienen enlaces simétricos con dos de los átomos de la superficie que forman aristas y el más largo a los vértices. Esto también es observado en el arreglo **H**. Sin embargo, estos enlaces son ligeramente más alargados, pues la diferencia de tamaños de enlaces Mn–Au en relación a los átomos de Mn(+) es hasta de 3 %, es decir, hay una mayor variación en el tamaño de los enlaces. En general, las distancias interatómicas Mn–Au en el arreglo **H** son más grandes que las observadas en el Δ . Los casos NC y FM en ambos arreglos son simétricos (al igual que en los anteriores casos previamente discutidos). Las distancias interatómicas entre el Mn y el átomo de mayor coordinación en el arreglo **H** (C) presenta los enlaces más largos. Sin embargo, la diferencia en cuando a la magnitud de enlaces en referencia a los de menor número de coordinación (V), es de solo 1 % como máximo.

En la superficie también se observan cambios importantes en el plano xy , las deformaciones ocurren principalmente entre los 6 o 7 átomos coordinados al Mn (Δ o **H**). Básicamente, podemos observar una diferencia muy evidente en las distancias interatómicas de dichos átomos (Au–Au) ya que para los estados magnéticos que se encuentran en un arreglo Δ estas distancias son mucho más grandes. Es decir, en la superficie limpia, dichas distancias son de 2.945 \AA y posterior a la relajación, éstas cambian a una distancia de hasta 3.557 \AA , mientras que en el arreglo **H** son de hasta 3.208 \AA . Esto puede deberse a que, en el segundo arreglo, el átomo central que se coordina a los tres átomos de Mn causa una restricción en el movimiento de los átomos coordinados a éste (átomos de la superficie), mientras que en Δ observamos que el trímero de Mn tienen enlaces Mn–Mn más largos que en **H** generando en consecuencia que la superficie se deforme más, es decir el trímero se contrae y triángulos de oro de la superficie se expanden. Además de esta deformación local, se observó que alrededor de estos átomos de Au (segundos vecinos) también se presentan deformaciones con ligeras expansiones o compresiones en las distancias entre Au–Au. En general, se pueden observar, ligeras deformaciones hasta las zonas más alejadas, las cuales son más evidentes en Δ que en **H**. Por otro lado, las deformaciones en dirección z causadas por la del trímero a nivel local son prácticamente nulas.

En general, los resultados de las Tabla 3.4 y 3.5 muestran características similares en las distancias interatómicas y los momentos magnéticos en el trímero de Mn en relación con la superficie de Au usando dos tamaños de supercelda. Sin embargo, notamos que la energía

de adsorción si presenta una variación importante, especialmente en el arreglo **H** como se muestra en la Fig. 3.9, además de un cambio en el orden de los estados magnéticos de menor energía. En esta gráfica podemos resumir la diferencia de energía entre los estados de menor energía en relación a un estado menos favorable. Cabe destacar que en ambos tamaños de supercelda, un arreglo tipo Δ es mucho más favorable que el **H**, con una diferencia de energía de hasta 350 meV.

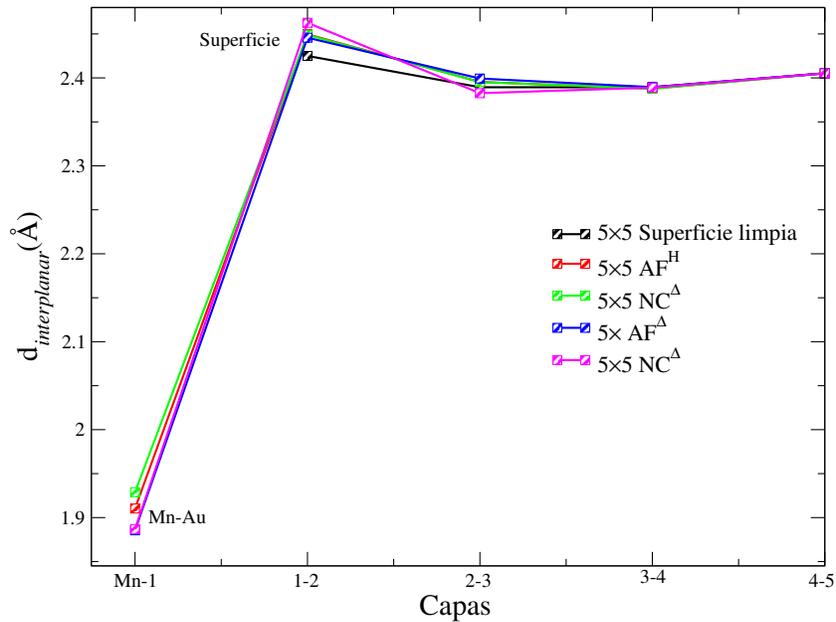


Figura 3.10: Distancias interplanares de la superficie limpia y con la adsorción del trímero de Mn en los distintos estados magnéticos y configuraciones (Δ y **H**) para la supercelda de 5×5 de Au(111).

A pesar de que no se observaron cambios significativos en dirección la z a nivel local, si se observan en las distancias interplanares. Entre la superficie y las capas inferiores presentan compresión y expansión como se muestra en la Fig. 3.10. En la supercelda de tamaño 4×4 se observa que hay una compresión en las capas 2-3 y 3-4 por debajo de la superficie limpia, mientras que entre la superficie y la segunda capa se presenta una expansión mayor, particularmente en el estado AF del arreglo **H**. Mientras que al incrementar el tamaño de la celda, encontramos que la distancia interplanar entre las capas 3-4 no hay cambio con relación a la distancia cuando la superficie está limpia. Sin embargo hay una expansión mayor entre las capas 2-3 con una ligera diferencia entre los arreglos Δ y **H**, siendo superior en la configuración Δ . Es importante hacer notar que, se observa una expansión en la distancia interplanar entre las capas 1 y 2, en relación a la superficie limpia. Por otro lado, la distancia del trímero a la superficie (z) varía entre 1.86 y 1.92 Å, donde el NC^H adopta la distancia de mayor tamaño y la AF^H muestra la de menor tamaño.

De acuerdo a la literatura, el trímero de Mn puede presentar dos isómeros estables en una superficie con dirección de crecimiento (111): una cadena lineal y un triángulo en el plano xy . En celdas de tamaño 3×3 se observa que el trímero presenta un estado de menor energía

en el caso de la cadena cumpliendo con lo descrito en el modelo clásico de Heisenberg, mientras que en arreglo triangular presenta un arreglo NC. En esta última configuración, el triángulo de Mn tiene distancias equidistantes. Sin embargo, cuando esta simetría se rompe, el estado de menor energía es un AF, con una diferencia de 13 meV/átomo entre el estado de menor energía y el estado NC. En los cálculos presentados en la esta sección, observamos que en una celda de mayor tamaño (5×5) la diferencia toma el valor de 1.6 meV/agregado. Se observa una deformación en la superficie y en la segunda capa. Esto se corrobora al observar los cambios en las densidades de carga. En el caso del Au, observamos que en las celdas 4×4 y 5×5 , el sistema de menor energía es un estado AF, con enlaces Mn–Mn cortos y deformaciones locales. A diferencia de la superficie de Cu, en el Au, no se observan deformaciones importantes en la segunda capa. Los resultados de la Tablas 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5, así como de las Figs. 3.9 y 3.10, muestra que hay un efecto en las propiedades físicas del sistema Mn–Cu(Au) debido a las modificaciones en el área de la superficie cercana a los átomos de Mn, es decir, los efectos que se observan en el sistema, provienen tanto de la interacción Mn–Cu(Au), como de los efectos de las deformaciones superficiales. El efecto de las imágenes es menor dado que están a una distancia suficientemente alejadas una de la otra para evitar interacciones directas en el sistema periódico. Por otro lado, al variar el tamaño de la celda, obtenemos una variación en la cobertura de Mn.

3.3. Análisis de la estructura electrónica

Como se pudo observar en la descripción de los efectos estructurales debido a la adsorción del trímero, los cambios al usar diferentes tamaños de supercelda de Cu (Au) se reflejan localmente. El análisis de la estructura electrónica muestra el efecto de dichos cambios. Para ello, se estudiaron los cambios de la densidad de carga espacial y la densidad de estados electrónicos como función de la energía.

La diferencia de densidad de carga debido a la adsorción del Mn_3 sobre la superficie se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Mn}_3/\text{surf}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{surf}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Mn}_3}(\mathbf{r}) , \quad (3.4)$$

donde $\rho_{\text{Mn}_3/\text{surf}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{surf}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{Mn}_3}(\mathbf{r})$ son las densidades de carga en un punto dado \mathbf{r} , del sistema Mn_3 /superficie, la correspondiente superficie del sustrato de metal noble limpio, y la densidad de carga del Mn_3 libre, respectivamente.

3.3.1. Mn/Cu(111)

En la Fig. 3.11 se muestran las densidades de estados (DOS) de cada uno de los átomos de Mn (triángulo) en el estado AF, en las dos configuraciones (Δ y \mathbf{H} Fig. 3.8). En color magenta y la línea negra punteada, se muestran la DOS de los átomos con los momentos magnéticos apuntando en la misma dirección (+), mientras que la línea sólida en color azul muestra la DOS del átomo con el momento magnético en dirección opuesta (-) a los otros dos átomos (1 y 3). Observamos que los átomos con la misma orientación magnética presentan

una distancia Mn–Mn de 2.790 Å en ambos casos (Tabla 3.3). Sin embargo, las distancias a los átomos con signo contrario (1-2 y 2-3) presentan distancias más cortas como se muestra en la Tabla 3.3. Por otro lado, notamos que las densidades de estados de los orbitales d , son las que principalmente participan en la interacción entre los átomos, por lo cual no se muestran los estados s . Además, en ambos casos, las DOS de los átomos de Mn con la misma orientación magnética presentan estados en el mismo nivel de energía. Estos se acoplan ferromagnéticamente, mientras que el átomo con el signo contrario presenta estados up y $down$ asimétricos y sin enlazarse a los otros dos átomos de signo contrario.

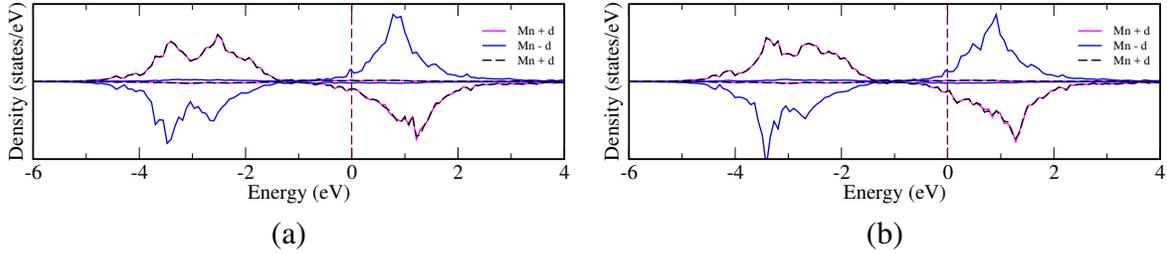


Figura 3.11: Densidad de estados electrónicos d para cada uno de los átomos del trímero de Mn adsorbido en la superficie Au(111), usando una supercelda de 5×5 con los arreglos: (a) AF^Δ y (b) AF^H . El la etiqueta de signo Mn^\pm indica la dirección del momento magnético.

Por otro lado, tal como se describió en la sección anterior, la interacción del trímero con los átomos de la superficie de Cu(111) es mayormente local. Esto se muestra en la Fig. 3.12, donde la densidad de estados electrónicos d depende de la coordinación de los átomos de Cu con los de Mn. Debido a que en los estados s no se observaron cambios representativos, no se presentan en las gráficas de la DOS. En el arreglo Δ , los átomos de Cu están coordinados a 2 átomos de Mn (S_V) los cuales presentan cambios a niveles profundos de energía, -4 eV. Mientras que para un átomo de Cu que solo tiene un átomo de Mn vecino, presenta cambios en niveles de energía entre -3 y -2 eV. Mientras que, en la superficie limpia se observa que la densidad de estados electrónicos de los átomos de la superficie (línea negra) se presenta una DOS simétrica entre los estados up y $down$ de los estados d . En la configuración Δ , los átomos de Cu que se encuentran coordinados al Mn, presentan una asimetría alrededor de -3 eV. Esto les da un ligero carácter magnético. En el caso del arreglo H observamos que 6 de los átomos tienen un Mn en coordinación (S_V) y presentan una densidad de estados más simétrica, casi parecida a la de la superficie limpia. Sin embargo, el átomo central, tiene una coordinación más alta (3 átomos de Mn) por lo cual sus estados up y $down$ presentan un cambio mucho mayor y la DOS es asimétrica en un nivel más profundo, alrededor de -4 eV.

En general, si se toma un promedio, la densidad de estados electrónicos de los átomos por capa y la comparamos con la de la superficie limpia, podemos observar los cambios que sufre cada capa debido a la adsorción del Mn_3 . Esto se muestra en la Fig. 3.13. En la primera línea, observamos los cambios sobre la superficie usando un tamaño de la supercelda de 5×5 . Dichos cambios son bastante superficiales, principalmente alrededor de -3 y -2 eV. En la segunda línea se presenta la densidad de estados de la segunda capa. Nuevamente, debido a que los cambios estructurales son locales y menores a 2%, no son sobresalientes.

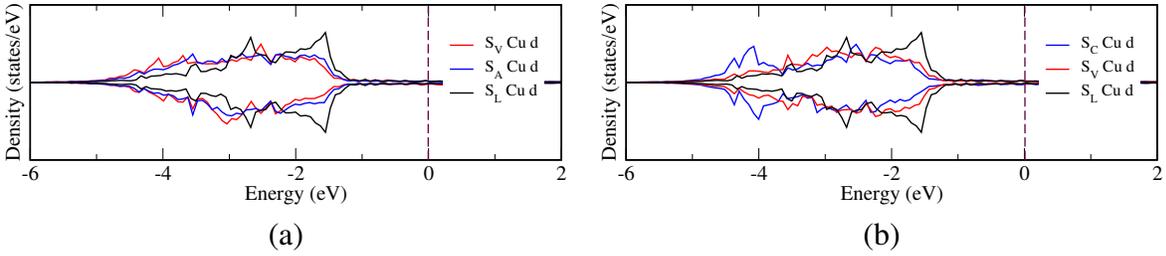


Figura 3.12: Densidad de estados electrónicos (DOS) de los átomos de la superficie de Cu(111) coordinados al Mn en el estado AF. (a) AF^A y (b) AF^H . S_V , S_A , S_C y S_L corresponden a los estados d de un átomo de la superficie del sustrato en el vértice, arista, central, y de la superficie limpia, respectivamente.

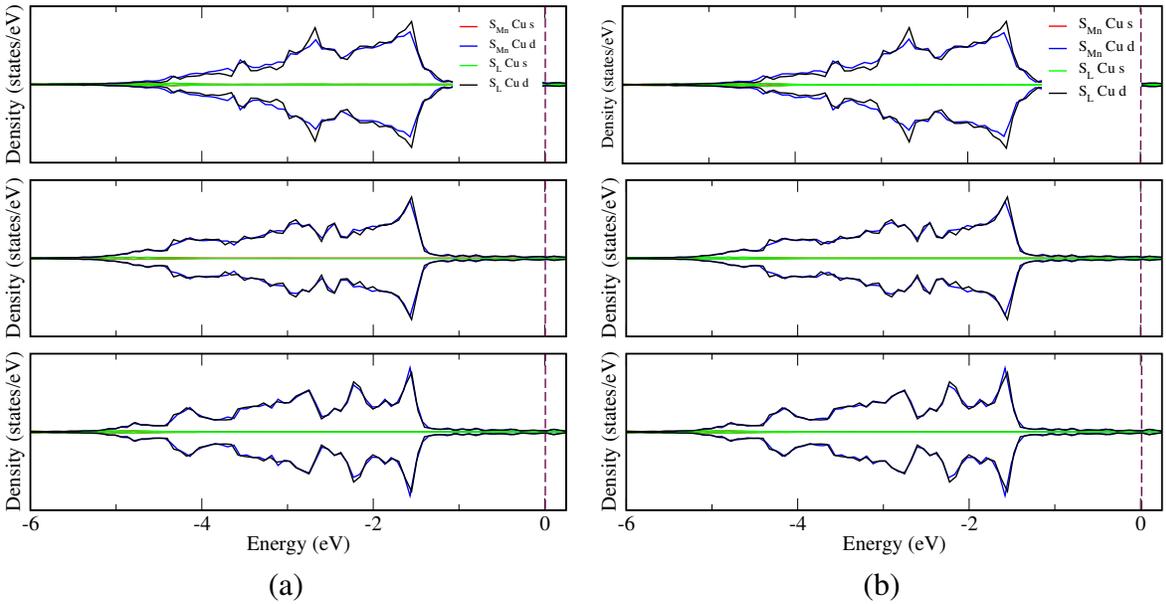


Figura 3.13: Densidad de estados electrónicos (DOS) para los arreglos (a) AF^A y (b) AF^H calculados con una supercelda 5×5 de Cu(111). En la primera fila se muestra la comparación entre los estados electrónicos s y d de la superficie limpia (S_L), y la superficie cuando se ha adsorbido el Mn_3 (S_{Mn}). En la segunda y tercera fila se muestra los mismos estados electrónicos para la segunda y tercera capa. Las líneas verdes y negras representan los estados electrónicos para la superficie limpia, mientras que en rojo y en azul para la superficie posterior a la adsorción del trímero de Mn. La línea discontinua a 0 eV denota el nivel de Fermi.

Para finalizar, la tercera capa, presenta prácticamente la misma densidad de estados que la superficie. También se puede observar que los principales cambios se muestran en los estados d , mientras que los s no presentan cambios relevantes. Para complementar esta comparación, en la Fig. 3.14, se muestran los cambios en las densidades de cargas en los casos AF y NC (solo el arreglo **H**). Observamos que las deformaciones sobre la superficie son mayormente en la cercanía del trímero de Mn. En la segunda capa se observa que abajo de los átomos de Cu coordinados a Mn también hay cambios de densidad de carga. Estos son menos evidentes que los cambios sobre la superficie.

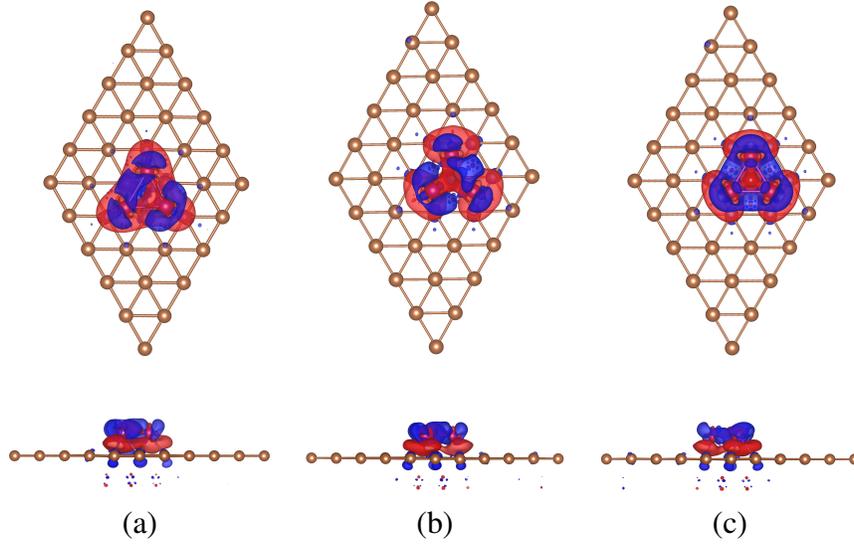


Figura 3.14: Contornos de diferencia de densidad de carga de Mn_3 adsorbido en la superficie de $\text{Cu}(111)$ de la supercelda 5×5 . La isosuperficie ha sido construida con un nivel de $0.002 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ para los estados magnéticos: (a) AF^Δ , (b) AF^{H} , and (c) NC^{H} . En color azul se muestra la deficiencia de la carga electrónica y en rojo el exceso.

3.3.2. Mn/Au(111)

En la Fig. 3.15 se muestra la densidad de los estados electrónicos d por cada uno de los átomos del trímero con una configuración AF. El inciso (a) muestra los resultados de la DOS para la configuración Δ . Los estados electrónicos de los Mn con signos iguales se encuentran en el mismo nivel de energía, lo cual indica un enlace entre $\text{Mn}(+)$ y $\text{Mn}(-)$ mientras que el Mn con el signo contrario presenta una densidad de estados electrónicos antisimétricos a los átomos de $\text{Mn}(+)$, formando un antienlace. En el inciso (b) se muestra una asimetría similar con un desplazamiento en el nivel de energía entre los átomos de Mn del mismo signo. Como se discutió en la sección anterior, en el AF^{H} , el momento magnético total es de $-4.32 \mu_{\text{B}}$. En este caso, el enlace $\text{Mn}(+) - \text{Mn}(+)$ es de 2.913 \AA , más largo que en el caso AF^Δ por 0.034 \AA lo cual probablemente sea un enlace más débil que el presentado en Δ .

La interacción entre Mn y los átomos de la superficie se presenta principalmente entre los electrones d que provienen de la superficie Au, como se muestra en las Figuras 3.16 y 3.17. A diferencia de la superficie de Cu, los electrones s de la superficie Au tienen una participación en la interacción Mn-Au la cual es más evidente en la magnetización del átomo de Au central en la configuración H , así como en los átomos de los vértices en la configuración Δ . Esto ocasiona que estos átomos presenten una carga magnética casi nula. Mientras que los átomos de los vértices (H) y los de las aristas (Δ) presentan un momento magnético de entre 0.025 y $0.34 \mu_{\text{B}}$, respectivamente. Retomando la Fig. 3.8, el número de coordinación del Au en el arreglo Δ es de 1 o 2 átomos de Mn, ocasionando un cambio en la DOS de los átomos de Au entre -5 y -4.5 eV . En este arreglo, tanto los átomos de los vértices como los de

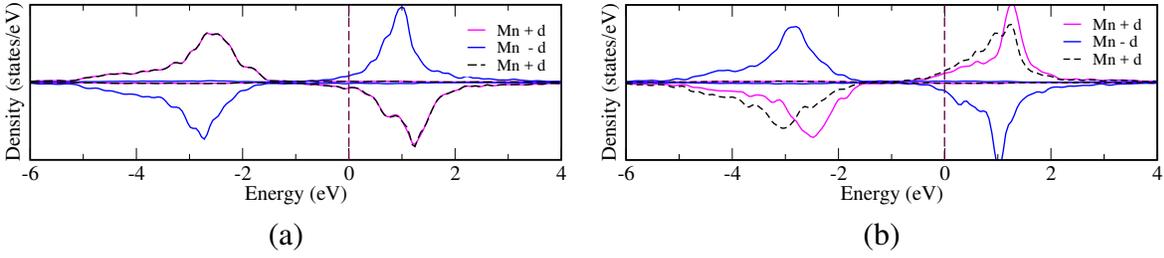


Figura 3.15: Densidad de estados electrónicos d para cada uno de los átomos del trímero de Mn adsorbido en la superficie Au(111), usando una supercelda de 5×5 con los arreglos: (a) AF^{Δ} y (b) AF^H . En la etiqueta de signo $Mn \pm$ indica la dirección del momento magnético.

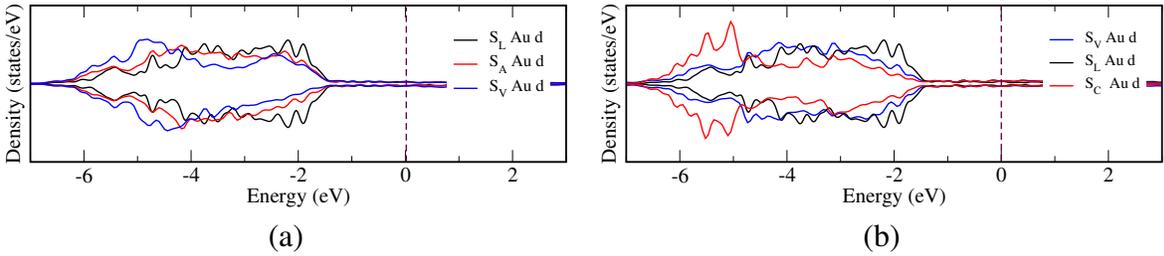


Figura 3.16: Densidad de estados electrónicos (DOS) de los átomos de la superficie de Au(111) coordinados al Mn en el estado AF. (a) AF^{Δ} y (b) AF^H . S_V , S_A , S_C y S_L corresponden a los estados d de un átomo de la superficie del sustrato en el vértice, arista, central, y de la superficie limpia, respectivamente.

las aristas, presentan estados *up* y *down* ligeramente asimétricos [Figura 3.16(a)]. Mientras que, en la configuración **H** uno de los átomos de Au (central) está coordinado a 3 átomos de Mn, el cual presenta cambios en su densidad de estados en un nivel energético más profundo, entre -6 y -5 eV con estados *up* y *down* simétricos. En el caso contrario, cuando Au está coordinado únicamente a un átomo de Mn los cambios son menores, con una ligera asimetría en los estados *up* y *down*.

En promedio, la estructura electrónica de la superficie muestra que los principales cambios ocurren en la superficie. Puesto que en las capas subsecuentes la comparación entre los estados electrónicos de la superficie limpia y cuando el trímero está adsorbido en la superficie no muestran cambios significativos como se muestra en la Fig. 3.18.

En general, observamos que los cambios en la densidad de estados electrónicos hay una gran participación de los estados d de los metales nobles que interaccionan con los del trímero de Mn. La coordinación juega un papel muy importante en el comportamiento magnético y la variación de los estados más profundos. También, se observó que los átomos con signo diferente se enlazan mas fuertemente. Además, los átomos de Mn acoplados ferromagnéticamente, adoptan distancias Mn–Mn más grandes que los que presentan momentos magnéticos con signos opuestos.

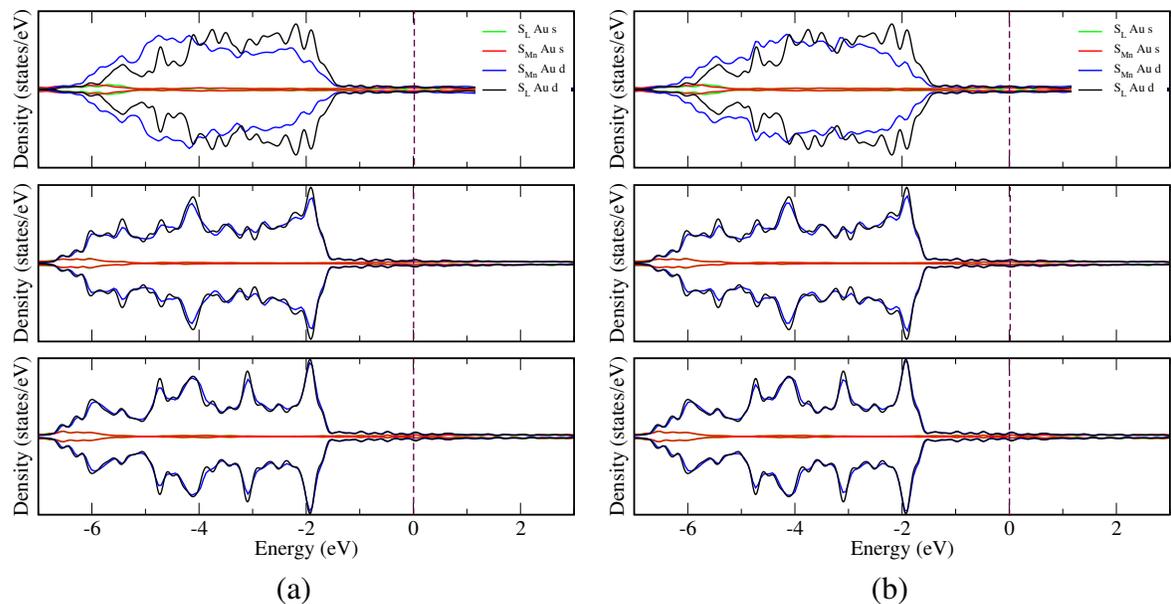


Figura 3.17: Densidad local de estados electrónicos para los arreglos (a) AF^A y (b) AF^H , usando una supercelda 5×5 de Au(111). En la primera fila se muestra la comparación entre los estados electrónicos s y d de la superficie limpia (S_L), y la superficie cuando se ha adsorbido el Mn_3 (S_{Mn}). En la segunda y tercera fila se muestra los mismos estados electrónicos para la segunda y tercera capa. Las líneas verdes y negras representan los estados electrónicos para la superficie limpia, mientras que en rojo y en azul para la superficie posterior a la adsorción del trímero de Mn. La línea discontinua a 0 eV denota el nivel de Fermi.

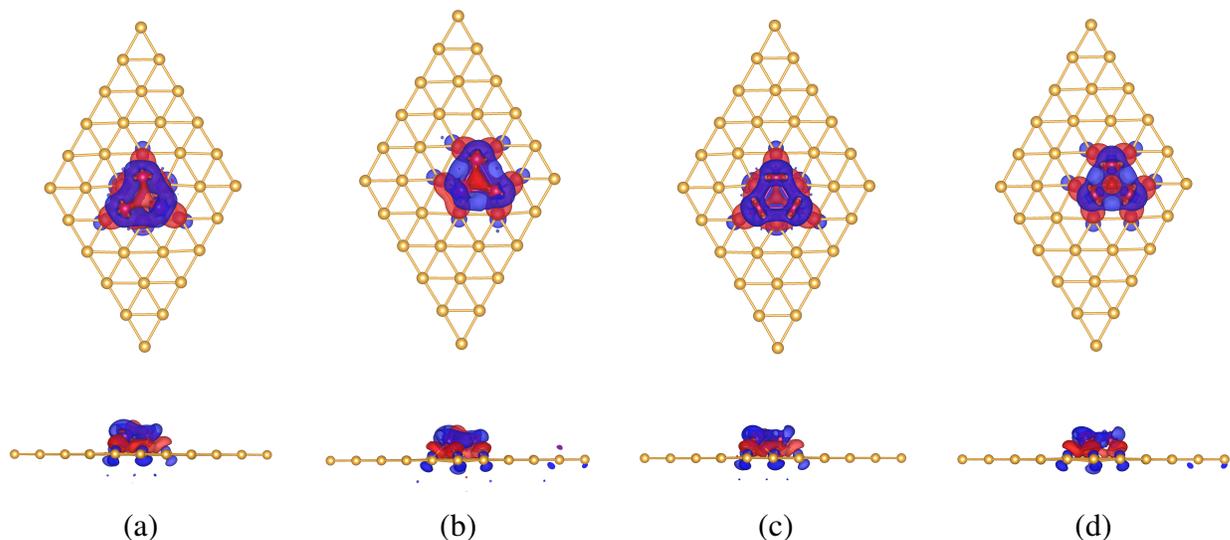


Figura 3.18: Contornos de la diferencia de densidad de carga de Mn_3 adsorbido en la superficie de Au(111) de la supercelda 5×5 . La isosuperficie ha sido construida con un nivel de $0.002 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ para los estados magnéticos: (a) AF^A , (b) AF^H , (c) NC^A , and (d) NC^H . En color azul se muestra la deficiencia de la carga electrónica y en rojo el exceso.

Bibliografía

- [1] A. Kant and B. Strauss, *The Journal of Chemical Physics*, 1964, **41**, 3806–3808.
- [2] K. D. Bier, T. L. Haslett, A. D. Kirkwood, and M. Moskovits, *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**, 6–12.
- [3] A. S. Chaves, M. J. Piotrowski, and J. L. F. Da Silva, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 15484–15502.
- [4] F. Zahariev, S. S. Leang, and M. S. Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, 2013, **138**, 244108.
- [5] S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *Physical Review Letters*, 2002, **89**, 016803.
- [6] K. Pierloot, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2011, **111**, 3291–3301.
- [7] M. M. Goodgame and W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, **85**, 215–217.
- [8] K. Hongo and R. Maezono, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, **112**, 1243–1255.
- [9] L. Fang, B. Davis, H. Lu, and J. R. Lombardi, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 9375–9378.
- [10] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Willey A, 1953.
- [11] E. Fawcett, *Reviews of Modern Physics*, 1988, **60**, 209–283.
- [12] H. Zabel, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, **11**, 9303–9346.
- [13] V. M. Uzdin and C. Demangeat, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, **18**, 2717–2728.
- [14] V. Vanhoof, M. Rots, and S. Cottenier, *Physical Review B*, 2009, **80**, 184420.
- [15] P.-J. Hsu, T. Mauerer, W. Wu, and M. Bode, *Physical Review B*, 2013, **87**, 115437.
- [16] A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *Science*, 2002, **298**, 577–580.

- [17] A. Schlenhoff, S. Krause, G. Herzog, and R. Wiesendanger, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 083104.
- [18] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, *Physical Review Letters*, 1990, **65**, 247–250.
- [19] R. Wiesendanger, I. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, and J. Coey, *Ultramicroscopy*, 1992, **42-44**, 338 – 344.
- [20] E. Thomas, J. Murray, C. O'Connor, and P. Politzer, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1999, **487**, 177 – 182.
- [21] P. Ruiz-Díaz, J. L. Ricardo-Chávez, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, Jun , 2010, **81**, 224431.
- [22] H. Cheng and L.-S. Wang, *Physical Review Letters*, 1996, **77**, 51–54.
- [23] Q. Wang, Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, and Y. Kawazoe, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **119**, 7124–7130.
- [24] H. Schäfer, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1975, **79**, 110–110.
- [25] J. Hafner and D. Hobbs, *Physical Review B*, 2003, **68**, 014408.
- [26] J. Franse and R. Gersdorf, 3d, 4d and 5d elements, alloys and compounds · 1.1.1.4 mn: Datasheet from landolt-börnstein - group iii condensed matter · volume 19a: “3d, 4d and 5d elements, alloys and compounds”.
- [27] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield, *Physical Review B*, 1994, **49**, 12295–12298.
- [28] P. Muth, *Kristall und Technik*, 1981, **16**, 674–674.
- [29] M. B. Knickelbein, Jun , 2001, **86**, 5255–5257.
- [30] M. B. Knickelbein, *Physical Review B*, 2004, **70**, 014424.
- [31] M. D. Morse, *Chemical Reviews*, 1986, **86**, 1049–1109.
- [32] A. Terasaki, S. Minemoto, and T. Kondow, *The Journal of Chemical Physics*, 2002, pp. 7520–7524.
- [33] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, p. 174314.
- [34] S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, 1998, **10**, 10853–10862.
- [35] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, and M. Horoi, *Physical Review A*, 2003, **67**, 061202.

- [36] M. R. Pederson, F. Reuse, and S. N. Khanna, *Physical Review B*, 1998, **58**, 5632–5636.
- [37] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, and M. Horoi, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**, 014310.
- [38] M. Kabir, A. Mookerjee, and D. G. Kanhere, *Physical Review B*, 2006, **73**, 224439.
- [39] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**, 7013–7023.
- [40] S. Chrétien and D. R. Salahub, *Physical Review B*, 2002, **66**, 155425.
- [41] G. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K. Bennemann, *Physica B+C*, 1988, **149**, 22 – 25.
- [42] P. Kurz, G. Bihlmayer, K. Hirai, and S. Blügel, *Physical Review Letters*, 2001, **86**, 1106–1109.
- [43] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2012, **85**, 115417.
- [44] P. Mavropoulos, S. Lounis, and S. Blügel, *physica status solidi (b)*, **247**.
- [45] C. L. Gao, W. Wulfhekkel, and J. Kirschner, *Physical Review Letters*, 2008, **101**, 267205.
- [46] H. Brune and P. Gambardella, *Surface Science*, 2009, **603**, 1812 – 1830.
- [47] F. Muñoz, A. H. Romero, J. Mejía-López, and J. L. Morán-López, *Physical Review B*, 2011, **83**, 205423.
- [48] S. López-Moreno, J. Mejía-López, F. Munoz, A. Calles, and J. L. Morán-López, *J. Mag. Mag. Mater.*, 2016, **403**, 172 – 180.
- [49] S. López-Moreno and A. H. Romero, *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **142**, 154702.
- [50] R. Cardias, M. M. Bezerra-Neto, M. S. Ribeiro, A. Bergman, A. Szilva, O. Eriksson, and A. B. Klautau, *Physical Review B*, 2016, **93**, 014438.
- [51] A. Bergman, L. Nordström, A. Burlamaqui Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, *Physical Review B*, 2006, **73**, 174434.
- [52] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and B. Delley, *Physical Review Letters*, 1998, **80**, 2893–2896.
- [53] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, *Science*, 1998, **280**, 567–569.
- [54] M. Bode, O. Pietzsch, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Physical Review Letters*, 2004, **92**, 067201.
- [55] A. Yamasaki, W. Wulfhekkel, R. Hertel, S. Suga, and J. Kirschner, *Physical Review Letters*, 2003, **91**, 127201.

- [56] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, *Science*, 2006, **312**, 1021–1024.
- [57] A. Bergman, L. Nordström, A. Burlamaqui Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, *Physical Review B*, 2007, **75**, 224425.
- [58] P. Mavropoulos, S. Lounis, R. Zeller, and S. Blügel, *Applied Physics A*, 2006, **82**, 103–107.
- [59] J. Hafner and D. Spišák, *Physical Review B*, 2007, **76**, 094420.
- [60] O. Šipr, S. Bornemann, H. Ebert, and J. Minár, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, **26**, 196002.
- [61] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabría, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune, *Science*, 2003, **300**, 1130–1133.
- [62] P. Gambardella, H. Brune, S. S. Dhesi, P. Bencok, S. R. Krishnakumar, S. Gardonio, M. Veronese, C. Grazioli, and C. Carbone, *Physical Review B*, 2005, **72**, 045337.
- [63] P. Ohresser, H. Bulou, S. S. Dhesi, C. Boeglin, B. Lazarovits, E. Gaudry, I. Chado, J. Faerber, and F. Scheurer, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, 195901.
- [64] Y. Tsunoda, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, **1**, 10427–10438.
- [65] D. Tian, H. Li, S. C. Wu, F. Jona, and P. M. Marcus, *Physical Review B*, 1992, **45**, 3749–3754.
- [66] *Surface Science*, 1992, **273**, L393 – L398.
- [67] D. Hobbs and J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, **12**, 7025.
- [68] S. A. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, and P. Westrin, *Physical Review B*, 1984, **29**, 576–588.
- [69] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, and D. Gibbs, *Physical Review B*, 1991, **43**, 4667–4687.

Capítulo 4

Ni adsorbido en grafeno prístino y grafeno con una vacancia simple

Este capítulo está dividido en dos partes; en la primera parte se presentan los antecedentes del grafeno, sus propiedades físicas y químicas, así como algunos procesos de fabricación. Además se discuten defectos intrínsecos y extrínsecos y sus posibles aplicaciones. Al final de esta primera parte se describen los resultados experimentales y teóricos de impurezas metálicas de la serie $3d$ y $4d$ depositados en la superficie del grafeno prístino y con vacancias. Este marco permite dar paso a la segunda parte del capítulo donde mostramos los resultados obtenidos en el presente trabajo. Aquí se presenta una amplia descripción física de la interacción del átomo de Ni sobre el grafeno cuando es adsorbido en distintos sitios de la red. Iniciamos con una descripción geométrica y electrónica del grafeno puro, así como del grafeno con una vacancia simple. Posteriormente, analizamos el sistema Ni-grafeno y la movilidad del átomo de Ni a través de la red del grafeno, construyendo trayectorias con barreras de energía las cuales fueron calculadas con el método del cNEB.

4.1. Antecedentes

El grafeno es un material bidimensional, con una estructura hexagonal. Presenta enlaces C-C híbridos sp^2 , dentro del plano, estos son enlaces fuertes del tipo σ_{C-C} , mientras que fuera del plano son del tipo π , los cuales contribuyen a la deslocalización de los electrones y son los responsables de la conducción eléctrica en el grafeno. Debido a estos enlaces débiles se debe la facilidad con la que se desplazan esos planos en el grafito. Las características estructurales del grafeno resultan muy interesantes y han llamado, en las últimas décadas, la atención de la comunidad científica [1, 2, 3, 4, 5].

Una de las propiedades más notables del grafeno es que sus portadores de carga se comportan como partículas relativistas sin masa o fermiones de Dirac, los cuales, bajo condiciones ambientales pueden moverse con poca dispersión. Este comportamiento único ha dado origen a fenómenos importantes. Por ejemplo, el grafeno presenta un comportamiento de semiconductor 2D con un gap cero entre la banda de conducción y la de valencia [6]. Además, exhibe un fuerte campo eléctrico ambipolar tal que la concentración de la corriente de carga

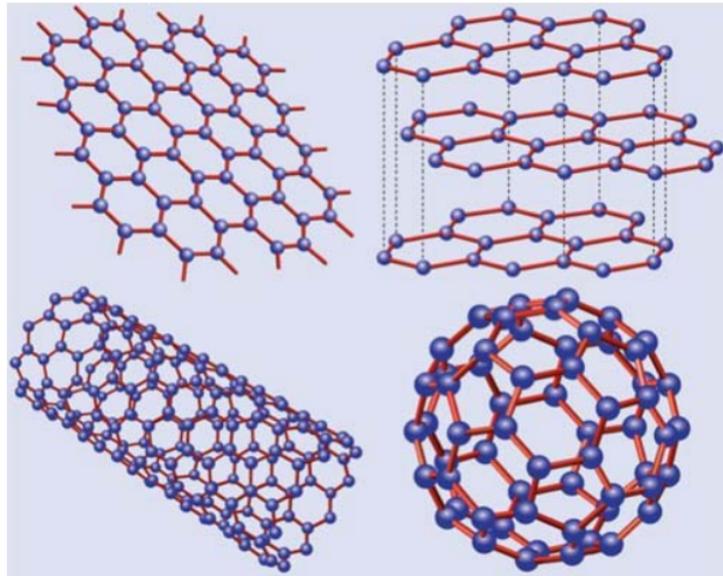


Figura 4.1: Grafeno y derivados [11]

es superior a 10^{13} cm^{-2} y a la movilidad a temperatura ambiente es de $\sim 10\,000 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, se ha observado un inusual efecto Hall cuántico (semi-entero) tanto para electrones como para huecos con tan solo ajustar el potencial químico usando campos eléctricos efectivos [7, 8]. Este efecto también se ha observado a bajas temperaturas [9]. El grafeno es altamente transparente con una adsorción del $\sim 2.3\%$ de la luz visible [4]. Su conductividad térmica, k , es de $\sim 5000 \text{ W mK}^{-1}$ en monocapas a temperatura ambiente [10], además de poseer una excelente resistencia al esfuerzo mecánico. Las propiedades mecánicas intrínsecas por monocapa fueron medidas por nano-indentación en un microscopio de fuerza atómica [1]. El esfuerzo de ruptura es de 42 N m^{-1} y su módulo de Young es de 1 TPa, lo cual indica que es uno de los materiales más resistentes nunca antes medido.

Para su obtención se han desarrollado una gran variedad de métodos de fabricación, crecimiento o síntesis del grafeno y sus derivados de carbón [listones, grafeno multicapas, nanotubos, etc]. En el grafito, las capas adyacentes de grafeno están unidas por fuerzas débiles de van der Waals, por lo cual, el grafeno puede ser obtenido por exfoliación mecánica del grafito usando cinta adhesiva [5, 8]. El crecimiento de monocapas de grafeno es un método alternativo a la exfoliación mecánica. La deposición de vapor químico (CVD) ha sido usada para crecer grafeno y multicapas en superficies metálicas tales como el Ni y Cu [12, 13, 14, 15, 16]. Además, se pueden crecer áreas de grafeno de algunos micrómetros y posteriormente ser transferidas a otro sustrato. Desafortunadamente, los métodos mencionados son insuficientes para la fabricación de grafeno a escala industrial [17].

La fabricación de grafeno de alta pureza o sus derivados (nanotubos, listones, fullerenos, etc Fig. 4.1) resulta ser un proceso costoso. Es usual emplear metales como precursores en la síntesis, tales como el Hierro [18]. Como resultado, ciertas impurezas metálicas se encuentran incrustadas como es el caso de los nanotubos fabricados por CVD. Por otro lado,

se ha podido obtener grafeno y multicapas de éste a partir de nanotubos con algunos defectos estructurales tales como bordes o vacancias creadas por grupos [ácidos] o impurezas de metales y grupos OH anclados a la red. Sin embargo, los defectos (estructurales e impurezas) pueden ser aprovechados para resaltar o aumentar alguna de sus propiedades físicas o químicas.

Defectos

En los materiales 3D los defectos se pueden describir como defectos intrínsecos cuando el ordenamiento cristalino ha sido perturbado con la presencia de algún átomo ajeno al material. Estos pueden ser clasificados como impurezas y constituyen un defecto intrínseco. En el caso de los materiales macroscopicamente cristalinos, los defectos extrínsecos tienen diferentes tamaños. Por ejemplo, los defectos puntuales típicamente vacancias o átomos intersticiales son cero dimensionales, mientras que el concepto de dislocación está basado en una línea de defectos unidimensionales. Las fronteras de granos o fallas de apilamientos se extienden a defectos en dos dimensiones mientras que las inclusiones y vacancias tienen un tamaño finito en las tres dimensiones. Los átomos de distintas especies químicas pueden ser considerados como defectos cero dimensionales cuando estos sustituyen átomos individuales en un cristal o se localizan en sitios intersticiales. El grafeno es un material bidimensional por lo cual se reducen las posibilidades de los tipos de defectos que se podrían encontrar en él. A pesar de esto, algunos defectos como el puntual es un concepto similar al de un material 3D. Sin embargo, defectos como los lineales juegan un papel muy diferente en un material 2D. Ciertamente, los defectos que existen en materiales 3D no siempre existen en el grafeno [19].

Las *vacancias simples* son los defectos más simples y comunes [20] que pueden presentarse en cualquier material. Ésta consiste en la remoción o pérdida de un átomo de la red. En el grafeno han podido ser observadas por medio de técnicas experimentales tales como la microscopía de transmisión de electrones (TEM) [21, 22] y por microscopía de efecto túnel (STM) [23]. Como se observa en la Fig. 4.2, la vacancia simple induce una distorsión de Jahn-Teller (JT) en la red lo cual conduce a la saturación de dos de los tres enlaces sueltos dirigidos hacia el átomo perdido. Uno de los enlaces sueltos permanece así por razones geométricas, provocando la formación de un anillo de 5 miembros (enlaces C–C) y otro de 9, el cual se conoce como defecto $V_1(5-9)$. La vacancia simple es observada como una protuberancia en las imágenes de STM [Fig. 4.2(c)] debido a un incremento en la densidad local de estados en el nivel de la energía de Fermi, la cual es espacialmente localizada en un enlace suelto. Es intuitivamente claro que, la energía de formación de tal defecto es alta debido a la presencia de un átomo de carbono descoordinado. De hecho, esta energía ha sido reportada con un valor de $E_F \approx 7.5$ eV [24, 25] la cual es mucho más alta que la energía de formación de una vacancia en cualquier otro material (por ejemplo, para el Si [26] es de 4.0 eV o menor en el caso de muchos de los metales [27]).

Mientras que el grafito y los nanotubos de carbono son por sí mismos no magnéticos, se ha observado experimentalmente un ordenamiento magnético debido a la presencia de impurezas [28], bordes [29, 30] o defectos [31, 32, 33]. Los defectos pueden ser creados intencionalmente exponiendo el material a irradiaciones con electrones o iones [34, 35, 36].

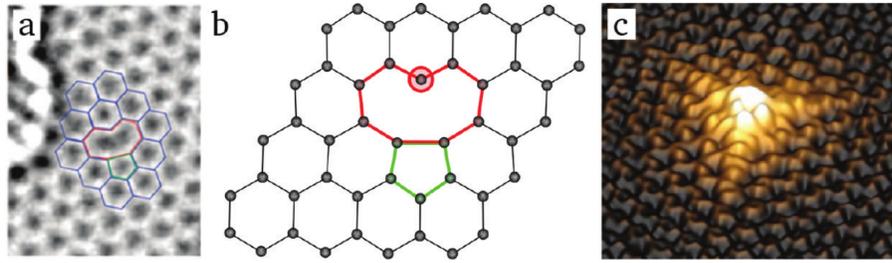


Figura 4.2: Vacancia simple $V_1(5-9)$ (a) imagen obtenida por la técnica experimental TEM [22], (b) estructura atómica obtenida por cálculos DFT y en (c) se muestra una imagen experimental obtenida por STM. En (c) se observa una protuberancia debido al incremento en la densidad local de estados en el enlace suelto, la cual es resaltada en el círculo de color rojo en la imagen (b) [23].

Numerosos estudios teóricos han descrito y reportado las propiedades electrónicas y magnéticas de las vacancias en el grafeno en las pasadas décadas [31, 32, 33, 34, 37]. En particular, resultados de cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [38, 39, 33, 37, 40] reportan resultados en relación a su momento magnético en un rango de $1.04\text{--}2.0 \mu_B$. También se ha observado que la densidad de las vacancias influye en el momento magnético, pues se ha observado que cuando el número de vacancias disminuye, el momento también decrece ($1 \mu_B$) [41]. En contraste, se ha observado que al crecer la concentración de defectos se presenta un incremento en el momento magnético de hasta de $1.53 \mu_B$ (por defecto)[40]. Por lo cual, se puede inferir la posibilidad de que existe una dependencia en la interacción vacancia-vacancia.

Otro defecto puntual que suelen aparecer en el grafeno es el Stone-Wales (SW), el cual es causado por una reconstrucción sin la necesidad de remover o añadir átomos a la red del grafeno. Cuatro hexágonos se transforman en dos pentágonos y dos heptágonos [SW(55-77)] debido a una rotación en uno de los enlaces C–C de 90° . Este defecto tiene una energía de formación de $E_F \approx 5 \text{ eV}$ [42, 43]. También se han observado múltiples vacancias como las *vacancias dobles* (DV), estas pueden ser creadas incluso por la coalescencia de dos vacancias simples o por la remoción de dos átomos vecinos. No se generan átomos con enlaces sueltos en la reconstrucción de la DV. Esta puede tener varias posibles reconstrucciones, una de ellas es la aparición de dos pentágonos y un octágono $V_2(5-8-5)$, la cual tiene una energía de formación de $E_F \approx 8 \text{ eV}$. Una segunda reconstrucción es $V_2(555-777)$ [29] formada por tres pentágonos y tres heptágonos con una energía de formación de apenas 1 eV por debajo de $V_2(5-8-5)$. Este defecto tiene una alta frecuencia de aparición que se ha podido observar por medio de microscopía electrónica. $V_2(555-777)$ puede transformarse en un defecto del tipo $V_2(5555-6-7777)$, el cual es creado cuando un enlace presenta una rotación hacia otro enlace. Para que estos defectos migren se necesita una energía de activación de al menos 7 eV [25]. Por otro lado, los átomos de otras especies químicas externos a la red representan otro tipo de defectos puntuales.

El auge de materiales a base de carbono han llamado mucho la atención en los últimos años. Una excelente opción es el uso de materiales magnéticos a base de carbono en apli-

caciones tecnológicas relacionadas con los dispositivos magnéticos. Las propiedades físicas y químicas del grafeno resultan únicas y excepcionales haciendo de este material una excelente opción para su inclusión en dispositivos magnéticos a escala nanométrica y en la espintrónica [40]. Un efecto muy interesante que se ha estudiado es el efecto Kondo en el grafeno. Este efecto se ha calculado teóricamente en sistemas compuestos de una pequeña cantidad de impurezas magnéticas depositadas en grafeno. Por otro lado, este ha sido investigado usando técnicas de espectroscopía y microscopía de efecto túnel (STM y STS). Esto va desde la observación hasta la manipulación de átomos o moléculas en diferentes sustratos [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. El interés en el grafeno se debe a que con el uso de impurezas magnéticas, la energía de Fermi puede ser modificada fácilmente en cualquier dirección. Esto es respaldado por resultados teóricos que muestran que el efecto Kondo surge de las impurezas magnéticas, tales como el Co, por lo cual, el carácter de semiconductor puede modificarse como un interruptor de encendido o apagado a través del cambio en la energía de Fermi [52, 53, 54]. A pesar de que se han investigado distintos sustratos tipo bias tales como el Co-grafeno-SiC(0001) [55], Co-grafeno-SiO₂-Si [56, 57] y Co-grafeno-Pt(111) [58] no se ha reportado como tal la aparición del efecto Kondo. Sin embargo, en el sistema Co-grafeno-Ru(0001), donde el grafeno presenta un patrón de Moiré, se reportó dicho efecto en donde uno de los factores de gran relevancia es la distancia entre el sustrato y el grafeno [59].

Es bien sabido que los defectos no siempre son estacionarios y su movilidad puede tener una gran influencia en las propiedades del material. En el grafeno, cada defecto tiene cierta movilidad paralela al plano del grafeno. Dicha movilidad puede ser considerablemente baja, por ejemplo, para complejos de vacancias extendidas o para átomos sobre el grafeno prístino. La migración es generalmente gobernada por una barrera de activación la cual depende del tipo de defectos y se incrementa con la temperatura [19].

Aplicaciones

Una de las aplicaciones potenciales es en las pantallas por efecto de emisión de campo (EF). La EF es un proceso de emisión de electrones en el cual los electrones son emitidos desde un material bajo la aplicación de un alto campo electromagnético. La manera más simple de crear tal campo es mediante la mejora del campo en la punta de un objeto afilado. Para aprovechar la mejora de alto campo, las láminas de grafeno, deben levantarse sobre los sustratos. Con excepción del método de síntesis de deposición química de vapor por plasma de microonda (MW-PECVD) [60], en la mayoría de los métodos se obtienen láminas de grafeno sobre sustratos [61]. En resultados recientes se ha reportado la fabricación de una película delgada de un compuesto de grafeno/polímero para lograr una estructura que mejora el campo que es requerido en las aplicaciones de emisión de campo. Los cátodos de emisión de campo fabricados por Eda *et al.* fueron preparados con grafeno, sintetizados a partir de óxido de grafeno disuelto en poliestireno por *spin coating* sobre un sustrato de silicon [62]. Fue observada una mejora en el campo de emisión en este tipo de materiales usando este método a una velocidad de 600 rpm; el *turn-on* del campo eléctrico (E_{to}) fue de $\sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$; esto representa una mejoría por un factor de (β) ~ 1200 . En otros trabajos realizados por Wu *et al.* se reportó la preparación de películas delgadas compuestas por varias monocapas

de grafeno por deposición electroforética (EPD^{1,2}). Otro método utilizado para la fabricación de películas delgadas de varias capas de grafeno es la exfoliación de grafito, en el cual las láminas son dispersadas con alcohol isopropílico y depositadas en vidrio recubierto de óxido de indio y estaño (ITO) por EPD. Los cátodos de grafeno fabricados por este método mostraron un E_{to} de 2.3 V/ μm y un β de ~ 3700 [62, 64]. A pesar de lograr la fabricación de películas de grafeno para aplicaciones de FE en sustratos flexibles, estos pueden ser no convenientes para lograr altas corrientes de FE, del orden de pocos mili amperes, requeridas para aplicaciones de alta corriente [9].

Debido a sus propiedades físicas, el grafeno es también un material altamente prometedor para ser usado como base en *sensores* debido al cambio de conductividad eléctrica (σ) debido a la adsorción de moléculas en la superficie [1]. Dicho cambio puede ser atribuido al cambio en la concentración de cargas en el grafeno ya que las moléculas de gas actúan como donadores o receptores. Además, al ser un material 2D, casi toda su área está expuesta a la molécula deseada. Por otra parte, el grafeno ha demostrado buenos resultados en la detección de NO_2 , NH_3 , H_2O y CO [65].

Las baterías de iones de Li han sido la piedra angular para el desarrollo de los dispositivos portátiles debido a su naturaleza renovable y limpia. El grafeno es un componente usualmente utilizado como ánodo en dichas baterías debido a su reversibilidad y capacidad específica. Sin embargo, la constante demanda de baterías con una mayor capacidad de almacenamiento y tiempo de vida, ha llevado a la búsqueda del desarrollo de nuevos materiales. El grafeno, debido a sus propiedades tales como conductividad eléctrica, alta área superficial y gran tolerancia química [3, 66, 67, 68], ha sido propuesto con un posible material para desarrollar una nueva generación de baterías. La decoración de partículas de metales tales como Sn aporta nuevas propiedades al grafeno. Se ha reportado que en el sistema SnO_2 /grafeno se presenta una capacidad reversible de 180 mAh/g y su ciclo de rendimiento es mucho mejor que las partículas de SnO_2 . Otro ensamble de metal/grafeno es el TiO_2 /grafeno el cual presenta una mejora en el desempeño de la activación electro-química del material. La capacidad específica que presenta este material es del 87 mAh/g, la cual es superior al obtenido en el rutilo puro (35 mAh/g). Otros composites que han sido estudiados incluyen MnO_2 [69, 70], Co_2O [71, 72, 73], Fe_3O [74, 75, 76] y NiO [77].

Otras aplicaciones son: transistores de campo efectivo, electrodos transparentes, memorias, dispositivos fotovoltaicos [9, 19, 17]. Además, las impurezas y defectos en el grafeno crean un sistema con propiedades físicas sobresalientes y deseables en las nuevas tecnologías, haciendo del grafeno y sus derivados un material altamente útil.

Metales de transición adsorbidos en el grafeno.

Las impurezas de metales de transición en grafeno han llamado mucho la atención de los investigadores debido a las propiedades electrónicas y magnéticas que aportan al sistema.

¹La migración de cargas coloidales o moléculas a través de un medio estacionario bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado de electrodos inmersos. También llamado catafóresis.

²Método usado para la separación de sustancias en una suspensión coloidal usando un campo eléctrico [63]

Por ejemplo, se han reportado resultados de osmio e iridio sobre grafeno donde se observó que estos provocan una gran brecha electrónica que convierte al grafeno de semiconductor en un aislante [78].

La deposición de agregados metálicos sobre la superficie se hace por técnicas como CVD y deposición electroforética [79]. Parte de la caracterización de la estructura fina entre los metales y el grafeno ha sido muy bien descrita por técnicas como XAS [80], la cual es una técnica de alta sensibilidad en la descripción de la estructura electrónica, enlaces, estados de oxidación, longitudes de enlaces y simetrías. Proporciona información a poca profundidad, de apenas algunos nanómetros sobre la superficie. Por otro lado, por medio de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se puede observar la uniformidad de la distribución de los átomos metálicos en el grafeno [81].

A nivel experimental, para caracterizar la interacción de los agregados metálicos y el grafeno se han utilizado técnicas de alta sensibilidad, las cuales aportan información sobre la estructura fina entre los metales y el grafeno, tales como espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), absorción de rayos x a bajo ángulo (NEXAFS) [80, 79]. Con estas técnicas se pueden describir muy bien la estructura electrónica, el tipo de enlaces, los estados de oxidación, las longitudes de enlaces y las simetrías. Estas proporcionan información a poca profundidad, de apenas algunos nanómetros sobre la superficie, mientras que la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se puede observar la uniformidad de la distribución de los átomos metálicos en el grafeno [81]. Por otro lado, a nivel teórico se han reportado numerosos estudios basados en cálculos de primeros principios [82, 83, 84, 85, 86, 87, 55, 88, 89] los cuales proporcionan una gran información sobre la interacción electrónica, magnética y estructural del sistema metal-grafeno. El grafeno prístino es un material no magnético y poco reactivo, por lo cual, algunos metales presentan una energía de enlace muy pequeña y les permite moverse libremente a través de la red a temperatura ambiente, ejemplos de ello son; Ni, Cu, Pd o Ir [87]. Muchos de estos resultados han sido obtenidos en el marco de la teoría del funcional de la densidad y usando la aproximación de gradiente generalizado, tomando en cuenta la polarización del espín, debido a que los metales $3d$ se polarizan a bajas temperaturas [87]. La mayoría de estos resultados han sido reportados en superceldas hexagonales de tamaño entre 2×2 y 4×4 , hasta 6×6 [84, 83, 90, 82]. Cuando el grafeno no presenta defectos en la red, estos tamaños resultan suficientes para visualizar la interacción de la impureza metálica y la superficie. Básicamente, se estudian los sitios de mayor estabilidad y en el caso de la migración de los átomos o cúmulos la trayectoria entre sitios vecinos equivalentes, es decir, los sitios con la menor energía de adsorción. Sin embargo, ante la presencia de defectos como vacancias simples, se ha observado que estas logran que interactúen los átomos adsorbidos y los átomos que están alrededor de la vacancia.

En la adsorción de metales d en la red del grafeno se observó que la mayoría de los elementos d presentan un mínimo de energía de adsorción en un sitio tipo hueco (**H**). Sin embargo, existen excepciones. Los elementos $3d$ presentan un rango de energía de adsorción de entre -0.2 a -2.6 eV [82, 87, 90]. En cambio Cr presentan su mínimo de energía en los sitios tipo puente (**B**), es decir en coordinación a dos átomos de la superficie, y Cu sobre uno de los átomos de la red (**T**) [83, 91, 86, 88]. Además, Fe, Cr, Mn y Cu muestran pequeñas

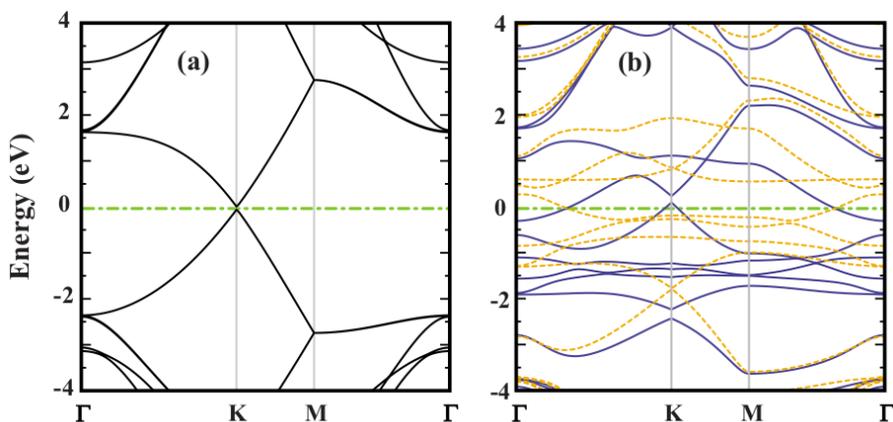


Figura 4.3: (a) Estructura de bandas del grafeno prístino limpio calculado para la celda de 2×2 . (b) Co Adsorbido en la celda de grafeno prístino en el sitio **H**. Las líneas azul y naranja indican las bandas de espín *up* y *down*, respectivamente. El cero de la energía se marca el nivel o energía de Fermi. [87].

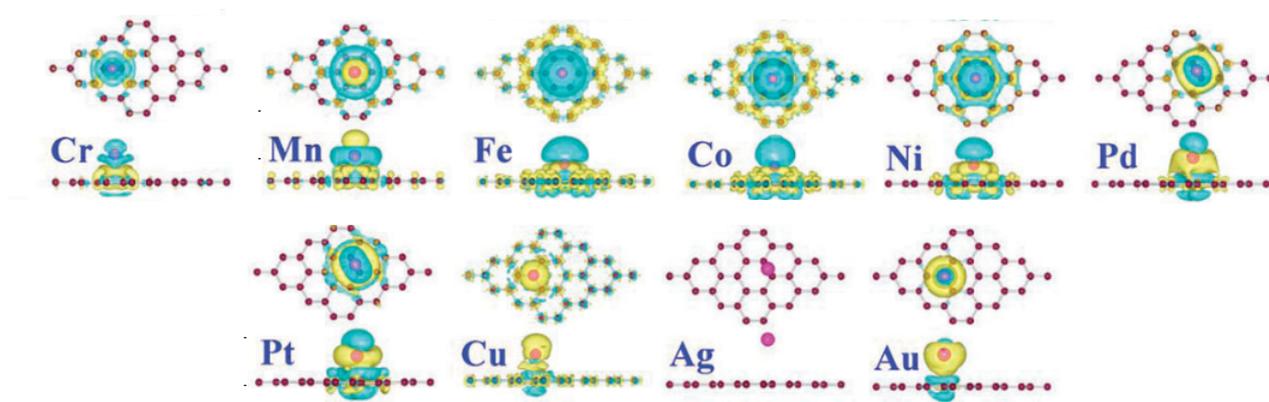


Figura 4.4: Distribución electrónica por enlace (BED) inducida por un átomo metálico *d* adsorbido en el grafeno prístino. El color amarillo en la isosuperficie indica un incremento de densidad electrónica después de la adsorción y el color cían indica una pérdida de densidad electrónica. El isovalor es de $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^{-3} d$ [83].

energías de enlace (menor a 1 eV) lo cual les permite tener una movilidad muy alta a temperatura ambiente [87, 83, 84, 86, 88, 92]. Para los elementos *4d*, las energías de adsorción (Zr-Ag) se encuentran en un rango de -0.03 a -2.11 eV, donde Mo y Ag presenta la mayor energía de adsorción con -0.08 y -0.03 eV, respectivamente. Estos se encuentran adsorbidos preferencialmente en sitios **B**, al igual que Pd [88, 86]. Para los elementos *5d* tales como el W, Re, Os, Ir y Pt se reportan energía de entre -0.04 a 1.70 eV. En esta serie los elementos W y Re prefieren sitios tipo **B**, mientras que Au se adsorbe en un sitio **T** [86, 83, 84].

Por otro lado, la adsorción de átomos en la red del grafeno causan cambios importantes en la estructura electrónica. Por ejemplo, en la estructura de bandas para Co-grafeno y

Fe-grafeno se muestra un comportamiento ferromagnético, mientras que para Cr-grafeno y Mn-grafeno es antiferromagnético. En el caso de la adsorción del Co en el sitio **H**, la estructura de bandas reveló la presencia de nuevas bandas originadas por el Co, que cruzan el nivel de Fermi, como consecuencias las bandas subyacentes del grafeno son modificadas [ver Fig. 4.3(b)]. En consecuencia, la densidad de estados en E_F se incrementa y se mejora el comportamiento metálico del grafeno [82]. También podemos observar los cambios en la carga electrónica de la red del grafeno. Algunos de estos cambios son locales, es decir deforman significativamente solo a los primeros vecinos, los átomos que están enlazados al átomo metálico como es el caso de Pb, Pd y Au. Mientras que otros elementos causan cambios hasta en segundos y terceros vecinos. Sin embargo, un caso muy interesante es la adsorción del átomo de Ag en el grafeno, el cual no muestra cambios electrónicos relevantes en la red. Esto se puede observar en la Fig. 4.4, aunado con el hecho de que presenta una energía de adsorción de -0.03 eV [83].

En el caso del grafeno con vacancias, éstas resultan ser trampas perfectas para los átomos metálicos, evitando que migren libremente sobre la superficie, debido a la deficiencia electrónica que presentan se crean enlaces metal-C muy fuertes. También se ha observado que la adsorción de átomos sobre las vacancias simple genera una reestructuración del sistema pasando de tener una distorsión de JT a una vacancia con mayor simetría. Por otro lado, es bien sabido que el grafeno con vacancias presenta un momento magnético. Se ha reportado que en algunos casos se presenta un incremento en el momento magnético total, por ejemplo, un átomo o agregado de los elementos d al adsorberse en el grafeno. En algunos casos como en el Cu-grafeno, se observa que a pesar de que el Cu es un elemento paramagnético, el sistema presenta un momento magnético total de $1.5\mu_B$ (Fig. 4.5). Mientras que para el Ni, es un elemento que posee un momento de $2\mu_B$, cuando es anclado a la vacancia, el sistema presenta un momento total cero [24, 89] (Fig. 4.5b). Sin embargo, otro defecto que puede presentarse comúnmente en la red del grafeno es una vacancia doble. La energía de enlace a una vacancia doble es mayor para el V, Cr, Mn, Fe y Co, y presenta un decremento en el momento magnético, en comparación con las correspondientes a una vacancia simple. Mientras Ni y Pt se observa un comportamiento silimar, para el Cu, Zn y Au la energía de estos elementos disminuye. El comportamiento magnético del Cu y del Au resaltan ya que pierden totalmente su momento magnético observado en grafeno con una vacancia simple Fig. 4.6. También se ha observado un aumento en la distancia de enlace entre el átomo de la superficie (como es el caso de Cu así como Zn) en los primeros vecinos a la red dentro de la vacancia doble y disminuye la distancia del átomo a la superficie (la elevación) [85, 93].

La mayoría de los átomos, incluyendo el Au, forman enlaces covalentes con una baja coordinación con la red del carbono en la vacancia por la ruptura del enlace débil C-C en el pentágono de la vacancia reconstruida. En el caso de la vacancia doble, la estructura de bandas muestra un número de estados fuertemente hibridizados entre los átomo metálicos y los átomos de C con una pequeña dispersión alrededor del nivel de Fermi, E_F (al rededor de -7 eV) [85].

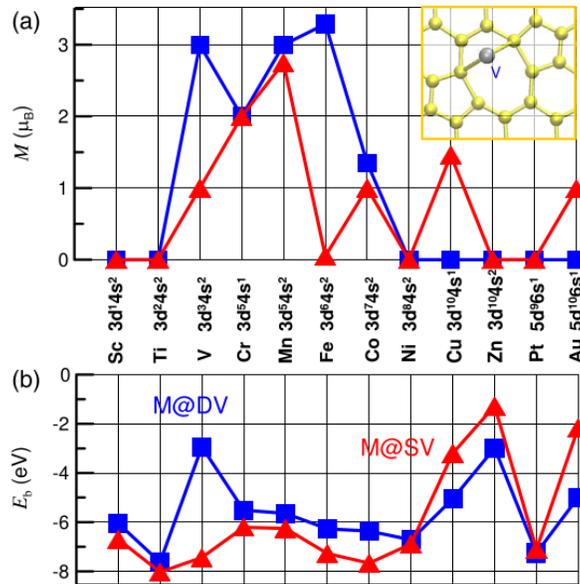


Figura 4.5: Momento magnético, $M(\mu_B)$, (a) y energía de enlace E_B , (b) de metales de transición adsorbidos en el grafeno con una vacancia simple (línea de color rojo) y grafeno con una vacancia doble sin reconstrucción (en color azul) [24].

Barreras de energía y la migración de átomos metálicos

La energía de migración (o barreras de energía) es la energía requerida para que un átomo en la red del grafeno se mueva desde un sitio A a un sitio B. Cuando estas barreras son pequeñas, el átomo puede moverse fácilmente a temperatura ambiente a través de la superficie del grafeno.

En general, la temperatura es un factor muy importante relacionado a las barreras de energía de un átomo sobre la superficie, esta influye en la fabricación de nano estructuras. Para los átomo que tienen pequeñas barreras de migración serán más fáciles de dispersar sobre la superficie debido a la fácil movilidad de estos átomos. Por otra parte, el crecimiento de películas delgadas sobre la superficie se usa la técnica epitaxial, en el cual, la elección de la temperatura de crecimiento es crucial, ya que, los átomos que forman la película deberán moverse sobre la superficie. Así, el incremento de la temperatura es una función de la energía de migración del átomo en la superficie.

El la Fig. 4.6 se muestran los resultados de las barreras de energía calculadas usando DFT para un átomo de metal de transición (3d, 4d y 5d) que migra de un sitio estable a un sitio vecino idéntico en el grafeno prístino. De acuerdo con estas barreras, se encontró que los átomos pueden clasificarse en dos grupos; los que permanecen fijos a los sitios de adsorción y los que pueden moverse [87].

Experimentalmente, la migración de algunos átomos tales como el Au y Pt sobre el grafeno fue monitoreado por medio de la técnica de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM). En estos casos, los átomos de metales *d* fueron adsorbidos en

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0.61	1.05	1.45	1.26	0.97	0.77	0.40	0.03
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
0.39	0.83	1.47	1.40	0.96	0.39	0.06	0.01
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
0.23	0.60	1.17	1.23	0.75	0.15	0.19	0.03

Figura 4.6: Barreras de energía de migración para algunos metales de transición. En color azul se resaltan los elementos con barreras grandes, por lo cual la movilidad a temperatura ambiente no es posible, en color gris se marcan los elementos que tiene barreras por debajo de 0.5 eV, los cuales pueden tener una fácil movilidad a temperaturas ambiente. Los números bajo los nombres de los elementos químicos indican el tamaño de las barreras de energía en eV [87].

una vacancia, la energía de activación en el plano de migración para ambas especies en el grafeno con defectos fue de 2.5 eV a una temperatura de 600 °C, la cual indica un fuerte enlace covalente entre el metal y la red del grafeno. Además, la difusión lineal de esos átomos a lo largo del eje de los bordes abiertos del grafeno requiere una energía de migración mucho menor [94]. En contraste, los resultados de cálculos de primeros principios en el sistema Au-grafeno prístino, muestran barreras de migración (para agregados Au_n donde $n = 1 - 4$ átomos) del orden de 4 a 36 meV. Además, se observó que éstos agregados se mueven a lo largo de los enlaces C-C, ya que ninguno de los agregados se enlaza a los centros de los hexágonos [95]. En general, se ha reportado que las energías de migración (o barreras) desde el sitio más estable a un sitio vecino equivalente son 0.2–0.8 meV [82, 88].

En general, la importancia de la movilidad de los átomos o cúmulos metálicos es crucial en el crecimiento de agregados de mayor tamaño y estos a su vez tienen un gran impacto en las propiedades del sistema. La información que aportan técnicas de alta sensibilidad como HRTEM y XAS aun resultan ser insuficientes. Por otro lado, los resultados de cálculos teóricos reportados en la literatura aportan una gran variedad de información para la serie de los metales de transición, que en conjunto con la evidencia experimental generan un panorama más enriquecido. Sin embargo, este panorama no está completo pues no se cuenta con una descripción más amplia tanto de las zonas cercanas como de las alejadas a los defectos de la red, lo cual nos permitiría conocer trayectorias de migración preferenciales antes de que los átomos se anclen a las vacancias.

4.2. Resultados y discusión

Para el estudio de las propiedades físicas de la interacción entre el Ni y el grafeno se escogió una supercelda hexagonal de $8 \times 8 \times 1$ celdas unitarias, formada por 128 átomos de C. El cálculo arroja un parámetro de red de $a = 2.468 \text{ \AA}$ con una distancia de enlace entre los átomos de C-C de 1.425 \AA , lo que representa 0.35% menor que el tamaño de enlace

reportado [96].

El grafeno con una vacancia simple se creó retirando un átomo de la red, obteniendo una densidad de vacancias de $1/128$ átomos es decir, 0.78% . Debido a que nuestros cálculos se realizan bajo condiciones periódicas, en el sistema, las imágenes de las vacancias vecinas se observan cada 20 \AA , con lo cual aseguramos que las vacancias no interaccionan entre si, logrando una mejor descripción en la interacción Ni-vacancia simple. Además, la caja tiene 18 \AA de vacío. La vacancia simple se muestra en la Fig. 4.7 (b).

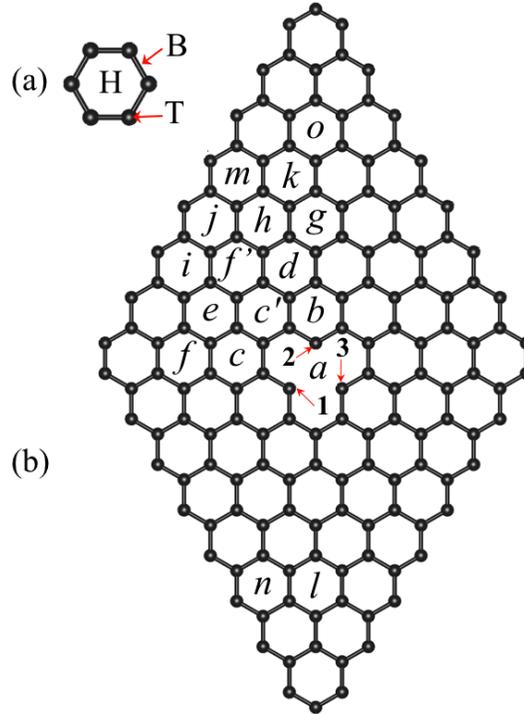


Figura 4.7: (a) Muestra los posibles sitios donde el átomo de Ni se puede adsorber sobre un hexágono del grafeno: arriba de un átomo (**T**), en el puente entre dos átomos (**B**) y en el hueco (**H**). (b) Muestra la supercelda de grafeno de 8×8 celdas unitarias con una vacancia simple. Las etiquetas *a–o* muestra los sitios inequivalentes donde Ni puede ser adsorbido.

La vacancia sufre distorsiones del tipo Jahn-Teller inducidas dejando enlaces un enlace débil tipo σ entre los átomos C_1 y C_3 con una distancia interatómica de $d_{1-3} = 2.05 \text{ \AA}$. Esto provoca que un átomo se quede con un enlace libre (C_2), el cual tiene distancias más largas con los átomos C_1 y C_3 de tamaño $d_{1-2} = d_{2-3} = 2.588 \text{ \AA}$. Como consecuencia de las distorsiones, la vacancia presentó una diferencia de energía de 332 meV , la cual es menor en comparación a la vacancia sin distorsión. En consecuencia, la vacancia con distorsión es el sistema de menor energía. Estos resultados fueron congruentes con los reportados en la literatura para otros tamaños de superceldas. Otro efecto producido por la distorsión fue el cambio en las distancias interatómicas en los enlaces C–C con cambios de tamaño de enlaces de 1.393 a 1.476 \AA a primeros vecinos, mientras que a segundos vecinos hubo un cambio de 1.412 a 1.454 \AA . Si bien, el grafeno prístino es un material que no presenta un momen-

to magnético, los defectos y las vacancias producen un momento magnético. El momento magnético total que presentó nuestro sistema fue de $1.16 \mu_B$, valor por debajo del reportado en la literatura para superceldas de menor tamaño [97].

La energía de adsorción para el sistema Ni-grafeno fue calculada de la siguiente forma:

$$E_{ad} = E_{C/Ni} - E_C - E_{Ni} , \quad (4.1)$$

donde $E_{C/Ni}$, E_C , and E_{Ni} son las energías del sistema Ni-grafeno, la energía del grafeno puro con y sin vacancia, y la energía del átomo de Ni libre.

4.2.1. Estudio estructural

Grafeno prístino

Como se muestra en la Fig. 4.7 (a), existen tres posibles sitios en el grafeno prístino sobre los cuales puede ser adsorbido el átomo de Ni: el primer sitio es arriba de uno de los átomos de C (**T**), el segundo es entre dos átomos de carbono formando un puente (**B**) y el tercero es en el centro del hexágono (**H**) enlazado a 6 átomos de C. En la Tabla 4.1 se muestra la información de las propiedades físicas del átomo de Ni obtenida por cálculos autoconsistentes.

A continuación se describen en la Tabla 4.1 los resultados de las propiedades físicas del Ni adsorbido en el grafeno prístino en los distintos sitios de la red.

Tabla 4.1: Propiedades del átomo de Ni adsorbido en la superficie del grafeno prístino. E_{ad} es la energía de adsorción, d_{Ni-C} es la distancia entre el átomo de Ni y los primeros vecinos de C de la red del grafeno, z es la altura medida desde la superficie del grafeno puro, y ν_{Ni-C} es la frecuencia de vibración de tensión entre el Ni y sus primeros vecinos.

Sitio	E_{ad} (eV)	d_{Ni-C} (Å)	z (Å)	ν (cm ⁻¹)
T	-1.180	1.853	1.853	754.05
B	-1.257	1.937	1.912	559.19
H	-1.493	2.113	1.571	392.18

Sitio T

En este sitio el sistema Ni-grafeno presentó la más alta energía de adsorción, por lo cual, es el menos estable de los tres casos presentados. La energía de adsorción fue de -1.180 eV. En este sitio solo hay un solo átomo de C en coordinación con el Ni con una distancia de enlace Ni-C de 1.853 Å, la cual es la distancia a lo largo de la dirección z entre la superficie y el átomo de Ni. Su frecuencia de vibración de estiramiento es de 754.05 cm⁻¹. Esta frecuencia es la más alta de los tres posibles sitios de adsorción en la red del grafeno debido a la libertad de movilidad que tiene el átomo de Ni adsorbido en el grafeno.

Sitio B

El átomo de Ni se encuentra adsorbido en un sitio tipo puente, es decir, está coordinado con a dos átomos de C. La energía de adsorción es de -1.257 eV. Es energéticamente más estable que el sitio T. La frecuencia de vibración decrece casi un 26% con respecto a la frecuencia del sitio T, con un valor de 559.19 cm^{-1} . Esto se debe a que el átomo de Ni está enlazado con 2 átomos de C. Los enlaces C–Ni son simétricos entre si y son de 1.937 \AA . En este sitio la red del grafeno sufrió una deformación local en la dirección z por lo cual el átomo de Ni se localiza a 1.912 \AA en la dirección z .

Sitio H

Este es el sitio con la menor energía de adsorción de los tres casos presentados, por lo cual, es el sitio más estable. Tiene una energía de adsorción de -1.943 eV. Es un sitio con un número mayor de coordinación, el Ni se enlaza con 6 C. El átomo de Ni permaneció perfectamente centrado en un hueco de la red del grafeno prístino, causando deformaciones mínimas. La distancia entre la superficie y el átomo de Ni es de 1.571 \AA . Si bien presentó la distancia entre el Ni y la superficie más corta de los tres casos, el átomo de Ni no ocupó un sitio intersticial en el plano del grafeno. Debido a su alto grado de coordinación la frecuencia de vibración disminuye drásticamente en relación con los otros dos sitios presentados, siendo $\nu = 392.18 \text{ cm}^{-1}$.

En general, la mayoría de los metales $3d$ mantienen la tendencia de adsorberse preferencialmente en un sitio tipo H en la red del grafeno prístino, con ciertas excepciones como lo es el Cr [98].

Grafeno con la vacancia simple

De acuerdo con la Fig. 4.7(b) se encontraron 15 sitios inequivalentes ($a-o$) en la red del grafeno con una vacancia simple. El sitio que representa la vacancia está etiquetado con la letra a . En la Tabla 4.2 se muestran las propiedades físicas del sistema Ni-grafeno en los 15 posibles sitios de adsorción.

La adsorción del átomo de Ni en una red con un defecto estructural causa deformaciones locales, dentro del sitio y también en la forma de vacancia. Lo cual se refleja en los cambios de la estructura electrónica.

Debido a la adsorción del átomo de Ni se producen deformaciones en la red por lo cual, para estudiar los efectos de esto tomó principalmente la deformación sobre la vacancia [Δ_i (%)]. Dicha deformación se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta_i(\%) = \frac{p_i - p}{p} \times 100\% , \quad (4.2)$$

Donde p es el perímetro de la vacancia formado por tres hexágonos como se muestra en la Fig. 4.7(b) y p_i es el perímetro de la misma área de la vacancia cuando el átomo de Ni es adsorbido en el sitio i .

Tabla 4.2: Propiedades del átomo de Ni adsorbido sobre el grafeno con una vacancia simple, donde d_V es la distancia del Ni adsorbido en el sitio a y el Ni adsorbido en cualquier otro de los 13 sitios posibles de la red. E_{ad} es la energía de adsorción, $\langle d_{Ni-C} \rangle$ es la distancia promedio entre el Ni y los primeros átomos de C, z es la altura medida desde la lámina del grafeno limpia al átomo de Ni, Δ_i es la deformación del perímetro al rededor de la vacancia debido a la adsorción del átomo de Ni, y ν_{Ni-C} es la frecuencia de estiramiento entre Ni y los átomos vecinos de C, m_C y m_{Ni} es momento magnético para el enlace suelto de C y el átomo de Ni.

Sitio	d_V (Å)	E_{ad} (eV)	$\langle d_{Ni-C} \rangle$ (Å)	z (Å)	Δ_i (%)	ν_{Ni-C} (cm^{-1})	m_C (μ_B)	m_{Ni} (μ_B)
<i>a</i>	0	-6.713	1.796	1.363	0.088	473.0	0	0
<i>b</i>	3.001	-2.304	2.110	1.895	0.469	373.8	0	0
<i>c</i>	3.688	-1.778	2.121	1.557	0.399	389.7	-0.409	0.323
<i>d</i>	5.112	-1.604	2.122	1.571	0.229	384.7	-0.414	0.217
<i>e</i>	5.620	-1.599	2.127	1.523	0.106	384.0	0.423	-0.256
<i>f</i>	6.216	-1.565	2.118	1.557	0.029	391.1	0.397	-0.184
<i>g</i>	7.163	-1.430	2.113	1.580	0.047	391.8	0	0
<i>h</i>	7.491	-1.727	2.119	1.514	0.141	391.3	0.380	-0.010
<i>i</i>	7.918	-1.536	2.122	1.537	0.076	385.1	0.403	-0.195
<i>j</i>	8.670	-1.501	2.120	1.544	0.053	385.9	0.394	-0.149
<i>k</i>	9.331	-1.498	2.117	1.583	0.094	383.8	-0.376	0.092
<i>l</i>	9.964	-1.450	2.116	1.547	0.070	387.5	0	0
<i>m</i>	9.970	-1.518	2.116	1.571	0.088	386.4	0.385	-0.100
<i>n</i>	10.277	-1.519	2.121	1.549	0.076	378.6	0.394	-0.183
<i>o</i>	11.400	-1.466	2.114	1.567	0.029	378.5	0.348	0.002

Sitio *a*: vacancia

El átomo de Ni fue adsorbido en el sitio *a* y este fue el sitio con la menor energía de adsorción de entre los 15 casos estudiados. La vacancia es un defecto que es muy bien aprovechado por el Ni para anclarse con enlaces covalentes. Tiene una energía de adsorción de -6.713 eV. Además, el átomo de Ni se coordinó únicamente con 3 átomos de C (Fig. 4.7) que forman la vacancia.

Por otro lado, el átomo de Ni está a una distancia de 1.363 Å sobre la superficie del grafeno en dirección z . En este sitio las deformaciones son simétricas, es decir los enlaces C-C son de 1.406 y 1.430 Å. Los enlaces Ni-C son más cortos comparados a los observados en el sitio **H** en el grafeno prístino, estas son de 1.796 Å, En consecuencia el átomo de Ni está más cerca de la superficie de grafeno. La frecuencia de vibración de estiramiento es de 473.0 cm^{-1} , un poco más alta que en el sitio **H**, debido a que la coordinación entre el Ni y la vacancia es menor que en el grafeno prístino. La deformación de la red es básicamente local.

Sitios *b* y *c*

Los sitios *b* y *c* son los sitios inequivalentes que rodean la vacancia. La adsorción del Ni en estos sitios causó una ruptura en la simetría en la vacancia debido a que el átomo de Ni no permanece centrado en el hexágono vecino a la vacancia sino que se forman enlaces Ni–C asimétricos. Además, se observaron distorsiones en la red en las direcciones *x*, *y* y *z*. Las distorsiones más evidentes son en el plano *xy*, mientras que solo el sitio *b* tiene una importante distorsión en dirección *z* ya que el átomo de Ni se encuentra a una distancia de 1.895 Å sobre la superficie limpia del grafeno. El sitio *b* se encuentra más cerca del centro de la vacancia, mientras que los sitios *c* y *c'* están a una distancia de 3.688 Å. La cercanía del Ni a la vacancia provocó una mayor distorsión en la red del grafeno, principalmente en el perímetro de la vacancia. La energía de adsorción es mayor en el sitio *c* con -1.778 eV y -2.304 eV para *b*. Debido a la cercanía de la vacancia, el Ni al estar adsorbido en estos sitios presenta enlaces más cortos a los átomos que conforman la periferia de la vacancia, dejando al Ni fuera del centro del hexágono. En los tres casos, el átomo de Ni tiene un número de coordinación de 6 con los átomos de C, por lo cual, la frecuencia de vibración de estiramiento es de 373.8 y 389.7 cm⁻¹ para *b* y *c* respectivamente. Esta es menor que para el Ni adsorbido en la vacancia pero muy cercana a Ni en el sitio **H** en el caso prístino. Las frecuencias difieren significativamente debido a la deformación de la red de grafeno y la asimetría de los enlaces Ni–C, teniendo enlaces más cortos con los átomos de C que forman la vacancia.

Sitios *d* al *f*

Los sitios *d*, *e* y *f* (*f'*) se encuentran a una distancia de la vacancia va desde 5.112 hasta 6.216 Å, como se muestra en la Tabla 4.2. En estos sitios el átomo de Ni adsorbió más simétricamente en el centro del hexágono debido a que es menor la influencia de la vacancia. El níquel forma enlaces Ni–C considerablemente más cortos con los átomos que forman la vacancia, sin embargo, no son tan cortos como en los sitios *b* y *c*. Además, observamos que la energía de adsorción disminuye y adquiere valores en un rango de entre -1.604 a -1.565 meV. Por otro lado, la vacancia presentó deformaciones menores, pero la frecuencia de vibración permanece en un rango similar a los sitios fuera de la vacancia. El Ni se encontró a una distancia promedio en dirección *z* sobre la superficie del grafeno de 1.55 Å en promedio.

Sitios *g* a *j*

El sitio *g* se encuentra a 7.163 Å del centro de la vacancia. Al adsorberse el átomo de Ni en este sitio se observó que éste se encuentra casi en el centro del hexágono, con una longitud de enlaces entre 2.11 y 2.125 Å. La deformación en la red debido a la presencia del Ni fue local y la vacancia sufrió una deformación de solo 0.04%. La distancia entre el átomo de Ni y la superficie es de 1.580 Å muy cercana a los anteriores casos (*d* a *f*). Sin embargo, tanto el átomo que presenta el enlace suelto como el Ni presentaron un momento magnético igual a 0 μ_B , debido a que estos dos átomos representan la principal contribución magnética del sistema, el momento magnético total es cero. Los casos *h*, *i* y *j* mostraron mayor uniformidad en las distancias de los enlaces y deformaciones locales. Es decir, se encontró que el Ni se

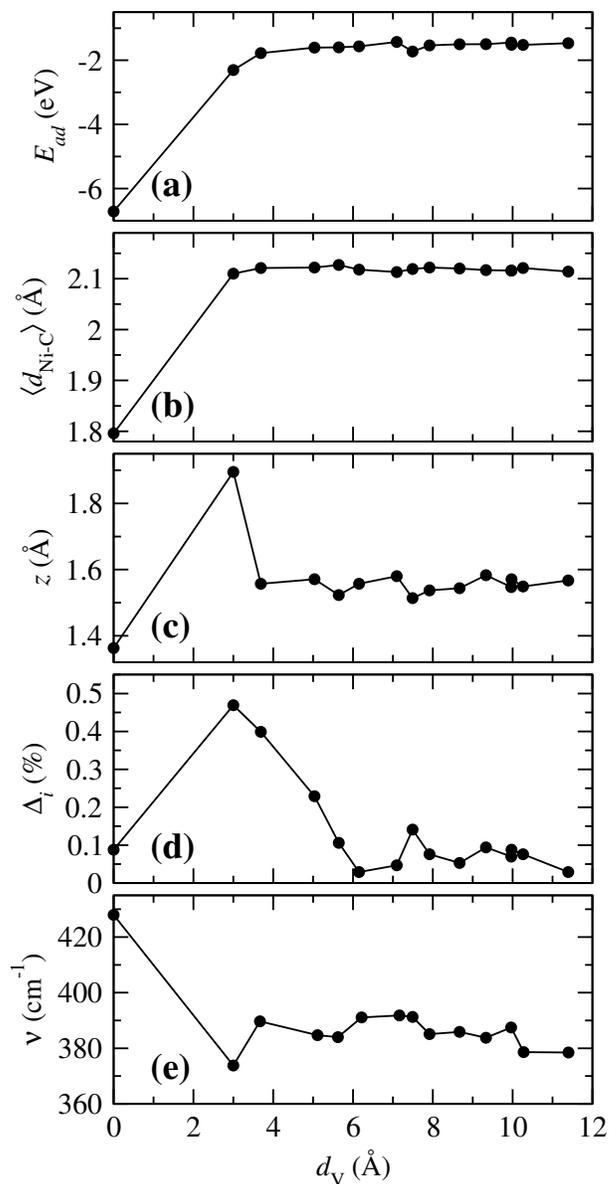


Figura 4.8: (a) Variación de la energía de adsorción (E_{ad}), (b) promedio de la distancia Ni-C, ($\langle d_{Ni-C} \rangle$), y las distancias de Ni a la superficie del grafeno puro (z), (c) deformación del área de la vacancia (Δ_i), y (d) frecuencia de vibración de tensión del sistema de Ni-grafeno (ν), con respecto a la distancia desde Ni adsorbido en el sitio a y el Ni adsorbido en cualquier otro sitio diferente (d_v).

adsorbe más cerca del centro del hueco debido a que la influencia de la vacancia es menor. Éstos sitios están a una distancia de 7.491 a 8.670 Å del centro de la vacancia.

Sitios k , l y m

Los sitios k , l y m se encuentran a una distancia de 9.331, 9.64 y 9.970 Å al centro de la vacancia, respectivamente. Observamos que éstas distancias son muy cercanas entre sí, por lo cual, las propiedades físicas de la adsorción del Ni en dichos sitios presentaron similares

(Tabla 4.2). Sin embargo, se observaron ciertas particularidades magnéticas. las cuales serán discutidas más adelante.

Sitios *n* y *o*

Los sitios *n* y *o* representan los sitios más alejados del centro de la vacancia. Observamos que la energía de adsorción es muy cercana al sitio más estable en el grafeno prístino, esta es de -1.519 eV en el sitio *n* y -1.466 eV para *o* (en el sitio **H** es de -1.493 eV, con solo 26 y -27 meV de diferencia), además, el tamaño promedio de enlace Ni–C es bastante cercano entre ambos sitios, el cual es de 2.121 y 2.114 Å respectivamente. Además, observamos que en estos sitios, dichos enlaces son muy siméticos. También, se observó una disminución en la frecuencia de vibración. Debido a que estos sitios son los más alejados de la vacancia, ésta pierde influencia sobre el Ni y los primeros vecinos de C, tomando un carácter físico similar al sistema Ni-grafeno prístino.

4.2.2. Estructura electrónica

Las impurezas y defectos al crear distorsiones en la red y cambios en las distancias interatómicas, también producen cambios en las propiedades físicas y químicas, las cuales pueden ser aprovechadas en distintas áreas de la tecnología. En esta sección se presentan los resultados de los estudios de la estructura electrónica del níquel en los dos distintos sistemas, grafeno prístino y con una vacancia simple. En cada caso se realizó un análisis de la estructura de bandas, de la densidad de estados electrónicos (DOS), mapas de la función de localización electrónica y superficies de diferencia de densidad de carga electrónica.

La diferencia de densidad de carga debido a la adsorción del Ni sobre el grafeno se calcula como:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{C/Ni}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{C}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Ni}}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

donde $\rho_{\text{C/Ni}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{C}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$ son las densidades de carga en un punto dado \mathbf{r} del sistema Ni-grafeno, la correspondiente lámina de grafeno puro con y sin vacancia, y la contribución de la densidad de carga proveniente del átomo de Ni libre, respectivamente.

Grafeno prístino y grafeno con una vacancia simple

En la Fig. 4.9 se muestra la estructura electrónica de bandas, la densidad de estados electrónicos y la función de localización electrónica (ELF) para la supercelda de grafeno $8 \times 8 \times 1$. En la figura (a) se muestran los resultados de la estructura electrónica de bandas del grafeno prístino. Aquí se observa el típico cono de Dirac, con un gap igual a cero y por lo cual el grafeno es considerado un semiconductor, mientras que del lado derecho se muestra la DOS que muestra mas claramente esta característica. El mapa de colores de la ELF (c), correspondiente al grafeno perfecto muestra que los electrones se encuentran principalmente en los enlaces covalentes C–C.

En cualquier material, al presentarse defectos como vacancias o la presencia de impurezas en la red se esperan modificaciones en la estructura electrónica. En el grafeno con una vacancia simple localizada periódicamente que en nuestro cálculo corresponde a una concentración de impureza 1/128, observamos que la estructura de bandas electrónicas [ver Fig. 4.9], muestra un desdoblamiento de bandas, así como una brecha en el punto K por encima del nivel de Fermi. Es decir, en lo que antes se mostraba como un cono ahora tiene una densidad de electrones finita y el material es ahora conductor. Además, la DOS para electrones con spin *up* y *down*, difieren y causa el carácter magnético en el grafeno con vacancias. Además, estas sufren un desplazamiento de energía por encima del nivel de Fermi. El mapa de colores de la ELF de la Fig. 4.9 (d) muestra una zona distorsionada en el centro de la vacancia, esta se debe a la distorsión de JT, así como zonas con tonalidades azul-púrpura donde se encuentra el átomo de C con el enlace sin saturar. De igual manera, se puede observar en los átomos de C que se conectan con un enlace débil σ una zona azul medio.

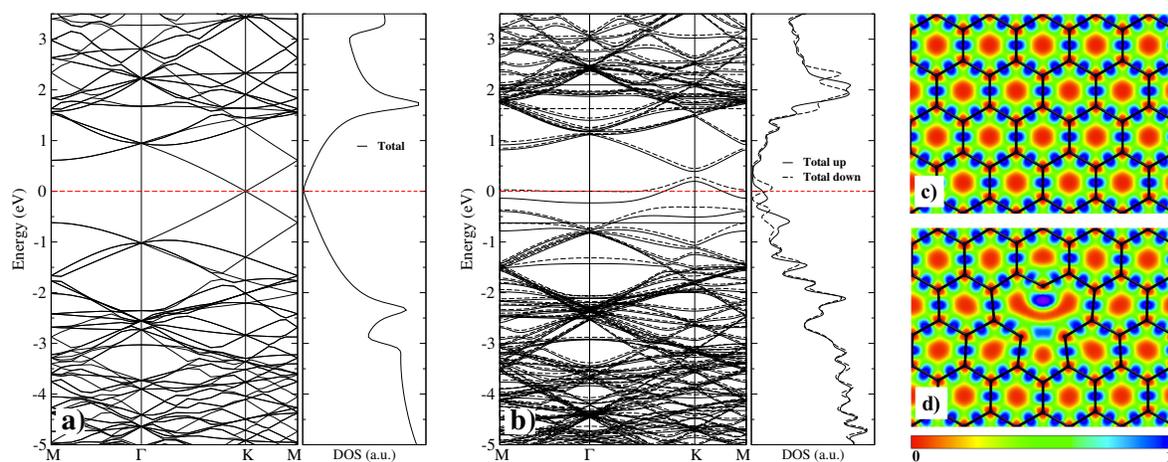


Figura 4.9: Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos (DOS) para la superficie limpia de: (a) grafeno prístino y (b) grafeno con una vacancia simple. La línea puntada muestra el nivel de Fermi a 0 eV. En la parte derecha se muestran los resultados de mapas de colores de la ELF para (c) grafeno prístino y (d) grafeno con una vacancia simple. Los colores de la barra de 0 a 1 muestran la probabilidad de encontrar electrones.

A continuación se muestran los resultados del Ni adsorbido en los sitios más representativos de la red grafeno con una vacancia simple.

Ni adsorbido en grafeno prístino y grafeno con una vacancia simple

La combinación de los defectos estructurales e impurezas causan una combinación de efectos y distorsiones en la red, así como en la estructura electrónica. En la Fig. 4.10, se presentaron 2 distintos análisis cualitativos de la estructura electrónica. En la primera fila se muestran los mapas de color de la ELF para los casos de un átomo de Ni adsorbido en (a) hueco H en grafeno perfecto, (b) la vacancia, (c) y (d) corresponden a los sitios alrededor de la vacancia *b* y *c*, y en un sitio un poco más alejado *f*. En la segunda fila se muestra los

contornos (isosuperficies) de la diferencia de densidad de carga para los mismo sitios.

En la Fig. 4.10 (a), el átomo de Ni es adsorbido en el sitio de menor energía del grafeno perfecto, **H**. De acuerdo a los análisis presentados, el Ni causó cambios de densidad de carga principalmente en los seis átomos de C coordinados a éste. Sin embargo, también se observaron cambios mínimos en los segundos vecinos. La estructura de bandas [Fig. 4.11 (a)] muestra cambios relevantes. La DOS muestra nuevos estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi y la población electrónica del Ni ocupa principalmente estados por debajo del nivel de Fermi ($-2-0$ eV).

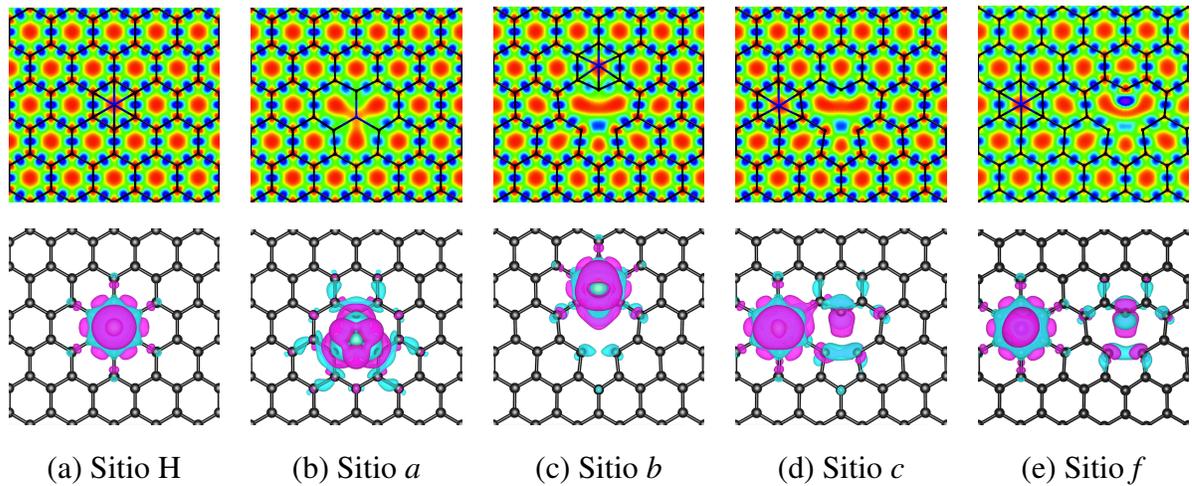


Figura 4.10: La primera fila muestra el mapa de colores de la función de localización electrónica (ELF). Los colores usados para la ELF son los mismos usados en la Fig. 4.9. La segunda fila muestra las diferencias de densidades de carga, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, entre la densidad de carga del sistema Ni-grafeno y las cargas individuales del grafeno y Ni. El color cian y púrpura corresponden a valores positivos y negativos. La diferencia de densidad de carga fue calculada a $0.001\text{eV}/\text{\AA}^3$. La primera columna corresponde al sitio **H** en el grafeno prístino, las columnas 2-5 corresponden a los sitios *a*, *b*, *c* y *f* del grafeno con una vacancia simple.

Por otra parte, la vacancia resultó ser un caso sumamente interesante, pues se observó una redistribución de carga simétrica por encima del nivel de Fermi [Fig. 4.11 (b)], ya que el átomo de Ni causó cambios en la estructura electrónica de la vacancia. Mientras que en la superficie limpia se observó que la vacancia pasaba de una simetría C_{3v} a una C_{2v} , al adsorberse el Ni en la vacancia, esta regresa a tener una simetría C_{3v} . La redistribución de cargas resultante mostró que hay una gran contribución electrónica de los átomos de C que forman la vacancia. Además, los átomos de C a segundos vecinos también participan en el intercambio de cargas electrónicas. Es decir, la redistribución de cargas se ha ampliado hasta los segundos vecinos de C. A diferencia del Ni en **H**, se observó una mayor contribución en los segundos vecinos de C. La estructura de bandas también mostró que el corrimiento de las bandas causado por la vacancia, ahora se centra energéticamente en el nivel de Fermi, además de corregirse el desdoblamiento asimétrico de las bandas. Complementario a este análisis, la DOS mostrada en la Fig. 4.11 (b), se muestra un pico muy pronunciado entre

0.25–0.5 eV. Este nuevo estado es ocupado en su mayoría por la carga del Ni.

En el caso de adsorción en el sitio *b*, el átomo de Ni mostró cambios de densidad de cargas menos simétricos (en referencia con la vacancia). Debido a que en este sitio el átomo de Ni causó una deformación significativa en la vacancia en dirección *z*, se observó que los átomos de C que forman parte de la vacancia y están en coordinación con el Ni. Además, muestran un gran cambio en la densidad de carga, mientras que los átomos que forman el enlace débil mostraron una mayor acumulación de carga. En contraste, el átomo con el enlace no saturado perdió carga [Fig. 4.11 (c)]. La vacancia presentó una similitud con el grafeno con una vacancia simple sin el Ni. A diferencia del Ni adsorbido en la vacancia, la estructura de bandas y la DOS presentaron características similares al sistema Ni-grafeno prístino. Se presentan nuevas bandas en estados profundos pero se corrige la asimetría de los estados *up* y *down* como se muestra en la Fig. 4.11 (c). Dicho de antemano, en este caso, el sistema no presenta un estado magnético.

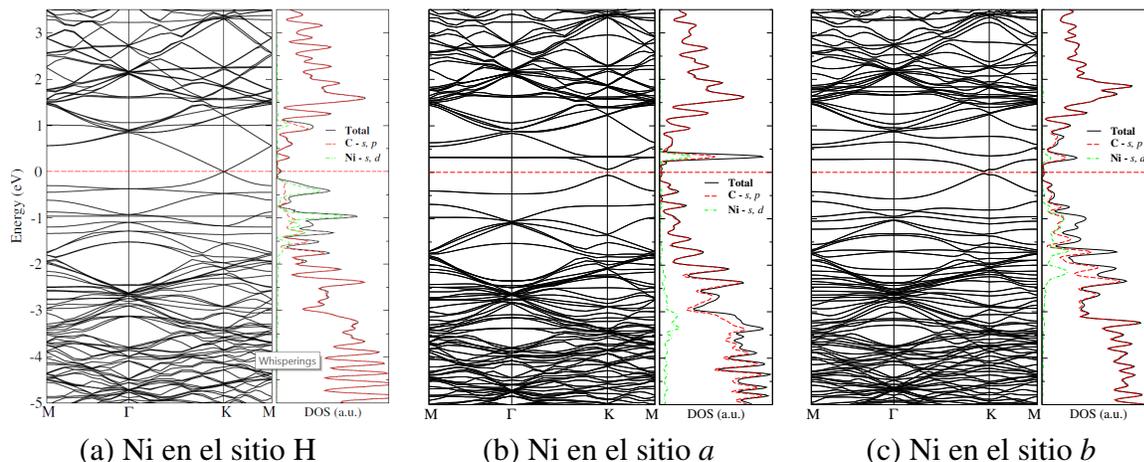


Figura 4.11: De lado izquierdo se muestra la estructura de bandas y a la derecha la densidad de estados electrónicos del sistema Ni adsorbido en el sitio **H** en el grafeno prístino (a). Las figuras (b) y (c) corresponden a el Ni adsorbido en los sitios *a* y *b* del grafeno con una vacancia simple.

La adsorción del Ni en el sitio *c* presentó una nula simetría en la redistribución de carga como se muestra en el mapa de colores de la ELF y los contornos de diferencia de densidad de carga mostrados en la Fig. 4.10 (d). El mapa de colores de la ELF destaca la localización de los enlaces C–C entre el átomo de C con el enlace suelto y sus primeros vecinos. De acuerdo a la isosuperficie, éste presentó una pérdida de carga electrónica, al igual que los átomos que forman el enlace débil preservaron una menor densidad de carga. En contraste con los casos anteriores, en este sitio, el sistema presenta un desdoblamiento de bandas y una asimetría en los estados *up* y *down* lo cual indica la presencia de un momento magnético (Fig. 4.12). Característica que se manifestó principalmente en el átomo de C con el enlace colgante [Fig. 4.13 (b)].

A pesar de que el grafeno prístino no presenta un momento magnético, los defectos como

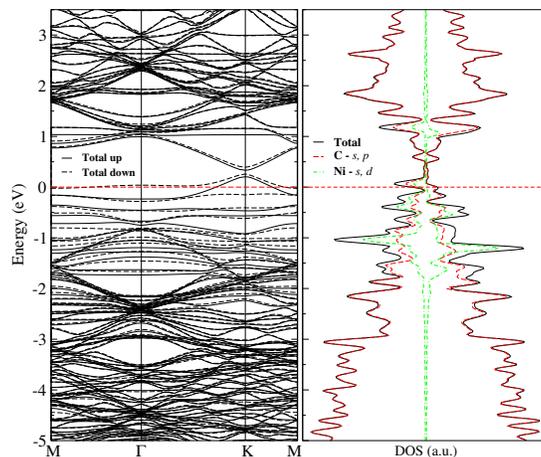


Figura 4.12: La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos para el Ni adsorbido en el sitio *c* en el grafeno con una vacancia simple.

las vacancias le otorgan un carácter magnético. Al adsorberse un átomo magnético como lo es el Ni, observamos que el sistema Ni-grafeno prístino no presenta momento magnético, mientras que en el Ni-grafeno con una vacancia simple observamos que en algunos casos el momento magnético es nulo (como lo es Ni sobre la vacancia) y para algunos casos, este es tan pequeño que prácticamente es nulo.

Por otro lado, las deformaciones en la red causados por la vacancia y la adsorción del Ni, resultan ser en su mayoría locales. Sin embargo, la vacancia juega un papel muy importante en las propiedades del sistema y también presentó modificaciones estructurales en el cambio de su simetría y tamaños de enlaces C-C, presentándose la mayor deformación en el sitio *b* y *c* como se muestra en la figura 4.10. A pesar de las deformaciones que sufre la red de C, el átomo de Ni permanece a una distancia suficientemente grande sobre la superficie para no ocupar sitios intersticiales³, ésta tendencia es observada en la figura (c). Esta restructuración causa cambios importantes en la estructura electrónica del sistema. En la densidad de estados electrónicos y en la estructura de bandas se pudo observar que la mayoría de las restructuraciones ocurren cerca del nivel de Fermi.

4.2.3. Propiedades magnéticas

Como es bien sabido, el grafeno prístino es un material no magnético y ciertas impurezas magnéticas pueden apotar un carácter magnético al sistema, a pesar de que el átomo de Ni es un elemento magnético, al adsorberse en los sitios **T**, **B** y **H** no aporta al sistema Ni-grafeno un momento magnético total.

Por otra parte, como se discutió en la sección 4.1 (Defectos), que los defectos en la red aportan un momento magnético al sistema. Nuestros resultados muestran que la supercelda de $8 \times 8 \times 1$ (limpia) con una vacancia simple presenta un momento magnético de $1.16 \mu_B$,

³1.24 Å Radio atómico para el Ni[99]

donde los átomos que contribuyen con la magnetización son aquellos que forman la vacancia, principalmente C_{1-3} como se puede observar en la Fig. 4.13 (a). Aquí se puede observar una gran contribución del átomo con el enlace suelto (C_2), así como de los átomos que forman el enlace débil [Fig. 4.7 (b)].

La energía de Fermi (E_F) corresponde al cero en la escala de la energía (LDOS) y el moment magnético es calculado por

$$\mu = \int_{-\infty}^{E_F} [\rho_{\uparrow}(E) - \rho_{\downarrow}(E)]dE \quad (4.4)$$

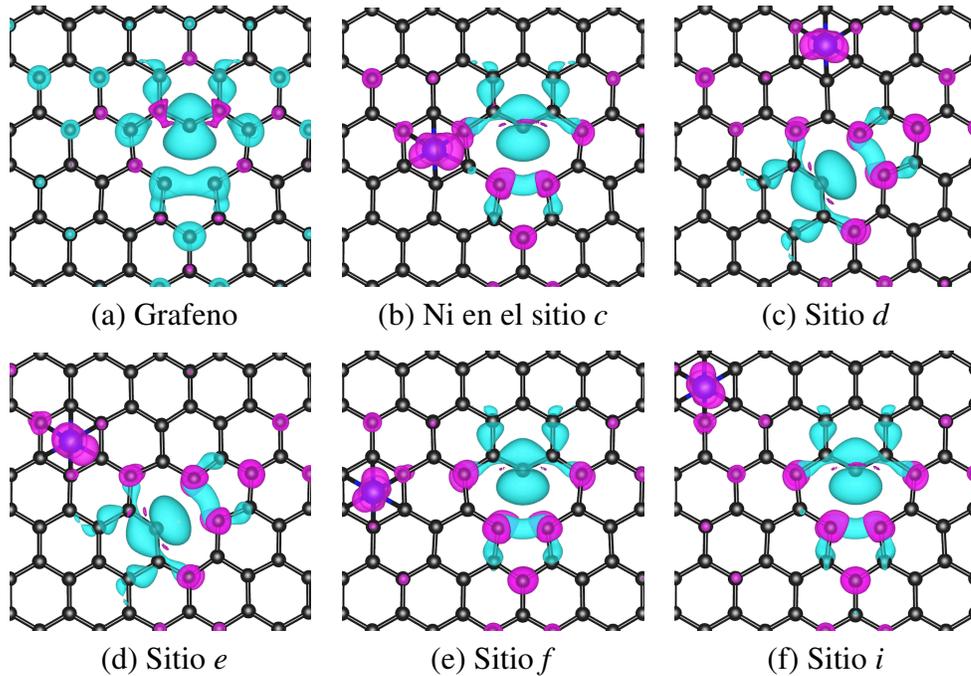


Figura 4.13: Densidad de carga de magnetización del grafeno con una vacancia simple (a) y Ni adsorbido en el grafeno con una vacancia en los sitios (b) *c*, (c) *d*, (d) *e*, (e) *f* y (f) *i*. El isovalor usado fue de $0.013 \text{ e}/\text{\AA}^3$. En color cian y púrpura corresponden a valores positivos y negativos respectivamente.

Cuando el grafeno con una vacancia simple es dopado con una impureza como el Ni se observaron distintos comportamientos magnéticos a nivel local. Es decir, la contribución magnética correspondía en su mayoría solo a algunos átomos, principalmente al átomo de Ni y al átomo con el enlace suelto. En todos los casos donde el Ni es adsorbido en los sitios *a-o*, el sistema presenta un momento total tan bajo que es prácticamente nulo.

A pesar de la contribución magnética aportada por la vacancia y el átomo de Ni, cuando éste está en el sitio *a*, tanto el átomo de Ni como el átomo de C con el enlace suelto no presentan momento magnético total, como se reporta en la Tabla 4.2. Un comportamiento similar es observado para el sitio *b*, donde el momento magnético total es cero, a pesar de que el átomo de Ni está afuera de la vacancia y el defecto electrónico no se ve ocupado. Contrario a lo que se observa cuando el Ni está en el sitio *c*, aquí se observa un momento

magnético total de 0.039μ , donde el átomo de Ni contribuye con momento magnético local de -0.409μ y el del átomo con enlace suelto con $0.323 \mu_B$, además de contribuciones de átomos de C que forman la vacancia y sus vecinos cercanos a estos, Fig. 4.13 (b).

En los sitios $d-f$ [Fig. 4.13 (c)-(e)] se observa que el átomo de C con el enlace suelto es distinto en los tres casos y con ello, el átomo con la mayor contribución magnética de toda red del grafeno. Para los sitios d y e este es el átomo C_1 [Fig. 4.7 (b)] mientras que para el sitio f es el C_2 . El cambio de la posición del átomo con el enlace suelto se debe a las deformaciones que sufre la vacancia debido a la posición del Ni en los distintos sitios de adsorción. En los tres casos se presenta un momento magnético total muy bajo cercano de $0.012 \mu_B$ con una contribución por átomo muy similar.

En los sitios $g-j$, presentan distancias desde la posición del sitio de adsorción al centro de la vacancia, muy cercanas (7-8 Å), sin embargo, sus características magnéticas no lo son. En el sitio g , el átomo de Ni y el átomo con el enlace suelto no presenta una contribución magnética. En contraste, los átomos de C con el enlace suelto en los sitios $h-j$ presentan la mayor contribución magnética ($\approx 0.4 \mu_B$), mientras que la carga magnética del Ni es más pequeña y de signo contrario a la del átomo de enlace suelto.

Al colocar el Ni en sitios más alejados del centro de la vacancia en los sitios $k-m$ se encuentran a una distancia que va desde 9.3 hasta 9.97 Å. A pesar de que el sitio k y l se encuentran a una distancia muy cercana, el sitio l presenta un momento magnético nulo debido a que el átomo de C con el enlace suelto y el Ni tienen un momento magnético igual a cero. Mientras que en los sitios k y m , el átomo con el enlace suelto muestra un momento magnético de -0.376 y $0.385 \mu_B$, y Ni de 0.092 y $-0.100 \mu_B$, respectivamente. Sin embargo, el momento magnético total del sistema es cercano a cero, por lo cual, la contribución magnética de los átomos restantes en la red del grafeno contrarrestan el momento magnético del átomo con el enlace suelto.

Para los sitios más alejados del centro de la vacancia, n y o , se observó que presentan un comportamiento muy similar al caso del grafeno prístino con Ni en el sitio **H**. En el sitio n , el átomo de Ni tiene un pequeño momento magnético de $-0.18 \mu_B$, que, en contraste, con el sitio más alejado, este es prácticamente cero. En ambos casos el átomo con el enlace colgante tiene entre 0.394 a $0.348 \mu_B$. Cabe resaltar que el momento magnético total del sistema es cero para ambos casos.

En general, observamos un comportamiento global en la Fig. 4.8 del átomo de Ni interaccionando con la red del grafeno en distintos sitios inequivalentes en celda que presenta una vacancia simple. Debido a la vacancia simple el cual es un defecto estructural y electrónico, el átomo de Ni es anclado en este sitio con una fuerte energía de adsorción, la cual es por al menos -5 eV más baja que en cualquier otro sitio sobre la red. Además, la adsorción del átomo de Ni en sitios fuera de la vacancia (del b al o) resultan relativamente cercanas. Sin embargo, a pesar de que el Ni es adsorbido en un defecto como la vacancia simple, este no ocupa un lugar intersticial en la red del grafeno ya que está a una distancia de 1.36 Å, distancia superior al radio atómico del Ni. Mientras que, fuera de la vacancia, esta distancia crece

de casi 1.56 a 1.89 Å. Además, observamos que la variación de la distancia de la superficie al átomo de Ni (enlaces Ni–C) permanece constante en los sitios *b–o*. Por otro lado, las deformaciones debido a la adsorción del Ni ocurren principalmente alrededor de la vacancia.

Por otro lado, las propiedades físicas entre el átomo de Ni y los distintos sitios de adsorción sobre la red del grafeno (con una vacancia simple) están fuertemente ligados a la posición del átomo de Ni. En la Fig. 4.8 se puede observar la tendencia en la energía de adsorción (a), donde el sitio más estable es la vacancia, seguido del sitio *b*, el cual está más cerca al centro de la vacancia, mientras que los sitios restantes tienen energías de adsorción muy cercanas. También, se observa que las distancias de enlace entre el Ni y los átomos de C más cercanos tienen una distancia similar con la excepción del sitio *a*, en donde se presentan los enlaces Ni–C más cortos. Sin embargo, debido a la deformación que sufre la supercelda, en especial la zona de la vacancia y sus alrededores, en el sitio *b* hay una gran deformación en las tres direcciones (*x*, *y* y *z*) y esto se refleja en la distancia entre el Ni y la superficie (*z*), mientras que la mayoría de los sitios está cercana a 1.55 Å. Por último, la coordinación de los enlaces Ni–C es mayor en los sitios fuera de la vacancia, por ello, el Ni en la vacancia presenta la frecuencia más alta, ya que solo se presentan 3 enlaces Ni–C (C_{1-3}). La variación de la frecuencia de vibración se atribuye a la asimetría de los enlaces debido a las deformaciones que la adsorción del Ni ocasiona en la red.

Adicionalmente, a pesar de los importantes cambios dados en la estructura electrónica, observamos que el carácter semimetálico que posee el grafeno prístino es modificado por los defectos, dándole además un carácter magnético y metálico. Aunque algunas impurezas magnéticas proporcionan un momento magnético total al sistema, el átomo de Ni adsorbido en el grafeno prístino no presenta momento magnético. Por otro lado, en el grafeno con una vacancia simple, los resultados muestran que, en la mayoría de los casos, existe una contribución magnética debido a un átomo no enlazado (suelto) y el átomo de Ni, sin embargo, el momento magnético total es casi nulo.

Como podemos ver, este estudio proporciona características detalladas y robustas de la interacción entre un átomo de Ni y un defecto lo suficientemente aislado como para observar la contribución de este en el sistema.

4.2.4. Barreras de energía y movilidad del átomo de Ni sobre la red del grafeno

Para el estudio de la movilidad del átomo de Ni a través de la superficie de grafeno prístino y con una vacancia simple, se realizaron cálculos estáticos [Tabla 4.2 (E_{ad})] los cuales fueron usados como puntos iniciales y finales en el cálculo de las barreras de energía presentadas en la Tabla 4.3. Estas barreras fueron obtenidas utilizando el método de cNEB.

En el grafeno prístino, los sitios más estables para adsorber un átomo de Ni son los centros de los hexágonos o sitios **H**, por lo cual la trayectoria de migración más probable será de un sitio **H** a otro sitio **H** vecino. En esta trayectoria encontramos un punto de transición

(punto silla) en un sitio puente (**B**) causando una distorsión en los dos átomos que forman el puente en la dirección z de 0.0161 \AA arriba del plano del grafeno. La barrera que se encontró es de 224 meV . En todas las imágenes el momento magnético del Ni es cero. El tamaño de la barrera es consistente con lo reportado en la literatura [86, 82, 100].

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de las barreras de energía para 19 posibles combinaciones de la migración del átomo de Ni entre sitios vecinos, así como sus valores de distancias en la dirección z y la distancia que recorre desde el centro de un sitio A a un sitio B al encontrarse el átomo de Ni en el punto de transición. Estos resultados resaltan dos valores importantes; cuando el átomo se encuentra en sitios circundantes a la vacancia (b a a) y en los sitios más alejados de la vacancia. En el primer caso, las barreras son pequeñas de apenas algunas decenas de meV , mientras que en el segundo caso son de varias centenas de meV .

A continuación se describen tres posibles trayectorias de migración del átomo de Ni a través de la superficie del grafeno con una vacancia simple (wV). De acuerdo a la literatura [38] y a nuestros resultados, la vacancia es el sitio de mayor energía de adsorción, por lo cual el átomo migrará a través de la superficie hasta anclarse en la vacancia con facilidad. Así, exploramos las siguientes trayectorias que pasan por los sitios b y c :

Trayectoria $f-c-a$

En esta trayectoria el átomo de Ni migra del sitio f al sitio c y del sitio c a la vacancia (Fig. 4.14 trayectoria de color negro). Observamos que el primer punto de transición ocurre entre dos átomos de C (d_{TS} Tabla 4.3) a 1.255 \AA del punto inicial con una barrera de energía de 212 meV , la cual es un poco menor que la de **H-H** en el caso prístino. En la segunda parte de la trayectoria (path 1), $c-a$, se observó una gran deformación en la vacancia al igual que en el punto de transición. El átomo de Ni no pasa simétricamente entre los enlaces de C-C que forman la vacancia y el sitio c sino que está ligeramente movido hacia un sitio tipo **T** hasta llegar al centro de la vacancia y anclarse, recorriendo 3.694 \AA . En el segundo estado de transición, la barrera de energía es de tan solo 103 meV , una barrera pequeña y fácil de cruzar. Esto es debido a la gran deformación de la vacancia y el defecto electrónico causado por esta. Por otro lado, no se presenta momento magnético total en ninguna de las imágenes en el cálculo de la barrera de energía. En esta trayectoria el átomo de Ni recorrió 6.22 \AA desde el sitio inicial hasta el centro de la vacancia.

Trayectoria $d-b-a$

Esta trayectoria está comprendida de los sitios d al b y del b a la vacancia. Encontramos que en la primera sección el átomo de Ni recorre 1.255 \AA desde el punto inicial hasta el punto de transición encontrando una barrera de energía de 244 meV . Esta es bastante cercana a la del caso prístino. La segunda parte de la trayectoria resulta más interesante debido a la alta deformación en la red del grafeno, principalmente en la vacancia, causando que el segundo punto de transición sea más rápido y casi inmediato pues ocurre casi a la mitad de la distancia de la trayectoria total (path 2). En la Fig. 4.14 la línea roja muestra dicha trayectoria. Comparándola con la trayectoria 1, encontramos que desde el sitio b es muy

Tabla 4.3: Barreras de energía para la movilidad del Ni sobre grafeno y sobre grafeno con una vacancia (wV). Donde IT y FS son estados iniciales y finales, respectivamente. De acuerdo a la Fig. 4.14, z_{TS} es la altura promedio desde la superficie del grafeno hasta el átomo de Ni al estado de transición (TS) cruzando las barreras de energía. d_{TS} es la distancia entre el átomo de Ni y el átomo de C al TS, y E_{barr} es la barrera de energía a TS.

	IT	FS	z_{TS} (Å)	d_{TS} (Å)	E_{barr} (meV)
Grafeno	H	H	1.950	1.934	224
Grafeno wV	<i>b</i>	<i>a</i>	2.176	1.823	30
	<i>c</i>	<i>a</i>	1.833	1.862	103
	<i>c</i>	<i>c'</i>	1.943	1.918	287
	<i>c'</i>	<i>b</i>	1.751	1.939	260
	<i>d</i>	<i>b</i>	1.980	1.924	244
	<i>d</i>	<i>c'</i>	1.835	1.936	340
	<i>f</i>	<i>c</i>	1.930	1.934	212
	<i>f'</i>	<i>e</i>	1.888	1.918	188
	<i>g</i>	<i>d</i>	2.000	1.926	215
	<i>h</i>	<i>f'</i>	1.871	1.928	226
	<i>h</i>	<i>d</i>	1.858	1.943	240
	<i>i</i>	<i>j</i>	1.973	1.930	291
	<i>j</i>	<i>f'</i>	1.926	1.936	229
	<i>k</i>	<i>g</i>	1.861	1.923	248
	<i>k</i>	<i>h</i>	1.831	1.944	298
<i>m</i>	<i>h</i>	1.846	1.932	268	
<i>m</i>	<i>j</i>	1.907	1.930	213	
<i>n</i>	<i>l</i>	1.793	1.948	148	
<i>o</i>	<i>k</i>	1.872	1.933	294	

fácil que el átomo de Ni sea adsorbido en el sitio *a*, pues tan solo tiene una barrera de energía de 30 meV.

Trayectoria *c-c'-b*

En esta tercera trayectoria se exploró parte de los sitios que rodean la vacancia, desde *c* hasta *c'* y de *d* hasta *b*. Los resultados mostraron que, en la primera sección, la barrera de energía fue de 287 meV y el estado de transición se localizó en un sitio **B** antes de cruzar al sitio *c'* (Fig. 4.15 segunda columna) recorriendo una distancia de 1.126 Å desde el sitio inicial. La segunda barrera se encuentra a 2.707 Å desde el sitio inicial. En este punto el átomo de Ni está coordinado a 3 átomos de C, dos de ellos forman la vacancia ya que, como en otros casos, se ha observado que la vacancia es un potente atractor de dichas impurezas. En este sitio de transición se encontró una barrera de energía de 260 meV. Comparando las dos trayectorias previamente presentadas, esta es la menos favorable energéticamente, por lo cual, es la menos probable.

La movilidad de agregados metálicos, así como de átomos individuales de elementos 3*d*

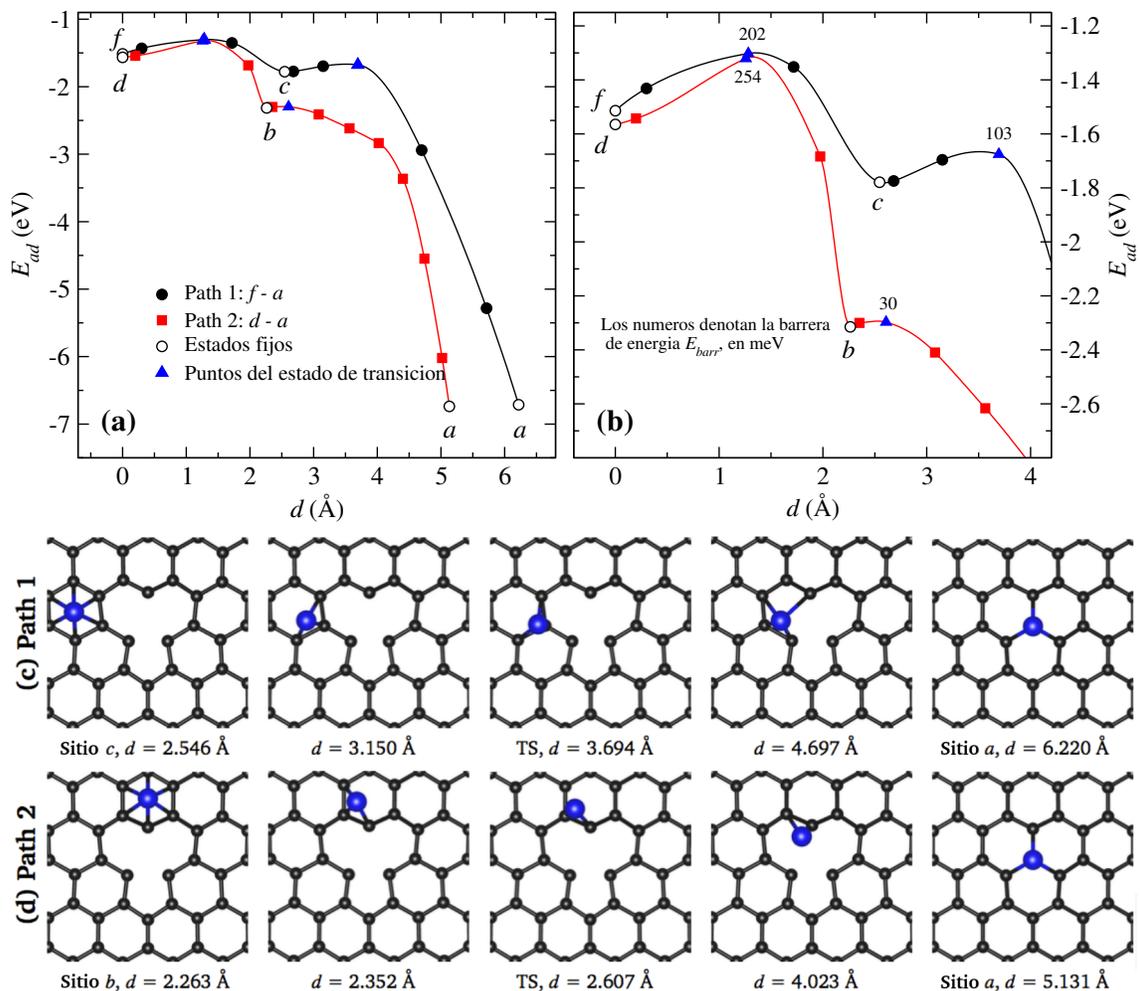


Figura 4.14: (a) Trayectorias de mínima energía para el átomo de Ni moviéndose a través de la superficie de grafeno con una vacancia. Figura (b) muestra una magnificación de las trayectorias al rededor del punto silla. Los símbolos abiertos representan los cálculos autoconsistentes mientras que los cerrados son resultado calculados con el cNEB. (c) y (d) muestran las posiciones de los átomos en algún punto de la figura (a).

a través de superficies tales como el grafeno, ha sido poco explorada. Sin embargo, técnicas experimentales como la microscopía de transmisión de electrones de alta resolución han aportado una gran cantidad de información con respecto a la interacción entre los agregados y el sustrato. Sin embargo, este tipo de técnicas resultan insuficientes para describir lo que ocurre entre la interfaz del sistema (agregado y de la superficie de contacto). Por lo cual, los análisis teóricos aportan de la información en la estructura final del problema. De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 4.3, se puede trazar una trayectoria (o varias) desde los puntos más lejanos de la red hasta la vacancia pasando por sitios como b o c donde se encuentran las barreras más pequeñas.

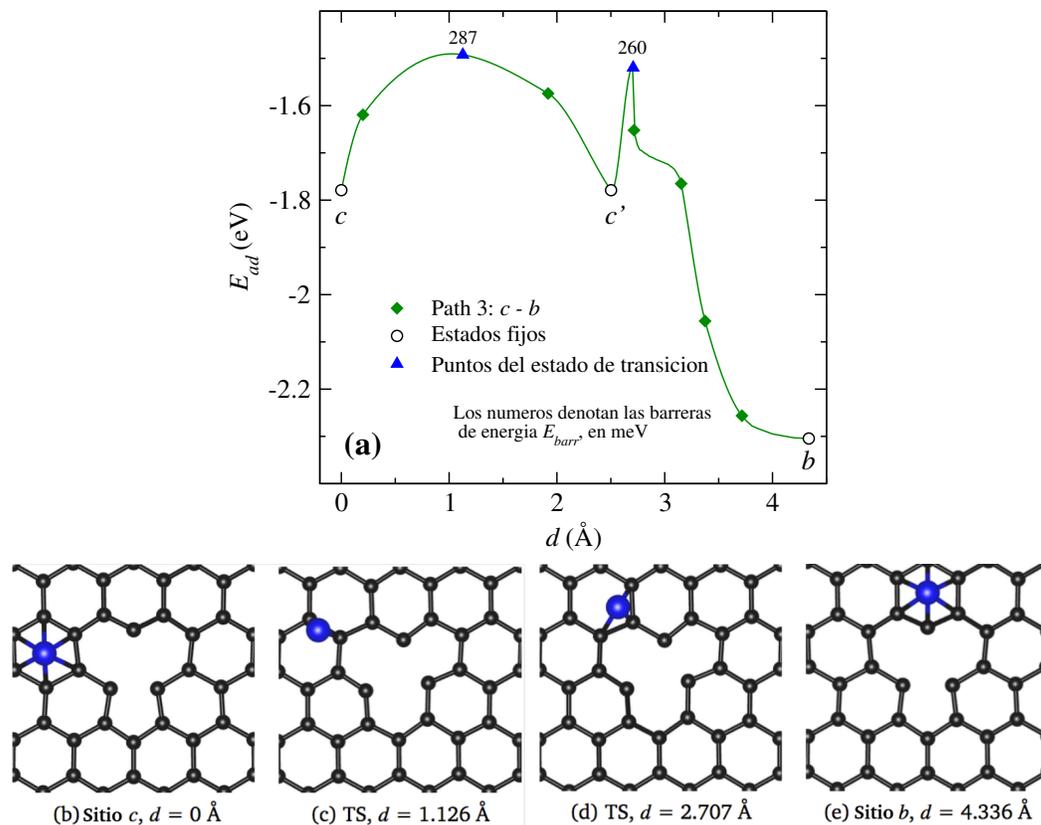


Figura 4.15: (a) Trayectoria de mínima energía para el átomo de Ni moviéndose al rededor de la vacancia, desde c hasta b . El eje x representa la distancia entre el estado inicial y el estado final. Los símbolos abiertos representan los cálculos estáticos mientras que los sólidos son para los resultados usando el método cNEB. Las figuras (b) a (e) muestran las posiciones de los átomos de Ni en algunos puntos marcados en la figura (a) donde, los estado de transición (TS) están claramente indicados.

4.3. Crecimiento de cúmulos de Ni en grafeno con vacancias simples.

El grafeno resulta ser un material interesante con amplias expectativas para aplicaciones tecnológicas. Cambios minúsculos ocasionan nuevas propiedades. La decoración de metales $3d$ en el grafeno ha sido estudiada en distintos marcos teóricos. Uno de los cuales es usando un modelo semi clásico y estocástico como la dinámica molecular (MD). Este modelo puede describir la interacción entre un sistema de gran tamaño, con el cual podemos estudiar la interacción de la deposición de átomos de Ni sobre una superficie de grafeno y crear una visión general sobre la interacción Ni-C. Existen dos factores de gran impacto que causan modificaciones estructurales e influyen en la movilidad de los átomos, además del crecimiento de cúmulos metálicos: la temperatura y los defectos en la red.

Para realizar este análisis se utilizó el código simulador masivamente paralelo de largo escalamiento atómico/molecular (LAMMPS) [101]. Se utilizó un potencial de reacción de un campo de fuerzas llamado ReaxFF [102, 103]. Los parámetros de simulación para la in-

teracción Ni–C fueron tomados del trabajo de Yoon *et al.* [104], los cuales al ser contrastados con simulaciones de DFT para las fases de Ni tomando en cuenta la polarización del espín resultan bastante favorables [105, 106].

En experimentos reportados, se ha observado que el potencial ReaxFF reproduce exitosamente la interacción entre el defecto y el Ni a través de la interface de Ni–C [107, 108, 109]. Este potencial predice que el sitio de mayor adsorción será el sitio más estable para el átomo de Ni, el cual es un sitio tipo hueco sobre el grafeno puro con una barrera de energía de 0.08 eV, un resultado validado con DFT. Sin embargo, hay discrepancia en el tamaño de la barrera de energía ya que DFT predice barreras de 0.05 y 0.40 eV [110, 86, 87]. También se observa que mientras ReaxFF arroja una energía de enlace entre Ni y las vacancias simples de 3.6 eV, con DFT se obtiene una energía mucho mayor, 6.9 eV [85]. Por otra parte, al realizar cálculos usando un funcional que toma en cuenta las interacciones de tipo van der Waals (PBE+DF3) [111, 112, 113, 114, 115], la comparación entre los tamaños de enlaces entre un cúmulo como el Ni₁₀ [116] o bien, los resultados para el grafeno obtenidos usando un funcional como PBE+DF2 [117] resultan ser solo 6% mayores en comparación a los resultados obtenidos con ReaxFF.

Debido a que el estudio de la difusión los caminos medios que exploran los átomos y agregados de Ni a través de la red, así como el grafeno decorado con cúmulos metálicos es un tema poco explorado, se realizó un estudio de la interacción entre el grafeno con defectos simples, exponiendo el sistema a temperaturas de $T = 600, 700, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800$ y 2000 K a presión constante. Para este estudio se utilizó un sistema periódico con una celda de grafeno de 10.2×10.3 nm formada con 3936 átomos de C, la cual ha sido irradiada para la generación de porosidad. Los defectos creados son únicamente vacancias simples. El porcentaje de defectos creados en la red del grafeno fueron $\theta = 0.25, 0.5, 0.75$ y 1% donde se crearon 10, 20, 30 y 40 vacancias en total. Posteriormente, se agregaron átomos de Ni a una distancia de la superficie de entre $1-2.5$ Å en intervalos de 0.5 fs durante un tiempo total de 5 ns. Usando este procedimiento, se puede garantizar que la superficie no sufrirá daños. La simulación de la difusión del Ni sobre el grafeno se realizó usando un termostato Nosé-Hoover. Posterior al tiempo de deposición se permitió relajar el sistema durante 2 ns. Como resultados podemos observar importantes comportamientos que dependen directamente de la cantidad de vacancias generadas y de la temperatura.

Como resultado, se observó que los átomos que se anclaron en las vacancias permanecen fijos aún a temperaturas superiores a 2000 K, actuando como semillas para el crecimiento de cúmulos más grandes. Dichos cúmulos crecieron como si estuvieran libres sin una estructura en particular, a pesar del enlace tan fuerte con la vacancia. Una de las características más sorprendentes de los cúmulos atómicos es la abundancia de algunos cúmulos con un número específico de átomos, además de resultar más estables incluso que los *cúmulos mágicos*, (particularmente en la fase gaseosa). En la Fig. 4.16 se ilustra el proceso de deposición suave de 200 átomos en la superficie de grafeno con una porosidad de $\theta_d = 0.5\%$ (21 vacancias simples) a 800 K. En la Fig. 4.16 (a) en una fracción de nanosegundo es requerida para que los átomos de Ni se adhieran a una vacancia o formen un agregado. Como se esperaba, la formación de dímeros y trímeros comenzó cuando la cobertura de Ni fue comparable con

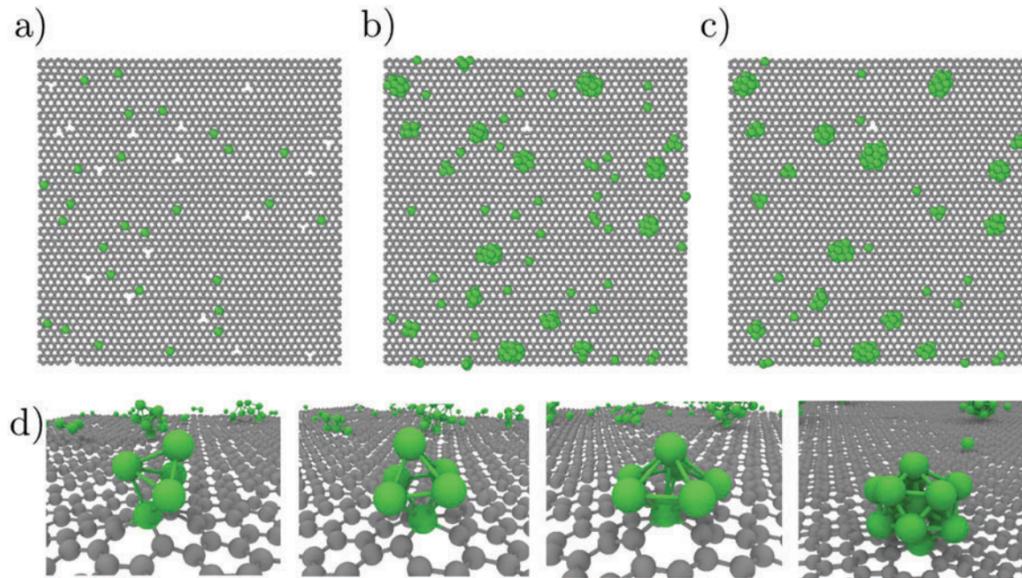


Figura 4.16: Cobertura de la superficie del grafeno durante los primeros ps de la simulación; en verde y gris se muestran los átomos de Ni y C, respectivamente. Las imágenes (a-c) muestran el grafeno posterior a la deposición de 40, 140 y 200 átomos de Ni. En la imagen (d) se muestra el primer escenario del crecimiento de algunos cúmulos; Ni₅, Ni₆, Ni₇ y Ni₁₃. La porosidad es del $\theta_d = 0.5\%$ a una temperatura $T = 800\text{K}$

el número de vacancias. La alta movilidad del Ni sobre el grafeno fue similar a otros átomos metálicos, tales como el Pt y el Au los cuales presentan energías de enlace similares [94, 118], a pesar de su energía mucho menor encontrada en el grafeno.

Además, se observó que la movilidad de los dímeros de Ni fue mayor incluso que la de los monómeros, lo que evitaría aglomeración de cúmulos. Esto en primera instancia puede resultar poco intuitivo, pero cuando dos átomos de Ni forman un enlace, la energía potencial cae $\sim 1\text{ eV}$, incrementando su energía cinética y por ende su movilidad. Eventualmente los dímeros no anclados más termalizados tuvieron un camino medio más corto antes de encontrarse con una vacancia. En el proceso se observaron dos tiempos importantes: (1) el tiempo de nucleación que es de $t = 1.1\text{ ns}$ y posteriormente (2) al finalizar $t = 2\text{ ns}$ ya que todos los átomos han ocupado una vacancia. El tamaño promedio del cúmulo N crece linealmente con la temperatura T , empezando la nucleación en etapas cercanas al proceso de deposición. En tiempos mayores, se observó una tendencia a formar cúmulos de gran tamaño a temperaturas altas. Otro efecto de la temperatura es el incremento del camino medio de un átomo metálico.

Un mejor indicador de la aparición de cúmulos de mayor tamaño es la frecuencia ponderada, la cual es simplemente la probabilidad de tener un tamaño de cúmulo de cierto tamaño (N) vs uno pequeño. Por ejemplo, para una $T = 1000\text{ K}$, el 90% de los átomos pertenecerán a cúmulos de tamaños $N = 40$ átomos aproximadamente.

Considerando un total de 200 átomos de Ni, el 10% formaron parte de un cúmulo de al

menos 40 átomos. Para una $T = 1600$ K, cerca del 30% de los átomos pertenecieron a cúmulos de tamaño $N = 40$. El monótono decrecimiento de los cúmulos estuvo en función del tamaño de los cúmulos. Esto ocurrió como una generalidad a causa de los defectos en el sustrato. Otro parámetro que afecta la dinámica del crecimiento de los cúmulos es la porosidad d . A medida que este parámetro creció, el camino medio decreció, haciendo la nucleación en la vacancia fácil e inhabilitando el crecimiento de cúmulos de mayor tamaño. Bajo condiciones experimentales, estos resultan ser parámetros importantes para controlar el tamaño y crecimiento de las islas metálicas. Mientras que la T ayuda a tener pocos cúmulos y de gran tamaño al incrementar la porosidad causó un efecto contrario. Cuando $T \sim 1600$ K la energía cinética del cúmulo le permite moverse casi libremente alrededor de la vacancia, haciendo un corte transversal en forma de un círculo de diámetro cercano a $2d$ donde d es el diámetro del cúmulo. Este último defecto incrementó la tendencia a formar cúmulos de gran tamaño. En resumen, no hay una nucleación homogénea. La frecuencia de los tamaños de los cúmulos está en función a su monótono decrecimiento. Además, los átomos de Ni sobre el grafeno causaron modificaciones estructurales tales como la rugosidad de la hoja modificando importantes propiedades mecánicas en el sistema.

Debido a que los cálculos derivados de MD son procesos estocásticos, se requieren de un número finito de simulaciones para tener una buena estadística y resultados robustos, por lo cual, se realizó un modelo basado en el método de Montecarlo el cual tiene como objetivo modelar islas puntuales para complementar y reforzar los resultados obtenidos con MD. Este modelo es similar al presentado por Bartelt y Evans [119]. Sin embargo, se realizaron modificaciones de acuerdo a los resultados observados con MD.

- La difusión de átomos libres en el grafeno. La energía de activación para este proceso en el caso de Ni es $E_d = 0.05$ eV; para otros metales $3d$ están es de 0.4 eV [83].
- La difusión de los átomos metálicos hacia una vacancia. La energía de enlace del Ni (o cualquier otro metal $3d$) desde la vacancia E_V es de al menos $E_V = 6$ eV [85].
- La desintegración de los cúmulos de Ni (ya anclados a la vacancia) puede ser estimada por la energía de enlace de sus dímeros, Ni_2 , $E_b = 3.53$ eV, para otros metales $3d$ está en el rango de energía de $E_b = 1.6$ eV (Mn_2) hasta 5.9 eV (Ti_2), en promedio una energía de 3.5 eV para la serie de metales $3d$ [120].

La ecuación de Arrhenius puede ser empleada para relacionar la tasa de estos eventos con sus energías a una temperatura dada.

El coeficiente de difusión es entonces

$$D = ga^2v_0e^{-\frac{Ek_b}{T}} \quad (4.5)$$

Donde g es un factor geométrico de orden 1 y a es una constante de parámetro de red, v_0 es la frecuencia de intentos, y E es la energía de activación. Podemos estimar el prefactor usando un valor experimental relacionada al sistema [121].

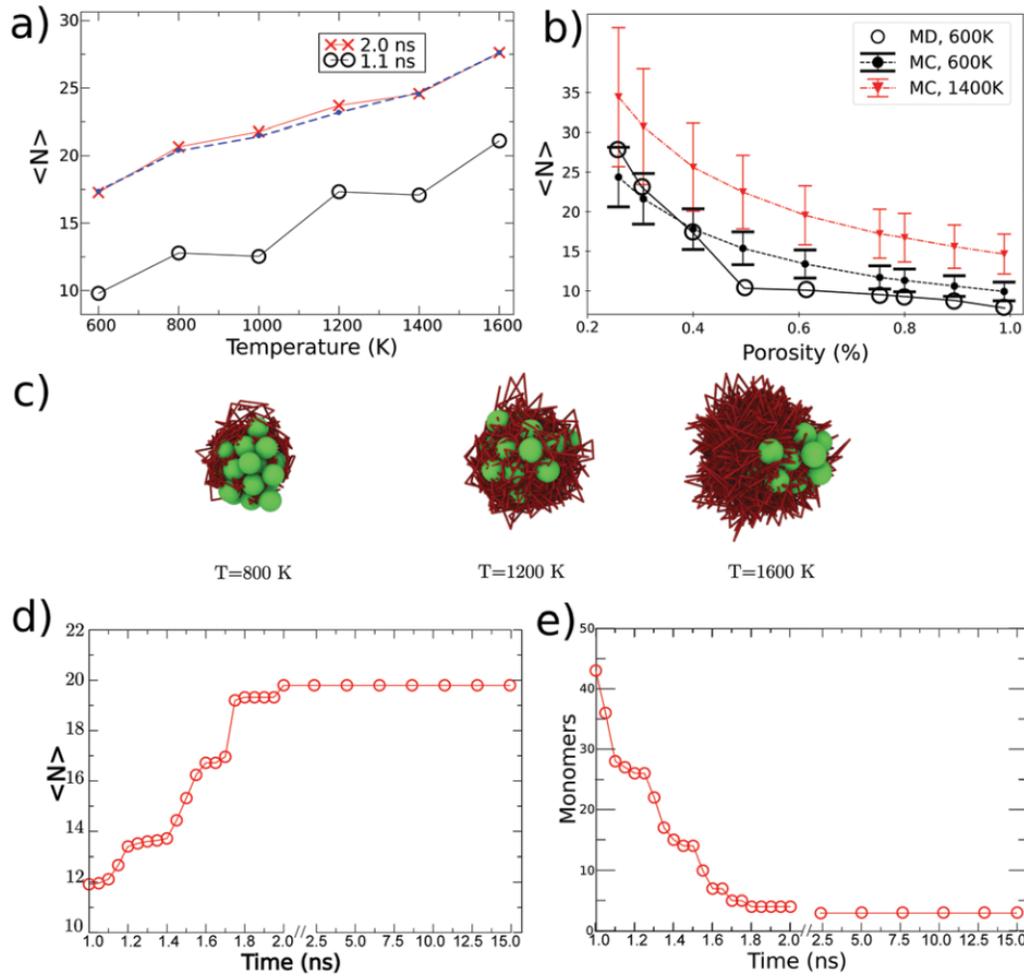


Figura 4.17: (a) Muestra el tamaño promedio (número de átomos) como una función de la temperatura para dos instantes representativos y una porosidad de $\theta_d = 0.4\%$. Las líneas punteadas son resultado de un ajuste realizado usando el modelo de Montecarlo (MC). (b) Número promedio de átomos por cúmulo para diferentes porosidades (θ_d) de grafeno a una temperatura $T= 600\text{K}$. Resultados de la simulación por MC incluyendo la desviación estándar. Solo los cúmulos con $N \geq 2$ fueron considerados. (c) Líneas de trayectoria a diferentes temperaturas par un cúmulo de N_{23} representativo anclado a la vacancia. Los diámetros de los cúmulos son de 10.5, 10.9 y 12.9 Å de acuerdo a T. (d y e) Promedio del tamaño del cúmulo y número de monomeros como una función del tiempo para $T = 800$ K y $\theta_d = 0.04\%$.

Tabla 4.4: Energías de activación del proceso; difusión de átomos libres, difusión desde la vacancia y desde un cúmulo. Factores de Boltzmann asociados y coeficientes de difusión para una temperatura $T = 1000$ K.

E (eV)	Factor de Boltzmann	$D(\text{ms}^{-2})$
$E_d = 0.05$	0.5	10×10^{-8}
$E_V = 6.0$	5.7×10^{-31}	4×10^{-39}
$E_b = 3.5$	2.3×10^{-18}	3×10^{-26}

En la Tabla 4.4 se puede observar que el factor de Boltzmann es la clave para desacoplar el proceso de difusión dentro de dos diferentes escalas temporales, lenta y rápida. Mientras que la escala lenta es demasiado lenta para propósitos experimentales, la escala rápida es demasiado rápida para ser observada experimentalmente por técnicas experimentales tales como TEM. Un error en la estimación de los factores es efectivamente irrelevante. Un estudio del acoplamiento por TEM de alta resolución mostró este desacoplamiento de la escala de tiempo de diferentes procesos, mostrando que mientras algunos eventos son demasiado rápidos para tomarse en cuenta, otros presentan un coeficiente de difusión cercano a 1 nms^{-1} , y finalmente otros procesos no fueron observados durante el proceso del experimento [121, 93]. Este análisis es válido para un amplio rango de temperaturas, pero para este estudio se limitaron para un rango de temperaturas relativamente altas ($T \sim 1000 \text{ K}$) y una tasa de deposición lenta (r), tal que un átomo de Ni puede viajar una larga distancia entre los eventos de deposición, y como esos eventos están claramente separados en el tiempo, la formación de cúmulos no anclados es poco probable; así que se ignoró tal posibilidad. Esta observación intuitiva ha sido corroborada por resultados obtenidos en las simulaciones de MD.

Una concentración de defectos al $\theta_d \sim 1\%$ es suficientemente pequeña para ignorar la coalescencia entre las islas de Ni sin comprometer la validación del modelo. Otro efecto de esta suposición es que la sección transversal de cúmulos grandes puede ser una importante fracción del área total considerada en la simulación.

Bajo estas consideraciones, se propuso el siguiente modelo simplificado: la probabilidad de un átomo de Ni ambulante al unirse a un defecto o a otro cúmulo es proporcional a su sección transversal efectiva. Este es el efecto más importante a considerar. Incluso es posible ignorar la red subyacente del agregado del Ni ya que el átomo del metal puede difundir libremente antes de unirse aleatoriamente a la vacancia.

Específicamente, la probabilidad de que un átomo libre se ancle a un cúmulo o defecto i es:

$$P_i = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \quad (4.6)$$

donde A_i es el área efectiva de los i -ésima. Para simplificar esto, se asumió que la forma del cúmulo es semi esférico. Específicamente se usó $A_i = \pi r_i^2$, con $r_i = \sqrt[3]{\frac{3n}{8\pi}}a + r_c$, donde n es el número de átomos de los agregados, a es el parámetro de red del Ni en bulto y r_c es la distancia para la cual la vacancia o la isla puede atrapar a los átomos ambulantes. En la práctica, r_c es el parámetro libre.

Las ecuaciones de peso para el número de cúmulos con s átomos, n_s , son:

$$\frac{dn_s}{dt} = rn_{s-1} \frac{A_{s-1}}{\sum_j A_j} \quad (4.7)$$

donde r es la tasa de deposición, la cual puede ser tomada como una unidad sin pérdida

generalmente (se excluyó la nucleación entre los átomos ambulantes). Se encontró una solución analítica de este conjunto de ecuaciones la cual está más allá del presente estudio. Sin embargo, fue fácilmente inferir que una vez que el tamaño del cúmulo es suficientemente grande ($A_i \sim \sum_j A_j$), una gran fracción de los Ni depositados son anclados a este. Entonces, es de esperarse una distribución inhomogénea de tamaños de cúmulos. Los cúmulos mas grandes se convierten en cúmulos más grandes mucho más rápido que los más pequeños. Estas ecuaciones pueden ser resueltas en el marco del modelo de Montecarlo [122], para diferentes distribuciones iniciales de vacancias y átomos metálicos [38].

Bibliografía

- [1] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, 2008, pp. 385–388.
- [2] D. Li and R. B. Kaner, *Science*, 2008, **320**, 1170–1171.
- [3] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, *Science*, 2008, **319**, 1229–1232.
- [4] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 1308–1308.
- [5] K. S. Novoselov, F. S. D. Jiang, V. V. K. T. J. Booth, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, **102**, 10451–10453.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–669.
- [7] S. V. M. D. J. M. I. K. I. V. G. S. V. D. A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nature*, 2005, **438**, 197–200.
- [8] H. L. S. Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan and P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201–204.
- [9] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2010, **35**, 52–71.
- [10] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Letters*, 2008, **8**, 902–907.
- [11] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**, 109–162.
- [12] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, **324**, 1312–1314.
- [13] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2865–2873.
- [14] K. S. Kim, H. J. Y. Zhao, J. M. K. S. Y. Lee, J.-H. A. K. S. Kim, J.-Y. C. P. Kim, and B. H. Hong, *Nature*, 2009, **457**, 706.
- [15] L. B. Gao, J. P. Z. W.C. Ren, Z. P. C. L. P. Ma, and H. M. Cheng, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 183109.

- [16] Y. Zhang, T. Gao, S. Xie, B. Dai, L. Fu, Y. Gao, Y. Chen, M. Liu, and Z. Liu, *Nano Research*, 2012, **5**, 402–411.
- [17] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang, *Small*, 2011, **7**, 1876–1902.
- [18] M. Escobar, M. S. Moreno, R. J. Candal, M. C. Marchi, A. Caso, P. I. Polosecki, G. H. Rubiolo, and S. Goyanes, *Applied Surface Science*, 2007, **254**, 251 – 256.
- [19] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*, 2011, **5**, 26–41.
- [20] H. Ayako, H. S. Kazu, A. Gloter, U. Koki, and I. Sumio, *Nature*, 2004, **430**, 870.
- [21] M. H. Gass, A. L. B. U. Bangert, P. N. P. Wang, and A. K. Geim, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 676–681.
- [22] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, and A. Zettl, *Nano Letters*, 2008, **8**, 3582–3586.
- [23] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gómez-Rodríguez, *Physical Review Letters*, 2010, **104**, 096804.
- [24] A. Krasheninnikov, P. Lehtinen, A. Foster, and R. Nieminen, *Chemical Physics Letters*, 2006, **418**, 132 – 136.
- [25] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, and P. R. Briddon, *Physical Review B*, 2003, **68**, 144107.
- [26] N. Fukata, A. Kasuya, and M. Suezawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**, 854.
- [27] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer, and A. Seeger, *Philosophical Magazine A*, 1979, **40**, 701–728.
- [28] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, A. P. Douvalis, and I. S. Sanders, *Nature*, 2002, **420**, 156–159.
- [29] H. Lee, Y.-W. Son, N. Park, S. Han, and J. Yu, *Physical Review B*, 2005, **72**, 174431.
- [30] S. Okada and A. Oshiyama, *Physical Review Letters*, 2001, **87**, 146803.
- [31] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Physical Review Letters*, 2004, **93**, 187202.
- [32] E. J. Duplock, M. Scheffler, and P. J. D. Lindan, *Physical Review Letters*, 2004, **92**, 225502.
- [33] J. M. Carlsson and M. Scheffler, *Physical Review Letters*, 2006, **96**, 046806.
- [34] P. Ruffieux, O. Gröning, P. Schwaller, L. Schlapbach, and P. Gröning, *Physical Review Letters*, 2000, **84**, 4910–4913.

- [35] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz, *Physical Review Letters*, 2003, **91**, 227201.
- [36] K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima, *Physical Review Letters*, 2005, **94**, 155502.
- [37] A. Kis, J. S. G. Csányi, E. C. T. N. Lee, W. B. A. J. Kulik, J. Brugger, and L. Forró, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 153.
- [38] F. J. Valencia, E. E. Hernandez-Vazquez, E. M. Bringa, J. L. Moran-Lopez, J. Rogan, R. I. Gonzalez, and F. Munoz, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**.
- [39] J. Choi, Y.-H. Kim, K. J. Chang, and D. Tománek, *Physical Review B*, 2003, **67**, 125421.
- [40] O. V. Yazyev and L. Helm, *Physical Review B*, 2007, **75**, 125408.
- [41] J. J. Palacios and F. Ynduráin, *Physical Review B*, 2012, **85**, 245443.
- [42] L. Li, S. Reich, and J. Robertson, *Physical Review B*, 2005, **72**, 184109.
- [43] J. Ma, D. M. Alfé, A. Wang, and E. S. Wales, *Physical Review B*, 2009, **80**, 033407.
- [44] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, *Science*, 1998, **280**, 567–569.
- [45] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature*, 2000, **403**, 512–515.
- [46] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and B. Delley, *Physical Review Letters*, 1998, **80**, 2893–2896.
- [47] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Science*, 2005, **309**, 1542–1544.
- [48] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekhöner, P. Wahl, and K. Kern, *Physical Review Letters*, 2002, **88**, 096804.
- [49] P. Wahl, L. Diekhöner, M. A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, and K. Kern, *Physical Review Letters*, 2004, **93**, 176603.
- [50] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, and H.-J. Gao, *Physical Review Letters*, 2007, **99**, 106402.
- [51] D.-J. Choi, M. V. Rastei, P. Simon, and L. Limot, *Physical Review Letters*, 2012, **108**, 266803.
- [52] L. Li, Y.-Y. Ni, Y. Zhong, T.-F. Fang, and H.-G. Luo, *New Journal of Physics*, 2013, **15**, 053018.
- [53] D. Krychowski, J. Kaczkowski, and S. Lipinski, *Physical Review B*, 2014, **89**, 035424.

- [54] D. Jacob and G. Kotliar, *Physical Review B*, 2010, **82**, 085423.
- [55] T. Eelbo, M. Waśniowska, M. Gyamfi, S. Forti, U. Starke, and R. Wiesendanger, *Physical Review B*, 2013, **87**, 205443.
- [56] Y. Wang, D. Wong, A. V. Shytov, V. W. Brar, S. Choi, Q. Wu, H.-Z. Tsai, W. Regan, A. Zettl, R. K. Kawakami, S. G. Louie, L. S. Levitov, and M. F. Crommie, *Science*, 2013, **340**, 734–737.
- [57] V. W. Brar, M. S. J. Michelle C. Sherrott, M. C. Seyoon Kim, Laura Kim, L. A. Sweatlock, and H. A. Atwater, *Nature*, 2011, **6**, 43.
- [58] F. Donati, Q. Dubout, G. Autès, F. Patthey, F. Calleja, P. Gambardella, O. V. Yazyev, and H. Brune, *Physical Review Letters*, 2013, **111**, 236801.
- [59] J. Ren, J. P. Haiming Guo, X. W. Yu Yang Zhang, S. D. Hong-Gang Luo, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, *Nano Letters*, 2014, **14**, 4011–4015.
- [60] AlexanderMalesevic, R. Kemps, A. Vanhulsel, M. P. Chowdhury, A. Volodin, and C. V. Haesendonck, *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**, 084301.
- [61] A. K. Geim and P. Kim, *Scientific American*, 2008, **90**, 1.
- [62] G. Eda, H. Emrah Unalan, N. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, and M. Chhowalla, *Applied Physics Letters*, 2008, **93**, 233502.
- [63] H. M. H. P. Company, *Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company*, 2016.
- [64] Z.-S. Wu, S. Pei, W. Ren, D. Tang, L. Gao, B. Liu, F. Li, C. Liu, and H.-M. Cheng, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 1756–1760.
- [65] S. V. M. E. W. H. P. B. M. I. K. F. Schedin, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, **6**, 652–655.
- [66] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Letters*, 2008, **8**, 323–327.
- [67] J. C. Meyer, M. I. K. A. K. Geim, T. J. B. K. S. Novoselov, and S. Roth, *Nature*, 2007, **446**, 60–63.
- [68] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, *Nano Letters*, 2007, **7**, 3394–3398.
- [69] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2822–2830.
- [70] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, and F. Wei, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3723–3728.
- [71] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, and H.-M. Cheng, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3187–3194.
- [72] H. Kim, D.-H. Seo, S.-W. Kim, J. Kim, and K. Kang, *Carbon*, 2011, **49**, 326 – 332.

- [73] S. Q. Chen and Y. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9735–9739.
- [74] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, N. Li, H. Ma, and M. Ye, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 1498–1503.
- [75] G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G. Q. M. Lu, and H.-M. Cheng, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 5306–5313.
- [76] J. Liang, Y. Xu, D. Sui, L. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, F. Li, and Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 17465–17471.
- [77] J. Y. Son, Y.-H. Shin, H. Kim, and H. M. Jang, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2655–2658.
- [78] J. Hu, J. Alicea, R. Wu, and M. Franz, *Physical Review Letters*, 2012, **109**, 266801.
- [79] R. P. Gandhiraman, D. Nordlund, C. Javier, J. E. Koehne, B. Chen, and M. Meyyappan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 18706–18712.
- [80] G. Hähner, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 1244–1255.
- [81] H. Fei, J. Dong, C. Wan, Z. Zhao, X. Xu, Z. Lin, Y. Wang, H. Liu, K. Zang, J. Luo, S. Zhao, W. Hu, W. Yan, I. Shakir, Y. Huang, and X. Duan, *Advanced Materials*, 2018, **30**, 1802146.
- [82] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, and S. Ciraci, *Physical Review B*, 2008, **77**, 195434.
- [83] X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, W. C. Lu, M. C. Tringides, Y. X. Yao, and K. M. Ho, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 9157–9166.
- [84] N. Dimakis, F. A. Flor, A. Salgado, K. Adjibi, S. Vargas, and J. Saenz, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **421**, 252–259.
- [85] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, and R. M. Nieminen, *Physical Review Letters*, 2009, **102**, 126807.
- [86] y. F. I. Montserrat Manadé, Francesc Viñes, *Carbon*, 2015, **95**, 525 – 534.
- [87] K. Nakada and A. Ishii, *Solid State Communications*, 2011, **151**, 13 – 16.
- [88] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *Physical Review B*, 2008, **77**, 235430.
- [89] T. Alonso-Lanza, A. Ayuela, and F. Aguilera-Granja, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 21913–21920.
- [90] T. P. Kaloni, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 25200–25208.
- [91] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, and H.-P. Cheng, *Physical Review B*, 2010, **81**, 205424.
- [92] H. Valencia, A. Gil, and G. Frapper, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 14141–14153.

- [93] O. Cretu, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodríguez-Manzo, L. Sun, R. M. Nieminen, and F. Banhart, *Physical Review Letters*, 2010, **105**, 196102.
- [94] G. Yanjie, S. Litao, and B. Florian, *Small*, 2008, **4**, 587–591.
- [95] M. Amft, B. Sanyal, O. Eriksson, and N. V. Skorodumova, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, **23**, 205301.
- [96] Y. Tang, H. Zhang, Z. Shen, M. Zhao, Y. Li, and X. Dai, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 33208–33218.
- [97] A. M. Valencia and M. J. Caldas, *Physical Review B*, 2017, **96**, 125431.
- [98] A. Ishii and K. Nakada in *Graphene Simulation*, ed. J. R. Gong; InTech, Rijeka, 2011; chapter 1.
- [99] <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm>.
- [100] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, and S. Ciraci, *Physical Review B*, 2008, **77**, 195434.
- [101] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1 – 19.
- [102] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 9396–9409.
- [103] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 1040–1053.
- [104] K. Yoon, A. Ostadhossein, and A. C. van Duin, *Carbon*, 2016, **99**, 58 – 64.
- [105] K. D. Nielson, A. C. T. van Duin, J. Oxgaard, W.-Q. Deng, and W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**, 493–499.
- [106] J. E. Mueller, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 4939–4949.
- [107] L. Meng, J. Jiang, J. Wang, and F. Ding, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 720–724.
- [108] Y. Lu and X. Yang, *Carbon*, 2015, **81**, 564 – 573.
- [109] E. Neyts and A. Bogaerts, *Carbon*, 2014, **77**, 790 – 795.
- [110] A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano, and K. Fujiwara, *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, **100**, 052087.
- [111] G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B*, 1993, **47**, 558–561.
- [112] G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, 1996, **6**, 15.
- [113] G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B*, 1996, **54**, 11169–11186.

- [114] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters.*, 1996, **77**, 3865.
- [115] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 154104.
- [116] M. Batzill, *Surface Science Reports*, 2012, **67**, 83 – 115.
- [117] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, 2006, **27**, 1787–1799.
- [118] R. N. Lenz Baldez, P. Piquini, A. A. Schmidt, and M. A. Kuroda, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 22153–22160.
- [119] M. C. Bartelt and J. W. Evans, *Physical Review B*, 1992, **46**, 12675–12687.
- [120] M. Valiev, E. J. Bylaska, and J. H. Weare, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **119**, 5955–5964.
- [121] Y. Gan, L. Sun, and F. Banhart, *Small*, 2008, **4**, 587–591.
- [122] M. Allen and D. Tildesley, *Clarendon Pr*, 1987.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se abordaron dos problemas de adsorción de átomos magnéticos de la serie $3d$, de los metales de transición, sobre la superficie de metales nobles. En particular se analizó la adsorción del trímero de manganeso sobre la superficie (111) de Cu y Au y la adsorción de Ni sobre grafeno prístino y con una vacancia simple. Estos fenómenos son importantes tanto por sus aplicaciones potenciales tecnológicas, como por la importancia de entender las interacciones magnéticas de los metales de transición adsorbidos sobre la superficie de metales nobles.

Bajo el marco de la teoría del funcional de la densidad, se calcularon las propiedades físicas de un sistema compuesto por el trímero Mn_3 adsorbido sobre una superficie (111), tanto de Cu como Au. Teóricamente, la descripción de la adsorción del monómero y del dímero de Mn sobre superficies de metales nobles (Cu, Ag y Au), muestran que los sitios de adsorción preferenciales son los centrados en los triángulos de la superficie (111). Sin embargo, dado que pueden ser de dos tipos, uno con un átomo de la segunda capa justo abajo del centro del triángulo (tipo *hcp*) y otro sin el átomo (tipo *fcc*), el sitio con mayor energía de enlace puede ser de uno u otro tipo dependiendo del sustrato. En el caso de las superficies de Cu y Au, se observan propiedades similares, siendo los sitios de menor los tipo *fcc*. Por ello, al agregar un tercer átomo se colocó en un sitio vecino equivalente a los otros dos.

En la superficie (111) de una red *fcc*, se analizó la adsorción de dos isómeros del trímero de Mn sobre el plano xy : la cadena lineal y un arreglo triangular. En el caso de una cadena lineal, los resultados fueron consistentes con los reportados en la literatura en sistemas de superceldas de menor tamaño (3×3). Se reportó que la configuración de menor energía es aquella en la que los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente. El caso del arreglo triangular es mucho más complejo. En éste, se encontraron dos configuraciones de sitios vecinos *fcc* donde es posible adsorber los átomos de Mn sobre las superficie de Cu(111) y Au(111). La diferencia de estas configuraciones, radica principalmente en que en un caso no hay debajo del centro del trímero átomos de la superficie (configuración Δ) y en el segundo si lo hay (configuración \mathbf{H}). Obviamente los números de coordinación entre los átomos de Mn y los del sustrato son diferentes: En el caso Δ el total de enlaces del Mn son 6 y en el \mathbf{H} son 7. Esto claramente afecta a la superficie a nivel estructural, causando deformaciones locales, y en menor grado a los primeros vecinos de Cu (Au) de aquellos átomos de la superficie que

están en coordinación al Mn.

De acuerdo a la literatura, se ha reportado que el estado de menor energía es un estado magnético NC, donde el trímero de Mn presenta una geometría equidistante. Sin embargo, nuestros resultados muestran que el estado de menor energía es un arreglo de triángulo isósceles en el que los átomos del lado mas corto se acoplan antiferromagnéticamente y el mas alejado puede adoptar cualquier dirección, hacia arriba o hacia abajo. El arreglo que le sigue en energía es el NC y, más alejado, el estado FM. Esto fue observado en ambos sustratos en las supercelda de 5×5 . Comparando estas distancias con agregados libres donde el carácter magnético del Mn es fácilmente influenciado por las distancias entre los átomos de Mn, observamos que las distancias del trímero adsorbido en los sustratos de Cu y Au son notablemente mayores. En el caso de la superficie de Cu se muestra que la adsorción del Mn, también afecta a la capa adyacente a la superficie, pero en el Au esta parece ser casi nula. Por otro lado, la diferencia de energías que se presenta entre los arreglos Δ y \mathbf{H} es notablemente marcado, ya que encontramos que una diferencia de energía de alrededor de 270 y 350 meV para la supercelda de 4×4 y 5×5 respectivamente, favoreciendo a los agregados que están en un arreglo Δ .

Si bien, los agregados libres de Mn presenta cambios en su comportamiento magnético en relación con la distancia interatómica, hemos observado que, al estar adsorbido en la superficie de un metal noble, el trímero no presenta cambios drásticos, pero la superficie si presenta cambios importantes, los cuales están relacionados con el tamaño de la celda.

Por otro lado, el análisis de la estructura electrónica corrobora que los cambios debido a la adsorción del Mn sobre la superficie son principalmente locales. En el caso del Cu, la participación y cambio en la población electrónica está principalmente a cargo de los electrones d . Mientras que en el caso del Au hay una participación de los electrones s y d donde hay un apantallamiento electrónico, dejando así a aquellos átomos coordinados a Mn con una carga que produce un momento magnético casi nulo.

Las propiedades físicas de la adsorción y movilidad del átomo de níquel a través de la red del grafeno prístino y con una vacancia simple fueron exploradas realizando cálculos autoconsistentes de primeros principios con el paquete VASP y el método de cNEB. Dichos cálculos fueron realizados en el marco de la teoría del funcional de la densidad tomando en cuenta la polarización del espín en una supercelda $8 \times 8 \times 1$.

Encontramos que en el grafeno prístino el sitio de menor energía de adsorción es el sitio \mathbf{H} con una E_{ad} de -1.493 eV, seguido del sitio \mathbf{B} con E_{ad} de -1.257 eV y finalmente el sitio \mathbf{T} con una E_{ad} de -1.183 eV. El Ni en el sitio de menor energía presentó un alto número de coordinación, 6 enlaces Ni-C simétricos. Debido a esto, la frecuencia vibracional de tensión aumenta cuando el átomo de Ni presenta un menor número de coordinación, ya que hay menos restricción al movimiento.

La estructura electrónica del sistema Ni-grafeno prístino mostró que los cambios se presentan al rededor del nivel de Fermi, así como la distribución de cargas electrónicas ocurre

de manera simétrica entre los primeros vecinos de C y Ni, con pequeñas contribuciones de los átomos de C a segundos vecinos.

En el grafeno con una vacancia simple se eligió una celda lo suficientemente grande para tener aislada a la vacancia y estudiar la interacción entre la vacancia y el Ni, para evitar la interacción entre vacancias en el sistema periódico. La concentración de esta es de $1/128$ átomos de C y observamos que existen 15 sitios inequivalentes en los cuales es posible adsorber el átomo de Ni. Al permitirle al sistema relajarse, encontramos que la vacancia sufre distorsiones de Jahn-Teller causando que el sistema presente una energía menor de 332 meV en referencia con la vacancia sin distorsiones (C_{3V}). Este defecto es conocido como $V_1(5-9)$ debido a que se forma un enlace débil σ entre dos de los átomos de C, dejando al tercer átomo con un enlace suelto.

Como se ha reportado en la literatura, los defectos como las vacancias producen un momento magnético en el grafeno. En la supercelda $8 \times 8 \times 1$ encontramos un momento magnético total de $1.15 \mu_B$, el cual está distribuido principalmente en los átomos de C que forman la vacancia.

El análisis de la estructura de bandas y de la densidad de los estados electrónicos en el grafeno limpio con una vacancia simple mostraron que los cambios electrónicos más importantes ocurren cerca del nivel de Fermi, además de un desdoblamiento de bandas. Los mapas de colores ELF mostraron una deficiencia electrónica en el centro de la vacancia, así como una acumulación electrónica, la cual forma el enlace suelto y un átomo con una zona de color azul-púrpura en el átomo de C con el enlace suelto. Dichos mapas y análisis contribuyen en la rectificación de la distribución electrónica provocada por la vacancia, afectando a los átomos de C y primeros vecinos alrededor de la vacancia.

En el sistema Ni-grafeno con una vacancia simple, encontramos que el sitio a presenta la menor energía de adsorción, -6.713 eV. Fuera de la vacancia, la energía de adsorción del Ni en el grafeno crece drásticamente, siendo el sitio b el de menor energía (-2.304 eV) de entre los 12 sitios restantes. Mientras que los sitios c a o presentaron energía de adsorción de -1.604 a -1.466 eV. Con base en la literatura, la topología de una estructura y los resultados presentados en este trabajo, se observó que la vacancia ejerce una fuerte atracción sobre el átomo de Ni cuando este está en sitios alrededor de la vacancia (b y c).

Por otra parte, el análisis de la estructura electrónica mostró que la interacción y redistribución electrónica es semi-local, pues afecta a los primeros y segundo vecinos del Ni en la red de C. Cuando Ni es adsorbido en la vacancia, se observó una redistribución de cargas muy simétrica y la presencia de nuevos estados electrónicos muy cerca del nivel de Fermi ($0.25-0.5$ eV) el cual es ocupado por los electrones d que provienen del Ni. Mientras que, en los sitios circundantes a la vacancia, la estructura electrónica presenta similitudes con el caso del grafeno limpio con una vacancia simple.

La migración del átomo de Ni a través de la superficie del grafeno fue descrita mediante cálculos de primeros principios usando el método de la banda elástica (cNEB). Encontramos

que las barreras de energía en el grafeno prístino son de 224 meV, pasando de un sitio **H** a otro sitio vecino equivalente. Para el grafeno con una vacancia simple, debido a que la vacancia es el sitio donde se enlaza el Ni con mayor energía (5 eV), el átomo de Ni tenderá a moverse y, finalmente, el sitio de adsorción será éste. En este estudio analizamos tres posibles trayectorias de desplazamiento del Ni cerca de la vacancia. Dos de estas llegan a la vacancia a través de los sitios *f-c-a* y *d-b-a*. La otra trayectoria estudiada es una en la que se mueve el Ni por sitios en la periferia de la vacancia, *c-c'-b*. Encontramos que la trayectoria de *f-b-a* presenta las barreras de energía más pequeñas por lo cual suponemos que es un camino de menor energía y con altas probabilidad de que el átomo de Ni transite por él. Nuestros resultados permiten trazar diferentes trayectorias desde los sitios más alejados al centro de la vacancia.

En los estudios realizados sobre la formación de agregados de Ni en vacancias por métodos semi-empíricos y estocásticos como la dinámica molecular se encontró que la porosidad del grafeno (número de vacancias por unidad de superficie), tiene una gran influencia en el tamaño de dichos cúmulos, así como la temperatura. En porcentajes bajos de porosidad se encontró que el tamaño de los cúmulos es grande. Como es de esperar, la temperatura es un factor importante en la migración de los átomos y en el tamaño de los cúmulos; a más altas temperaturas hay mas movilidad y el tamaño de los agregados es mayor.

La migración de agregados metálicos no ha sido completamente descrita, pues a nivel experimental los límites de la resolución de técnicas y aparatos aun no es suficiente para describir con gran precisión dicha interacción. Sin embargo, los resultados obtenidos por cálculos teóricos permiten crear una visión más general de estas interacciones a escalas atómicas.

En este trabajo se presentó un análisis en sistemas compuestos de metales magnéticos de la serie *3d* sobre superficies no magnéticas usando cálculos de primeros principios. Una de las principales motivaciones en este trabajo fue describir las interacciones electrónicas entre el Ni y el C, así como describir configuraciones de menor energía, crear y describir trayectorias de migración. La importancia de conocer las características fundamentales de estos sistemas tiene un gran impacto en el diseño de estructuras, ya que, de esta manera, su implementación, producción y propiedades proporcionarán un control más preciso sobre los materiales. A pesar de que los resultados son obtenidos usando cálculos de primeros principios, bajo el marco de la DFT independiente del tiempo, se ha logrado dar una perspectiva fidedigna desde el punto de vista de la física fundamental de cómo se comportan los sistema de estudio. Estos resultados, junto con los resultados experimentales, ofrecen un conocimiento más amplio y válido para futuras aplicaciones en áreas de la electrónica moderna.

5.1. Perspectivas

A partir de los resultados presentados y de la discusión de este trabajo de tesis doctoral, se sugieren las siguientes perspectivas en relación con los temas de estudio:

En el sistema Mn/Cu(111) y Mn/Au(111) se realizará el cálculo del trímero de Mn adsorbido en el estado magnético NC en el arreglo Δ con la finalidad de hacer una comparación en ambos sustratos comparando los efectos de las distancias interatómicas como restricción para el trímero. Además se realizarán estudios más detallados de la redistribución de carga electrónica y del origen de los diferentes comportamientos magnéticos. Este material formará parte de un artículo de investigación que está en proceso.

El sistema Ni/grafeno presenta un gran número de aplicaciones. Existe el interés en la disociación de moléculas CO_2 en un sistema. También, a partir de la adsorción de átomos de Ni en vacancias simples, se puede realizar un estudio del crecimiento de agregados de Ni con tamaños de entre 2 a 13 átomos. Este estudio se realizará bajo cálculos de primeros principios y puede ser complementado con experimentos de Ni_xO anclado a grafeno con defectos.

Apéndice A

Artículos publicados



Cite this: DOI: 10.1039/c7cp08642c

Growth of Ni nanoclusters on irradiated graphene: a molecular dynamics study

 F. J. Valencia,^{b,c,f} E. E. Hernandez-Vazquez,^d E. M. Bringa,^e J. L. Moran-Lopez,^d
 J. Rogan,^{b,c} R. I. Gonzalez ^{a,c} and F. Munoz ^{*b,c}

We studied the soft landing of Ni atoms on a previously damaged graphene sheet by means of molecular dynamics simulations. We found a monotonic decrease of the cluster frequency as a function of its size, but few big clusters comprise an appreciable fraction of the total number of Ni atoms. The aggregation of Ni atoms is also modeled by means of a simple phenomenological model. The results are in clear contrast with the case of hard or energetic landing of metal atoms, where there is a tendency to form mono-disperse metal clusters. This behavior is attributed to the high diffusion of unattached Ni atoms, together with vacancies acting as capture centers. The findings of this work show that a simple study of the energetics of the system is not enough in the soft landing regime, where it is unavoidable to also consider the growth process of metal clusters.

 Received 26th December 2017,
 Accepted 3rd April 2018

DOI: 10.1039/c7cp08642c

rsc.li/pccp

1 Introduction

Besides the inherent mechanical and electronic properties of graphene,^{1,2} some of its most promising aspects include the presence of defects such as vacancies or adatoms. This feature opens a door to a huge range of possibilities to tailor the already remarkable graphene properties.^{3,4} In particular, the deposition of metallic atoms has been proposed as a way to improve the catalytic properties⁵⁻⁷ of graphene and has also been suggested as a promising candidate for energy storage⁸ and signal transduction.⁹ However, metal clusters interact weakly with graphene¹⁰ leading to the agglomeration and formation of large structures, with high diffusivity of metal atoms on graphene,¹¹ and the decrease of catalytic activity by cluster agglomeration.

Among the strategies to anchor metal clusters to a graphene sheet, the creation of Moire's patterns^{12,13} between the substrate and the graphene layer produces mono-disperse and equally spaced clusters. Similarly, it has been observed that defects on the substrate supporting graphene can pin metal

adatoms on a graphene layer, leading to the growth of independent metal nanoislands.¹⁴ However, there is another, less studied, option to pin metal adatoms over a graphene sheet: using graphene vacancies.¹⁵

Indeed, single vacancies can drastically affect the aggregation and nucleation processes and the growth of metal clusters on a graphene sheet.¹⁶ Due to the defect's dangling bonds the cluster is strongly pinned to this position, preventing its diffusion, in an immense temperature range.^{17,18}

One possibility to achieve the desired single vacancies on the graphene sheet is by bombarding it with energetic metal clusters (energetic landing). In this case the metal clusters damage the graphene sheet upon impacting, removing C atoms. Thus, the metallic clusters are attached to the produced defects.¹⁹⁻²² If the freestanding clusters are mono-disperse in size, they are likely to remain mono-disperse on graphene.

Another possibility is to use a previously damaged graphene sheet,²³ together with the soft landing of the metal atoms. In fact, graphene with a given number of vacancies could be easily achieved²⁴ with ion beams²⁵ or microwave irradiation.²⁶ This procedure has been used to tailor its mechanical²⁷ and electrical properties.²⁸ Soft landing of metal atoms can be achieved by metal evaporation techniques,²⁹ resulting in the desired coverage of adatoms on graphene. This last and least studied case is the subject of this article. By means of molecular dynamics simulations and simple cluster growing phenomenological models, we study the behavior found in the soft landing of Ni atoms on already damaged graphene. We found marked differences with the energetic bombarding case. While the simulations only use Ni – because its interaction with graphene has been extensively studied,^{12,30} our main

^a Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor, Santiago, Chile

^b Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile. E-mail: fmunoz@gmail.com

^c Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Santiago, Chile

^d CONICET and Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

^e Advanced Materials Department, IPICYT, San Luis Potosí, San Luis Potosí, Mexico

^f Núcleo de Matemáticas, Física y Estadística, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor, Chile



Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 18823

First-principles study of Ni adatom migration on graphene with vacancies

E. E. Hernández-Vázquez,^a F. Munoz,^{bc} S. López-Moreno^{kd} and J. L. Morán-López^a

A theoretical study based on first-principles calculations about the interaction and diffusion of Ni atoms on pristine graphene and graphene with a single vacancy is presented. In the first case, we explored the structural changes due to the adsorption of Ni on graphene and the effects on the electronic structure. In the case of graphene with a vacancy, we analyzed the impact of the adsorbed Ni atom on the distortion of the graphene structure and how it depends on the distance from the graphene defect. In the analysis, we observed the changes in the electron localization function and the charge density. By knowing the interaction map of Ni with graphene, and the structural changes of the network, we performed energy barrier calculations within the climbing image nudged elastic band methodology to study the nickel diffusion. Finally, we explored how the vacancy and structural distortions affect the minimum energy paths and the saddle points for nickel moving away, around, and towards the vacancy.

Received 7th February 2019
Accepted 1st June 2019

DOI: 10.1039/c9ra00999j

rsc.li/rsc-advances

1 Introduction

Graphene has attracted great attention from both experimentalists and theoreticians since its experimental synthesis in 2004.^{1–3} This material shows a unique sub-lattice symmetry and is a zero-gap semiconductor with high electron mobility, reaching 1 to $5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature with an intrinsic mobility limit of $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴ Graphene also shows interesting physical phenomena such as the anomalous quantum Hall effect and the presence of massless Dirac fermions.⁵

The understanding of the role of defects in the properties of graphene and carbon-based nanostructures has become essential for the development of several applications and devices based on carbon, such as lithium storage in nanotube-based batteries, environmental applications, and catalytic growth, to name a few.^{6–9} In this sense, it is well known that pristine graphene does not present magnetic properties, but the introduction of defects can be a method to induce that behavior.¹⁰ Some theoretical studies have been devoted to the study of this phenomenon.^{11–13} Graphene magnetism can be achieved with single or double vacancies and Stone–Wales defects; being the most common and stable the single vacancy.¹⁴ These vacancies can promote π long-range order

magnetism; ferromagnetic or antiferromagnetic, depending on the defect sublattice. Even non-magnetic defects have been predicted to display a short-range magnetic order, although measurements of magnetic states have produced contradictory results in graphene oxides.^{15,16} Substitutional atoms in graphene by transition metals (TM), from the 4d and 5d rows, behave similarly regarding their geometrical and magnetic properties. In the case of 3d TM impurities, a larger magnetic moment at the adatom was found for Cr and Mn, which couple antiferromagnetically to the neighbor C atoms.¹⁷ In this sense, there is a great interest in understanding the characteristics that govern the interaction between transition metals and graphene.^{18–21} In another way, besides the interaction of graphene with TM, very recently it was reported the interplay of transition metals with other 2D materials such as C_3N , germanene, phosphorene, stanene, and tin sulfide, to name a few.^{22,23}

A widely studied phenomenon in which the scattering of conduction electrons by magnetic impurities increases as the temperature is lowered, depends strongly on the density of states at the Fermi energy. First-principle calculations have predicted that magnetic impurities on the free-standing graphene exhibit the Kondo effect and that their presence control the density of electronic states at the Fermi level.²⁴

According to experimental reports, intrinsic defects in crystals are not always stationary, and their migration can have a significant influence on the properties of a defective crystal. In graphene, vacancies or Stone–Wales defects, can change not only the properties of graphene itself but the mobility of adsorbed atoms, which could diffuse parallel to the graphene plane. The diffusion of adatoms on pristine graphene require less energy than in graphene with a vacancy due to the strong

^aDivisión de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, Mexico

^bDepartamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile

^cCentro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Santiago, Chile

^dCONACYT – División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, Mexico. E-mail: sinhue.lopez@ipicyt.edu.mx