



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

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Propiedades Magnéticas de Agregados CoAg_N ($N \leq 6$)

Tesis que presenta

Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencia de Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Ricardo Chávez

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre de 2010



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis (**Propiedades Magnéticas de Agregados CoAg_{N-1}**) presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción Ciencia de Materiales fué elaborada por (**Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler**) y aprobada el **23 de noviembre de 2010** 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 Ricardo Chavez
(Director de la tesis)

Dr. Haret-Codriatan Rosu Barbus
(Miembro de comité tutorial)

Dr. José Luis Rodríguez Lopez
(Miembro de comité tutorial)

Dr. Román Lopez Sandoval
(Miembro de comité tutorial)



Créditos Institucionales

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. 271425 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 001 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 21 días del mes de enero del año 2011, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Presidente	IPICYT
Dr. Juan Martín Montejano Carrizales	Secretario	UASLP
Dr. José Luis Rodríguez López	Sinodal	IPICYT
Dr. José Luis Ricardo Chávez	Sinodal	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

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

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó el C.

Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler

sobre la Tesis intitulada:

Estudio teórico de los agregados de AgNCo usando la teoría de la funcional de la densidad

que se desarrolló bajo la dirección de


Dr. José Luis Ricardo Chávez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se expedió el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 21 días del mes de enero de 2011.


Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico





Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares

Agradecimientos

Agradezco a mis padres: Prof. Adán Rubén Rodríguez Domínguez e Ida María Kessler-Bahl por permitirme realizar un estudio de posgrado así como a mis hermanos Dra. Margarita, Matthäus, Theresia y Miguel por la constante motivación para la conclusión del mismo.

Agradezco a mi Asesor el Dr. José Luis Ricardo Chavez por guiarme en la fascinante área de la ciencia computacional de los materiales.

Agradezco al Centro Nacional de Supercómputo (CNS-IPICYT) por brindar la infraestructura y los recursos computacionales para elaborar la investigación de mi maestría, así como la oportunidad de operar dentro del mismo.

Finalmente agradezco al personal y compañeros del IPICYT que formaron parte de un agradable ambiente durante mi formación.

Índice general

1. Introducción	13
2. Teoría	17
2.1. Teoría funcional de la densidad (DFT)	17
2.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn	18
2.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	21
2.4. Método de Kohn-Sham: Principios básicos	22
2.5. Derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham	27
2.6. Funcionales de intercambio y correlación	29
2.7. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	30
2.8. Detalles de la DFT	31
2.9. Espacio recíproco y puntos k	31
2.10. Zona de Brillouin	32
2.11. Energías de corte	33
3. Optimización global de los agregados	36
3.1. Topología de los agregados y teoría de grafos	37
3.2. Determinación de la geometría de los agregados	40
3.3. Relajación de la geometría de los agregados	42
4. Resultados y discusión	45
4.1. Propiedades estructurales de los agregados de CoAg_{N-1}	45

4.2. Análisis del acoplamiento magnético entre la impureza y la matriz	49
4.3. Estabilidad de las configuraciones magnéticas	53
4.4. Densidad de estados	55
4.5. Distribución espacial de la polarización de espín	59
5. Conclusiones	62

Índice de figuras

3.1. Representación de las matrices de adyacencia de agregados de tamaño $N = 5$, cuya topología difiere solamente en un enlace interatómico. El código binario asociado a la matriz aparece debajo de la estructura correspondiente.	37
3.2. Número de estructuras topológicas no equivalentes de los agregados de tamaño $N = 9$ con el número de conectividad N_c . El número total de topologías es 261 080.	39
3.3. Ilustración de la estructura topológica de dos agregados representativos de cinco átomos y sus isómeros generados mediante la colocación de la impureza en los diferentes sitios no equivalentes de cada estructura.	41
3.4. Optimización de la energía del dimerio de plata en función de la distancia interatómica $d[\text{Å}]$ (izquierda). Optimización del tamaño de la supercelda en función de la longitud $L[\text{Å}]$ (derecha).	43
4.1. Ilustración de las geometrías de agregados de CoAg_{N-1} con $N \leq 6$ y agregados Ag_N para las configuraciones magnéticas más estables en la aproximación de esta teoría. Las abreviaturas LS y configuraciones HS, denotan bajo espín $S_z = 0, 1/2$ y de alto espín $S_z = 1, 3/2$. Los grupos de simetría y la energía de cohesión en [eV] se muestran debajo de cada estructura.	46

- 4.2. Ilustración del comportamiento de la energía de cohesión en función del tamaño de los agregados CoAg_{N-1} . Esta energía se define como $E_c = \frac{E(\text{CoAg}_{N-1}) - E(\text{Co}) + (N-1)E(\text{Ag})}{N}$ y aumenta hasta cierto tamaño donde los efectos de la impureza con un número grande de átomos es despreciable. Sin embargo, es importante observar que para números N pares existen brechas de energía considerables entre los agregados más estables de configuraciones (HS) y (LS). En el caso de la plata sucede lo contrario, las brechas de energía entre los estados singulete y triplete, son mucho menores y corresponden a la energía necesaria para pasar un electrón del HOMO al LUMO. 47
- 4.3. Distancias de enlace promediadas de los agregados CoAg_{N-1} , dependiendo del tamaño y configuraciones magnéticas. Las distancias de enlace \bar{d}_{CoAg} se representan con círculos (LS) y triángulos (HS) blancos, mientras que las distancias \bar{d}_{AgAg} , con círculos negros y cruces. 49
- 4.4. Cargas (izquierda) y momentos magnéticos (derecha) de Bader de la impureza magnética de cobalto (azul) y la matriz metálica de plata (círculos [LS] y triángulos [HS] negros) de los agregados CoAg_{N-1} para tamaños $N \leq 6$ 52
- 4.5. Ilustración de las energías de excitación magnéticas del estado fundamental $\Delta E_m = E_{\text{HS}}(S_z = 1, 3/2) - E_{\text{LS}}(S_z = 0, 1/2)$ de los agregados más estables de CoAg_{N-1} 55
- 4.6. Densidad de estados del agregado CoAg_3 . En esta ilustración se desglosa la densidad de estados de la matriz metálica (arriba) y la impureza (abajo) en las diferentes contribuciones de espín y sus respectivas capas s y d 57

- 4.7. Densidad de estados del agregado CoAg_4 . En esta ilustración se desglosa la densidad de estados de la matriz metálica (arriba) y la impureza (abajo) en las diferentes contribuciones de espín y sus respectivas capas s y d 59
- 4.8. Ilustración de distribución de la polarización de espín de los agregados más estables CoAg_3 y CoAg_4 donde las isosuperficies se rigen por el valor de la constante $s_\mu = 0,007855[e]/\text{Å}^3$ 60

Resumen

El presente trabajo es un estudio de la interrelación entre las propiedades estructurales y magnéticas de agregados de plata dopados con una impureza de cobalto. Estos sistemas muestran a nivel experimental interesantes efectos de estabilidad asociados a la presencia de capas electrónicas cerradas, en los cuales se sugiere que la impureza de cobalto pierde completamente su grado de libertad magnético [1]. Para clarificar el papel que juega la impureza de cobalto en las propiedades de estos agregados, hemos llevado a cabo un estudio de la estabilidad de agregados CoAg_N en el marco de la teoría de primeros principios de la funcional de la densidad (DFT). Por lo tanto, para identificar las estructuras más estables se llevó a cabo una optimización global de la geometría con un conjunto de estructuras de partida generadas con ayuda de la teoría de grafos. Para tomar en cuenta la posibilidad de tener distintos acoplamientos magnéticos entre la impureza de cobalto y los átomos de plata, la relajación estructural se llevó a cabo en distintos estados de espín total. Los resultados muestran que para tamaños muy pequeños ($N \leq 6$) la impureza de cobalto preserva su grado de libertad magnético completamente saturado, favoreciendo configuraciones magnéticas de los agregados CoAg_N , pero manteniendo distintos acoplamientos magnéticos con los átomos de plata dependiendo de la paridad del número de electrones de valencia totales.

Abstract

This thesis is a study of the interplay between structural and magnetic properties of silver clusters doped with a cobalt impurity. These systems exhibit interesting stability effects at experimental level related to the presence of closed electron shells, in which it is suggested that the cobalt impurity completely loses his magnetic degree of freedom [1]. To clarify the role of cobalt impurity in the properties of these aggregates, we made a study of the stability of the CoAg_{N-1} clusters in the first principles framework of the density functional theory (DFT). Therefore, to identify the most stable structures, it was carried out a global optimization of the geometry with a set of starting structures generated using graph theory. To take into account the possibility of different magnetic couplings between the impurity of cobalt and the silver atoms, the structural relaxation was carried out in different total spin states. The results have shown that for very small sizes ($N \leq 6$) in the CoAg_{N-1} clusters, the cobalt impurity preserves a saturated magnetic degree of freedom, favoring the magnetic behavior as well as keeping different magnetic couplings with the silver atoms depending on the parity of the total number of valence electrons.

Capítulo 1

Introducción

Los agregados (o cúmulos) atómicos son sistemas de tamaño intermedio entre las moléculas y los sólidos, en los cuales existe una proporción muy importante de átomos superficiales relativos al número total de átomos. Los agregados metálicos fueron producidos y estudiados primeramente por Knight y colaboradores [2]. Estos agregados fueron formados por expansión de un gas de átomos de sodio, equilibrándolos con un gas portador inerte como el argón. El llamativo resultado de este tipo de estudios es la estructura de capas que está relacionada con la abundancia de estos agregados. Específicamente cuando el número relativo de agregados es medido en función del tamaño, existen varios picos pronunciados en los números que corresponden con el llenado de las capas electrónicas en un simple potencial externo de confinamiento. Por ejemplo, la medición experimental obtuvo la abundancia relativa de agregados de sodio, mostrando picos pronunciados para tamaños $n = 8, 20, 40, 58$. Un cálculo de los niveles electrónicos de una sola partícula en un potencial esférico muestra que estos tamaños corresponden a las capas electrónicas que son llenadas: $n = 8 \rightarrow [1s\ 1p]$, $n = 20 \rightarrow [1s\ 1p\ 1d\ 2s]$, $n = 40 \rightarrow [1s\ 1p\ 1d\ 2s\ 1f\ 2p]$, $n = 58 \rightarrow [1s\ 1p\ 1d\ 2s\ 1f\ 2p\ 1g]$, donde la notación estandar de las capas atómicas es utilizada. La excepcional estabilidad de estas configuraciones electrónicas de capa cerrada puede ser utilizada para interpretar y justificar la alta

abundancia de los agregados que corresponden cierto tamaño. Debido a este comportamiento, estos tamaños son llamados “números mágicos”. La secuencia de los números mágicos continúa en valores grandes, pero se hace más difícil de determinar experimentalmente conforme el tamaño crece, debido a la variación de las propiedades de los agregados grandes que es menos dramática cuando el tamaño varía. Es importante remarcar que estos mismos números mágicos de tamaño, son encontrados para varios tipos de elementos metálicos, incluyendo Ag, Au, y Cs aparte de sodio Na, debido a que la valencia de estos elementos es la unidad [3].

Uno de los objetivos principales de la teoría de los agregados es comprender cómo las propiedades de los electrones de los átomos localizados cambian mediante la reubicación de varios átomos. En este contexto, los fenómenos magnéticos y metálicos merecen una atención especial [4]. La naturaleza del magnetismo de los átomos en los agregados es muy diferente que la que se encuentra en sólidos; en el primer caso, el magnetismo viene de los electrones que ocupan estados localizados respetando las reglas de Hund ya establecidas desde los años 1930's [5], mientras que en el sólido los electrones que dan origen al magnetismo son los electrones itinerantes que contribuyen a la conductividad [6].

Uno de los primeros estudios experimentales de agregados metálicos aislados dopados con impurezas ha sido reportado por Janssens y colaboradores [1]. En este trabajo, la estabilidad relativa de agregados de $Ag_N X$ fué analizada mediante técnicas de fotofragmentación y de espectroscopía de masas para $X = Sc, Ti, V, Fe, Co$ y Ni . La intensidad de los espectros de masa en función del número de átomos (llamada también abundancia de los agregados) mostró la existencia de picos pronunciados para agregados de $Ag_{16}Sc^+$, $Ag_{15}Ti^+$, $Ag_{14}V^+$, $Ag_{11}Fe^+$, Ag_9Ni^+ , y $Ag_{10}Co^+$, los cuales corresponden a un número mágico de 18 elec-

trones. Estos resultados fueron comparados con cálculos de química cuántica usando la teoría funcional de la densidad que revelaron una gran estabilidad para esos tamaños debido a la existencia de un espectro de Kohn-Sham de capa cerrada. Sin embargo, a partir de esos resultados experimentales, no se pudo extraer información directa sobre la configuración magnética de la impureza o de su acoplamiento con electrones deslocalizados del agregado metálico. A pesar del progreso realizado en esos trabajos, hay muchos aspectos importantes del problema que aun permanecen inexplorados y que pueden ser cruciales para entender la física de las impurezas magnéticas en agregados metálicos. Esto concierne en particular al régimen de tamaño pequeño donde las propiedades físicas no satisfacen reglas de escalamiento en general, es decir, que dependen fuertemente del número de átomos y de electrones del sistema. Por ejemplo, la dependencia intrínseca de la estructura electrónica en el tamaño y la geometría de los agregados, el entorno local específico de la impureza y la interrelación entre las interacciones locales de Coulomb y la hibridización sd puede afectar la localización de los estados d que son responsables de la estabilización del momento magnético de la impureza. Estos efectos dependen en gran medida de la especie química de los elementos que intervienen en la aleación y debido a ello requieren una interpretación cuántica detallada. Por otro lado, algunos cálculos con modelos electrónicos de muchos cuerpos han demostrado que en los agregados las escalas de energía de las excitaciones de espín más bajas y las isomerizaciones son comparables [7]. Por lo tanto en el presente problema es necesario tratar de manera equivalente los efectos de las correlaciones entre los electrones localizados de la impureza y los electrones deslocalizados del metal, incluyendo los efectos estructurales provenientes de las diferentes geometrías de los agregados y de todas las posibles posiciones de la impureza. Entonces, para describir adecuadamente las propiedades del estado fundamental de estos sistemas parece ser absolutamente necesario realizar un muestreo exhaustivo

de las estructuras de los agregados.

El objetivo principal de esta tesis es investigar sistemáticamente las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de agregados de plata dopados con una impureza de cobalto. Para ello las propiedades del estado fundamental serán determinadas a nivel *ab initio* usando la teoría funcional de la densidad. En particular deseamos cuantificar la formación de momentos magnéticos locales en función del tamaño y de la geometría de los agregados así como de la posición de la impureza.

El resto del manuscrito se organiza de la siguiente manera: En primer lugar, en el Capítulo 2, se lleva a cabo un resumen de la teoría funcional de la densidad con el objetivo de comprender sus bases teóricas y aproximaciones. En el Capítulo 3 se lleva a cabo una discusión de el proceso de optimización de las geometría de los agregados, que es totalmente necesaria ya que como discutimos anteriormente, la geometría que adoptan los agregados es impredecible. En el Capítulo 4 se muestran los resultados. En la primera sección de este Capítulo se lleva a cabo un estudio *ab initio* de la matriz metálica de plata para validar nuestra metodología de optimización, comparando con diferentes autores y posteriormente comprender los efectos que se producen al incorporar la impureza magnética. En la segunda sección, se elabora un análisis de los resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los agregados más estables de CoAg_{N-1} para tamaños del orden de $N \leq 6$. En este análisis se presta especial atención a la comprensión de la estabilidad relativa de las configuraciones magnéticas de más baja energía. En la parte final del Capítulo se presenta un análisis complementario con técnicas avanzadas de la DFT.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Teoría funcional de la densidad (DFT)

En 1964 W. Kohn y P. Hohenberg propusieron la posibilidad de correlacionar directamente la energía de estado base de un sistema de muchas partículas con la densidad electrónica $\rho(r)$ (Teorema de Hohenberg-Kohn). Junto con las ecuaciones de Kohn-Sham desarrolladas en el mismo año por W. Kohn y L. J. Sham, el teorema de Hohenberg-Kohn abrió el paso a un nuevo tipo de física computacional, conocida como la DFT, permitiendo la determinación de la energía del estado base y configuraciones de sistemas de muchas partículas, lo que requiere un inmenso poder computacional. Por esta contribución, le otorgaron el premio Nobel de química a Walter Kohn en 1998. Una descripción detallada de la DFT puede ser encontrada en muchos libros sobre física del estado sólido, o física computacional. La literatura en la cual obtuve esta información es la siguiente: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* por Koch W., Holthausen M. [8] y *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* por R. Paar, W. Yang [9].

2.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn

El teorema de Hohenberg-Kohn fué publicado en 1964, 40 años después de que Thomas y Fermi usaron por primera vez la densidad electrónica como una variable, para calcular las propiedades de un sistema [10]. El primer teorema dice lo siguiente: *el potencial externo $V_{ext}(\vec{x})$ es una única funcional de $\rho(\vec{r})$, de modo que $V_{ext}(\vec{x})$ está fijado por \hat{H} , el estado base de muchas partículas es una única funcional de $\rho(\vec{r})$.* La prueba consiste en una simple contradicción. Comenzando por considerar dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} que difieren por más de una constante (mientras la función de onda y la densidad de carga es inalterada por la adición de una constante en el potencial externo, requerimos que la diferencia de los potenciales externos sean más que una constante) los cuales dependen de la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ asociada con el correspondiente estado base no degenerado de N partículas. Estos dos potenciales son parte de dos hamiltonianos que se diferencian por el potencial externo, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ y $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$. Obviamente, los dos hamiltonianos pertenecen a dos diferentes funciones de onda del estado base Ψ y Ψ' , con correspondientes energías del estado base E_0 y E'_0 respectivamente. Sin embargo, asumimos que ambas funciones de onda nos conducen a la misma densidad electrónica (es posible, ya que la densidad es construida por una función de onda, $\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$, que no es única). Entonces esquemáticamente tenemos:

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext}. \quad (2.1)$$

Por lo tanto, Ψ y Ψ' , son diferentes respectivamente y podemos usar Ψ' como una función de prueba para \hat{H} . Entonces en virtud del principio variacional

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.2)$$

o debido a que los operadores hamiltonianos varían únicamente por el potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (2.3)$$

lo cual conduce a

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r}. \quad (2.4)$$

Intercambiando las candidades primadas con las no primadas y repitiendo los pasos de arriba llegamos a la correspondiente ecuación

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r}. \quad (2.5)$$

Lo cual nos lleva a la clara contradicción

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.6)$$

Esto concluye la prueba del teorema el cual nos dice básicamente que **no pueden haber dos potenciales V_{ext} que tengan la misma densidad electrónica del estado base**, o en otras palabras la densidad del estado base es única y es específica del potencial externo V_{ext} . Debido a que la energía completa del estado base es una funcional de la densidad electrónica del estado base, puede ser expresada por sus componentes individuales

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0]. \quad (2.7)$$

Es conveniente en este punto, separar esta expresión de la energía en las partes que dependen del sistema actual, como la energía potencial del electrón-núcleo, $E_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r}$, y aquellas que universalmente son independientes de N, R_A y Z_A (número de electrones, posición atómica, y carga atómica)

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{ne}d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (2.8)$$

El sistema puede ser dividido en pares independientes, de aquí surge la funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} , de modo que

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]. \quad (2.9)$$

En otras palabras, esta funcional es alimentada por una densidad arbitraria $\rho(\vec{r})$ que depende del valor de expectación $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$, que es la suma de la energía cinética y la repulsión electrón-electrón, con una función del estado base Ψ conectada con esta densidad $\rho(\vec{r})$ (por ejemplo, Ψ , es entre todas las funciones que entregan ρ , la que entrega la menor energía),

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Esta funcional $F_{HK}[\rho]$ es de lo más fundamental en la teoría funcional de la densidad. Si logramos conocer el valor de esta funcional podríamos resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta, y como es una funcional universal, completamente independiente del sistema, se aplica de igual forma en un átomo de hidrógeno como en una molécula de ADN! Esta funcional contiene la energía cinética $T[\rho]$ y la interacción electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$. La forma explícita de ambas funcionales no es conocida, sin embargo podemos extraer la parte clásica de Coulomb $J[\rho]$, de modo que

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.11)$$

$E_{ncl}[\rho]$ es una contribución no-clásica de la interacción electrón-electrón, conteniendo todos los efectos de la propia interacción, de intercambio y correlación de Coulomb descrita anteriormente. Debemos notar que hasta este punto la densi-

dad del estado base únicamente determina el operador hamiltoniano, que caracteriza todos los estados del sistema, el base y los excitados. Entonces todas las propiedades de todos los estados son determinados formalmente por la densidad del estado base. Sin embargo la densidad de un estado excitado no puede ser utilizada, en consecuencia tenemos el segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

2.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

Hasta este punto hemos establecido que la densidad del estado base en principio es suficiente para obtener las propiedades de interés. Pero, como podemos asegurar que cierta densidad es la que realmente estamos buscando? Una descripción formal para atacar este problema esta dado por el segundo teorema de Hohenberg y Kohn. En pocas palabras este teorema establece que $F_{HK}[\rho]$, es la funcional que deriva la energía del estado base, entrega la energía más baja unicamente si la entrada es la densidad del estado base ρ_0 . Esto es nada más ni menos que el principio variacional expresado como

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (2.12)$$

En pocas palabras esto significa que para cualquier densidad $\tilde{\rho}(\vec{r})$ que satisface las necesarias condiciones de frontera tales que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, que está asociada a un potencial externo \tilde{V}_{ext} - la energía obtenida para la funcional dada en la ecuación (2.7) representa un enlace superior de la verdadera energía del estado base E_0 , que resulta sólo si la densidad exacta del estado base está insertada en la ecuación (2.9). La prueba de la desigualdad de la Eq. (2.12) es simple por el principio variacional, el cual está establecido originalmente por funciones de onda. Recordemos que una densidad arbitraria $\tilde{\rho}(\vec{r})$ define su propio hamiltoniano \tilde{H} y por lo tanto su función de onda $\tilde{\Psi}$. Esta función de onda

puede ahora ser tomada como una función de onda arbitraria por el Hamiltoniano generado por el verdadero potencial externo V_{ext} . Entonces llegamos a

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.13)$$

lo cual es el resultado deseado. Entonces en resumen tenemos que las propiedades de un sistema definido por un potencial externo V_{ext} están determinadas por la densidad del estado base. En particular el estado base está asociado con una densidad ρ accesible de una funcional $\int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho]$. En segundo lugar, esta funcional tiene su mínimo valor con respecto a todas las densidades permitidas si y sólo si la densidad de entrada es la densidad del estado base, por ejemplo $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Sin embargo el principio variacional está limitado a la energía del estado base E_0 . De modo que no podemos transferir esta estrategia al problema de determinar propiedades electrónicas de estados excitados.

2.4. Método de Kohn-Sham: Principios básicos

Es necesario apelar que la energía del estado base de un sistema de muchos electrones puede ser obtenida como la funcional de mínima energía

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + F[\rho], \quad (2.14)$$

donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.15)$$

y todos los términos han sido definidos en la sección anterior. La densidad electrónica del estado base es la densidad que minimiza $E[\rho]$ y por lo tanto satisface la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (2.16)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange asociado a la restricción

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.17)$$

Entre todas las posibles soluciones de la Eq. (2.16), uno toma la solución que minimice $E[\rho]$.

Hemos observado en la sección anterior como se puede proceder a una implementación aproximada asumiendo drásticas suposiciones. Como se puede hacer de una mejor manera? Como podemos evitar la gran pérdida de exactitud asociada al modelo de TF y sus derivados? Recordemos que TF y sus derivados constituyen una aproximación directa, donde uno construye explícitas aproximaciones para $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Esto produce una gran simplicidad, las ecuaciones que envuelven la densidad electrónica solamente. Desafortunadamente, hay dificultades debido al bajo nivel de la aproximación. En el trato de exactitud, Kohn y Sham (1965) inventaron una aproximación indirecta para la energía cinética $T[\rho]$.

Kohn y Sham propusieron introducir orbitales dentro del problema en el cual la energía cinética puede ser calculada simple y con buena exactitud, dejando una pequeña corrección que se toma separadamente. Para entender lo que hicieron Kohn y Sham, es conveniente comenzar con la fórmula exacta de la energía cinética del estado base,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle, \quad (2.18)$$

donde Ψ_i y n_i , son orbitales de espín naturales con sus números de ocupación.

Como se describió anteriormente el principio de Pauli requiere que $0 \leq n_i \leq 1$; asumimos de la teoría de HK que T es una funcional de densidad electrónica total

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2. \quad (2.19)$$

Para cualquier sistema interactuante de interés, hay un número infinito de términos en las Eqs. (2.18) y (2.19). Kohn y Sham mostraron que uno puede construir una teoría usando formulas simples como

$$T_s = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle, \quad (2.20)$$

y

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2, \quad (2.21)$$

Las ecuaciones (2.20) y (2.21) son el caso especial donde (2.18) y (2.19), tienen $n_i = 1$ para N orbitales y $n_i = 0$ para el resto; esta representación de la energía cinética permanece verdadera para la función determinante que describe exactamente los N electrones no interactuantes.

Sabemos de la Eq. (2.19) que para cualquier densidad no-negativa, continua y normalizada existen N formas de representarla y siempre puede ser descompuesta de acuerdo a la Eq. (2.21). Pero dada $\rho(r)$, como podemos tener una descomposición única en términos de los orbitales para obtener un único valor de $T_s[\rho]$ a través de la Eq. (2.20)? En analogía con la definición de HK de la funcional universal de F_{HK} , KS utiliza una referencia no-interactuante con el hamiltoniano

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(r_i), \quad (2.22)$$

en donde no hay términos de repulsión electrón-electrón, y donde la densidad del estado base es exáctamente ρ . Para este sistema donde habrá un exacto determinante de la función de onda del estado base

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N], \quad (2.23)$$

donde Ψ_i son los N más bajos eigenestados del hamiltoniano de un electrón \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \Psi_i = \left[\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i. \quad (2.24)$$

La energía cinética es $T_s[\rho]$ está dada por la Eq. (2.20),

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle, \quad (2.25)$$

y la densidad está descompuesta como en la Eq. (2.21). El precedente de la definición $T_s[\rho]$ deja una restricción en la densidad, la cual debe de ser *no interactuante*, esto es que debe existir un estado base no interactuante para una cierta $\rho(r)$. Para producir la separación de $T_s[\rho]$ de la energía cinética, se reescribe la Eq. (2.15) como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.26)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.27)$$

La cantidad E_{xc} es llamada la energía de intercambio y correlación, la cual contiene la diferencia entre T y T_s , que es muy pequeña, y la parte no clásica de

$V_{ee}[\rho]$. La ecuación de Euler-Lagrange (2.16) queda de la siguiente manera

$$\mu = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (2.28)$$

donde el potencial efectivo de KS está definido como

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (2.29)$$

con el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.30)$$

El tratamiento de Kohn-Sham se maneja como sigue. La ecuación (2.27) con la restricción (2.28) es precisamente la misma ecuación que uno obtiene con la teoría convencional de la funcional de la densidad cuando se aplica a un sistema no interactuante de electrones moviéndose en un potencial externo $v_s(r) = v_{eff}$. Por lo tanto, para un $v_{eff}(r)$ dado, uno obtiene una $\rho(r)$ que satisface la Eq. (2.28) simplemente resolviendo las N ecuaciones de un electrón

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (2.31)$$

y ajustando

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(r,s)|^2. \quad (2.32)$$

Donde, v_{eff} depende de $\rho(r)$ a través de 2.30; por lo tanto las Eqs. (2.29), (2.31) y (2.32) deben ser resueltas de manera autoconsistente. Uno comienza con una $\rho(r)$ propuesta, con la cual construye un potencial $v_{eff}(r)$ de la Eq. (2.29), y luego se encuentra una nueva densidad $\rho(r)$ de las Eqs. (2.31) y (2.32). La energía total puede ser calculada directamente de las Eqs. (2.14) y (2.26). Las

ecuaciones (2.31) y (2.32) son las famosas ecuaciones de Kohn-Sham [11]. Las cuales se deducen de un cuidadoso análisis, el cual puede ser consultado en muchos textos de DFT.

2.5. Derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son obtenidas minimizando la funcional

$$E^{HK}[n(r); v_{ext}(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] + \int v_{ext}(r)n(r)dr$$

con respecto a $n(r)$. Para realizar el procedimiento variacional, descomponemos la densidad el estado base $n(r)$ de un sistema interactuante de electrones en una suma de N orbitales independientes de la forma

$$n(r) = \sum_i \varphi_i^*(r)\varphi_i(r), \quad (2.33)$$

donde $\varphi_i(r)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) son orbitales ortonormales. Podemos argumentar que esta ecuación es exacta y única para una densidad $n(r)$. Antes de adoptar el procedimiento variacional de la funcional en cuestión es conveniente extraer de el la interacción de Coulomb $V_H[n]$ (llamado potencial de Hartree)

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int n(r) \frac{e^2}{|r-r'|} n(r') dr dr' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle, \quad (2.34)$$

y la energía cinética $T_0[n]$ definido como

$$T_0[n] = \sum_i \langle \varphi_i(r) | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \varphi_i(r) \rangle. \quad (2.35)$$

La funcional de Hohenberg-Kohn puede ser escrita como

$$E^{HK}[n(r); v_{ext}(r)] = T_0[n] + V_H[n] + \int v_{ext}(r)n(r)dr + E_{xc}[n], \quad (2.36)$$

donde la funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$ está definida como

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_0[n] + V_{ee}[n] - V_H[n]. \quad (2.37)$$

Esta funcional puede entonces ser escrita como

$$E^{HK}[n(r); v_{ext}(r)] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle + E_{xc}[n]. \quad (2.38)$$

De acuerdo con el procedimiento variacional, variamos los N orbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ entonces para hacer la energía funcional estacionaria (2.35), bajo la ortonormalización de funciones de onda φ_i . Lo importante de esta parte de la técnica es entonces el cálculo de la variación $\delta E_{xc}[n]$; la variación de la funcional es definida entonces

$$\delta E_{xc}[n] = \int V_{xc}(r) \delta n(r) dr = \int V_{xc} \delta \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) dr, \quad (2.39)$$

donde

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}, \quad (2.40)$$

es la derivada funcional de $E_{xc}[n]$. Finalmente las últimas tres ecuaciones nos llevan a las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{nucl}(r) + V_{coul}(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \quad (2.41)$$

donde $V_{coul}(r)$ denota el potencial de Hartree, V_{xc} es la derivada funcional de $E_{xc}[n]$, y $V_{nucl}(r)$ es el potencial externo en consideración. Una vez que los or-

bitales de Kohn-Sham y las energías sean determinadas, la energía total del estado base (2.35) del sistema electrónico puede ser expresado como:

$$E_0 = \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(r) n(r) dr. \quad (2.42)$$

Nótese que las ecuaciones de Kohn-Sham son ecuaciones diferenciales estándar con un riguroso potencial efectivo local $V_{eff}(r) = V_{nucl}(r) + V_{coul}(r) + V_{xc}(r)$; cualquier dificultad en el procedimiento ha sido confinado a la idea de la funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$. Conceptualmente, las ecuaciones de Kohn-Sham determinan exactamente la densidad electrónica y la energía de estado base. Como sea, las energías de los orbitales ε_i aparecen en la ecuación (2.38) y permanecen como multiplicadores lagrangeanos, cualquier indentificación de ε_i con energías (ocupadas o no ocupadas) de una partícula se justifica (a menudo eurísticamente).

2.6. Funcionales de intercambio y correlación

En la secciones anteriores se mostró que para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario especificar la cantidad E_{xc} . Afortunadamente, existe una forma para derivar esta cantidad de manera exacta, esto es, con el gas uniforme de electrones. En este modelo la densidad electrónica es una constante en todos los puntos del espacio; $\rho(r) = cte$. Sin embargo, el interés en cualquier material real es la variación de su densidad electrónica que define los enlaces químicos. En esta aproximación se usa únicamente la densidad local para definir de manera aproximada la cantidad E_{xc} , y es conocida como la aproximación de la densidad local (LDA).

2.7. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la mayoría de las aplicaciones de la química, la LDA entrega una exactitud insuficiente. Por muchos años la LDA fué la única aproximación para encontrar E_{xc} , teniendo un mayor impacto en la física del estado sólido que en la química. La situación cambio cuando se desarrollaron extensiones a la aproximación puramente local, donde la idea principal no es usar únicamente la densidad $\rho(\vec{r})$ en un punto particular \vec{r} , sino considerar también el gradiente de la densidad de carga $\nabla\rho(\vec{r})$, para tener en cuenta la no-homogeneidad de la verdadera densidad electrónica.

Las funcionales que incluyen gradientes de la densidad de carga y donde las limitaciones de los huecos han sido restituidas de la forma $h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ y $h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ donde estos contienen una o cero cargas electrónicas respectivamente, son conocidas como *generalized gradient approximations* (GGA). Estas funcionales pueden ser escritas genericamente como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}. \quad (2.43)$$

Existen muchas sugerencias para el integrando f de las densidades y gradientes, incluyendo funcionales semiempíricas que contienen parámetros que están calibrados con referencias derivadas de primeros principios. En la práctica, E_{xc}^{GGA} usualmente se divide en las contribuciones de intercambio y correlación

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.44)$$

y las aproximaciones de ambos términos se buscan individualmente. Finalmente debemos notar que las funcionales GGA son frecuentemente llamadas ‘no-locales’ ya que van mas allá de la densidad de aproximación local tomando

en cuenta la no-homogeneidad del sistema real.

2.8. Detalles de la DFT

Hasta el momento no se han mencionado varios detalles que son necesarios para los cálculos DFT a fin de ilustrar cantidades físicas involucradas. Estos detalles son sugeridos en diferentes referencias como [12, 13]. Un concepto clave es el término de convergencia. La densidad electrónica del estado base de una configuración de átomos está definida en la DFT como una solución de un conjunto de complicadas ecuaciones matemáticas, y para resolver este problema en una computadora, debemos tomar series numéricas y aproximaciones, así como integrales evaluadas en espacios multidimensionales con soluciones formalmente expresadas como infinitas que son truncadas para obtener un valor finito.

Es importante saber que el problema matemático de la DFT no es idéntico a resolver la ecuación de Schrödinger, ya que no sabemos precisamente la forma de la energía de intercambio y correlación. En esta sección discutiremos algunos detalles importantes para la convergencia de los cálculos con la DFT.

2.9. Espacio recíproco y puntos k

Es importante tener en cuenta que el espacio donde se llevan a cabo los cálculos numéricos está definido como el espacio recíproco, el cual está conectado con las posiciones atómicas de los átomos en el espacio real. Este concepto es fundamental en la física del estado sólido. Sin embargo no es nuestro propósito profundizar en este concepto, simplemente dar un énfasis de como el concepto se utiliza de manera práctica en los cálculos DFT.

2.10. Zona de Brillouin

Para los cálculos DFT es necesario crear un arreglo de átomos en un espacio periódico, de aquí definimos la forma de la celda que se repite periódicamente, o más bien la supercelda, con vectores de red a_1 , a_2 y a_3 . La solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema periódico es conocida como la función de onda de Bloch, la cual está expresada como la suma de términos de la forma

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función periódica con la misma periodicidad para la supercelda. Esto es $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para cualquier entero n_1 , n_2 y n_3 . Este teorema nos da la posibilidad de resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor de \mathbf{k} independientemente.

Debido a problemas matemáticos es más conveniente resolver la DFT en términos de \mathbf{k} los cuales se resuelven en términos de \mathbf{r} , ya que los cálculos se resuelven con ondas planas $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. El espacio de los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 es llamado espacio real, mientras el espacio de los vectores \mathbf{k} es el espacio recíproco. Así como se definen las posiciones en el espacio real, es útil definir los vectores que definen las posiciones del espacio recíproco. Estos vectores están definidos como \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 , donde $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j$ toma valores de 2π si $i = j$ y 0 de otra manera, por lo tanto

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)}. \quad (2.46)$$

Un caso simple sería tomar $|a_i| = a$ para todo i , esto significa que los vectores recíprocos satisfacen $|b_i| = 2\pi/a$ para todo i , donde a es considerado como el

parámetro de red.

Un caso general para pensar el concepto de celda primitiva es considerarla como la celda mínima en términos del volumen donde contenemos toda la información que necesitamos. Este concepto es precisamente considerado como celda de Wigner-Seitz. Esta celda también puede ser definida para el espacio recíproco, como Zona de Brillouin (BZ). La BZ juega un papel central en la teoría de bandas cuando uno habla de sistemas en bulto. Sin embargo, en sistemas finitos como agregados, las propiedades se calculan en el punto Γ , donde $\mathbf{k} = 0$. Esto último se debe a que el volumen de la BZ

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{cell}}, \quad (2.47)$$

es inversamente proporcional al volumen de celda primitiva V_{cell} que en principio debe ser grande para evitar la interacción entre los agregados.

2.11. Energías de corte

Nuestra discusión del espacio \mathbf{k} comenzó con el teorema de Bloch, el cual nos ayuda a resolver la ecuación de Schrödinger para una supercelda que tiene la forma

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

donde la periodicidad de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ significa que puede ser expandida en términos de un conjunto especial de ondas planas

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (2.49)$$

donde la suma es sobre todos los vectores definidos por $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 +$

$m_3 \mathbf{b}_3$ con valores enteros m_i . Este conjunto de vectores definidos por \mathbf{G} en el espacio recíproco está definido de modo que para cualquier vector del espacio real \mathbf{a}_i , $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m_i$.

Combinando las dos ecuaciones de arriba tenemos

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (2.50)$$

De acuerdo a esta expresión, evaluando la solución de un simple punto en el espacio k devuelve una suma infinita de posibles valores de G . Esto a simple vista no nos promete una solución práctica, afortunadamente las funciones son soluciones de la ecuación de Schrödinger con una energía

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.51)$$

Es razonable esperar que las soluciones con más baja energía son las más importantes. Es usual truncar la suma de la Eq. (2.50) como finita para que únicamente tome en cuenta las energías menores que el valor

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{G}_{cut}^2. \quad (2.52)$$

Entonces la suma infinita se reduce a

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| < G_{cut}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (2.53)$$

La discusión anterior es importante ya que cualquier cálculo con la DFT requiere como parámetro una energía de corte E_{cut} .

En el siguiente capítulo describiremos los pasos de la optimización global de los agregados para ser estudiados dentro del marco de la teoría funcional de

la densidad. La idea de esta optimización es en primer lugar, proponer todas las geometrías posibles que se puedan generar para cierto número de átomos. Esto se logra con ayuda de la teoría de grafos. En segundo lugar todas estas geometrías son optimizadas y estudiadas a nivel DFT.

Capítulo 3

Optimización global de los agregados

La geometría es una característica de importancia fundamental para los agregados, ya que determina el comportamiento electrónico y magnético a través de la forma del espectro de energía y el entorno local de los átomos. Para una composición y un número determinado de átomos, los diferentes arreglos geométricos posibles (isómeros), corresponden con los mínimos locales de la superficie de energía potencial asociada a los N átomos. Cada isómero se caracteriza por un conjunto coordinado de tres dimensiones $\{\vec{R}_i\}$ y distancias interatómicas $\{R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|\}$ tales que la fuerza total \vec{F}_i en cada átomo $i = 1, \dots, N$ se anula. En general, los diferentes isómeros tienen diferentes propiedades electrónicas y magnéticas.

La búsqueda de los isómeros de más baja energía es un problema importante, que en principio debe tratarse antes de cualquier cálculo de las propiedades físicas. Esto se refiere tanto al estado fundamental, que corresponde al isómero óptimo, y el comportamiento estructural a temperatura finita T , que incluye todos los isómeros en una ventana de energía $E \simeq k_B T$. Además, las propiedades catalíticas son descritas por diferentes caminos de reacción que se conectan no sólo con los isómeros, sino con otros puntos estacionarios de la superficie de potencial (puntos de silla). Desde el punto de vista matemático, este problema

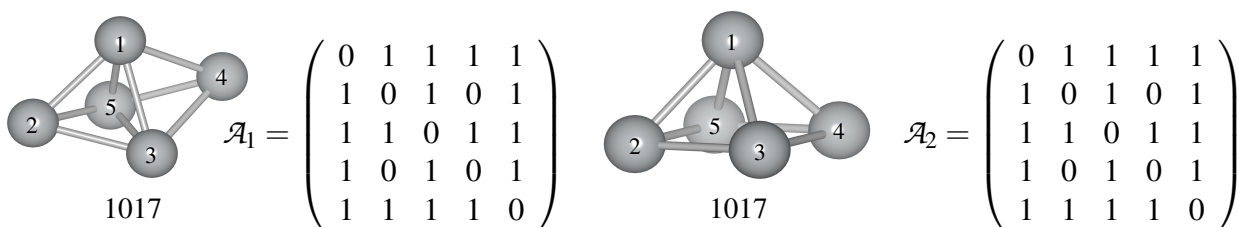


Figura 3.1: Representación de las matrices de adyacencia de agregados de tamaño $N = 5$, cuya topología difiere solamente en un enlace interatómico. El código binario asociado a la matriz aparece debajo de la estructura correspondiente.

es sumamente complejo porque el número de puntos fijos aumenta exponencialmente con el tamaño. El muestreo de puntos estacionarios pertenece a la clase de problemas NP (no polinomiales) ya que el esfuerzo numérico necesario para realizar esta tarea (número de operaciones, requisitos de memoria y tiempo de cálculo) aumenta más rápidamente que cualquier otra función polinomial, por lo tanto, la búsqueda exhaustiva de los isómeros es posible sólo para los tamaños más pequeños. Por otra parte los cálculos de tipo *ab initio* en sistemas de baja dimensionalidad son optimizados para tamaños menores a 10 átomos, debido a que es difícil encontrar estructuras únicas del estado base, así como la lenta convergencia de los procedimientos autoconsistentes cuando se tratan electrones tipo d [14]. En este trabajo, hemos implementado una estrategia para determinar la mayoría de los isómeros de los agregados de plata con una impureza de cobalto hasta un tamaño de $N \leq 6$ átomos, basándonos principalmente en el método de Hückel [15].

3.1. Topología de los agregados y teoría de grafos

La estructura topológica de un agregado es descrita por la matriz de adyacencia \mathcal{A} cuyos elementos \mathcal{A}_{ij} toman el valor de 1 si están conectados los átomos ij y especies químicas α y β , es decir, si la distancia \vec{R}_{ij} es comparable con la longitud del enlace $r_{\alpha\beta}$. De lo contrario, si los átomos i y j no están conectados

$\mathcal{A}_{ij} = 0$. Las matrices adyacentes no son únicas, porque el valor de sus elementos depende de la indexación y la numeración de los átomos. Sin embargo, la matriz resultante de todas las permutaciones posibles de los índices atómicos son equivalentes. Dado que las matrices adyacentes son simétricas ($\mathcal{A}_{ij} = \mathcal{A}_{ji}$) y sus elementos de la diagonal son iguales a cero, por definición ($\mathcal{A}_{ii} = 0$). Existe una representación compacta de $N(N - 1)/2$ elementos de la matriz triangular inferior (o superior) en la forma de un número entero correspondiente a la secuencia binaria

$$\{\mathcal{A}(k) = \mathcal{A}_{ij}\}, \quad (3.1)$$

donde $k = (i - 2)(i - 1)/(2 + j)$ es el *bit* de índice ($1 \leq k \leq N(N - 1)/2$), mientras que $i = 2, 3, \dots, N$ y $j = 1, \dots, (I - 1)$ indican los índices de los átomos. Así, las operaciones sobre los elementos \mathcal{A}_{ij} de \mathcal{A} se pueden realizar numérica- y eficientemente con el uso de funciones para manipular *bits*. Por ejemplo, la Figura 3.1 muestra la representación de la matriz y la plena representación de la estructura topológica de dos agregados de tamaño $N = 5$ con una numeración arbitraria de los átomos.

Una matriz adyacente puede estar asociada a un grafo simple \mathcal{G} dirigido (o no dirigido) con enlaces ij y ji equivalentes [16]. Por lo tanto, todas las estructuras topológicas de los agregados de tamaño N es un subconjunto del conjunto \mathcal{G} de todos los grafos no dirigidos simples de N vértices. También de modo contrario, para un grafo \mathcal{G} se le puede asociar una geometría, y debemos demostrar que existe un conjunto de coordinación en tres dimensiones, con distancias interatómicas compatibles con el grafo de una matriz adyacente.

Se puede generar un conjunto de estructuras topológicas de los agregados de

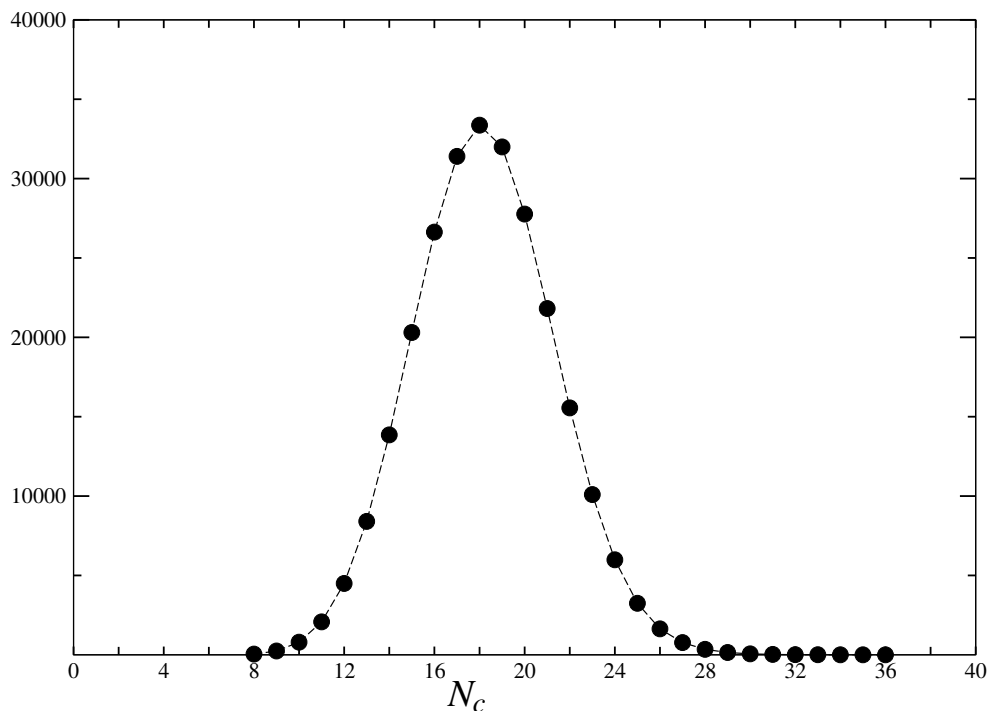


Figura 3.2: Número de estructuras topológicas no equivalentes de los agregados de tamaño $N = 9$ con el número de conectividad N_c . El número total de topologías es 261 080.

tamaño N mediante la determinación de todos los gráficos de N vértices y la eliminación de los grafos equivalentes (isomorfos), correspondientes a las permutaciones de los índices que no alteran la conectividad atómica. Estas topologías son todas las estructuras de los agregados de tamaño N , que es nuestro punto de partida para la optimización de la geometría en general. La representación binaria de las matrices de adyacencia permite generar fácilmente todas las estructuras topológicas de la distribución de un $N_c = N(N - 1)/2$ ó número de conexiones disponibles [15]. El número máximo de conexiones es donde sus átomos conectados son ($N_c = N(N - 1)/2$), y el mínimo que corresponde a la cadena lineal ($N_c = N - 1$). En la práctica, se puede comenzar con la estructura topológica con sus átomos individuales conectados. Entonces, para generar estructuras con N_{c-1} conexiones, es sucesivamente en cada una de los $N(N - 1) / 2$ geometrías para sustituir el valor “1” del bit correspondiente por un “0”. Este

procedimiento se repite hasta que se alcanza un número mínimo de conexiones. Obviamente, en cada paso se deben eliminar todas las estructuras equivalentes para reducir el esfuerzo numérico, sobre todo porque el número de estructuras se incrementa exponencialmente en comparación con el tamaño del agregado. El número de estructuras topológicas no equivalentes N_{topo} con un número determinado de conexiones N_c se puede determinar usando el teorema de enumeración de Pólya's [17]. Una de las pruebas más simples de isomorfismo es la eliminación de las matrices isoespectrales (mismos eigenvalores), sin embargo, no existe un algoritmo eficaz que pueda eliminar todas las matrices isomórficas [18]. Un grafo simple puede ser descrito por una matriz de adyacencia o equivalentemente con una matriz de incidencia [19]. La ventaja de las matrices de incidencia es que no se alteran intercambiando sus renglones o columnas facilitando la comparación de las matrices isomórficas, lo cual se puede hacer de manera eficiente tomando en cuenta el grado de conectividad a terceros vecinos. La Figura 3.2 ilustra el comportamiento de N_{topo} de acuerdo con N_c para los agregados de corte $N = 9$.

3.2. Determinación de la geometría de los agregados

La determinación de la geometría de los agregados y de la estructura topológica es una parte muy importante de nuestro procedimiento de optimización de los agregados. Este hallazgo, para cada estructura topológica, se caracteriza por una geometría atómica coordinada R_i ($i = 1, 2, \dots, N$), con distancias interatómicas $\{R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|\}$ coherentes con la matriz adyacente de conectividad. Estas geometrías son el punto de partida para la relajación y la optimización *ab initio* de las estructuras. En el caso de los agregados con impurezas magnéticas, cada una de las estructuras topológicas da lugar a una serie de geometrías o isómeros N_{ineq} correspondiente a las diferentes posiciones equivalentes de la impureza magnética en la estructura. Téngase en cuenta que N_{ineq} depende fuertemente

de la simetría de la estructura topológica ($1 \leq n \leq N_{ineq}$), tal como se muestra en la Figura 3.3.

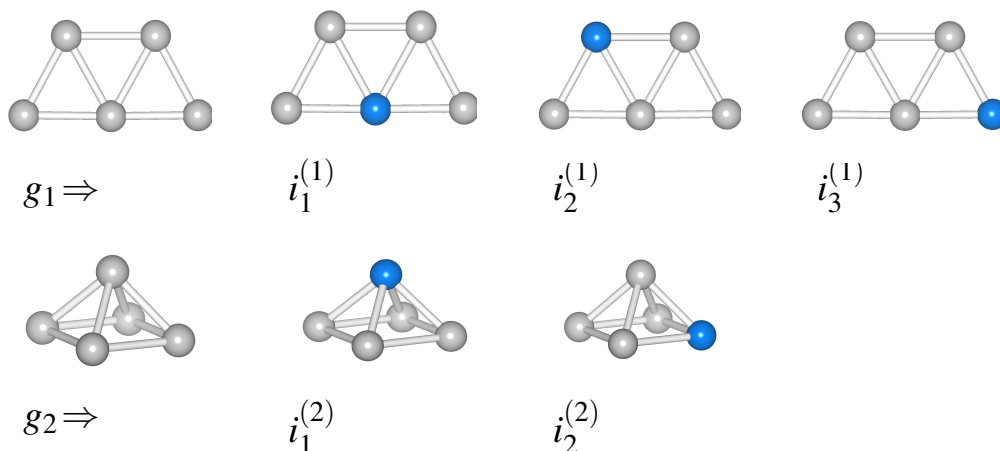


Figura 3.3: Ilustración de la estructura topológica de dos agregados representativos de cinco átomos y sus isómeros generados mediante la colocación de la impureza en los diferentes sitios no equivalentes de cada estructura.

El problema de determinar la geometría a partir de la topología y las distancias interatómicas pertenece a la rama de las matemáticas conocida como geometría de distancia [20]. Este problema es muy difícil de resolver para tamaños arriba de $N = 4$ átomos, ya que es equivalente al problema del agente de comercio [21, 22], cuya complejidad aumenta de forma no polinomial a medida que aumenta el número de vértices. Sin embargo, podemos reformular este problema como un problema de minimización global de la función

$$f(R) = \sum_{\langle i,j \rangle} (R_{ij}^2 - r_{\alpha\beta}^2)^2, \quad (3.2)$$

donde $\langle i, j \rangle$ representa el conjunto de pares i, j correspondientes a los átomos conectados de naturaleza α y β . Moré y Wu han demostrado que la técnica de optimización global de funciones, junto con el método de suavizado gaussiano, resuelve este problema de forma confiable y eficiente [23]. Hemos seguido este procedimiento para generar un conjunto completo de agregados de Ag_N y

CoAg $_{N-1}$ de tamaño $N \leq 6$ utilizando las distancias interatómicas $r_{AgAg} = 2.54$ Å y $r_{CoAg} = 2.4$ Å. Estos valores fueron obtenidos haciendo una optimización de la distancia en función de la energía en el marco teórico de la DFT como se muestra en la Figura 3.4, donde la distancia más estable está asociada a la energía mínima.

3.3. Relajación de la geometría de los agregados

Los cálculos electrónicos de metales de transición poseen un reto teórico considerable debido al juego de los electrones d de valencia que se caracterizan por una fuerte localización, el enlace direccional, y una alta densidad de estados alrededor de la energía de Fermi ϵ_f . La necesidad de un trato preciso para los efectos de intercambio y correlación, así como las posibilidades de múltiples mínimos locales en las superficies de energía son problemas difíciles a tratar en los estudios *ab initio*, de estos sistemas [24]. En el presente trabajo como ya se ha mencionado anteriormente los cálculos fueron realizados con la teoría funcional de la densidad (DFT) mientras que los efectos de intercambio y correlación fueron tratados con la funcional PBE dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Esta funcional fué publicada en un artículo llamado ‘GGA Made Simple’ [25] cuya filosofía es evadir los parámetros empíricos y en la actualidad es ampliamente usada por sus buenos resultados para sistemas finitos en la ciencia computacional de los materiales.

Los cálculos de los agregados de CoAg $_{N-1}$ fueron realizados por medio del programa VASP [26, 27] (Viena Ab-initio Simulation Package) desarrollado en el Instituto de Física de Materiales de la Universidad de Viena, el cual resuelve las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham para el caso del espín polarizado [28], usando una base de ondas planas para describir la interacción entre los

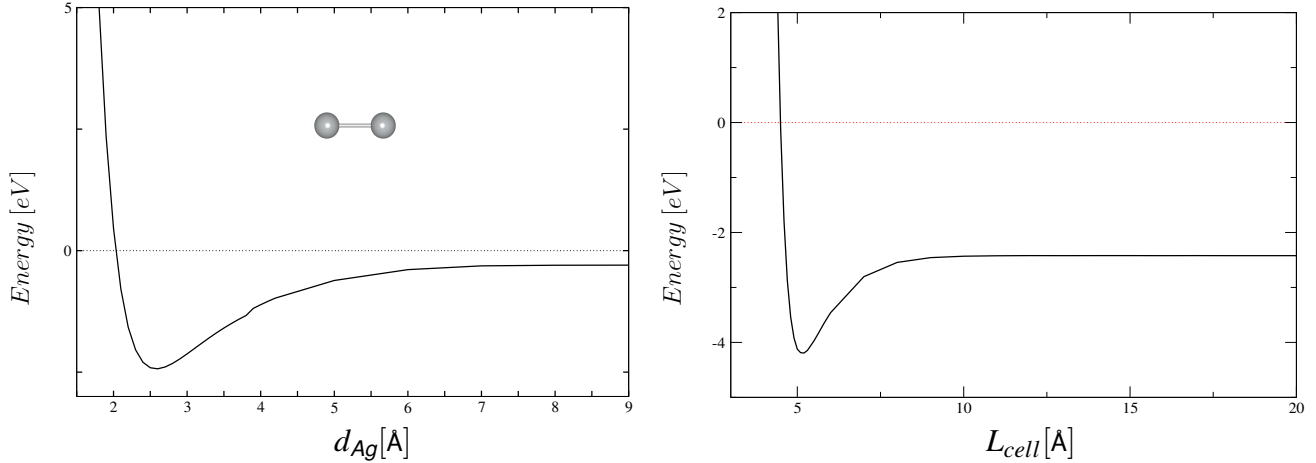


Figura 3.4: Optimización de la energía del dimero de plata en función de la distancia interatómica d [Å] (izquierda). Optimización del tamaño de la supercelda en función de la longitud L [Å] (derecha).

núcleos atómicos y los electrones de valencia con el potencial esférico PAW (Projector Augmented Wave) [29]. Los parámetros computacionales como energía de corte de ondas planas E_c , tamaño de la super celda, etc., fueron monitoreados a fin de encontrar los resultados más exactos. Para los cálculos de los agregados de plata la energía de corte de las ondas planas fué $E_{cut} = 274$ eV y el tamaño de la super celda varía de tal modo que la distancia entre las fronteras de la celda y los átomos fueron de 2 radios atómicos, lo cual asegura que las interacciones entre los átomos son despreciables. En este caso solo el punto Γ de la zona de Brillouin debe ser tomado en cuenta. La relajación estructural se produce sin imponer ninguna restricción de la simetría a la convergencia de las fuerzas de Hellmann-Feynman [30] \vec{f}_i sobre cada átomo ($i = 1, 2, \dots, N$). En la práctica, el criterio de convergencia utilizado es de $|\vec{f}_i| \leq 0.01$ eV /Å. Esto da una precisión de geometrías de la energía total, que todavía está por debajo de 0.001 eV.

En términos de magnetismo, se realizaron tres tipos de cálculos para las diferentes geometrías: (i) un cálculo de espín restringido o no magnético (NM), cuan-

do la densidad de espín $\mu(r) = \rho \uparrow (r) - \rho \downarrow (r)$ se anula en todas partes en el espacio [$\rho \uparrow (r) = \rho \downarrow (r)$], (ii) un cálculo de espín no restringido con un acoplamiento (AF) $\uparrow \rho(r) \neq \rho \downarrow (r)$, teniendo un espín total de $S_z = 0$ ó $1/2$, donde los átomos de Ag y Co tienen momentos magnéticos antiparalelos. y (iii) un cálculo espín no restringido correspondiendo a una configuración débil (FM) teniendo un momento total de $S_z = 1$ ó $3/2$, donde los momentos magnéticos de los átomos de cobalto y plata son generalmente paralelos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Con el objeto de hacer comparaciones cuantitativas del efecto de la impureza de cobalto en las propiedades estructurales y magnéticas de los agregados de plata, hemos llevado a cabo en primer lugar una optimización global de la geometría de los agregados de plata puros (Ag_N) para $N \leq 6$. Nuestros resultados están en buen acuerdo con resultados previos publicados en la literatura [31, 32, 33, 34, 35, 36] por esta razón no presentamos una discusión detallada de estos agregados, solamente comentamos que hemos sido capaces de reproducir la mayoría de los resultados preliminares sobre las estructuras que adoptan los isómeros más estables de los agregados Ag_N . Esto nos permite validar nuestra estrategia de optimización global de la geometría. La comparación con los resultados de agregados de plata Ag_N nos permitirán analizar el papel de la impureza de Co en la estructura, la longitud del enlace y la energía de cohesión de los agregados CoAg_{N-1} bajo el mismo método de cálculo.

4.1. Propiedades estructurales de los agregados de CoAg_{N-1}

A nivel macroscópico (estado sólido) la plata y el cobalto son elementos inmiscibles [38, 39]. Esto se debe a que la energía superficial de la plata es aproxi-

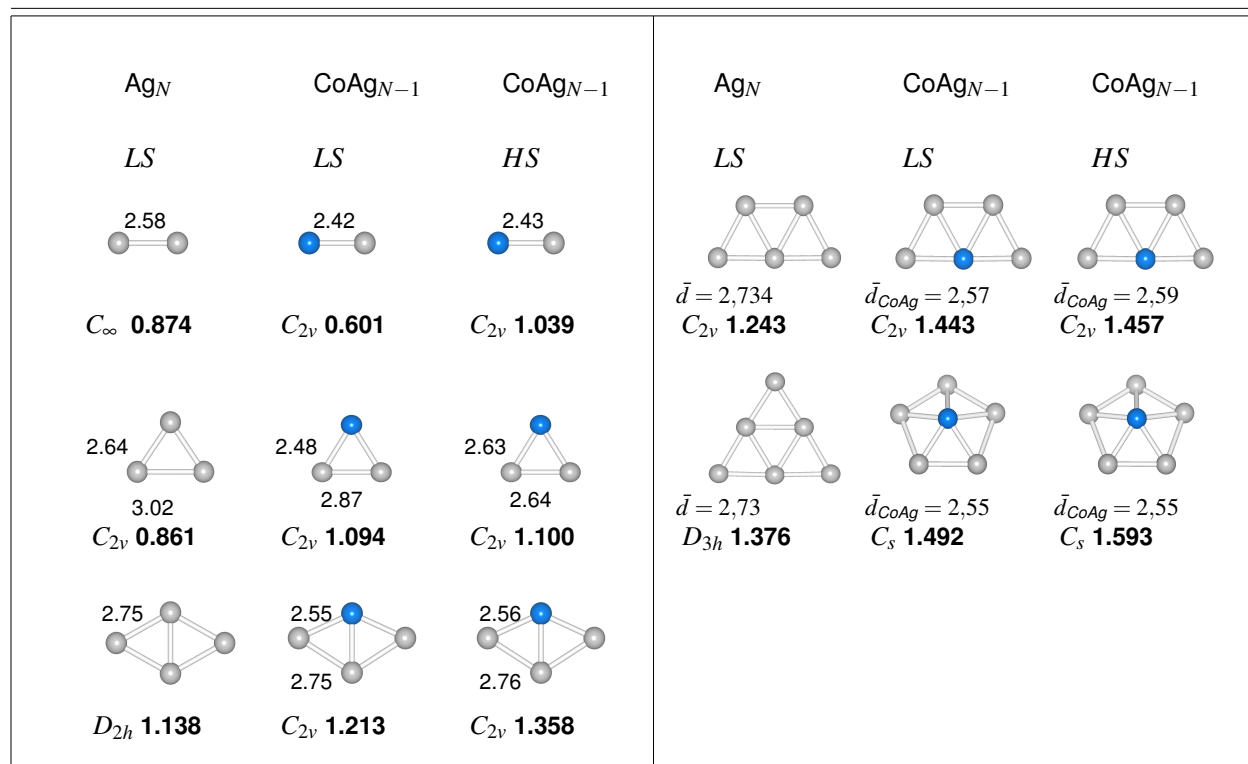


Figura 4.1: Ilustración de las geometrías de agregados de CoAg_{N-1} con $N \leq 6$ y agregados Ag_N para las configuraciones magnéticas más estables en la aproximación de esta teoría. Las abreviaturas LS y configuraciones HS, denotan bajo espín $S_z = 0, 1/2$ y de alto espín $S_z = 1, 3/2$. Los grupos de simetría y la energía de cohesión en [eV] se muestran debajo de cada estructura.

madamente la mitad que la del cobalto, por lo tanto, cuando ambos elementos se mezclan ocurre una separación de fases, en la cual la plata se va a la superficie debido a que eso minimiza la energía total. Incluso en agregados finitos de tipo Co_NAg_M , existe una tendencia a formar configuraciones de núcleos de cobalto rodeados por capas de plata [40, 41, 42]. Nuestros resultados de agregados de plata con una impureza de cobalto que se muestran en la Figura 4.1 indican que es posible lograr un enlace químico estable con una tendencia del átomo de cobalto a posicionarse en los sitios con mayor coordinación para ganar mayor estabilidad por hibridización Co-Ag. Esto se encuentra en acuerdo con los resultados experimentales de Janssens y colaboradores [40]. Sin embargo, la presencia del cobalto induce deformaciones estructurales debido a que la dis-

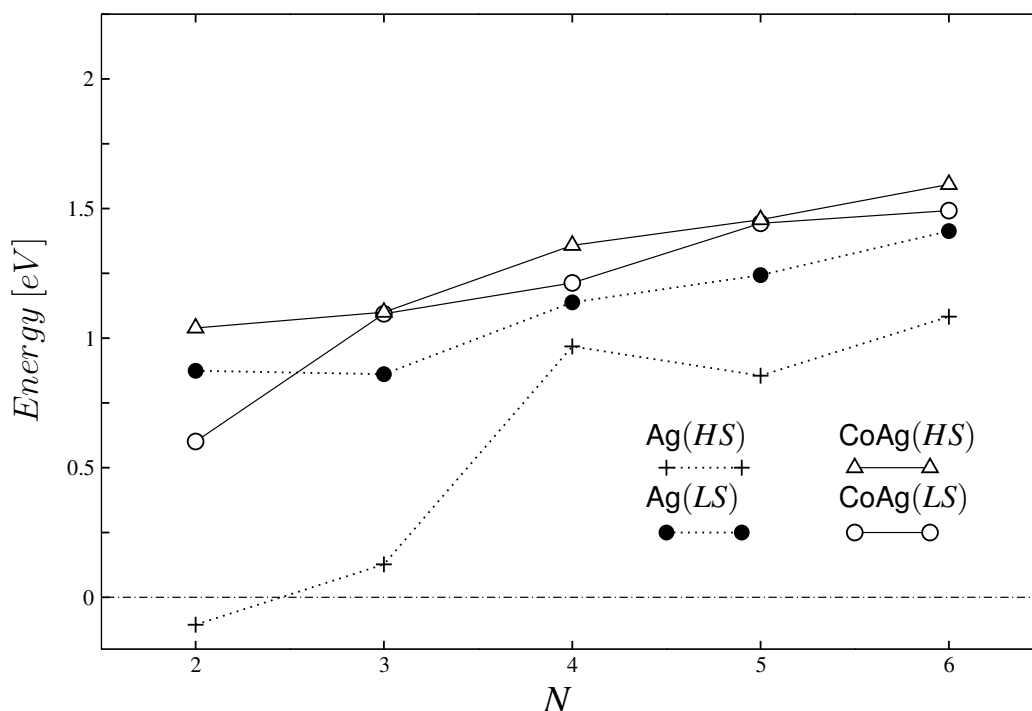


Figura 4.2: Ilustración del comportamiento de la energía de cohesión en función del tamaño de los agregados CoAg_{N-1} . Esta energía se define como $E_c = \frac{E(\text{CoAg}_{N-1}) - E(\text{Co}) + (N-1)E(\text{Ag})}{N}$ y aumenta hasta cierto tamaño donde los efectos de la impureza con un número grande de átomos es despreciable. Sin embargo, es importante observar que para números N pares existen brechas de energía considerables entre los agregados más estables de configuraciones (HS) y (LS). En el caso de la plata sucede lo contrario, las brechas de energía entre los estados singulete y triplete, son mucho menores y corresponden a la energía necesaria para pasar un electrón del HOMO al LUMO.

tancia de enlace d_{CoCo} es en general más corta que la distancia de enlace d_{AgAg} . Recordemos que la distancia de primeros vecinos del sólido de cobalto es del orden de 15% más corta que la distancia de primeros vecinos del sólido de plata. Nuestros resultados indican que para agregados pequeños $N \leq 6$ la distancia promedio \bar{d}_{CoAg} es del orden de 5% más corta que la distancia de \bar{d}_{AgAg} . Por estas razones se observan diferencias geométricas significativas en las estructuras más estables en comparación con los agregados de plata puros. Es decir, los agregados de CoAg_{N-1} más estables son más compactos que los agregados correspondientes de plata. Por otro lado, la posibilidad de que el cobalto

desarrolle un momento magnético localizado puede modificar las propiedades estructurales locales de los agregados de CoAg_{N-1} ya que la experiencia ha demostrado que las configuraciones magnéticas de agregados de metales de transición poseen distancias de enlace más grandes que las configuraciones no magnéticas [43]. De acuerdo a nuestros resultados los agregados de CoAg_{N-1} más estables tienen configuraciones magnéticas de alto espín hasta los tamaños calculados ($N \leq 6$).

En la Figura 4.3 observamos que la distancia CoAg de los estados de alto espín ($S_z = 3/2$) es ligeramente más grande que la correspondiente a los estados de bajo espín; sin embargo, las diferencias se hacen pequeñas a medida que aumenta el tamaño. El valor de la energía de cohesión por átomo (ver Figura 4.2) muestra que los agregados de CoAg_{N-1} son más estables que los agregados Ag_N es decir que el enlace Co-Ag es más fuerte que el enlace Ag-Ag . Por esta razón los agregados CoAg_{N-1} tienden a adoptar estructuras más compactas que los agregados de Ag_N .

A pesar de que las configuraciones de alto espín ($S_z = 1, 3/2$) de los agregados CoAg_{N-1} son más estables que las configuraciones de bajo espín ($S_z = 0, 1/2$), la diferencia de energía de cohesión entre ambas configuraciones disminuye monótonamente en función de N . De hecho para N impar, esta diferencia es de solo unos centésimos de eV por átomo, es decir ambas configuraciones son prácticamente equivalentes. Como veremos en la sección de análisis de los momentos magnéticos locales y el acoplamiento magnético entre los momentos de los átomos de plata, esto significa que en ambos sistemas el cobalto posee una configuración magnética de espín saturado. Sin embargo para N par existe una diferencia significativa de energía de cohesión entre el estado de $S_z = 1$ (el más estable) y el estado $S_z = 0$. Como veremos también en la siguiente sección, el he-

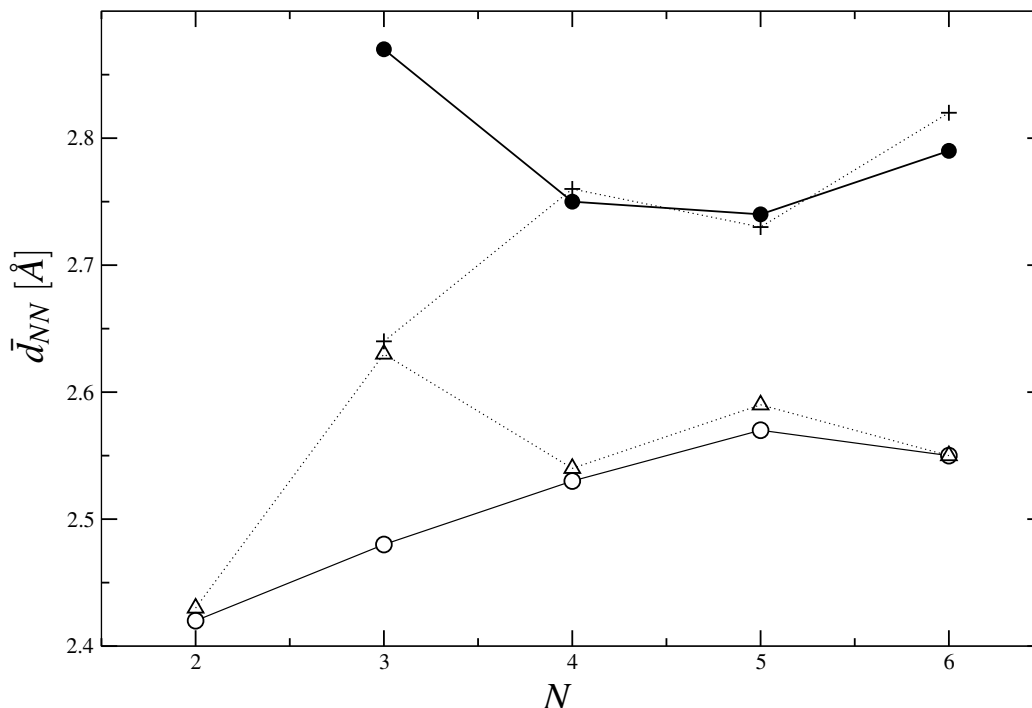


Figura 4.3: Distancias de enlace promediadas de los agregados CoAg_{N-1} , dependiendo del tamaño y configuraciones magnéticas. Las distancias de enlace \bar{d}_{CoAg} se representan con círculos (LS) y triángulos (HS) blancos, mientras que las distancias \bar{d}_{AgAg} , con círculos negros y cruces.

cho de que el cobalto pierda su grado de libertad magnético en la configuración de $S_z = 0$ es responsable de la pérdida de estabilidad de esta configuración en comparación con la de $S_z = 1$ donde el cobalto preserva su grado de libertad magnético saturado.

4.2. Análisis del acoplamiento magnético entre la impureza y la matriz

El análisis de la carga y los momentos magnéticos en los átomos es importante para determinar una posible transferencia de carga entre átomos con diferentes electronegatividades, tal como el caso del cobalto y la plata, que poseen valores de electronegatividad de 1.88 y 1.93 en escala de Pauling; respectivamente. Es-

to sugiere que, dependiendo del tamaño, el entorno local y de la configuración magnética, el cobalto podría transferir o recibir carga hacia o desde los átomos de plata. Por otro lado, la determinación de los valores de los momentos magnéticos y su orientación relativa es útil para determinar la importancia del magnetismo y las posibles interacciones magnéticas entre la impureza y la matriz metálica.

El cálculo de la carga en los átomos es un problema conceptual difícil, ya que cuando los átomos se enlazan químicamente entre sí, se pierde la simetría esférica y no podemos seguir hablando de orbitales atómicos, ya que estos se combinan para formar orbitales moleculares. Por lo tanto, el problema principal es determinar la región del espacio que le corresponde a cada átomo para poder así calcular la carga asociada. En VASP se obtiene la densidad de carga en una malla en la supercelda que contiene al sistema y no hay manera de calcular las contribuciones por orbital atómico ya que la base utilizada es una base de ondas planas, la cual es deslocalizada. La única manera de obtener contribuciones por orbitales atómicos es proyectando la densidad de carga en armónicos esféricos dentro de la esfera de WS con el método PAW [29, 44]. Sin embargo, esto no toma en cuenta la carga en la zona intersticial, la cual puede ser muy importante en el caso de orbitales deslocalizados s y p . Por lo tanto el análisis de la carga en las esferas de WS no permite determinar adecuadamente la transferencia de carga entre los átomos, ni los valores totales de los momentos magnéticos, salvo en el caso en que los momentos son muy localizados. Un enfoque alternativo para el análisis de las cargas atómicas fué propuesto por R. Bader en su teoría de los átomos en las moléculas [45]. La idea principal en el método de Bader es determinar la región que le corresponde a cada átomo analizando las propiedades topológicas de la densidad de carga. En la región que determina a cada átomo el gradiente de la densidad de carga apunta siempre hacia el núcleo atómico, que funciona como centro atractor de esa carga. Por lo tanto, en la frontera que sepa-

ra a cada átomo el gradiente de $\rho(\vec{r})$ posee únicamente componente tangencial, ya que de esta manera no existe flujo de carga hacia las regiones (átomos) vecinas(os). Entonces, el espacio se divide en regiones R_i denominadas cuencas de Bader, con carga total encerrada ρ_i con un sólo centro atractor que corresponde al núcleo atómico asociado. En este trabajo hemos utilizado la implementación numérica del método de Bader desarrollada por Henkelman y colaboradores [46].

El análisis de Bader de la carga total por átomo muestra que la impureza de cobalto transfiere en general carga hacia los átomos de plata. Esta transferencia es pequeña (del orden de 0.1 electrones) para tamaños de agregados pequeños ($N \leq 3$), luego aumenta monotonamente y se satura en un valor del orden de 0.4 electrones para tamaños grandes ($N = 6$). El valor de la carga transferida depende solo ligeramente de la configuración magnética, como puede observarse en la parte izquierda de la Figura 4.4. Este comportamiento está en acuerdo con el incremento monótono del número de coordinación de la impureza, el cual satura para valores de tamaño del orden de $N > 6$, es decir, el entorno químico local de la impureza ya no varía apreciablemente para esos tamaños. Los valores de carga transferida parecen ser demasiado grandes comparado con lo que intuitivamente se esperaría tomando en cuenta que la diferencia de electronegatividad entre el cobalto y la plata es pequeña (del orden de 0.05 en la escala de Pauling). En la parte derecha de la Figura 4.4 se muestra el comportamiento de los momentos magnéticos de la impureza y de la matriz metálica en función del tamaño de los agregados para las configuraciones magnéticas de bajo espín (LS) y alto espín (HS). Empezaremos la discusión considerando las configuraciones energéticamente más estables, las cuales corresponden a la configuración magnética de alto espín para todos los tamaños considerados. En este caso, la impureza desarrolla un momento magnético saturado ($\mu_{co} \gtrsim 2\mu_B$, ver la curva con símbolos de triángulo abierto en la Figura 4.4). Esto está de acuerdo con su configuración

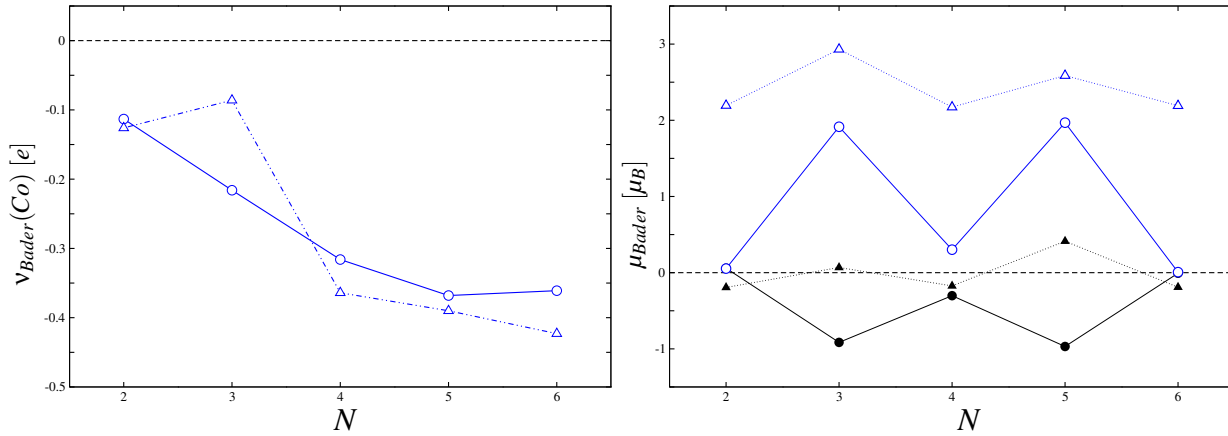


Figura 4.4: Cargas (izquierda) y momentos magnéticos (derecha) de Bader de la impureza magnética de cobalto (azul) y la matriz metálica de plata (círculos [LS] y triángulos [HS] negros) de los agregados $CoAg_{N-1}$ para tamaños $N \leq 6$.

electrónica de valencia $3d^8 4s^1$. El análisis en la celda de WS, muestra que este momento magnético proviene esencialmente de la capa d abierta del cobalto. En estas configuraciones la matriz metálica desarrolla una polarización de espín por átomo muy pequeña ($\mu_i \ll 0.1\mu_B$). Es decir, la impureza es responsable de la mayor parte del valor total del momento magnético. Analizando la dirección de los momentos magnéticos observamos que la matriz metálica se polariza de manera opuesta a la impureza en las configuraciones triplete, mientras que se polariza paralelamente a la impureza en las configuraciones cuarteto. Es decir, en las configuraciones triplete el acoplamiento magnético antiparalelo entre la matriz metálica y la impureza permite bajar el valor del momento magnético a $\mu = 2\mu_B$ ya que la impureza tiene en general un momento magnético mayor. Por otro lado, en las configuraciones cuarteto el acoplamiento magnético paralelo entre la impureza y la matriz metálica ayuda a completar el momento magnético total de $\mu = 3\mu_B$. Por esta razón los momentos magnéticos de la matriz tienden a aumentar en la configuración cuarteto.

Las configuraciones de bajo espín, que corresponden a estados excitados, mues-

tran un fuerte comportamiento oscilatorio del valor del momento magnético de la impureza en función de N . Este valor tiende a anularse para las configuraciones singlete mientras que tiende a saturarse para las configuraciones doblete. De igual forma, el momento magnético de la matriz, el cual es en general antiparalelo al momento magnético de la impureza, es muy pequeño en las configuraciones singlete y aumenta considerablemente en las configuraciones doblete, para compensar el valor casi saturado del momento de la impureza. Por lo tanto, en los estados singlete la impureza tiene su grado de libertad magnético bloqueado mientras que lo preserva en la configuración doblete. El acoplamiento magnético entre la impureza y la matriz metálica en la configuración doblete corresponde a un estado antiferromagnético estático fuerte.

En resumen, nuestros cálculos predicen que los agregados CoAg_N más estables son magnéticos para los tamaños considerados ($N \leq 6$) donde la impureza de cobalto preserva en general un grado de libertad magnético saturado, con correlaciones magnéticas estáticas con los átomos de la matriz. Es decir, en un experimento de tipo Stern-Gerlach con un haz de estos agregados se tendría una deflexión importante para bajas temperaturas.

4.3. Estabilidad de las configuraciones magnéticas

En la sección anterior vimos que el estado base de los agregados CoAg_{N-1} para $N \leq 6$ corresponde a configuraciones magnéticas en las cuales la impureza de cobalto desarrolla un momento magnético saturado ($\mu_{\text{Co}} \geq 2\mu_B$) que posee correlaciones magnéticas con los átomos de plata, las cuales dependen tanto del espín total como de la geometría del agregado. En general, estas correlaciones son de carácter AF para N impar y FM para N par. Por otro lado, el carácter diamagnético de la plata y los valores pequeños de sus momentos

magnéticos implica que fluctuaciones de energía debidas, por ejemplo, a la temperatura, pueden destruir fácilmente estas correlaciones. Por lo tanto, es importante analizar la estabilidad de los estados magnéticos de estos agregados para entender de manera fundamental los mecanismos de formación y destrucción de estados magnéticos localizados.

Definiremos la energía de excitación magnética ΔE_m como la energía para pasar del estado base al siguiente estado magnético, que generalmente es un estado de bajo espín para estos agregados:

$$\Delta E_m = E_{LS}(S_z = 0, 1/2) - E_{HS}(S_z = 1, 3/2).$$

Por lo tanto, ΔE_m involucra cambios energéticos debido a la disminución del valor del momento magnético del cobalto y de los átomos de plata, de las correlaciones magnéticas y de los cambios estructurales.

En la Figura 4.5 se presenta el valor de ΔE_m en función de N . Observamos un comportamiento oscilatorio en el cual se tienen energías de excitación significativas ($0.5 \text{ eV} < \Delta E_m < 1 \text{ eV}$) para N par (excitación de $S_z = 1$ a $S_z = 0$) mientras que para N impar (excitación de $S_z = 3/2$ a $S_z = 1/2$) los valores de ΔE_m son muy pequeños ($\Delta E_m < 0.1 \text{ eV}$). Es decir, el estado $S_z = 1$ es mucho más estable que el estado de $S_z = 0$ mientras los estados de $S_z = 3/2$ y $1/2$ son energéticamente cercanos entre sí. Esto se debe a que la impureza de cobalto posee una configuración magnética parecida en los estados $S_z = 3/2$ y $1/2$ y la excitación magnética afecta principalmente sus correlaciones con los átomos de plata, las cuales cambian de naturaleza durante la excitación (ver Figura 4.4 derecha). En cambio, al pasar del estado de $S_z = 1$ a $S_z = 0$ las correlaciones magnéticas no cambian pero es necesario bloquear el grado de libertad magnético del cobalto en el estado $S_z = 0$, lo cual es energéticamente costoso, ya que en general el

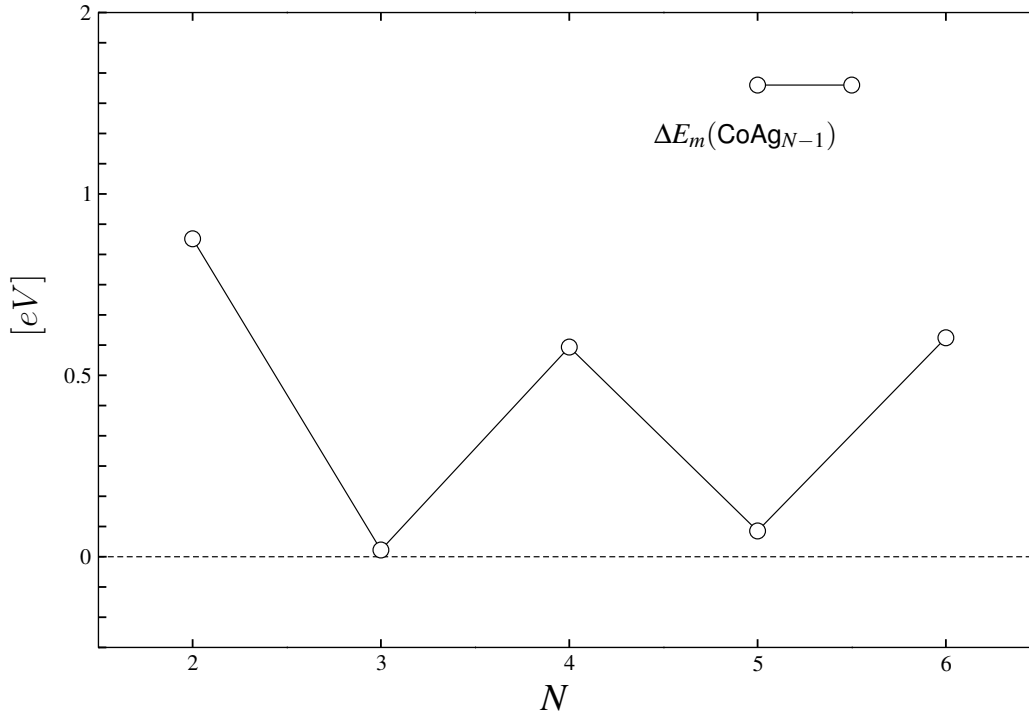


Figura 4.5: Ilustración de las energías de excitación magnéticas del estado fundamental $\Delta E_m = E_{HS}(S_z = 1, 3/2) - E_{LS}(S_z = 0, 1/2)$ de los agregados más estables de CoAg_{N-1} .

átomo de cobalto desarrolla un momento magnético saturado. Es por esta razón que la energía de excitación magnética es grande comparada con la excitación en los estados $S_z = 3/2$ y $1/2$.

4.4. Densidad de estados

El análisis del espectro electrónico de los agregados CoAg_{N-1} nos permite entender el origen microscópico del comportamiento que se ha observado en las propiedades estructurales y magnéticas.

La densidad de estados $\mathcal{N}(\varepsilon)$ representa el número de estados electrónicos en un intervalo de energía $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. $\mathcal{N}(\varepsilon)$ puede descomponerse en una suma de contribuciones locales $\mathcal{N}_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ por átomo i , orbital atómico α y espín σ . El

nivel de Fermi E_F está determinado para el número de electrones ν , es decir $\int_{-\infty}^{E_F} \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon = \nu$. Para estados con polarización de espín debemos determinar E_F respecto a la componente $S_z = (\nu_{\uparrow} - \nu_{\downarrow})/2$ de espín total que permanece fijo, cumpliendo simultáneamente las condiciones de normalización para cada dirección de espín: $\int_{-\infty}^{E_F} \mathcal{N}_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon = \nu_{\sigma}$, donde $\mathcal{N}_{\sigma}(\varepsilon)$ es la densidad de espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ($\nu = \nu_{\uparrow} + \nu_{\downarrow}$).

Por definición: $\mathcal{N}_{\sigma}(\varepsilon)$ se calcula integrando en la zona de Brillouin (ZB) en el espacio recíproco:

$$\mathcal{N}_{\sigma}(\varepsilon) = \sum_n \frac{1}{\omega_{ZB}} \int_{ZB} \delta[\varepsilon - E_{n\sigma}(k)] d^3k, \quad (4.1)$$

donde $E_{n\sigma}(k)$ es la energía del estado $|\Psi_{n\sigma}(k)\rangle$ y ω_{ZB} es el volumen asociado a la super celda del espacio recíproco. Por su parte, la densidad local de estados $\mathcal{N}_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ es calculada proyectando los estados $|\Psi_{n\sigma}(k)\rangle$ en una base atómica $\{|\phi_{i\sigma}(r)\rangle\}$ en el interior de la esfera de WS del átomo i :

$$\mathcal{N}_{i\alpha\sigma}(\varepsilon) = \sum_n \frac{1}{\omega_{ZB}} \int_{ZB} |\langle \phi_{i\alpha}(r) | \Psi_{n\sigma}(k) \rangle|_{WS}^2 \delta[\varepsilon - E_{n\sigma}(k)] d^3k. \quad (4.2)$$

Esta proyección no toma en cuenta contribuciones de estados fuertemente deslocalizados fuera de la esfera de WS. Por consecuencia las condiciones de normalización del número de electrones y del espín total no se cumplen.

A continuación analizaremos dos casos representativos de configuraciones magnéticas LS y HS de los agregados CoAg_{N-1} para N par e impar. En el caso de los agregados con N par, en la Figura 4.6 se presenta la densidad de estados del agregado CoAg_3 más estable en las configuraciones LS ($S_z = 0$) y HS ($S_z = 1$). Observamos características muy similares a los casos LS y HS de los agregados CoAg_4 ; es decir, una hibridación débil de los estados del Co (cobalto) con los estados

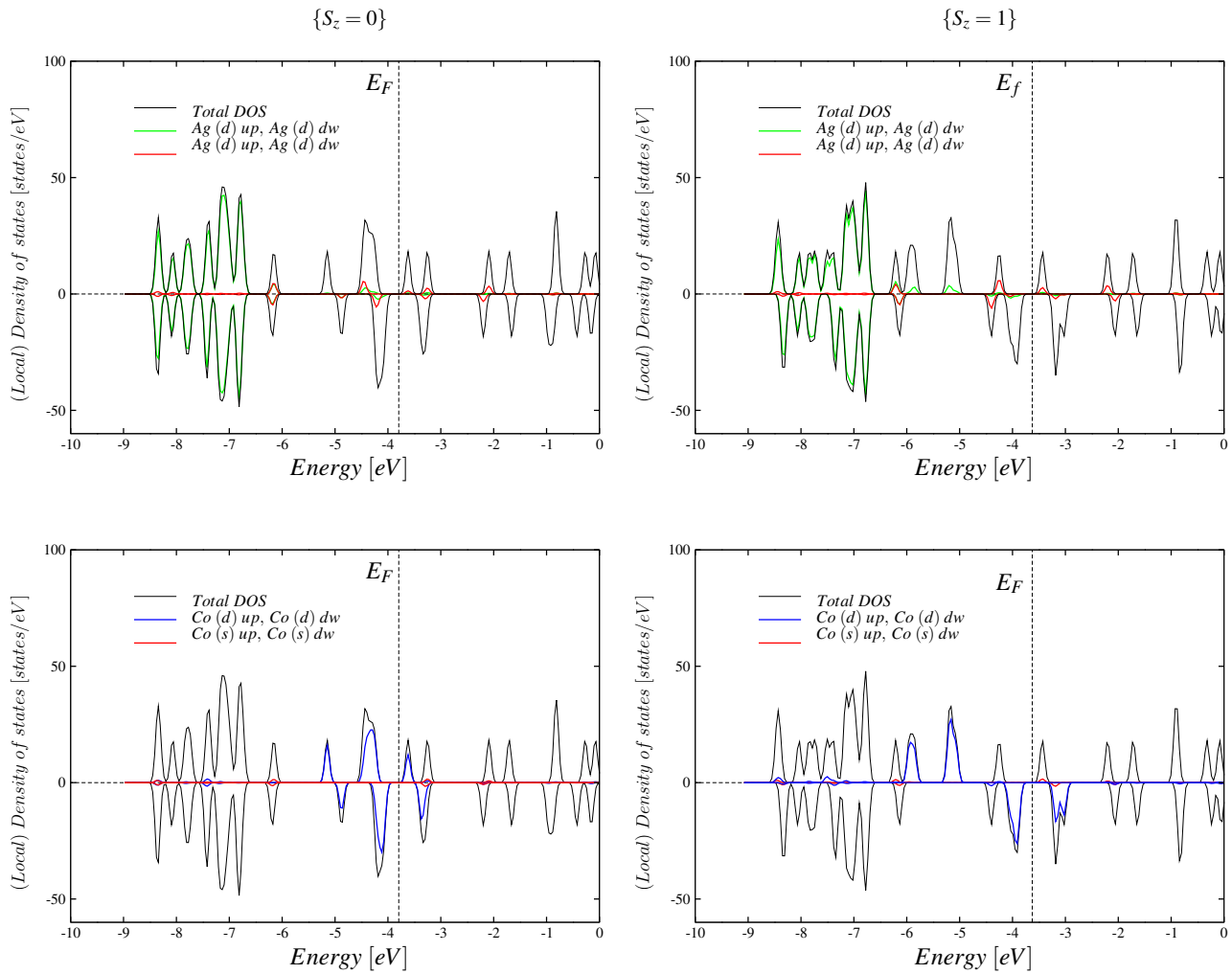


Figura 4.6: Densidad de estados del agregado CoAg_3 . En esta ilustración se desglosa la densidad de estados de la matriz metálica (arriba) y la impureza (abajo) en las diferentes contribuciones de espín y sus respectivas capas s y d .

de la Ag (plata), siendo los estados del Co responsables del comportamiento electrónico y magnético cerca de E_F . En el caso particular de la configuración LS de los agregados CoAg_3 , se puede apreciar que existe una hibridación sd entre la plata y el cobalto, también hay un desdoblamiento muy pequeño de los estados ‘ up ’ y ‘ dw ’ del Co, indicando un comportamiento magnético débil en una configuración de tipo $3d^8 4s^1$; es decir, para la formación del estado LS es necesario evitar la formación de un momento magnético localizado en el Co, bloqueando su grado de libertad magnético. Sin embargo, el grado de libertad magnético

está presente en el estado HS , con un desdoblamiento significativo de los estados ' up ' y ' dw ' del Co, que desarrolla un momento magnético localizado significativo, como ya se ha observado en el análisis de Bader de la carga y momentos magnéticos.

En la Figura 4.7 se presenta la densidad de estados del agregado $CoAg_4$ más estable en las configuraciones magnéticas LS ($S_z = 1/2$) y HS ($S_z = 3/2$). En ambos casos los estados d de la plata están esencialmente localizados al fondo de las bandas ocupadas, pero hay una ligera hibridación con los estados s y d del Co. La contribución de los estados p es muy pequeña y no se muestra en la Figura. En el caso de la configuración LS , los estados d del Co se encuentran esencialmente localizados cerca del E_F y por lo tanto son los responsables mayoritariamente del comportamiento magnético observado. Estos estados no están completamente llenos (es decir, la banda d del Co está abierta) ya que existen estados d del Co por encima de E_F . Por lo tanto el Co preserva una configuración electrónica de capa abierta de tipo $3d^8 4s^1$, en acuerdo con el análisis de Bader de la carga atómica.

Observando la densidad local de estados del Co en la configuración HS se observa una separación significativa de los estados de espín ' up ' y ' dw ', indicando un desdoblamiento debido a una fuerte interacción de intercambio intraatómica, de acuerdo con el criterio de Stoner para la formación de estados magnéticos localizados [?]. Por lo tanto, el Co es responsable mayoritariamente del comportamiento magnético de estos agregados. Un comportamiento similar es observado en el caso de la densidad de estados de la configuración HS, solo que en este caso el desdoblamiento de los estados ' up ' y ' dw ' del Co es más significativo que en el caso LS debido al valor más grande del momento magnético total $\mu = 3\mu_B$. En conclusión, el análisis de la densidad de estados nos permite corroborar las

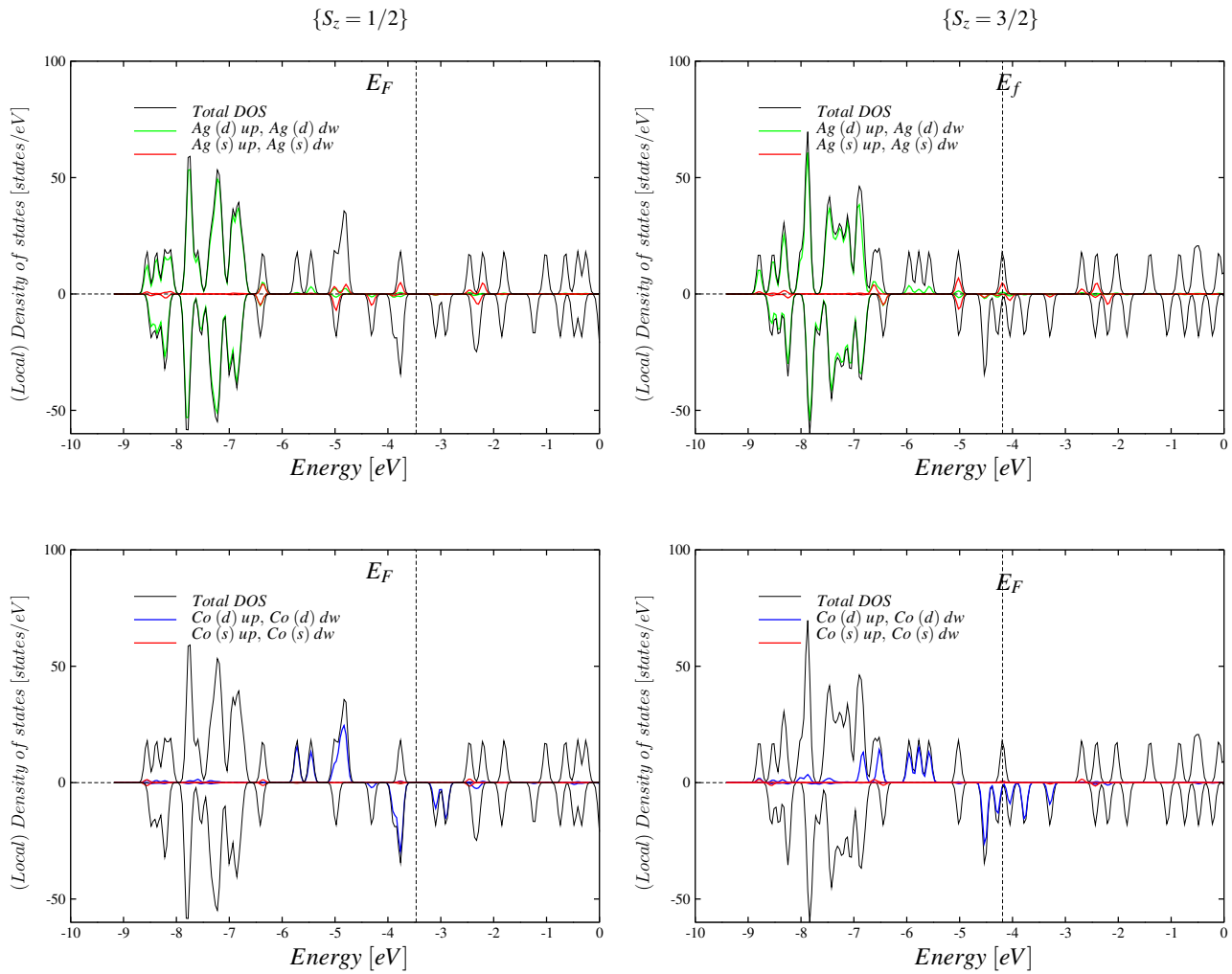


Figura 4.7: Densidad de estados del agregado CoAg_4 . En esta ilustración se desglosa la densidad de estados de la matriz metálica (arriba) y la impureza (abajo) en las diferentes contribuciones de espín y sus respectivas capas s y d .

observaciones obtenidas en el análisis de Bader sobre el papel primario que juega el Co en los estados magnéticos de los agregados CoAg_N para $N \leq 6$.

4.5. Distribución espacial de la polarización de espín

En esta sección complementaremos nuestro análisis de los momentos magnéticos de los agregados CoAg con algunos ejemplos representativos de la distribución espacial de espín $\mu(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Recordemos que $\mu(r)$ satisface la condi-

ción de normalización

$$\int_V \mu(\vec{r}) d^3 r = 2S_z, \quad (4.3)$$

donde V es el volúmen de la supercelda conteniendo el sistema. La forma más fácil de visualizar el comportamiento de $\mu(r)$ es considerando diferentes isosuperficies, definidas por la condición $\mu(\vec{r}) = c = s_\mu$, donde c es un valor constante dentro del rango $[\mu(\vec{r})_{min} \text{ y } \mu(\vec{r})_{max}]$.

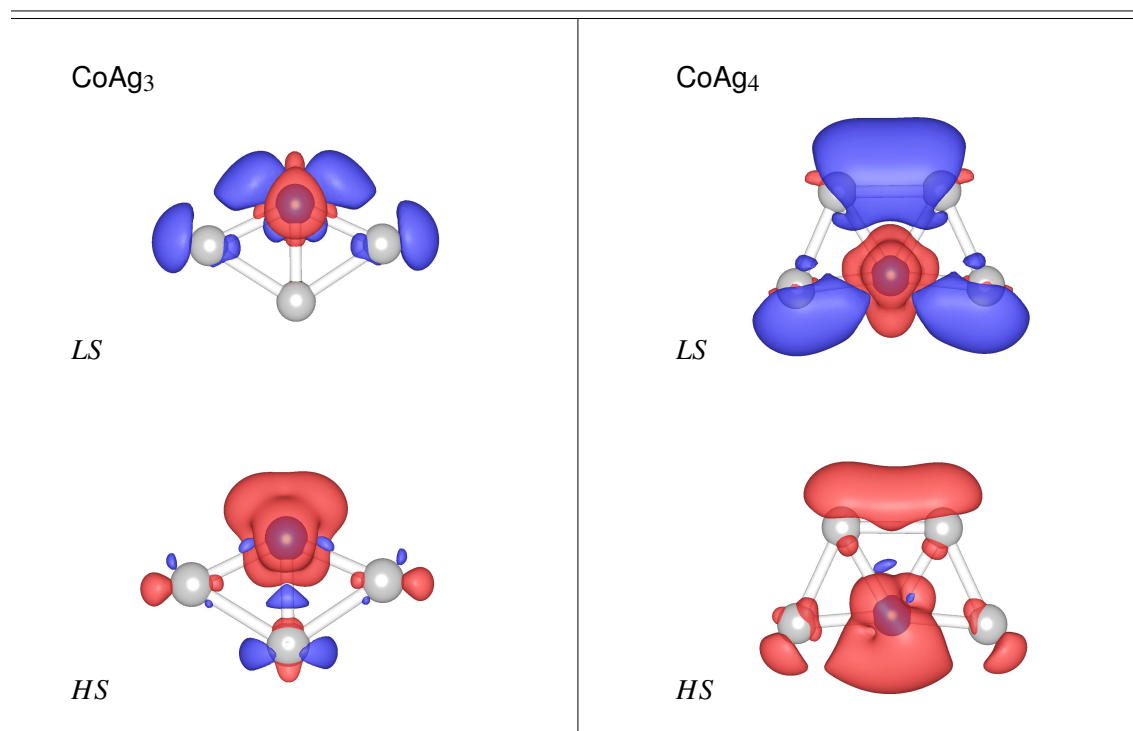


Figura 4.8: Ilustración de distribución de la polarización de espín de los agregados más estables CoAg₃ y CoAg₄ donde las isosuperficies se rigen por el valor de la constante $s_\mu = 0,007855[e]/\text{Å}^3$.

Consideremos primero el caso representativo del agregado más estable de CoAg₃ como se muestra en la parte izquierda de la Figura 4.8. En la configuración de *LS* de este agregado, observamos, en acuerdo con el análisis de Bader, una configuración *AF* débil con una densidad mayoritaria ρ_\uparrow (superficie de color rojo) centrada principalmente en el Co, mientras que la densidad minoritaria ρ_\downarrow (col-

or azul) se localiza en los átomos de Ag. En el caso de la configuración *HS*, observamos también una polarización mayoritaria centrada principalmente en el Co, con trazas de polarización minoritaria en los átomos de plata. Es decir, el acoplamiento *AF* de este estado es mucho más débil que en el caso *LS*. La configuración *LS* del agregado CoAg₄ (parte derecha de la Figura 4.8) sugiere un acoplamiento *AF* fuerte, con la polarización mayoritaria centrada exclusivamente en el átomo de Co y la minoritaria en los átomos de Ag. En contraste, la configuración *HS* de este agregado muestra un acoplamiento paralelo de la polarización de espín tanto del Co como del Ag, con trazas de polarización negativa provenientes probablemente de contaminación de espín.

Capítulo 5

Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio teórico de las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de agregados metálicos de plata que contienen una sola impureza magnética de cobalto. Hemos adoptado una estrategia del estudio de las propiedades específicas por métodos *ab initio* en el marco de la teoría funcional de la densidad, centrando nuestra atención en los agregados CoAg_N para tamaños de $N \leq 6$ utilizando técnicas DFT avanzadas, tales como el método PAW implementado en el código VASP.

Esto nos permitió obtener los parámetros esenciales que determinan el comportamiento físico de estos agregados a fin de considerar también los aportes electrónicos, propiedades magnéticas y estructurales.

Hemos demostrado que en los estados electrónicos de los agregados más estables de CoAg_N la configuración electrónica del Co da la posibilidad de tener un grado de libertad magnético. De hecho, en los estados de alto espín el Co desarrolla un momento magnético localizado que contribuye principalmente a la polarización de espín de los átomos. Por otro lado, en la configuración de espín bajo hay una fuerte tendencia a formar un estado no-magnético entre los estados de impurezas y parte de estados deslocalizados de los átomos. Esto conduce a

la reducción del momento magnético de la impureza ($\mu_{Co} \rightarrow 0$), principalmente por los efectos de muchos cuerpos asociados a la hibridación sd entre átomos de Co y Ag.

En conclusión, este estudio nos ha permitido aclarar el papel que juega la impureza con la matriz metálica. Esto tiene una importancia central a fin de abordar la comprensión de los fenómenos más complejos, tales como el efecto Kondo en sistemas finitos, en donde su descripción requiere de modelos más complicados como el modelo de Anderson donde el hamiltoniano no sólo considera la energía cinética de un gas de electrones interactuantes en un potencial externo, sino las fluctuaciones de los electrones itinerantes de la matriz metálica y la capa d de la impureza.

Bibliografía

- [1] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, and P. Lievens, *Quenching of the Magnetic Moment of a Transition Metal Dopant in Silver Clusters*, Phys. Rev. Lett. **94** 113401, (2005).
- [2] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, *Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters* Phys. Rev. Lett. **94** 52, (1984).
- [3] Efthimios Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, (Cambridge University Press, 2003).
- [4] Walter Ekardt, *Metal Clusters*, (Wiley Series in Theoretical Chemistry, 1999).
- [5] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003).
- [6] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, (Oxford University Press, 2000).
- [7] G. M. Pastor, R. Hirsch and B. Mühlischlegel, *Magnetism and Structure of Small Clusters: An Exact Treatment of Electron Correlations*, Phys. Rev. B **53** 10382, (1996).
- [8] Koch W., Holthausen M., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, (2ed., Wiley, ISBN 3527303723, 2001).

- [9] Parr, R.G. and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, New York, 1989).
- [10] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** B864, (1964).
- [11] Kohn, W. Sham, L.J., *Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** A1133, (1965).
- [12] John Wiley & Sons, Inc., *Density Functional Theory: A practical Introduction*, (Wiley, 2009).
- [13] C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003).
- [14] E. Janssens et al., *Mass Spectrometric and Modeling Investigations of Bimetallic SilverCobalt Clusters*, Journal of Mass Spectrometry **252** 38, (2006).
- [15] Y. Wang and T. F. George, J. Chem. Phys. **86** 3493, (1987).
- [16] G. A. Segal, *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation Pt. A*, (Plenum Press, New York and London, 1977).
- [17] G. Pólya, Acta Math. **68** 145, (1937).
- [18] D.G. Corneil and C.C. Gotlieb, *An Efficient Algorithm for Graph Isomorphism*, JACM 17, **1** 51, (1970).
- [19] F. Harary, *Graph Theory*, (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969).
- [20] J. Moré and Z. Wu, *Global Continuation for Distance Geometry Problems*, SIAM J. Optim., **3** 814, (1997).

- [21] L. T. Wille and J. Vennik, *Computational Complexity of the Ground-State Determination of Atomic Clusters*, J. Phys. A, **18** L419, 1985.
- [22] G. W. Greenwood, Z., Phys. Chem, **211** 105, 1999.
- [23] J. Moré and Z. Wu, *Distance Geometry Optimization for Protein Structures*, Journal on Global Optimization, **15** 219, (1999).
- [24] S. Dennler, J.L. Ricardo-Chavez, J. Morillo, and G.M. Pastor, *Density Functional Calculations on Small Bimetallic Magnetic Clusters*, Eur. Phys. J. D, **24** 237, (2003).
- [25] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett., **78** 1396, (1997).
- [26] G. Kresse, J. Hafner, *Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals*, Phys. Rev. B, **47** RC558, (1993).
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set*, Phys. Rev. B, **54** 11169, (1996).
- [28] U. von Barth and L. Hedin, *A local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case, I*, J. Phys., **C5** 1629, (1972).
- [29] P. E. Blöchl, *Projector Augmented-Wave Method*, Phys. Rev. B, **50** 17953, 1994.
- [30] Feynman, R.P., *Forces in Molecules*. Phys. Rev. **56** 340, (1939).
- [31] René Fournier, *Theoretical Study of the Structure of Silver Clusters*, J. Chem. Phys. **115**, 2165 (2001).
- [32] M. Pereiro, D. Baldomir, J. E. Arias, *Unexpected Magnetism of Small Silver Clusters*, Phys. Rev. A **75**, 063204 (2007).

- [33] Wang, Yao; Gong, X. G. *First-Principles Study of Neutral and Charged Silver Clusters* The European Physical Journal D, **34**, 19, (2005).
- [34] First-Principles Study of Neutral and Charged Silver Clusters Wang, Yao; Gong, X. G. The European Physical Journal D, **34** 19, (2005).
- [35] J. Zhao, Y. Luo, G. Wang, *Tight-binding study of Structural and Electronic Properties of Silver Clusters*, Eur. Phys. J. D 14 **3** 309-316 (2001).
- [36] Benoit Simard, Peter A. Hackett, Andrew M. James, and Patrick R.R. Langridge-Smith, *The Bond Length of Silver Dimers*, Chem. Phys Lett. **186**, 415 (1991).
- [37] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *A Grid-based Bader Annalysis Algorithm without Lattice Bias*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084204 (2009).
- [38] I. Karakaya and W. T. Thompson, *The AgCo (Silver-Cobalt) system*, Journal of Phase Equilibria **7**, 259, 1986.
- [39] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. L. Vialle, and M. Broyer, *Size and Composition Dependence in the Optical Properties of Mixed Embedded Clusters*, Phys. Rev. B **67**, 155409, (2003).
- [40] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Melinon, A. Perez, *Nanostructured thin Films from Mixed Magnetic CoAg Clusters*, Applied Surface Science **226** 265, (2004).
- [41] Ewald Janssens, Thibaut Van Hoof, Nele Veldeman, Sven Neukermans, Marc Hou, and Peter Lievens, *Mass Spectrometric and Modeling Investigations of Bimetallic SilverCobalt Clusters*, International Journal of Mass Spectrometry **252** 38, (2006).

- [42] Xin-Juan Hou, Ewald Janssens, Peter Lievens and Minh Tho Nguyen, *Theoretical Study of the Geometric and Electronic Structure of Neutral and Anionic Doped Silver Clusters*, Chem. Phys. **330** 365, 2006.
- [43] C. D. Dong and X. G. Gong, *Magnetism Enhanced Layer-like Structure of Small Cobalt Clusters*, Phys. Rev. B **78** 020409, (2008).
- [44] G. Kresse and D. Joubert, *From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method*, Phys. Rev. B **59** 1758, (1999).
- [45] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, (Oxford University Press, New York, 1990).
- [46] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density*, Comput. Mater. Sci., **36** 254, (2006).