



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

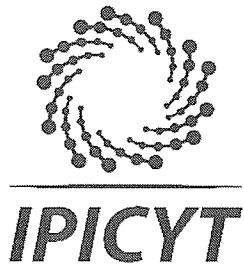
**Propiedades estructurales y magnéticas de  
aleaciones subnanométricas de FePt**

Tesis que presenta  
**Ana Paulina Ponce Tadeo**

Para obtener el grado de  
**Doctora en Nanociencias y Materiales**

**Codirectores de la Tesis:**  
**Dr. José Luis Morán López**  
**Dr. José Luis Ricardo Chávez**

San Luis Potosí, S.L.P., agosto de 2018



## Constancia de aprobación de la tesis


La tesis "**Propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones subnanométricas de FePt**" presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Ana Paulina Ponce Tadeo** y aprobada el **veintisiete de agosto de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



**Dr. José Luis Morán López**  
Codirector de la tesis



**Dr. José Luis Ricardo Chávez**  
Codirector de la tesis



**Dr. José Luis Rodríguez López**  
Miembro del Comité Tutorial



**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial



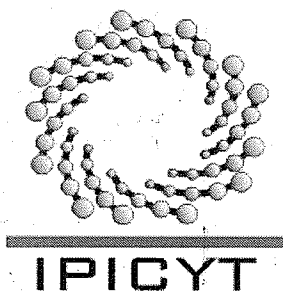
**Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores José Luis Morán López y José Luis Ricardo Chávez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. 232850 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 009 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Luis Morán López</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Ricardo Chávez</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>BUAP</b>

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

**DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Ana Paulina Ponce Tadeo**

sobre la Tesis intitulada:

*Propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones subnanométricas de FePt*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. José Luis Morán López**  
**Dr. José Luis Ricardo Chávez (BUAP)**

El Jurado, después de deliberar, determinó

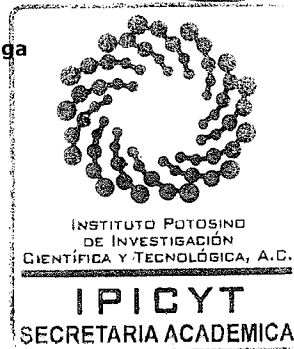
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 14:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 27 días del mes de agosto de 2018.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



# Contenido

Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Resumen	vii
Abstract	ix
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes experimentales	5
1.2. Antecedentes teóricos	7
2. Marco Teórico	13
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	14
2.2. Aproximación de Thomas-Fermi	16
2.3. Aproximación de Hartree-Fock	16
2.4. Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT)	18
2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
2.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	21
2.5. VASP	23
2.5.1. Ondas planas y el método PAW	24
2.5.2. Funcional de intercambio y correlación	25
2.5.3. Acoplamiento espín-órbita	26
2.6. Teoría de grafos	26
2.7. Cálculos DFT de agregados de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )	30
3. Resultados y Discusión	32
3.1. $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )	33
3.1.1. Dímeros	33
3.1.2. Trímeros	37
3.1.3. Tetrámeros	40
3.1.4. Pentámeros	42
3.1.5. Hexámeros	45
3.1.6. Heptámeros	48

3.2. Energía de enlace de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )	51
3.3. Momentos magnéticos de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )	54
3.4. Energía de Anisotropía Magnética (MAE) y no colinealidad	56
4. Conclusiones y trabajo a futuro	71
4.1. Conclusiones	71
4.2. Trabajo a futuro	73
Referencias	75
Anexos	79

## Resumen

Las nanoaleaciones binarias, compuestas por metales de transición, han sido objeto de numerosos estudios, ya que se espera que las propiedades de los elementos individuales se acoplen y potencialicen al ser mezclados. Del mismo modo, las propiedades físicas y químicas de las nanoaleaciones pueden cambiar al presentar variaciones en la composición, orden químico y tamaño. En este sentido, se espera que los agregados de Fe-Pt permitan desarrollar un nuevo tipo de material que posea un alto momento magnético y una gran energía de anisotropía magnética debido al magnetismo del Fe y al fuerte acoplamiento espín-orbita del Pt.

En este trabajo se determinaron las propiedades estructurales y magnéticas de agregados bimetalicos de  $Fe_mPt_n$  ( $m+n \leq 7$ ) a partir de una optimización autoconsistente en el marco de la Teoría de la Funcional de la Densidad, incluyendo el acoplamiento espín-órbita (SOC). Se utilizó el código VASP (Viena *ab initio* Simulation Package), el cual es una implementación del esquema de Kohn-Sham en una base de ondas planas aumentadas con proyectores, incluyendo la aproximación del gradiente generalizado de la funcional de intercambio y correlación. Se implementó una estrategia de optimización, basada en la teoría de grafos, para obtener las geometrías del estado base hasta 7 átomos para cada tamaño y composición.

Estructuralmente, se muestra cómo evolucionan las configuraciones *3d* ricas en Fe hasta estructuras planas o casi planas de Pt. Se encontró que los agregados bimetalicos tienden a conformarse por un núcleo magnético de átomos de Fe con átomos de Pt alrededor de este y se determinó la importancia del SOC para determinar el estado base de los agregados. Es interesante hacer notar que algunas de las estructuras encontradas para los heptámeros se asemejan ya a partes de las celdas de aleaciones volumétricas.

Se calcula la energía de anisotropía magnética y se encuentra que los valores más altos corresponden a los agregados binarios ricos en Pt. Se observa cómo la dirección de magnetización genera cambios en la simetría estructural y magnética de los agregados. Se estudia la dependencia de los momentos magnéticos como función de la concentración y se determina un índice que determina el grado de no colinealidad de los momentos magnéticos locales.

Palabras clave: Materiales magnéticos. Dirección de magnetización. Estructuras del estado base. Energía de enlace.



## Abstract

Transition metal binary nanoalloys, are subject of intensive studies, since it is expected that their properties can be tailored with more interesting behavior than the single element nanoparticles. Their physicochemical properties depend on the size, composition and chemical order of the components. In this way, it is expected that the FePt nanoparticles represent a new type of magnetic materials with a large magnetic moment and high anisotropic magnetic energy when the important magnetic properties of Fe are combined with Pt that owes a strong spin-orbit coupling.

In this thesis, the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ) bimetallic clusters were studied. The electronic structure was calculated self-consistently within the framework of the density functional theory (DFT) including the spin-orbit coupling. We used the Vienna ab initio simulation package (VASP) to solve the Kohn-Sham equations with an augmented plane wave basis in the generalized gradient version of the exchange and correlation functional. To obtain the basic structural geometry of nanoclusters up to  $n=7$ , and for all chemical compositions, a method within the graph theory was implemented. In addition we explored all the possible homotops for each composition. Remarkably, some of the heptamer nanoalloys resemble parts of the bulk cell alloys.

Here, we show how the geometrical structures change as we go from the Fe-rich tridimensional particles to the two or quasi-two dimensional atomic arrangements rich in Pt. It is found that the Fe atoms try to form a central core and that the Pt atoms locate around them. We also explored in detail the role of the spin-orbit coupling in determining the ground state configuration.

We calculated the magnetic anisotropy energy and found that the highest values correspond to the binary nanoalloys rich in Pt. We also analyzed how the magnetic moments depend on the composition, size and environment. We also quantified how much the individual magnetic moments differ in their direction from atom to atom and defined a non-collinearity index to describe this property.

# Capítulo 1

## Introducción

El propósito de la nanociencia es sintetizar, entender, controlar y manipular sistemas con alguna de sus dimensiones en el rango de los nanómetros. Estos pueden ser láminas de un espesor de algunas capas atómicas, arreglos atómicos lineales con grosores de algunos átomos o agregados atómicos de ese tamaño conocidos como clústers o nanopartículas. El gran interés en las nanopartículas se debe a que constituyen un nuevo tipo de material, ya que en general, tienen propiedades distintas a las de sus átomos o las de las moléculas que las constituyen y sus propiedades pueden variar drásticamente con el tamaño. Por ejemplo, la estructura geométrica, la distribución electrónica, las propiedades ópticas y magnéticas, entre otras.

Estos sistemas tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, la optimización de la actividad y especificidad de los catalizadores se logra al incrementar el área superficial de nanopartículas metálicas. También, el estudio de procesos de magnetización a escala nanométrica se ha intensificado debido al potencial de las nanopartículas ferromagnéticas en aplicaciones como magnetos permanentes [1], biomedicina [2] y medios de almacenamiento magnético [3-5] (grabación magnética de ultra-alta densidad), etc.

En los últimos tiempos la atención ha recaído sobre las nanoaleaciones ya que, en contraste con las nanoestructuras compuestas de un solo elemento, presentan propiedades que pueden ser acrecentadas haciendo mezclas o aleaciones con diferentes elementos. Así, las propiedades físicas y químicas de las nanoaleaciones pueden cambiar al variar la composición, el orden atómico y el tamaño de los clústers, por lo que la síntesis de nanopartículas con un tamaño y composición controlados es de interés fundamental y tecnológico. La estructura, composición y tamaño del clúster junto con el orden químico de los componentes definen la estructura geométrica del estado base de los agregados. Estas características determinan la distribución electrónica que da lugar a los momentos magnéticos atómicos [6].

Recientemente, estudios en diferentes campos de investigación se han enfocado en las nanoaleaciones que están conformadas por elementos de transición  $3d$  y  $4d/5d$  debido a su capacidad de desarrollar nuevos materiales que pueden ser usados como medios de grabación magnética de alta densidad [3, 4]. Se busca la manera de incrementar la densidad de grabación por unidad de área al orden de Tbit/in<sup>2</sup>. Por lo tanto se requiere de la síntesis de nanopartículas magnéticas que posean una alta anisotropía magnética que provea de estabilidad a los momentos magnéticos a temperaturas suficientemente altas para asegurar la confiabilidad de la información que se va a almacenar [7].

Los elementos de transición  $3d$ , así como los materiales ferromagnéticos que se sintetizan en base de ellos, poseen grandes momentos magnéticos. Sin embargo, su débil acoplamiento espín-órbita es insuficiente para asegurar la estabilidad del magnetismo ante fluctuaciones térmicas, ya que esto puede conducir a la pérdida de la información al mezclarse distintos estados magnéticos con un aumento de temperatura.

Se espera que, si esos materiales se combinan con elementos de transición  $4d$  o  $5d$ , los cuales poseen una gran energía de anisotropía magnética (MAE por sus siglas en inglés) a consecuencia de su fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC), se podrán estabilizar mejor los momentos magnéticos [8]. Entonces, se espera que

las nanoaleaciones de elementos de transición  $3d$  y  $4d/5d$  mantengan su momento magnético resultante en una dirección.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas cambian drásticamente con el tamaño ya que la relajación de la orientación magnética de cada partícula está determinada por la relación  $t=t_0e^{KV/2kT}$ , donde  $t$  es el tiempo de relajación en una orientación,  $K$  es la constante de anisotropía de la partícula,  $V$  es el volumen de la partícula,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  es la temperatura. El término  $KV$  mide la barrera de energía entre dos orientaciones. Si el tamaño de la partícula disminuye de tal manera que  $KV$  es comparable con la energía térmica  $kT$ , la magnetización empieza a fluctuar de una dirección a otra. Como resultado, a esta temperatura  $T$  el momento magnético total de esa partícula es en promedio cero, y se dice que la partícula es superparamagnética [9].

Existen diferentes contribuciones a la anisotropía magnética debido a varias causas físicas. La anisotropía magnetocristalina es la anisotropía directamente relacionada con la estructura geométrica específica. Físicamente, esta tiene su raíz en la simetría del campo cristalino y en la interacción entre el espín y el momento orbital de los electrones. Cuando el campo cristalino presenta una baja simetría y una constante de acoplamiento espín-órbita diferente de cero, la orientación de los espines tendrá una preferencia específica en alguna dirección y dará origen a la anisotropía magnética.

Recientemente se ha intensificado el esfuerzo por desarrollar nanopartículas compuestas por elementos  $3d$  y  $5d$  con una anisotropía magnética extremadamente alta; por ejemplo, nanoaleaciones de Fe y Pt. Las nanopartículas de FePt que contienen un porcentaje atómico igual o cercano de Fe y Pt son un tipo importante de nanomateriales magnéticos ya que son químicamente estables. En los sólidos, es bien sabido que tienen una estructura *fcc* o *fct* químicamente ordenada o desordenada dependiendo de la temperatura. La estructura de FePt *fcc*, característica a altas temperaturas, tiene coercitividad pequeña y es magnéticamente suave. La estructura que adopta la aleación FePt a bajas temperaturas es *fct* (fase  $L1_0$ ). Esta fase tiene una simetría tetragonal con una

proporción de constante de red ( $c/a$ ) de 0.96 y su constante de anisotropía  $K$  puede llegar hasta  $10^7 \text{ Jm}^{-3}$ , la cual es uno de los valores más altos entre todos los materiales magnéticamente fuertes. Esta  $K$  grande es causada debido a las interacciones del Fe y Pt originadas a partir del acoplamiento espín-órbita y la hibridación entre los estados  $3d$  del Fe y  $5d$  del Pt.

La aleación de FePt en muestras macroscópicas es estable a temperaturas por encima de los 1623 K [10-12], posee una estructura cristalina *fcc* atómicamente desordenada (A1) y es paramagnética para todas las concentraciones. Alrededor de los 1043 K los sistemas son ferromagnéticos cuando predomina la concentración de Fe y permanecen atómicamente desordenados.

La aleación de FePt posee tres fases estables química y estructuralmente, las cuales dependen de la concentración de cada elemento,  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$ , como se observa en Fig.1 [13]. La fase ordenada  $L1_2$  del  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  aparece a una temperatura aproximada de 1073 K, la fase  $L1_0$  del  $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  ocurre por debajo de los 1573 K y la fase  $L1_2$  del  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  se produce a temperaturas de 1623 K. Se ha observado una mayor transición orden-desorden en el  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  que en las aleaciones  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  y  $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ , lo que indica una fuerte interacción química entre los enlaces Fe-Pt y Pt-Pt.

La fase  $L1_0$  del  $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$  posee una superestructura ordenada tetragonal centrada en las caras, con el Fe en los sitios (0,0,0) y (1/2,1/2,0) y el Pt en los sitios (1/2,0,1/2) y (0,1/2,1/2). Esta puede ser considerada como una estructura multicapa ya que sobre la dirección [0,0,1] se puede observar una sucesión de planos atómicos de Fe puro y de Pt puro. En el arreglo cúbico  $L1_2$ , tres de las cuatro subredes cúbicas están ocupadas por Pt ( $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$ ) o por Fe ( $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ ). Las fases ordenadas  $L1_0$  de  $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  y  $L1_2$  de  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  son paramagnéticas a altas temperaturas y magnéticamente ordenadas a bajas temperaturas.

Los momentos magnéticos de los átomos de Fe, deducidos mediante experimentos de difracción de neutrones, no se ven afectados por los átomos vecinos y tienen un valor de 3.3  $\mu\text{B}$  en las fases  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  [14] y  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  [15]. Sin embargo, los acoplamientos magnéticos son diferentes y cambian de

ferromagnéticos en  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  a antiferromagnéticos en  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$ . Los momentos magnéticos de los átomos de Pt dependen del acoplamiento magnético entre los átomos de Fe, en el acoplamiento AF el momento del Pt es cero y en el acoplamiento ferromagnético alcanza un valor máximo de  $1.5 \mu\text{B}$  [16]. Es importante mencionar que todas las estructuras atómicamente desordenadas entre las composiciones de  $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  y  $\text{Fe}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  son ferromagnéticas.

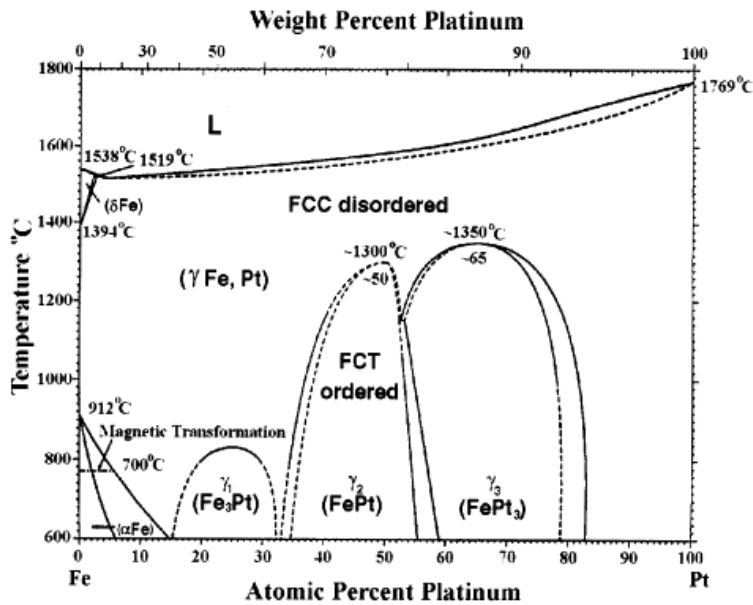


Fig 1.1. Diagrama de fase del Fe-Pt [13].

## 1.1. Antecedentes experimentales

Los metales de transición han sido ampliamente estudiados por diversos métodos experimentales, los cuales han revelado diversas propiedades electrónicas y magnéticas de clusters formados por estos materiales [17,18]. Se ha encontrado que la magnetización de los clusters de Fe puro, de hasta cientos de átomos, se encuentra por encima del valor en el bulto [19]. Sin embargo, se requiere mezclarlas con elementos que las provean de una alta energía de anisotropía magnética, como el Pt.

La anisotropía magnética observada en sistemas  $L1_0$  de FePt puede mantener a las nanopartículas de FePt de un tamaño tan pequeño como 3 nm térmicamente

estables a temperatura ambiente [20]. Por esta razón, las nanopartículas de FePt en fase química ordenada  $L1_0$  han sido consideradas como una de las mejores candidatas para futuros medios de grabación magnética con una densidad por unidad de área de más de 1 Tbit/in<sup>2</sup>.

Las nanopartículas de FePt son comúnmente fabricadas usando técnicas de deposición en vacío, evaporación de fase gaseosa, síntesis en fase de solución, etc., al sintetizarse los átomos están químicamente desordenados sobre una estructura cristalina fcc. El tratamiento térmico es necesario para transformar la estructura fcc en una estructura químicamente ordenada fct. Sin embargo, el calentamiento promueve que las partículas coalezcan produciendo una distribución de tamaños más grandes.

Shouheng Sun et al. [21] sintetizaron partículas por medio de descomposición térmica de  $Fe(CO)_5$  y reducción de  $Pt(acac)_2$  la cual es una ruta de síntesis para partículas de FePt monodispersas. Un pequeño grupo de átomos se combinan para formar clusters de Fe-Pt que actuarán como núcleo y el crecimiento sigue mientras más especies de Fe-Pt se depositan alrededor del núcleo formando nanopartículas. Por este método se pueden obtener tamaños desde los 3 a los 10 nm. El tratamiento térmico cambia la estructura interna de la partícula de una fase fcc desordenada a una fase fct químicamente ordenada y las convierte en ferromagnéticas.

Sui et al. [22] sintetizaron clústers de FePt por medio de pirolisis mezclando acetilacetatos de Fe y Pt en trioctilamina. Los clusters resultantes tuvieron un tamaño promedio de 4.2 nm, con una composición atómica de Fe y Pt casi igual. El tratamiento térmico conlleva un cambio estructural *fcc* a *fct* e induce una alta coercitividad.

Wang y colaboradores [23], prepararon nanopartículas monodispersas de FePt en la fase  $L1_0$  con una técnica de condensación en fase gaseosa, en la cual se hacen incidir iones con una alta energía cinética sobre un material liberando átomos para la formación de partículas. Estas partículas las obtuvieron con una nucleación y crecimiento a altas temperaturas. Encontraron que a temperatura ambiente esas

partículas son ferromagnéticas con coercitividad de 8.25 kOe, con un tamaño promedio de 5.8 nm. La fase  $L1_0$  de nanopartículas octahedrales de FePt tienen una anisotropía grande, con coercitividades de 6320 Oe a 300 K y 15 700 Oe a 5 K y son magnetos permanentes a temperatura ambiente.

A partir de los experimentos no podemos conocer las propiedades estructurales de los agregados. Las propiedades de los sistemas bimetálicos pueden ser descritas por medio de cálculos de primeros principios. Las simulaciones computacionales permiten un profundo entendimiento de dichos sistemas y posibilitan el control de las propiedades electrónicas y magnéticas como función de la estructura, tamaño, composición y orden químico de dos especies dentro de la aleación. Sin embargo, las nanopartículas contienen miles de átomos, lo cual hace muy difícil su estudio computacionalmente. Debido a esto, las investigaciones teóricas son realizadas sobre pequeños agregados, lo que permite conocer la estructura de los clústers y brindar datos para cada configuración atómica, los cuales puedan ser comparados con el experimento.

## **1.2. Antecedentes teóricos**

Una de las cuestiones centrales en este campo es el entendimiento y control de las propiedades electrónicas y magnéticas como función de la estructura, composición y orden químico de dos especies dentro de un agregado. Conocer la geometría de los isómeros energéticamente más favorables para cada tamaño es crucial para lograr entender, controlar y manipular la relación entre la composición, el tamaño de los clústers y sus propiedades.

Desde el punto de vista teórico, se han reportado a lo largo de los últimos años estudios de agregados de Fe y Pt basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT). Con este formalismo se puede calcular la estabilidad estructural y la estructura electrónica y magnética de los agregados.



El hierro es uno de los materiales magnéticos más importantes de entre los metales de transición, ya que, debido a su gran momento magnético, es un elemento esencial en las nanopartículas magnéticas.

Castro y Salahub [24] estudiaron clusters de  $Fe_n$  para  $n \leq 5$ . Ellos determinaron que las estructuras del estado base son aquellas que poseen un alto número de enlaces de primeros vecinos lo que origina estructuras tridimensionales. Además, la energía relativa de los isómeros con respecto al estado base correspondiente decrece cuando incrementa el tamaño del cluster. Estos clusters poseen un momento magnético por átomo mayor que el del sólido ( $2.2 \mu B$ ) del orden del 22 al 45%. Además, mencionaron que la distribución de los momentos atómicos del  $Fe_5$  depende del número de vecinos más cercanos de cada átomo.

Köhler et al. [25] estudiaron las propiedades magnéticas y estructurales de clusters de Fe puro hasta 32 átomos. Ellos encontraron un suave decremento de los momentos magnéticos de espín promedio en los clusters de gran tamaño, lo cual está de acuerdo con los reportes experimentales. El mayor momento magnético por átomo se alcanza dentro de la estructura de  $Fe_6$  con  $3.33 \mu B/\text{átomo}$ , seguido por el cluster de 7 átomos con  $3.14 \mu B/\text{átomo}$ . Cervantes-Salguero y Seminario [26] obtuvieron también esos valores y un aumento en el momento magnético del  $Fe_3$  ( $3.33 \mu B/\text{átomo}$ ). Dichos valores han sido confirmados más recientemente por el estudio de  $Fe_n$   $2 \leq n \leq 6$  hecho por Rodríguez-Kessler y Ricardo-Chávez [27] quienes concluyeron que conforme aumenta el número de átomos de Fe el momento magnético también aumenta manteniendo un acoplamiento ferromagnético y que las estructuras del estado base del Fe son tridimensionales a partir de 4 átomos y las distancias de enlaces varían entre 2.06 a 2.33 Å.

Con el objetivo de que el momento magnético de las nanoestructuras magnéticas se más estables por largos tiempos a altas temperaturas, es necesario una gran energía de anisotropía magnética (MAE). La MAE es una característica difícil de obtener en agregados de Fe debido a la pequeña interacción espín-órbita que posee.

El platino es un elemento que posee una gran MAE a consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC). Además, recientemente se han reportado estudios teóricos que predicen estados base de alta magnetización de espín para clusters de hasta 13 átomos de Pt [28] a pesar de que el bulto de platino no es magnético. Debido al ferromagnetismo que muestran muchos de los clusters de Pt, estos son potencialmente útiles como materiales de almacenamiento magnético de alta densidad.

Agregados de Pt han sido investigados por varios grupos usando diferentes métodos. A pesar de esto, aún existen controversias con respecto a las estructuras de su estado base, las cuales resultan ser planares o tridimensionales según el modelo teórico utilizado y si se incluyó la interacción espín-órbita. El SOC es de fundamental importancia para determinar la estructura geométrica de equilibrio [29].

Sin incluir la interacción espín-órbita, Xio y Wang [30], Bhattacharyya y Majumder [31] y Kumar y Kawazoe [32] encontraron que el Pt prefiere estructuras planares hasta 9 átomos y tridimensionales a partir de los 10 átomos, teniendo el Pt<sub>6</sub> y el Pt<sub>10</sub> una estabilidad relativa mayor que los demás clusters [31]. Por el contrario, Rodríguez-Kessler y Ricardo-Chávez [27] estudiaron agregados de Pt<sub>n</sub> 2 ≤ n ≤ 6 y encontraron que una bipirámide tetraedral es la estructura del estado base del Pt<sub>5</sub>.

Al incluir la interacción espín-órbita, Xio y Wang [30] no encontraron diferencias en la estabilidad relativa de los clusters de Pt, pero si un incremento en la energía de enlace. Alvarado-Leyva et al. [33] en su estudio de clusters de platino de 7 átomos obtuvieron la misma estructura del estado base tanto con el cálculo escalar relativista como al incluir el acoplamiento espín-órbita, misma reportada anteriormente por Kumar y Kawazoe [32], sin embargo, el SOC modifica el orden energético de los isómeros con menor energía. Blonski et al. [30] encontraron que el fuerte SOC tiende a estabilizar estructuras planares de 2-5 átomos, mientras que los clusters de 6 átomos prefieren mantener estructuras tridimensionales.

Con respecto a los momentos magnéticos de pequeños clusters de Pt, Kumar y Kawazoe [32] encontraron un débil ferromagnetismo en la mayoría de las

estructuras, excepto en el  $Pt_6$  donde se muestra una mezcla de acoplamiento ferromagnético y antiferromagnético, obteniendo un momento magnético total de cero. Los momentos magnéticos decrecen oscilatoriamente conforme aumenta el tamaño de los clusters: 2  $\mu B$  para  $n=2,3,5,8,12$  y 13; de 4  $\mu B$  para  $n=4,7,9$  y 11; de 8  $\mu B$  para  $n=10$ ; y de 0  $\mu B$  para  $n=6$ . Alvarado-Leyva et al. [33] obtuvieron un momento magnético de 4  $\mu B$  con el cálculo escalar relativista, al incluir el SOC obtuvieron momentos magnéticos atómicos colineales, un momento magnético total de espín de 2.64  $\mu B$  y un momento magnético orbital de 1.87  $\mu B$  para la estructura de menor energía. Blonski et al. [29] obtuvieron momentos magnéticos atómicos de espín y orbitales no colineales para el  $Pt_3$  y  $Pt_6$ , colineales antiferromagnéticos para el  $Pt_4$  y colineales ferromagnéticos para el  $Pt_5$ .

Con el objetivo de combinar y acrecentar las propiedades específicas de cada uno de los elementos Fe y Pt, se han estudiado las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de pequeños agregados de FePt con diferentes concentraciones, ya que las propiedades físicas y químicas pueden cambiar al variar la composición y el orden químico, así como el tamaño de los clusters.

Los clusters binarios pueden ser bastante diferentes de los agregados de elementos puros para cada tamaño correspondiente, por ejemplo, Alvarado Leyva et al. [33] tomaron los agregados optimizados de  $Pt_7$  y sustituyeron uno de sus átomos por uno de Fe obteniendo como estado base una estructura tridimensional. El momento magnético de esta estructura es de 8  $\mu B$  del cual el Fe aporta 3.54  $\mu B$ . A diferencia del  $Pt_7$ , el acoplamiento espín-órbita no alteró el orden energético de los agregados, pero se observó que el momento magnético del estado base disminuyó a 6.16  $\mu B$ .

La interdependencia entre el orden químico y las propiedades magnéticas en aleaciones de metales de transición binarias ha sido ampliamente estudiada. Gruner et al. [34] estudiaron las propiedades magnéticas y energéticas de 13, 55, 147, 309, y 561 átomos posicionados en estructuras de cubo octaedro, icosaedro y decaedro formadas por capas cerradas, fijando la geometría e ignorando el SOC. El icosaedro con capas alternadas de Fe y Pt resultó ser la estructura con menor

energía para todos los tamaños y obtuvieron un momento magnético de 1.06  $\mu\text{B}/\text{átomo}$  para el cluster de 13 átomos, valor que fue incrementando conforme aumentaba el número de átomos. Cuadrado y Chantrell [35] realizaron un estudio estructural, electrónico y magnético de nanopartículas cuboetaedrales de FePt con ordenamiento  $L1_0$  con 13, 55 y 147 átomos. Después de la relajación, los agregados mantuvieron la simetría  $L1_0$ , pero los pequeños desplazamientos de las posiciones atómicas modificaron las propiedades magnéticas y estabilizaron el valor de los momentos magnéticos totales conforme incrementaba el tamaño. Se obtuvieron momentos magnéticos de 1.62, 1.66 y 1.65  $\mu\text{B}/\text{átomo}$  para los clusters de 13, 55 y 147 átomos respectivamente.

Con respecto a agregados pequeños, Rodríguez-Kessler y Ricardo-Chávez [27] estudiaron estructuras de  $\text{Fe}_n\text{Pt}_m$  con  $N = m+n \leq 6$  sin incluir el acoplamiento espín-órbita. El cluster de 4 átomos tiene preferencia por estructuras planares para las tres concentraciones y los clusters de 5 y 6 átomos prefieren estructuras tridimensionales a excepción del  $\text{FePt}_5$ . Ellos determinaron que las estructuras que tienen más enlaces Fe–Pt son las más estables de todas las diferentes composiciones. Los momentos magnéticos totales de cada tamaño presentan un incremento en función del número de átomos de Fe debido al arreglo ferromagnético entre los momentos magnéticos locales del Fe y del Pt.

Más recientemente, Chittari y Kumar [36] reportaron la estructura y magnetismo de agregados de FePt desde 2 hasta 10 átomos para todas las concentraciones usando el programa VASP sin incluir el SOC. Ellos reportan que los clusters que poseen la energía de enlace más alta son los que poseen la misma cantidad de átomos de Fe y Pt y tienden a maximizar el número de enlaces Fe–Pt, en cuyas estructuras los átomos de Fe ocupan sitios en el centro y el Pt sitios en la superficie del cluster. Los momentos magnéticos del Fe son altos en clusters ricos con Pt y decrecen conforme aumenta el tamaño del cluster al agregar átomos de Fe, esto debido a que existe una significativa transferencia de carga de los átomos de Fe a los átomos de Pt que interaccionan directamente con ellos; el máximo valor del momento magnético alcanzado por el Fe fue de 3.8  $\mu\text{B}$ , mientras que del Pt fue de 1  $\mu\text{B}$ .

En este trabajo realizamos un estudio exhaustivo de agregados bimetálicos de  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ) generados a partir de la teoría de grafos con el objetivo de determinar las propiedades estructurales y magnéticas que presentan estos agregados. Es importante mencionar que estas estructuras son de un tamaño subnanométrico, las cuales están lejos de los sistemas estudiados experimentalmente. Se trata de encontrar tendencias que se puedan presentar en partículas con un número pequeño de átomos.

Las propiedades se obtuvieron a partir de una optimización autoconsistente en el marco de la Teoría de la Funcional de la Densidad, utilizando el código VASP tanto en la formulación escalar-relativista, como en la formulación completamente relativista. Se analizó la dependencia de la estructura, la energía de enlace, los momentos magnéticos y la energía de anisotropía magnética como función del tamaño y la composición de los agregados. También se determinó la importancia de incluir el acoplamiento espín-órbita en los cálculos. Además, se definió un índice que indica el grado de no colinealidad de los momentos magnéticos locales.

En el Capítulo 2 se presenta el Marco Teórico en el que se describen los modelos antecesores de la Teoría de la Funcional de la Densidad y el actual esquema de cálculo utilizado en este trabajo. También se explica brevemente el método de teoría de grafos que se usó para encontrar las estructuras más estables y los detalles computacionales. En el Capítulo 3 se presentan y se discuten los resultados de las estructuras geométricas del estado base, las energías de enlace y las propiedades magnéticas correspondientes a cada tamaño de agregado y composición. Finalmente, en el Capítulo 4 presentamos nuestras conclusiones hablamos sobre el trabajo a futuro.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

El comportamiento de los electrones en sistemas atómicos de cualquier tamaño, el cual determina sus propiedades fisicoquímicas, es regido por la mecánica cuántica. Así que las ecuaciones que gobiernan sus propiedades son las de Schrödinger, que contienen las funciones de onda que las satisfacen. Para un sistema macroscópico en el que el número de electrones es extremadamente grande, es imposible resolver exactamente las ecuaciones que las gobiernan, así que se tienen que hacer diversas aproximaciones. El grado de exactitud del cálculo de las propiedades electrónicas de agregados de átomos de cualquier tamaño, depende de la capacidad de cómputo y esta define en la mayoría de los casos, el grado de aproximación a usarse.

En mecánica cuántica, toda la información que podemos obtener de un sistema está contenida en la función de onda del sistema  $\Psi$ , para la cual se resuelve la ecuación de Schrödinger

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

En general, el Hamiltoniano de un arreglo estable de un grupo de núcleos  $N$  y sus electrones  $n$  está dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B}^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2)$$

donde se incluye la energía cinética de los núcleos (primer término), la energía cinética de los electrones (segundo término), la energía de atracción electrón-núcleo (tercer término), la interacción repulsiva electrón-electrón (cuarto término), y la interacción de repulsión entre los diferentes núcleos (último término).  $A$  y  $B$  designan a un par de núcleos cualesquiera,  $i$  y  $j$  a un par de electrones arbitrarios y  $Z_i$  son los números atómicos de los núcleos. Aquí se toma como unidad eléctrica la carga del electrón.

Es computacionalmente imposible resolver la ecuación (2) para sistemas realistas ya que los electrones y núcleos, que componen los materiales, forman un sistema de muchas partículas interactuantes (del orden del número de Avogadro) y esto lo hace imposible de resolver. Por esta razón, para poder describir sistemas como los considerados en este trabajo, se introducen varias aproximaciones que permiten simular las interacciones entre los electrones, y entre electrones y los núcleos de los sistemas, con el objetivo de poder resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la función de onda.

El progreso en esta área depende del desarrollo de técnicas aproximadas suficientemente precisas pero tratables que contengan los ingredientes físicos necesarios para describir las propiedades de estos sistemas.

## 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Esto se debe a la gran diferencia de masa, un electrón es aproximadamente 1800 veces más ligero que las componentes del núcleo, protones y neutrones. Se asume entonces que los electrones viajan en un potencial  $v(r)$  generado por núcleos estacionarios.

Matemáticamente, consideramos la función de onda  $\psi(R,r)$  como un producto de la forma,

$$\psi(R,r) = \psi(R)\psi(r), \quad (3)$$

en donde  $\psi(R)$  es la función de onda nuclear y  $\psi(r)$  es la función de onda electrónica que depende solamente de las coordenadas de los electrones.

Entonces podemos plantear un Hamiltoniano solo para los electrones, en el cual los núcleos no contribuyen a la energía cinética del sistema ya que sus coordenadas se consideran fijas y la interacción núcleo-núcleo se convierte en una constante del sistema.

La función de onda electrónica  $\psi(r)$  satisface la siguiente ecuación de Schrödinger para un problema de muchos cuerpos,

$$\left[ \sum_i^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (4)$$

Donde  $n$  es el número de electrones y  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es la interacción electrón-electrón:

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

El potencial generado por los núcleos atómicos bajo el cual se mueven los electrones está dado por

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Q_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} . \quad (6)$$

Aquí la carga del electrón se tomó como -1 y la sumatoria en  $k$  se extiende sobre todos los núcleos en el sistema con carga  $Q_k = Z_k$  y posición  $R_k$ .

Una vez que la aproximación de Born-Oppenheimer fue hecha, la energía electrónica del estado base de un sólido puede obtenerse al resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones interactuantes moviéndose dentro del potencial externo debido a los núcleos fijos [37].



## 2.2. Aproximación de Thomas-Fermi

Thomas y Fermi [38,39,40,41] usaron consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de electrones en un átomo a partir de una densidad electrónica  $\rho(r)$ , obteniendo la energía total del sistema como una funcional de  $\rho(r)$ :

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2 , \quad (7)$$

donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo y tercer término representan la energía electrostática de la atracción electrón-núcleo y la repulsión electrón-electrón, respectivamente.

El modelo de Thomas-Fermi proporciona buenas predicciones para átomos, sin embargo, es considerado bastante rudimentario para sistemas más complejos debido a que no incorpora la estructura orbital de los electrones y no logra predecir ningún enlace molecular [42]. Por lo tanto, es un modelo bastante simplificado que no ofrece predicciones cuantitativas en física molecular o del estado sólido.

## 2.3. Aproximación de Hartree-Fock

Cómo una solución a un sistema de muchas partículas, Hartree reescribió la función de onda para muchos electrones como un producto de funciones de onda de un solo electrón.

$$\psi(1,2, \dots, n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) . \quad (8)$$

Sin embargo, dicha aproximación resulta ser inválida ya que la función de onda no es antisimétrica.

Una aproximación más adecuada, que toma en cuenta el carácter antisimétrico de la función de onda, es el enfoque de Hartree-Fock [43], en el cual se cambia el problema de  $n$  electrones interactuantes por el de  $n$  ecuaciones de un solo electrón. La función de onda molecular total para un sistema de  $n$  electrones se

puede construir a partir de un producto de funciones antisimétricas normalizadas arregladas en forma de un determinante de Slater [44] como sigue:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(1) & \phi_1(r_1)\beta(1) & \phi_2(r_1)\alpha(1) & \dots & \phi_{n/2}(r_1)\alpha(1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(2) & \phi_1(r_2)\beta(2) & \phi_2(r_2)\alpha(2) & \dots & \phi_{n/2}(r_2)\alpha(2) \\ \phi_1(r_3)\alpha(3) & \phi_1(r_3)\beta(3) & \phi_2(r_3)\alpha(3) & \dots & \phi_{n/2}(r_3)\alpha(3) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(r_n)\alpha(n) & \phi_1(r_n)\beta(n) & \phi_2(r_n)\alpha(n) & \dots & \phi_{n/2}(r_n)\alpha(n) \end{vmatrix}, \quad (9)$$

en donde las funciones de onda  $\phi$  son orbitales moleculares de un solo electrón mientras que las funciones  $\alpha$  y  $\beta$  representan los dos estados de espín accesibles del electrón. El intercambio de dos partículas equivale al intercambio de dos columnas, lo cual produce un cambio de signo y cumple con el principio de exclusión de Pauli.

Utilizando el determinante de Slater, el valor esperado del Hamiltoniano está dado por

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i \int \varphi_i^*(1) f_1 \varphi_i(1) dv_1 + \sum_{\langle ij \rangle} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) g_{12} [\varphi_i(1) \varphi_j(2) - \delta(\sigma_i, \sigma_j) \varphi_j(1) \varphi_i(2)] dv_1 dv_2 \quad (10)$$

al cual se le aplica el principio variacional para obtener las ecuaciones de Hartree-Fock que describen al sistema:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \varphi_k(1) - \frac{Z}{r_1} \varphi_k(1) + \sum_j \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_j(2) \varphi_k(1) - \delta(\sigma_k, \sigma_j) \varphi_k(2) \varphi_j(1)] dv_2 = \epsilon_k \varphi_k(1). \quad (11)$$

La energía del sistema según Hartree-Fock puede ser expresada como la suma de los eigenvalores de la ecuación anterior menos un término que compensa el doble conteo de la repulsión de Coulomb y la energía de intercambio:

$$E = \sum_k \epsilon_k - \sum_{\langle jk \rangle} \int \varphi_k^*(1) \varphi_j^*(2) g_{12} [\varphi_k(1) \varphi_j(2) - \delta(\sigma_j, \sigma_k) \varphi_j(1) \varphi_k(2)] dv_1 dv_2 \quad (12)$$

Sin embargo, la solución de Hartree-Fock no es exacta, ya que ellos pasan por alto los efectos que tiene un electrón sobre los demás. Así, la diferencia de energía entre el estado base del sistema y la energía de Hartree-Fock es llamada energía de correlación.

Existen diversos métodos que mejoran el resultado de Hartree-Fock al aproximar los efectos de la correlación electrónica: la configuración de interacción (C.I.) posibilita las contribuciones de otros determinantes de Slater a la función de onda y la aproximación Moller-Plesset (MP) utiliza la teoría de perturbaciones para estimar la energía de correlación. El problema con estos métodos es que demandan una gran cantidad de recursos computacionales y solo resultan ser eficientes para sistemas pequeños y poco complejos.

## 2.4. Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density-Functional Theory) es una de las aproximaciones mecánico-cuánticas más populares y exitosas usada en física de materia condensada para describir el comportamiento de átomos y moléculas. Actualmente es usada para calcular, por ejemplo, energía de enlace de moléculas, estructura de bandas, propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de aleaciones, etc.

Constituye un enfoque alternativo al método de Hartree-Fock para aproximar la energía del estado base de un sistema considerando la energía de correlación. A pesar de que la DFT considera funciones de onda de un solo electrón (al igual que

Hartree-Fock) no intenta calcular la función de onda, si no la energía electrónica total y la distribución de la densidad electrónica, las cuales están directamente relacionadas.

Los elementos básicos de la DFT fueron establecidos por Hohenberg y Kohn [45] quienes propusieron que los estados base del modelo de Thomas-Fermi pueden ser considerados como una aproximación de esta nueva teoría [46]. Ellos mostraron que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema podían ser definidas por la densidad electrónica. Esto es importante porque se puede resolver la ecuación de Schrödinger encontrando una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de la función de onda que posee  $3n$  variables. Posteriormente, Kohn y Sham sugirieron una manera práctica de resolver el teorema de Hohenberg-Kohn para un conjunto de electrones interactuantes, en la cual determinan de manera separada la funcional de la energía de intercambio y correlación.

La DFT permite reemplazar la complicada función de onda de  $n$  electrones  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  y su asociada ecuación de Schrödinger por una simple densidad electrónica  $\rho(r)$  y su asociado esquema de cálculo. Cambia el problema de muchos cuerpos con una interacción electrón-electrón a un problema de un cuerpo sin dicha interacción. Esta aproximación constituye la base de la mayoría de los cálculos electrónicos-estructurales en física. Mucho de lo que se conoce sobre propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de los materiales han sido calculadas con este método.

### **2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn**

El primer teorema de Hohenberg-Kohn [45] establece que dada la densidad electrónica del sistema  $\rho(r)$  es posible calcular de manera exacta todos los observables del estado base. Esto significa que dichos observables son funcionales de  $\rho(r)$ .

Esto implica que la densidad de carga del estado base definida por

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_n, \quad (13)$$

para un sistema de  $n$  electrones con una función de onda de muchos electrones  $\psi$ , determina de manera única el potencial externo (nuclear)  $V_{ne}$  que actúa sobre los electrones, la energía cinética de los electrones  $T$  y la repulsión electrón-electrón  $U_{ee}$  y como consecuencia, la energía total del estado base  $E$ . Entonces, la energía del estado base del sistema es una funcional de la densidad de carga.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + U_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho], \quad (14)$$

donde  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho]$  es una funcional universal, es decir, que es independiente del potencial externo  $V$ .

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn [45] define una propiedad importante de la funcional de la energía: establece que la densidad electrónica que minimiza la funcional de la energía es la densidad electrónica del estado base. Además, propone el principio variacional de la energía que expresa: para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y que  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$ ,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (15)$$

Esto quiere decir que, si la energía es evaluada para una densidad de carga que no sea la del estado base, entonces esta energía no puede ser menor a la energía verdadera del estado base.

Además, se debe de observar que existe la restricción sobre la densidad electrónica, que impone que el número de partículas  $n$  debe ser entero

$$n = \int \rho(r)dr. \quad (16)$$

Con el fin de minimizar la energía se introduce esta restricción como un multiplicador de Lagrange ( $-\mu$ ) obteniendo,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left[ E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr \right] = 0, \quad (17)$$

de lo cual resulta la ecuación Euler-Lagrange

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}\right)_{V_{ext}} = \mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} . \quad (18)$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico y el subíndice  $V_{ext}$  indica que el potencial externo es constante, lo que quiere decir que las posiciones nucleares son fijas. Esta es la ecuación de trabajo básico de la DFT.

Si se conociera la funcional exacta  $F_{HK}[\rho]$  se tendría una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado base. Teniendo  $F_{HK}[\rho]$  de forma explícita, aproximada o exacta, se puede aplicar este método a cualquier sistema, desafortunadamente es muy difícil encontrar una forma explícita de  $F_{HK}[\rho]$ .

## 2.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

En el sentido de utilizar las propiedades de un gas homogéneo en estudios teóricos de sistemas inhomogéneos, Kohn y Sham [47] utilizaron el formalismo de Hohenberg y Kohn, del cual obtuvieron un conjunto de ecuaciones autoconsistentes que incluyen de manera aproximada los efectos de intercambio y correlación. Kohn y Sham emplearon un sistema de electrones no interactuantes que posee la misma densidad que el sistema real. Su aproximación no solo trabaja con la densidad de carga, sino que utiliza funciones de onda de una sola partícula, las cuales fueron introducidas al problema de tal manera que la energía cinética pudiera ser computada de una forma simple y con buena precisión. La aproximación indirecta a la funcional de la energía cinética  $T[\rho]$  es lo que se conoce como el método de Kohn-Sham (KS).

Kohn y Sham reescribieron la funcional universal de Hohenber-Kohn,  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho]$  de la siguiente manera:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] , \quad (19)$$

donde  $E_H$  es la energía electrostática de Hartree

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' , \quad (20)$$

y  $T_s$  es la energía cinética de los electrones no interactuantes definida por

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3r . \quad (21)$$

En esta ecuación,  $\psi_i$  son las funciones de onda de un electrón (orbitales de Kohn-Sham), las cuales determinan la densidad del sistema:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (22)$$

El término  $E_{xc}$  es la llamada energía de intercambio y correlación y también es funcional de la densidad electrónica. Contiene la parte no clásica de  $U_{ee}[\rho]$ , y la diferencia entre la energía cinética real del sistema y  $T_s$ .

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{ee} - E_H \quad (23)$$

La ecuación de Euler ahora se convierte en

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (24)$$

donde

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (25)$$

y  $v_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial de intercambio y correlación electrónico  $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ .

A partir de minimizar la funcional de la energía  $E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$  se observa que es posible calcular la densidad de un sistema de muchos cuerpos interactuantes dentro de un potencial  $v(\mathbf{r})$  descrito por una ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos al resolver las ecuaciones de un sistema de partículas únicas no interactuantes dentro de un potencial efectivo  $v_{eff}(\mathbf{r})$ .

La ecuación de Schrödinger de ese sistema de partículas no interactuantes es

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{eff} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Las ecuaciones (22), (25) y (26) son las ecuaciones de Kohn-Sham y se resuelven de manera autoconsistente:

- 1.- Se propone una densidad de carga inicial  $\rho(r)$ .
- 2.- Se construye el potencial efectivo  $v_{eff}$  de la ecuación (25).
- 3.- A partir de las ecuaciones (22) y (26) se obtiene una nueva densidad de carga.

La autoconsistencia ha sido llevada a cabo cuando la densidad de carga final es igual a la densidad de carga inicial, dentro de una determinada tolerancia. Esa densidad electrónica corresponde a la del estado base y puede ser usada para calcular la energía total del sistema

$$E = \sum_i \epsilon_i - E_H[\rho] + E_{xc} - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d^3r. \quad (27)$$

## 2.5. VASP

VASP (Vienna Abinitio Simulation Package) es un programa computacional desarrollado por Georg Kresse y colaboradores [48,49,50,51]. Es un código para realizar cálculos ab-initio basado en el marco de la DFT que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas y utiliza el método de ondas aumentadas con proyectores (PAW) [52] para describir la interacción entre los electrones y el core iónico.

El código VASP es usado principalmente en física del estado sólido y química ya que permite hacer cálculos energéticos, electrónicos, magnéticos y optimizaciones estructurales de una gran variedad de materiales conformados por cientos de átomos, realiza cálculos en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) tanto como en la aproximación de densidad local (LDA), contiene potenciales PAW para la mayoría de los átomos, puede incluir la interacción espín-órbita, permite hacer cálculos en superficies, interfaces, en el bulto, etc., permite la relajación de los átomos de la red y de las posiciones atómicas, descompone la carga por orbital (s, p, d y f), entre otras características.



## 2.5.1. Ondas planas y el método PAW

En la práctica, las soluciones numéricas de la ecuación diferencial de KS resultan de expandir los orbitales de KS en un conjunto adecuado de funciones base y resolver la ecuación secular resultante para los coeficientes de esa expansión y/o para los eigenvalores para los cuales esta tiene una solución; VASP utiliza una base de ondas planas para este propósito.

El uso de una base de ondas planas tiene algunas ventajas: (i) el cambio entre el espacio real y el espacio de momentos es sencillo mediante una transformada rápida de Fourier. (ii) Es sencillo controlar la convergencia del conjunto base mediante la energía de corte. (iii) No existen muchos errores debido a la superposición del conjunto base. (iv) El conjunto base de ondas planas es independiente de la topología del sistema.

Para obtener una convergencia razonable usando una expansión de ondas planas es necesario que el carácter nodal de los orbitales de valencia sea eliminado, esto es que la interacción ión-electrón sea descrita por algún tipo de pseudopotencial. Un pseudopotencial (PP) es una aproximación utilizada en la DFT que se sustenta en el hecho de que el enlace químico en los sólidos está dado principalmente por los electrones de valencia de cada átomo. En la aproximación PP, los términos de Hartree y de xc del sistema de KS son funcionales de la densidad electrónica de valencia  $n_v$ , y los electrones internos (del *core*) son representados por un pseudopotencial  $v_{ext}^{PP}$  que reemplaza al potencial externo  $v_{ext}$ . Así, la densidad de valencia  $n_v$  es determinada autoconsistentemente para el sistema de interés. Los PP han sido introducidos para evitar la necesidad de tratar explícitamente a los electrones del núcleo fuertemente enlazados y químicamente inertes.

Debido a la interacción de intercambio entre los electrones de valencia y del core se requieren correcciones muy elaboradas para los sistemas donde el traslape entre las densidades de valencia y de los electrones del core no es despreciable [53]. Esto puede ser evitado usando el método de ondas aumentadas con proyectores (PAW, por sus siglas en inglés projector-augmented wave). El método fue introducido por Blöchl [52] y se emplea para reconstruir los valores exactos de

la función de onda de los electrones de valencia sin todos los nodos de la región del *core*.

En la aproximación PAW, la función de onda de valencia *all-electron* (AE) es reconstruida con pseudo funciones de onda (PS) por medio de una transformación lineal [51,52]

$$|\psi_n^{AE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\varphi_i^{AE}\rangle - |\varphi_i^{PS}\rangle) \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle, \quad (28)$$

de la cual, el primer término es expandido en ondas planas y el segundo término mapea la  $\psi_n^{PS}$  en los orbitales exactos correspondientes.

## 2.5.2. Funcional de intercambio y correlación

Existen diversas funcionales de intercambio y correlación disponibles para VASP, una de ellas es la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés, *generalized gradient approximation*). En la GGA se usa el hecho de que cualquier sistema real es espacialmente no homogéneo y por lo tanto la densidad  $n(\vec{r})$  varía en el espacio. La información de cómo varía la densidad puede ser incluida en la funcional, y así, la funcional de intercambio y correlación depende del gradiente local de la densidad electrónica  $\nabla n(\vec{r})$ . La funcional GGA utilizada en este trabajo fue la propuesta por Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [71,72]. Esta funcional se deriva de las propiedades exactas de la energía de intercambio y correlación.

La GGA posee ciertas ventajas sobre otros funcionales, por ejemplo, ofrece resultados confiables para muchos tipos de enlaces químicos y produce el estado base correcto de los metales de transición magnéticos.

### 2.5.3. Acoplamiento espín-órbita

Los cálculos que incluyen el acoplamiento espín-órbita (SOC) son desarrollados en la formulación de espín no colineal, implementada en VASP por Hobbs et al. y Marsman y Hafner [54,55], donde el Hamiltoniano es una funcional de la matriz de densidad  $2 \times 2$   $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$ . La densidad electrónica  $n(\vec{r})$  está dada por la traza de la matriz densidad, y la matriz densidad puede ser escrita como

$$n^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{2} [n(\vec{r})\delta_{\alpha\beta} + \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}^{\alpha\beta}] , \quad (29)$$

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

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

El incluir el acoplamiento espín-órbita permite realizar cálculos de momentos orbitales, la determinación de los ejes fáciles de magnetización y el cálculo de energías de anisotropía magnética.

## 2.6. Teoría de grafos

Caracterizar la dependencia de las propiedades de los agregados atómicos como función de su tamaño, de la geometría y de la posición de sus átomos constituyentes, requiere la relajación estructural de un gran número de isómeros. Por lo tanto, es indispensable tener todo el conjunto de geometrías y posiciones no equivalentes de los átomos para obtener una descripción confiable de sus propiedades.

La geometría es una propiedad fundamental para los agregados, ya que determina el comportamiento electrónico y magnético debido al ambiente local de los átomos. Para un número de átomos dado, diversos arreglos geométricos (isómeros) son posibles. Desde el punto de vista matemático, esto constituye un grave problema ya que el número de estructuras posibles crece exponencialmente en función del tamaño o número de átomos.

Uno de los puntos importantes en este trabajo es que, para pequeños clusters de hasta  $N=7$  átomos, hemos desarrollado un método para generar geometrías significativas que representen los mínimos locales y globales utilizando la teoría de grafos.

La optimización comienza calculando todas las estructuras topológicas no equivalentes de los clusters de tamaño  $N$ , los cuales son definidos como grafos no direccionados con  $N$  vértices (correspondientes a los átomos) y un cierto número  $M$  de conexiones (correspondientes a los enlaces entre los átomos) [56]. La estructura topológica más simple es la cadena lineal, la cual tiene un mínimo número de enlaces  $M_{\min} = N - 1$ , mientras que la estructura topológica más compacta tiene  $M_{\max} = N(N - 1)/2$  enlaces. Una estructura topológica puede ser representada por su matriz de adyacencia o conectividad  $A$ , cuyos elementos  $A_{ij} = 1$  si los átomos  $i$  y  $j$  de especies químicas  $\alpha$  y  $\beta$  están conectados (esto es si la distancia interatómica  $r_{ij}$  es comparable a la distancia de enlace  $r_{\alpha\beta}$ ), de lo contrario  $A_{ij} = 0$ .

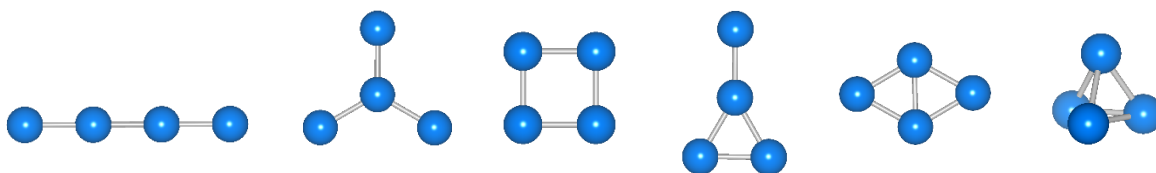
Debido a que la matriz de adyacencia es simétrica ( $A_{ij} = A_{ji}$ ) y los valores de su diagonal son cero ( $A_{ii} = 0$ ), se obtienen  $N(N - 1) / 2$  sitios disponibles en alguna de las secciones triangulares (inferior o superior), en los cuales se pueden distribuir de distintas formas los  $M$  “números 1” que dan lugar al conjunto de estructuras topológicas que tienen  $M$  enlaces. Sin embargo, muchas de ellas son equivalentes (isomórficas), las cuales corresponden a las permutaciones de los índices atómicos sin cambiar la conectividad [56]. Cada una de esas estructuras da lugar a varias configuraciones cuando se trata de aleaciones binarias, las

cuales se obtienen al distribuir los átomos de la aleación en los sitios no equivalentes de la estructura.

M	No equivalentes
3	2
4	2
5	1
6	1

**Tabla 2.1.** Número de grafos no equivalentes para todos los posibles enlaces entre N=4 átomos.

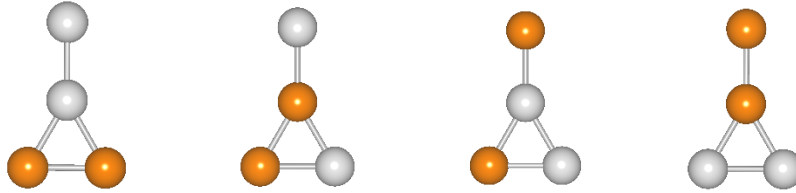
Para ejemplificar esto se considera el caso de N=4 átomos y los posibles números de enlaces  $M = 3, 4, 5$  y  $6$ . Los resultados de las estructuras topológicas no equivalentes son la cadena lineal, la estrella, un cuadrado, una raqueta, un rombo y un tetraedro [73]. En la Tabla 2.1 se muestran los resultados para el caso N=4 y en la Fig. 2.1. se muestran las estructuras correspondientes.



**Fig. 2.1.** Estructuras topológicas no equivalentes para N=4 átomos. Se muestra la cadena lineal, la estrella, el cuadrado, la raqueta, el rombo y el tetraedro correspondientes al número de enlaces  $M = 3, 3, 4, 4, 5$  y  $6$ , respectivamente.

Si consideramos dos tipos de átomos, cada una de las 6 estructuras topológicas no equivalentes para N=4 (Tabla 2.1) puede dar lugar a diferentes configuraciones dependiendo de su composición. Estas configuraciones pueden ser obtenidas distribuyendo ambos átomos sobre los vértices de cada estructura topológica no equivalente y descartando los grafos isomórficos. Para N=4 y una composición 50/50 obtenemos 16 configuraciones no equivalentes: 3 para la cadena lineal, 2 para la estrella, 2 para el cuadrado, 4 para la raqueta, 3 para el rombo y 2 para el tetraedro. En la Fig. 2.2. ejemplificamos el caso de los 4 agregados que se

obtienen al variar el orden químico de la composición  $\text{Fe}_2\text{Pt}_2$  utilizando la configuración de la raqueta.



**Fig. 2.2.** Se muestran las cuatro configuraciones no equivalentes para la raqueta al variar el orden químico de la composición  $\text{Fe}_2\text{Pt}_2$ .

Una vez que todas las estructuras topológicas no equivalentes han sido determinadas (correspondientes a todas las maneras de enlazar  $N$  átomos) se debe encontrar un conjunto de coordenadas tridimensionales para cada estructura  $\{R_i, i = 1, \dots, N\}$ . Las distancias interatómicas  $\{d_{ij} = |R_i - R_j|, i = 2, \dots, N, j = 1, \dots, i - 1\}$  derivadas de estas coordenadas deben ser consistentes con la matriz de adyacencia de la estructura. A esto se le conoce como el problema de la distancia-geometría (DG) [57] y puede ser formulado como un problema de minimización al introducir la función

$$f(R_1, \dots, R_N) = \sum_{\langle ij \rangle} w_{ij} (d_{ij}^2 - r_{\alpha\beta}^2)^2, \quad (30)$$

Donde  $\langle ij \rangle$  representa el conjunto de valores de  $i$  y  $j$  tales que  $A_{ij}=1$  y  $r_{\alpha\beta}^2$  son las distancias interatómicas de las especies atómicas  $\alpha$  y  $\beta$  hasta una tolerancia razonable. Varias aproximaciones han sido desarrolladas para resolver el problema de DG, nosotros hemos utilizamos el método DGSOL desarrollado por Moré y Wu [58].

Hemos implementado exitosamente el método de teoría de grafos para generar de manera casi completa un conjunto de geometrías significativas para clusters metálicas homogéneos y binarios de hasta  $N=7$  átomos. Nuestras pruebas indican que estas geometrías son excelentes puntos de partida para obtener la mayoría de los mínimos locales existentes al permitirnos realizar una optimización global

de la geometría de los clusters usando métodos de primeros principios (DFT) a un bajo costo computacional.

## 2.7. Cálculos DFT de agregados de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )

Las geometrías de los clusters de FePt hasta con 7 átomos, generadas con el procedimiento discutido en la sección anterior, fueron relajadas autoconsistentemente sin restricciones a la geometría bajo el marco de la DFT. Se utilizó el código VASP para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham usando un conjunto base de ondas planas. La interacción electrón-*core* es descrita con el método PAW y se usó el funcional PBE para el potencial de intercambio y correlación. Se utilizó el algoritmo de gradiente conjugado hasta que la fuerza de cada átomo fuera de 0.005 Å y un *cutoff* de energía para las ondas planas de 450 eV.

Ya que VASP calcula la estructura electrónica a partir de una aproximación periódica, los clusters fueron colocados en una supercelda cúbica con al menos 10 Å de distancia entre el cluster y el límite de la celda, con el objetivo de minimizar la interacción entre clusters de celdas vecinas.

Los cálculos de los clusters de  $\text{Fe}_n\text{Pt}_m$  fue realizada en dos partes. En la primera etapa se realizó una relajación a nivel escalar relativista considerando un conjunto representativo de valores del momento magnético por agregado, incluyendo los acoplamientos ferromagnético y antiferromagnético de los momentos locales de espín. En la segunda etapa se realizó una relajación geométrica adicional a nivel relativista incluyendo el SOC, y empleando la formulación de espín no colineal implementada en VASP por Hobbs et al. [54]. En este caso se probaron distintas direcciones de magnetización con la finalidad de encontrar los ejes fácil y difícil de magnetización.

La estabilidad relativa de los agregados se encontró a partir del análisis de la energía de enlace por átomo.

$$E_b = - \frac{E(Fe_nPt_m) - nE(Fe) - mE(Pt)}{n+m}, \quad (31)$$

donde  $E(Fe)$  y  $E(Pt)$  son las energías de los átomos de Fe y de Pt respectivamente.

Todas las propiedades locales electrónicas y magnéticas tales como carga y momentos de espín y orbital fueron computados dentro de la región de Wigner-Seitz de los átomos.



# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de los cálculos de la energía electrónica total asociada a agregados bimetálicos con un número  $m$  de átomos de Fe y  $n$  átomos de Pt con  $m+n \leq 7$ . La energía depende de la estructura geométrica que adopten y de cómo están distribuidos los diferentes átomos espacialmente. Esta energía se calcula de la estructura electrónica y magnética y da información sobre la naturaleza de las interacciones entre ellos, la geometría óptima, el orden magnético, el orden químico y como varían estas propiedades como función de la composición y el tamaño.

El hierro (Fe) y el platino (Pt) son metales de transición cuya principal característica es que tienen el orbital electrónico  $d$  parcialmente lleno. El Fe es un elemento químico de número atómico 26, con configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . Las muestras macroscópicas de Fe son ferromagnéticas y poseen una estructura cristalográfica *bcc* con distancias de enlace de 2.48 Å y un momento magnético de 2.2  $\mu_B$ /átomo. El átomo de platino tiene un número atómico de 78 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ . Los sistemas macroscópicos de Pt tienen una estructura cristalográfica *fcc* con distancias de enlace de 2.78 Å y son paramagnéticas.

## 3.1. Fe<sub>m</sub>Pt<sub>n</sub> ( $m+n \leq 7$ )

### 3.1.1. Dímeros

Con el objetivo de sentar las bases, anticipar e interpretar los resultados sobre la estabilidad relativa y el orden magnético de agregados más grandes de FePt, primero presentaremos los resultados de los dímeros. Los dímeros de metales de transición han sido ampliamente estudiados por diversas técnicas a nivel experimental. Por otro lado, los resultados que se obtienen por medio de cálculos computacionales concuerdan bastante bien con los resultados experimentales y garantizan la eficiencia de los métodos utilizados [59].

Los resultados energéticos, estructurales y magnéticos de los dímeros Fe<sub>2</sub>, FePt y Pt<sub>2</sub> obtenidos tanto con el cálculo NSOC como con SOC se resumen en la Tabla 3.1.

Clúster	Col			SOC			
	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	μ <sub>s</sub> (μ <sub>B</sub> )	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	μ <sub>s</sub> (μ <sub>B</sub> )	μ <sub>T</sub> (μ <sub>B</sub> )
Fe <sub>2</sub>	1.258	1.979	2.817	1.257	1.980	2.816	5.792
FePt	1.999	2.170	1.872	1.864	2.173	1.825	4.320
Pt <sub>2</sub>	1.824	2.329	0.936	1.690	2.377	0.885	4.508

**Tabla 3.1.** La energía de enlace por átomo (E<sub>b</sub>) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo (μ<sub>s</sub>) en μ<sub>B</sub> y el momento magnético total por átomo (μ<sub>T</sub>) en μ<sub>B</sub> de los dímeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

La configuración magnética correspondiente al estado base del Fe<sub>2</sub> corresponde a un momento magnético total de 5.632 μ<sub>B</sub> (2.816 μ<sub>B</sub>/átomo), valor que coincide con la evidencia experimental para agregados pequeños de Fe [19]. La distancia de

equilibrio de esta estructura es de 1.98 Å, que está en buen acuerdo con valores experimentales obtenidos para dímeros de Fe aislados en una matriz de Argón (1.87 Å) [60] y en una matriz de neón (2.02 Å) [61]. La energía de enlace obtenida es de 1.258 eV/átomo, la cual es mucho más grande que la energía de disociación encontrada experimentalmente para el dímero de Fe (0.410-0.627 eV/átomo) [62]. Otros autores también reportan una energía de enlace mayor a la experimental, Castro y Salahub [24] discuten esta sobreestimación de la energía de enlace y mencionan que la manera de acercarse al valor experimental es variando los parámetros de cálculo.

Desde el punto de vista teórico, el estudio del Pt y compuestos con este elemento requieren mayor atención, ya que estos agregados poseen efectos relativistas que pudieran modificar las propiedades de su estado base y la interrelación entre la estructura y el momento magnético. Debido a esto es importante realizar, además del cálculo escalar relativista (NSOC), el cálculo dentro de la formulación relativista completa que incluye el acoplamiento espín-órbita (SOC) y permite configuraciones no-colineales de los momentos magnéticos orbitales y de espín.

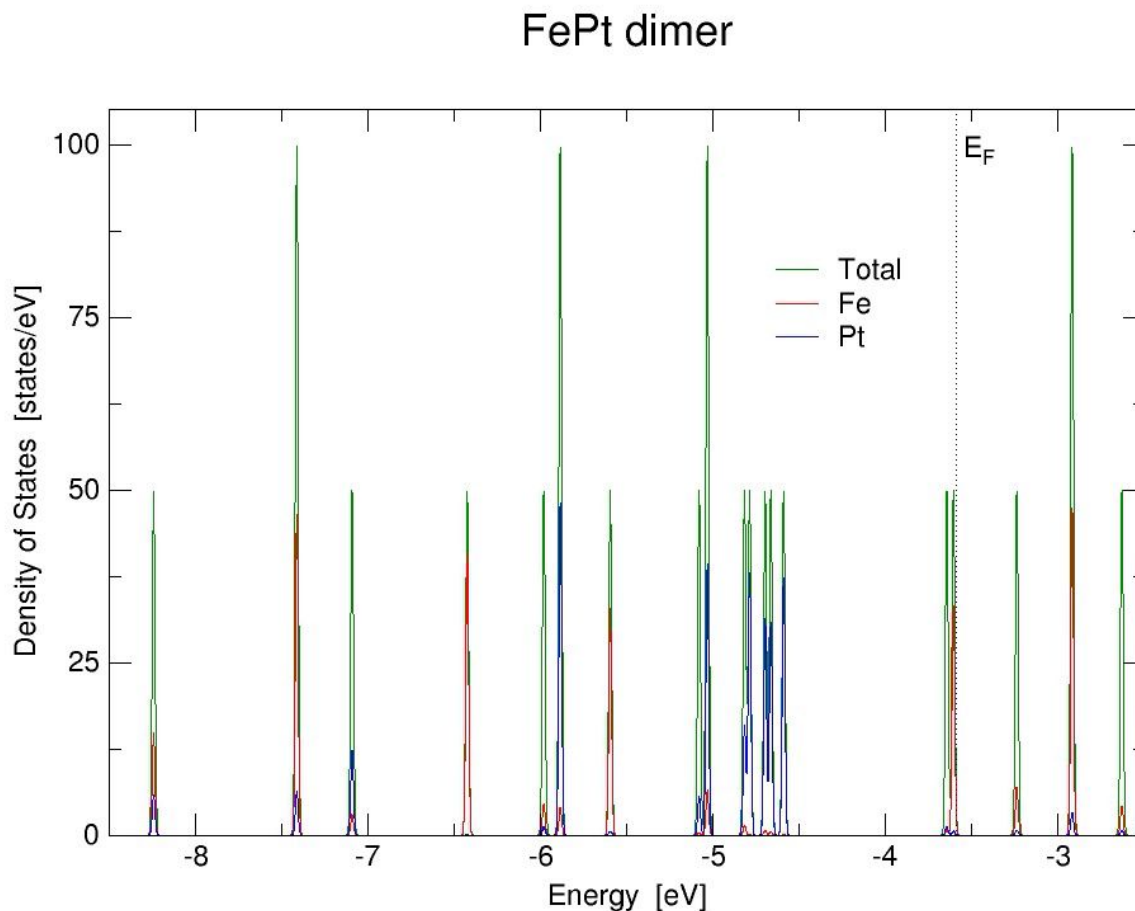
A partir del cálculo escalar-relativista se obtuvo que la estructura de mínima energía del Pt<sub>2</sub> posee una distancia de enlace de 2.329 Å y una energía de enlace de 1.824 eV/átomo, ambos resultados están en buen acuerdo con los valores experimentales (2.33 Å [63] y 1.855 eV/átomo [64]) y con otros cálculos escalares-relativistas [29,30,31]. Sin embargo, el momento magnético (1.872 μ<sub>B</sub>) es ligeramente menor al predicho por otros cálculos (2 μ<sub>B</sub>). Al incluir el acoplamiento espín-órbita hubo un incremento en la distancia de enlace, de 2.329 a 2.377 Å cuando la magnetización es axial y de 2.329 a 2.345 Å cuando la magnetización es perpendicular, a diferencia de Blónski que obtuvo un mayor incremento con la magnetización perpendicular (de 2.3 a 2.38 Å) que con magnetización axial (de 2.3 a 2.35 Å) [29]. Para la configuración axial de magnetización, la energía de enlace con respecto al cálculo NSOC disminuyó 0.134 eV/átomo, se obtuvo un momento magnético de espín de 1.770 μ<sub>B</sub> (0.885 μ<sub>B</sub>/átomo) y un momento magnético orbital de 1.369 μ<sub>B</sub>/átomo. Para la configuración perpendicular, la energía disminuyó 0.156 eV/átomo y el momento magnético de espín fue de 0.705 μ<sub>B</sub>/átomo.

Como se mencionó en la introducción, se espera que al mezclar átomos de Fe con Pt sus propiedades se acrecienten, por lo que uno de los objetivos de este trabajo es estudiar las propiedades de los agregados puros y de sus mezclas. El dímero FePt posee una distancia de enlace de 2.17 Å, congruente con la distancia de los dímeros puros ya que es un valor intermedio y coincide con la obtenida por Chittari y Kumar [36]. El momento magnético del FePt es de 3.744  $\mu_B$ , de los cuales 3.175  $\mu_B$  pertenecen al átomo de Fe (valor mayor que el obtenido en Fe<sub>2</sub>) y 0.568  $\mu_B$  al átomo de Pt (que disminuye con respecto al valor del Pt<sub>2</sub>). Esta diferencia de momentos magnéticos locales es debido a la diferencia de electronegatividad de estos elementos que provoca una transferencia de carga del Fe al Pt (la electronegatividad del Fe es de 1.83 unidades en la escala de Pauli, mientras que la del Pt es de 2.28 unidades). La energía de enlace es de 1.999 eV/átomo, la cual es ligeramente más alta que en el Pt<sub>2</sub> y significativamente más alta que en Fe<sub>2</sub>, lo que indica que existe mucha afinidad entre los átomos de Fe y Pt para formar un enlace químico estable.

En la Fig. 3.1 se muestra la densidad de estados (DOS) del dímero FePt. Analizando los estados electrónicos cercanos a la EF se notan contribuciones de ambos átomos, lo cual indica una fuerte hibridización entre los estados *s* y *d* del Fe y Pt. Esta fuerte hibridización produce un enlace Fe-Pt más fuerte que los enlaces Fe-Fe y Pt-Pt. La mayoría de los estados electrónicos del Pt están hibridizados con los de Fe.

Al incluir el SOC, se observa un ligero aumento en la distancia de enlace del FePt, aunque mucho menor que el observado en el Pt<sub>2</sub>. En la magnetización perpendicular la distancia de enlace pasó de 2.17 a 2.173 Å, el momento magnético de los átomos aumentó (con respecto al cálculo NSOC), siendo mayor el cambio en el Pt, obteniéndose un momento magnético total de espín de 3.651  $\mu_B$ . Con respecto a la magnetización axial no se observa incremento en la distancia de enlace, el momento magnético de espín del Pt aumentó ligeramente y el de Fe disminuyó (ambos con respecto al cálculo NSOC) y se obtuvo un momento magnético total de espín de 3.866  $\mu_B$ . La configuración magnética más

estable es la perpendicular, tiene una energía de enlace de 1.864 eV/átomo, la cual sigue siendo mayor que la de los dímeros puros.



**Fig. 3.1.** Densidad de estados electrónicos (DOS) del dímero FePt. Las líneas verdes denota la DOS total, las líneas rojas y azules representan las contribuciones de los elementos Fe y Pt, respectivamente.

Debido a que la energía de enlace del dímero FePt es mayor que la del  $\text{Fe}_2$  y  $\text{Pt}_2$  esperamos que los agregados binarios de estructuras más grandes sean más estables que los agregados puros al maximizar el número de enlaces Fe-Pt, tal y como lo concluyeron Rodríguez-Kessler y Ricardo Chávez [27].

### 3.1.2. Trímeros

Los trímeros de metales de transición han sido estudiados experimentalmente por diversos grupos [59]. En el caso de los trímeros, se tienen dos posibles estructuras, la cadena lineal y el triángulo. Estas configuraciones geométricas fueron calculadas tanto para los agregados puros ( $\text{Fe}_3$  y  $\text{Pt}_3$ ) como para sus mezclas ( $\text{Fe}_2\text{Pt}$  y  $\text{FePt}_2$ ) en diferentes configuraciones de espín total y acoplamiento magnético entre los átomos de Fe y Pt dentro de la formulación escalar-relativista. Posteriormente se realizó el cálculo incluyendo el SOC.

Los resultados energéticos, estructurales y magnéticos de los trímeros  $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pt}$ ,  $\text{FePt}_2$  y  $\text{Pt}_3$  más estables, obtenidos tanto con el cálculo NSOC como con SOC se resumen en la Tabla 3.2. A partir de ahora los átomos de Fe y de Pt que conforman los agregados mostrados en las tablas y gráficas estarán representados por círculos anaranjadas y grises, respectivamente.

Clúster	Col			SOC			
	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )
$\text{Fe}_3$	1.701	2.068-2.304	2.981	1.700	2.069-2.304	2.980	3.046
$\text{Fe}_2\text{Pt}$	2.320	2.101-2.380	2.370	2.247	2.110-2.381	2.361	2.553
$\text{FePt}_2$	2.529	2.213-2.843	1.735	2.396	2.229-2.785	1.668	1.954
$\text{Pt}_3$	2.380	2.490	0.631	2.194	2.494-2.504	0.508	0.970

**Tabla 3.2.** Arriba se muestran las estructuras de los trímeros. Abajo se muestra la energía de enlace por átomo ( $E_b$ ) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo ( $\mu_s$ ) en  $\mu_B$  y el momento magnético total por átomo ( $\mu_T$ ) en  $\mu_B$  de los trímeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

Pequeños clústers de  $Fe_n$  han sido ampliamente estudiados usando distintas implementaciones de la DFT [65,66,67], por ejemplo, Gutsev y Bauschlicher [66] estudiaron agregados de 2 a 6 átomos usando varias funcionales distintas de intercambio y correlación. Ellos reportaron las propiedades estructurales, magnéticas y estructurales de cada tamaño para cada uno de las funcionales.

Nosotros encontramos que el clúster con menor energía de  $Fe_3$  tiene una simetría estructural  $C_{2v}$  (triángulo isósceles) con dos distancias largas de 2.304 Å y una corta de 2.068 Å, estudios experimentales muestran que ésta es la estructura del estado base [59]. El momento magnético promedio es de 2.981  $\mu_B$ /átomo, valor muy cercano al obtenido en  $Fe_2$  (2.816  $\mu_B$ /átomo). La distribución de momentos magnéticos respeta la simetría de la estructura, puesto que el átomo más alejado posee un momento magnético más grande. Esta relación entre estructura y magnetismo coinciden con trabajos teóricos previos [25,27,66]. Al incluir el SOC no se observan cambios significativos en las propiedades del agregado, lo que demuestra claramente que los efectos del SOC son despreciables en los clústers de Fe.

Para pequeños clústers de Pt, el SOC es de decisiva importancia para determinar la estructura geométrica de equilibrio ya que, como se mencionó anteriormente, el Pt tiene una fuerte interacción espín-órbita, el cual podría estabilizar estructuras planas para pequeños clústers. Agregados de Pt han sido estudiado computacionalmente incluyendo el SOC, hasta 6 átomos por Blónski et al. [29], hasta 5 átomos por Fernández-Seivane et al. [68] y hasta 8 átomos por Yuan et al. [69].

El cálculo escalar-relativista para el  $Pt_3$  nos arroja como estructura del estado base un triángulo equilátero con simetría estructural  $D_{3h}$ , con enlaces de 2.49 Å y energía de enlace de 2.380 eV/átomo. Esta estructura coincide con la de otros estudios [29,30,66]; experimentales. Ervin et al. [70] encontraron que existe una desviación importante de la simetría  $D_{3h}$ . El momento magnético obtenido fue de 1.895  $\mu_B$ , el cual resulta ser controversial puesto que se han encontrado estructuras de  $Pt_3$  no-magnéticas [30,66]. En nuestro caso el trímero  $Pt_3$  no

magnético tiene una energía de enlace menor que el estado base (2.351 eV/átomo). Al incluir el SOC, la estructura presenta una distorsión alargando dos de sus enlaces (a 2.504 Å) convirtiéndose en un triángulo isósceles con simetría estructural  $C_{2v}$ , como se reportó experimentalmente. Tiene energía de enlace de 6.583 eV y momento magnético total de espín de 1.524  $\mu_B$ , valor que coincide con el reportado por Yuan [69] y por Blónski [29]. Así pues, la estructura magnética rompe la simetría inicial del arreglo geométrico y confirma el hecho de que el SOC es imprescindible para determinar la estructura del estado base.

Al intercambiar uno de los átomos de Fe por uno de Pt la estructura  $Fe_2Pt$  sigue manteniendo su simetría estructural  $C_{2v}$ , con dos enlaces largos Fe-Pt de 2.38 Å y un enlace corto Fe-Fe de 2.10 Å. Tiene un momento magnético total de 7.111  $\mu_B$ . Las propiedades magnéticas de este agregado son congruentes con las obtenidas en el dímero FePt, ya que debido a la transferencia de carga del Fe a Pt cada átomo de Fe alcanza 3.209  $\mu_B$  y el Pt 0.693  $\mu_B$ , estos valores coinciden con los obtenidos por Chittari y Kumar [36]. La energía de enlace es de 2.321 eV/átomo y a pesar de la presencia de los enlaces Fe-Pt, el  $Fe_2Pt$  es menos estable que el  $Pt_3$ . Al realizar el cálculo con SOC no hubo cambios en la estructura del agregado, el momento magnético de cada átomo disminuyó de forma insignificante y la energía de enlace disminuyó a 2.247 eV/átomo. Esto nos muestra que el efecto del SOC no es significativo si el agregado tiene un solo átomo de Pt.

El  $FePt_2$  resulta ser el más estable de los trímeros ya que posee una energía de enlace de 2.530 eV/átomo, mayor que la del  $Pt_3$ . También tiene una estructura  $C_{2v}$ , con dos enlaces cortos Fe-Pt de 2.213 Å y una distancia larga Pt-Pt de 2.843 Å, esta estructura coincide con otras reportadas anteriormente [27,36]. Tiene un momento magnético total de 5.205  $\mu_B$ , el átomo de Fe tiene 3.374  $\mu_B$  y cada uno de los átomos de Pt 0.915  $\mu_B$ . En este agregado los momentos magnéticos locales del Fe y del Pt alcanzan su valor más alto y esto se relaciona directamente con su estructura, debido al alto momento magnético del Pt, el enlace Pt-Pt aumenta significativamente llegando a ser ~14% más grande que el enlace en el  $Pt_3$ . Al incluir el SOC, los enlaces Fe-Pt sufren un ligero alargamiento (2.23 Å) y el de Pt-



Pt se acorta un poco (2.79 Å). El momento magnético total de espín disminuye ligeramente (5.004  $\mu_B$ ) y la energía de enlace es de 2.396 eV/átomo.

### 3.1.3. Tetrámeros

Debido a la presencia de un mayor número de configuraciones y a la ausencia de resultados experimentales, ya no resulta conveniente describir detalladamente las propiedades estructurales y magnéticas de cada uno de los agregados a partir de N=4 átomos como se hizo en los dímeros y trímeros. Por lo que solo se discutirán los detalles más generales de su estructura, energías de enlace y momentos magnéticos, encontrados en ambos formalismos de cálculo, NSOC y SOC.

Los resultados energéticos, estructurales y magnéticos de los tetrámeros Fe<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>Pt, Fe<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>, FePt<sub>3</sub> y Pt<sub>4</sub> más estables, obtenidos tanto con el cálculo NSOC como con SOC se resumen en la Tabla 3.3.

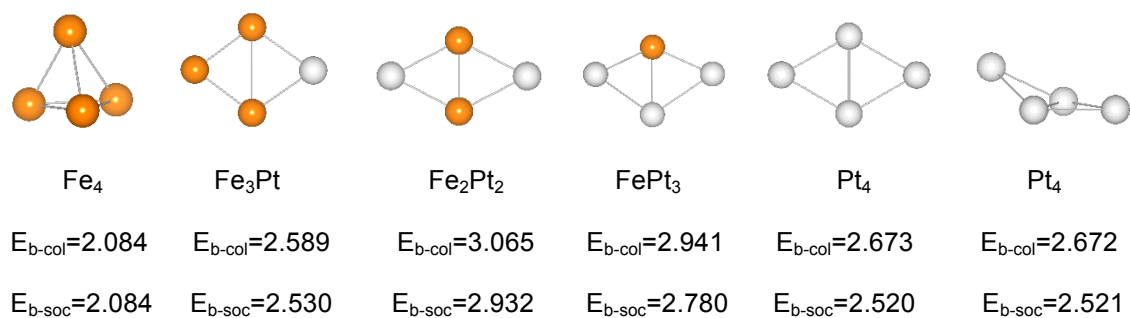
Clúster	Col			SOC			
	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )
Fe <sub>4</sub>	2.084	2.220-2.460	3.064	2.084	2.220-2.460	3.061	3.134
Fe <sub>3</sub> Pt	2.589	2.232-2.668	2.651	2.530	2.320-2.655	2.622	2.752
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	3.065	2.189-2.396	1.852	2.932	2.196-2.371	1.833	1.973
FePt <sub>3</sub>	2.941	2.309-2.563	1.357	2.780	2.329-2.555	1.300	1.524
Pt <sub>4</sub>	2.673	2.508-2.515	0.888	2.520	2.518-2.522	0.682	1.042

**Tabla 3.3.** Energía de enlace por átomo (E<sub>b</sub>) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo ( $\mu_s$ ) en  $\mu_B$  y el momento magnético total por átomo ( $\mu_T$ ) en  $\mu_B$  de los tetrámeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

A partir de este tamaño de clústers, podemos observar que los átomos de Fe prefieren acomodarse en estructuras compactas. Del cálculo NSOC obtuvimos

que la estructura más estable de  $\text{Fe}_4$  corresponde a un tetraedro distorsionado con momento magnético total de  $12.256 \mu_B$ . Sin embargo, al intercambiar un átomo de Fe por uno de Pt la estructura  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  más estable resulta ser un rombo plano con el átomo de Pt sobre la diagonal mayor y su momento atómico disminuye a  $10.605 \mu_B$ . Los resultados de  $\text{Fe}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  coincide con reportes anteriores [26,27,36]. La estructura de  $\text{Fe}_2\text{Pt}_2$  también es un rombo plano con los átomos de Pt sobre la diagonal mayor, lo que se asemeja a un dímero compacto de  $\text{Fe}_2$  y dos átomos de Pt alrededor; esta estructura tiene un momento magnético de  $7.408 \mu_B$ , lo que es dos veces el valor del momento magnético del dímero, por lo que podemos decir, como lo concluyó Chittari y Kumar anteriormente, que el agregado  $\text{Fe}_2\text{Pt}_2$  son dos dímeros de  $\text{FePt}$  interactuando entre sí [36]. El agregado  $\text{FePt}_3$  es un rombo doblado con el átomo de Fe sobre la diagonal menor, tiene un momento magnético de  $5.43 \mu_B$ . En esta estructura el Fe alcanza su momento magnético más alto al igual que ocurrió con el trímero  $\text{FePt}_2$ . Al incluir el SOC el  $\text{Fe}_4$  no sufrió cambios como ya lo esperábamos, el  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  y el  $\text{Fe}_2\text{Pt}_2$  tuvieron cambios insignificantes en sus distancias de enlace y en el  $\text{FePt}_3$  aumentaron ligeramente las distancias Fe-Pt.

Las estructuras de los tetrámeros del estado base para cada concentración de Pt pueden observarse en la Fig. 3.2.



**Fig. 3.2.** Estructuras geométricas del estado base adoptadas por los tetrámeros  $\text{Fe}_{4-n}\text{Pt}_n$  con  $n=0, 1, 2, 3$  y  $4$ . Se muestra su energía de enlace para el cálculo sin el acoplamiento espín órbita ( $E_{b\text{-col}}$ ) y para el cálculo que incluye el SOC ( $E_{b\text{-soc}}$ ) en eV/átomo. En el caso del  $\text{Pt}_4$  mostramos también el siguiente isómero en energía.

El  $\text{Pt}_4$  resulta ser un caso especial que es importante mencionar. Nosotros obtuvimos una estructura plana con momento magnético de  $3.554 \mu_B$  y energía de enlace de  $2.673 \text{ eV/átomo}$ , ésta difiere del rombo doblado obtenido por Chittari y Kumar [36]. Para el rombo doblado nosotros obtuvimos una energía de enlace de  $2.672 \text{ eV/átomo}$ , ligeramente menor que la estructura plana. Sin embargo, al incluir en SOC en ambas estructuras, encontramos que la energía de enlace el rombo doblado ( $2.521 \text{ eV/átomo}$ ) supera por muy poco a la energía de enlace de la estructura plana ( $2.520 \text{ eV/átomo}$ ) (Fig. 3.2). Y aunque las energías son muy similares, el momento magnético de nuestro rombo doblado es de  $1.833 \mu_B$ , valor muy diferente al reportado por Chittari y Kumar para esta misma estructura ( $4 \mu_B$ ) [36].

### 3.1.4. Pentámeros

Las propiedades electrónicas y magnéticas de los pentámeros son muy similares al caso de los tetrámeros, no así las estructurales. En la Tabla 3.4 se encuentran los resultados energéticos, estructurales y magnéticos de los pentámeros  $\text{Fe}_5$ ,  $\text{Fe}_4\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Pt}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pt}_3$ ,  $\text{FePt}_4$  y  $\text{Pt}_5$ , obtenidos tanto con el cálculo NSOC como con SOC. En la Fig. 3.3 se muestran las estructuras del estado base de los pentámeros para todas las concentraciones de Pt.

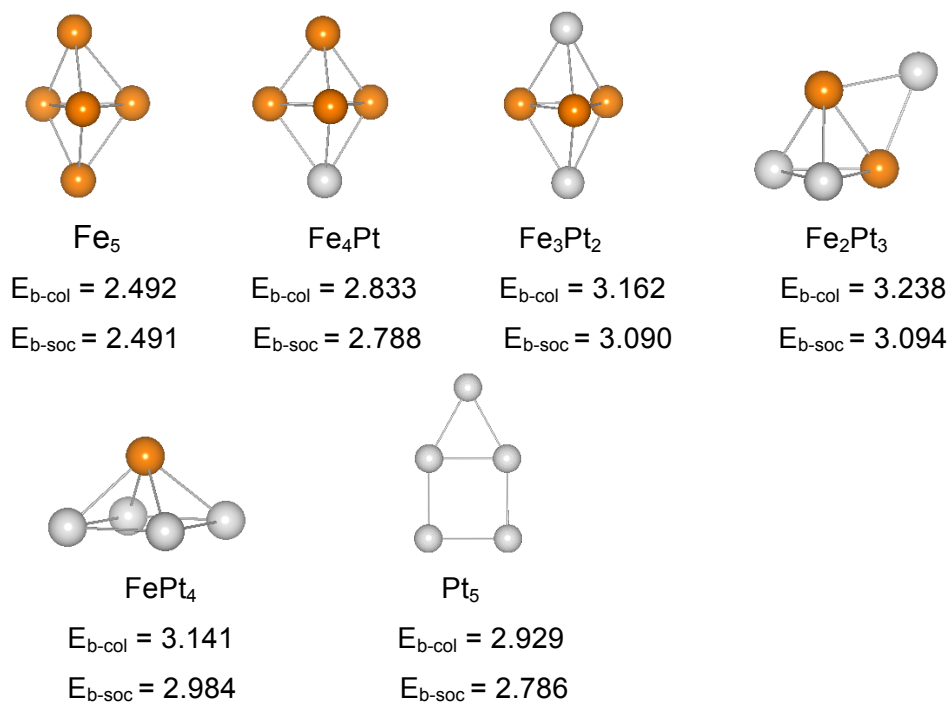
Tal y como lo esperábamos el  $\text{Fe}_5$  presenta una estructura compacta. Del cálculo NSOC obtuvimos que la estructura del estado base es una bipirámide triangular distorsionada (simetría estructural  $C_{2v}$ ) con un momento magnético de  $14.720 \mu_B$ , esta estructura ya había sido reportada anteriormente por Castro, Cervantes-Salguero y Diéguez [24,26,65] con momento magnético de  $16 \mu_B$  y por Kohler con un momento magnético de  $14 \mu_B$  [25]. El momento magnético obtenido por Chittari-Kumar [36] para esta misma estructura es de  $18 \mu_B$ ; muy diferente al nuestro.

Clúster	Col			SOC			
	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )
Fe <sub>5</sub>	2.492	2.278-2.674	2.944	2.491	2.279-2.675	2.942	3.100
Fe <sub>4</sub> Pt	2.833	2.295-2.544	2.779	2.788	2.287-2.552	2.705	2.855
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>2</sub>	3.162	2.321-2.454	2.124	3.090	2.313-2.455	2.084	2.152
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub>	3.238	2.300-2.733	1.520	3.094	2.302-2.722	1.490	1.584
FePt <sub>4</sub>	3.141	2.384-2.611	1.362	2.984	2.398-2.599	1.281	1.485
Pt <sub>5</sub>	2.929	2.415-2.502	0.387	2.786	2.444-2.501	0.345	0.618

**Tabla 3.4.** Energía de enlace por átomo ( $E_b$ ) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo ( $\mu_s$ ) en  $\mu_B$  y el momento magnético total por átomo ( $\mu_T$ ) en  $\mu_B$  de los pentámeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

Debido a la presencia de un mayor número de átomos de Fe y por la necesidad de maximizar el número de enlaces Fe-Pt que minimice la energía de los clústers, las estructuras de mínima energía del Fe<sub>4</sub>Pt, Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub> y FePt<sub>4</sub> son compactas. El Fe<sub>4</sub>Pt tiene estructura de bipirámide formada a partir de un tetraedro de Fe<sub>4</sub> con un átomo de Pt sobre una de sus caras (simetría estructural  $C_{3v}$ ), tiene momento magnético de 13.896  $\mu_B$  que difiere del obtenido por Chittari-Kumar (16  $\mu_B$ ) [36]. El Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> es una bipirámide triangular con simetría estructural  $D_{3h}$ . El Fe<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub> tiene simetría estructural  $C_{2v}$ , se forma por un tetraedro de Fe<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> más un átomo de Pt sobre el enlace Fe-Fe. La estructura del FePt<sub>4</sub> es una pirámide cuadrada con el átomo de Fe en la cúspide. Los tres últimos agregados coinciden en estructura y momento magnético con Chittari y Kumar [36].

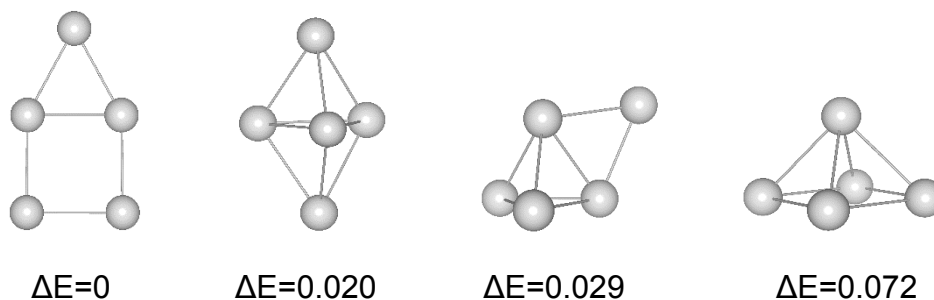
Cuando se incluye el cálculo con el SOC, el Fe<sub>5</sub> no sufre cambios, el Fe<sub>4</sub>Pt sigue siendo una bipirámide, pero rompe su simetría estructural de tal manera que solo tiene un plano de simetría. El Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, el Fe<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub> y el FePt<sub>4</sub> mantienen su simetría estructural modificando ligeramente alguno de sus enlaces.



**Fig. 3.3.** Estructuras geométricas del estado base adoptadas por los pentámeros  $Fe_{5-n}Pt_n$  con  $n=0-5$ . Se muestra su energía de enlace para el cálculo sin el acoplamiento espín órbita ( $E_{b-col}$ ) y para el cálculo que incluye el SOC ( $E_{b-soc}$ ) en eV/átomo.

Los resultados de los pentámeros que involucran ambos elementos muestran que los átomos de Fe tienden a formar un núcleo magnético, ocupando sitios de alta coordinación, y los átomos de Pt se acomodan alrededor de ese núcleo (Fig. 3.3). En todos los casos los átomos de Fe tienen momentos magnéticos altos, elevados en parte por la interacción con los átomos de Pt. El estado base del  $Pt_5$  es una estructura plana formada por un cuadrado distorsionado con un átomo de Pt sobre el enlace más corto, tiene un momento magnético total de 1.933  $\mu B$ . El cálculo con el SOC solo afecta ligeramente a algunos enlaces. La misma estructura fue encontrada por Yuan [69] y Blónski [29], sin embargo, Fernández-Sevaine [68] encontró como estructura de equilibrio una pirámide cuadrada. En nuestro caso, la pirámide cuadrada es la tercer isómero más estable y tiene 0.072 y 0.038 eV/átomo más energía que la estructura plana para el cálculo NSOC y SOC, respectivamente.

En este trabajo sólo se discuten las propiedades de las estructuras de mínima energía. Sin embargo, es importante recordar la gran cantidad de configuraciones obtenidas por medio de la teoría de grafos, todas fueron relajadas y al calcular su energía de enlace se obtuvo la más estable. En la Fig. 3.4 se muestran las 4 configuraciones más estables para el agregado de  $Pt_5$  de las 20 estructuras consideradas generadas por el método de teoría de grafos.



**Fig. 3.4.** Se muestran las 4 configuraciones más estables del  $Pt_5$ . Se muestra la diferencia de energía (en eV/átomo) entre cada una de ellas con respecto a la de mínima energía para el cálculo sin espín-órbita.

### 3.1.5. Hexámeros

Las propiedades energéticas, estructurales y magnéticas de los hexámeros son muy similares al caso de los pentámeros. En la Tabla 3.5 se encuentran los resultados energéticos, estructurales y magnéticos de los hexámeros  $Fe_6$ ,  $Fe_5Pt$ ,  $Fe_4Pt_2$ ,  $Fe_3Pt_3$ ,  $Fe_2Pt_4$ ,  $FePt_5$  y  $Pt_6$ , obtenidos tanto con el cálculo NSOC como con SOC. En la Fig. 3.5 se muestran las estructuras del estado base de estos agregados.

A partir del cálculo NSOC obtuvimos un octaedro como estado base del  $Fe_6$  con un momento magnético de  $20 \mu_B$ , este valor coincide con el encontrado en cálculos anteriores con ligeras diferencias en las distancias y en la energía de enlace [25,27,36,65,67].

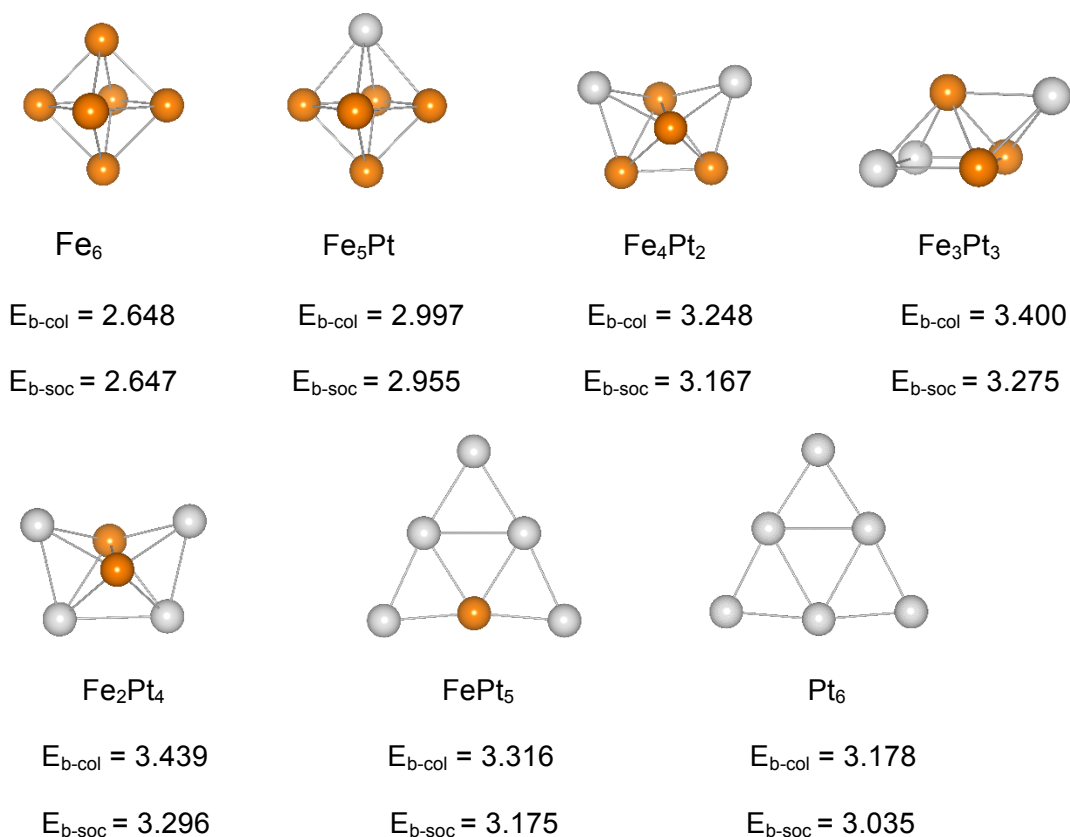
Clúster	Col			SOC			
	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )
Fe <sub>6</sub>	2.648	2.379-2.380	2.945	2.647	2.379-2.380	2.943	3.004
Fe <sub>5</sub> Pt	2.997	2.328-2.535	2.644	2.955	2.327-2.532	2.632	2.716
Fe <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	3.248	2.361-2.761	2.362	3.167	2.362-2.749	2.331	2.428
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>3</sub>	3.400	2.301-2.601	1.826	3.275	2.303-2.591	1.795	1.895
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>4</sub>	3.439	2.316-2.782	1.505	3.296	2.322-2.733	1.454	1.562
FePt <sub>5</sub>	3.316	2.361-2.619	1.252	3.175	2.362-2.609	1.076	1.313
Pt <sub>6</sub>	3.178	2.445-2.711	0.624	3.035	2.462-2.683	0.373	0.493

**Tabla 3.5.** Energía de enlace por átomo ( $E_b$ ) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo ( $\mu_s$ ) en  $\mu_B$  y el momento magnético total por átomo ( $\mu_T$ ) en  $\mu_B$  de los hexámeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

La estructura del Fe<sub>5</sub>Pt es un octaedro con simetría  $C_{4v}$ , con 15.866  $\mu_B$ , coincide con Chittari-Kumar en estructura, pero no en momento magnético (18  $\mu_B$ ) [36]. La estructura del Fe<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> tiene simetría  $C_{2v}$ , está formada a partir de un tetraedro de Fe<sub>4</sub> distorsionado con dos átomos de Pt sobre dos de sus caras, coincide con Chittari-Kumar en estructura y momento magnético [36]. La estructura del Fe<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub> tiene forma de un tetraedro (Fe<sub>3</sub>Pt) y sobre la cara con 3 átomos de Fe se enlaza un dímero Pt<sub>2</sub>, se parece a la segunda estructura más estable de Chittari-Kumar, pero en su caso el dímero está desplazado [36]. La estructura del Fe<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub> tiene simetría  $C_{2v}$ , está formada por dos tetraedros de Fe<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> que comparten el Fe<sub>2</sub>, coincide con Chittari-Kumar en estructura y momento magnético [36].

Debido a la gran cantidad de átomos de Pt, la estructura del FePt<sub>5</sub> es una estructura plana con simetría  $C_{2v}$ , es un triángulo isósceles con tres átomos por lado con el átomo de Fe en el centro de la base; la más estable de Chittari-Kumar [36] es una pirámide cuadrada con el átomo de Fe en la cúspide y un átomo de Fe sobre una de las caras triangulares, esta estructura nosotros la obtuvimos como la

segunda más estable con 0.027 eV/átomo y 0.044 eV/átomo mayores que la del estado base para el cálculo NSOC y SOC, respectivamente. El agregado FePt<sub>5</sub> es el que tiene los átomos de Fe y de Pt con el valor más alto de momento magnético, 3.493  $\mu_B$  y 0.804  $\mu_B$ , respectivamente. Al incluir el SOC, todos los agregados mantienen su simetría estructural y cambian ligeramente las distancias de sus enlaces.



**Fig. 3.5.** Estructuras geométricas del estado base adoptadas por los hexámeros Fe<sub>6-n</sub>Pt<sub>n</sub> con n=0-6. Se muestra su energía de enlace para el cálculo sin el acoplamiento espín órbita ( $E_{b-col}$ ) y para el cálculo que incluye el SOC ( $E_{b-soc}$ ) en eV/átomo.

Del cálculo NSOC obtuvimos que el Pt<sub>6</sub> tiene simetría  $C_{2v}$ , la estructura se forma por 4 triángulos que comparten lados, el momento magnético es de 3.744  $\mu_B$ ; esta misma estructura la obtuvieron Bhattacharyya [31] con momento magnético de 4  $\mu_B$ , Xiao y Wang [30] con momento magnético de 2  $\mu_B$  y Chittari-Kumar [36] pero



no magnética. Al incluir el SOC la estructura del Pt<sub>6</sub> sigue formada por 4 triángulos que comparten lados, pero cambia su simetría estructural a una  $D_{3h}$  y disminuye su momento magnético a 2.236  $\mu_B$ , este resultado coincide con el reportado por Yuan [69].

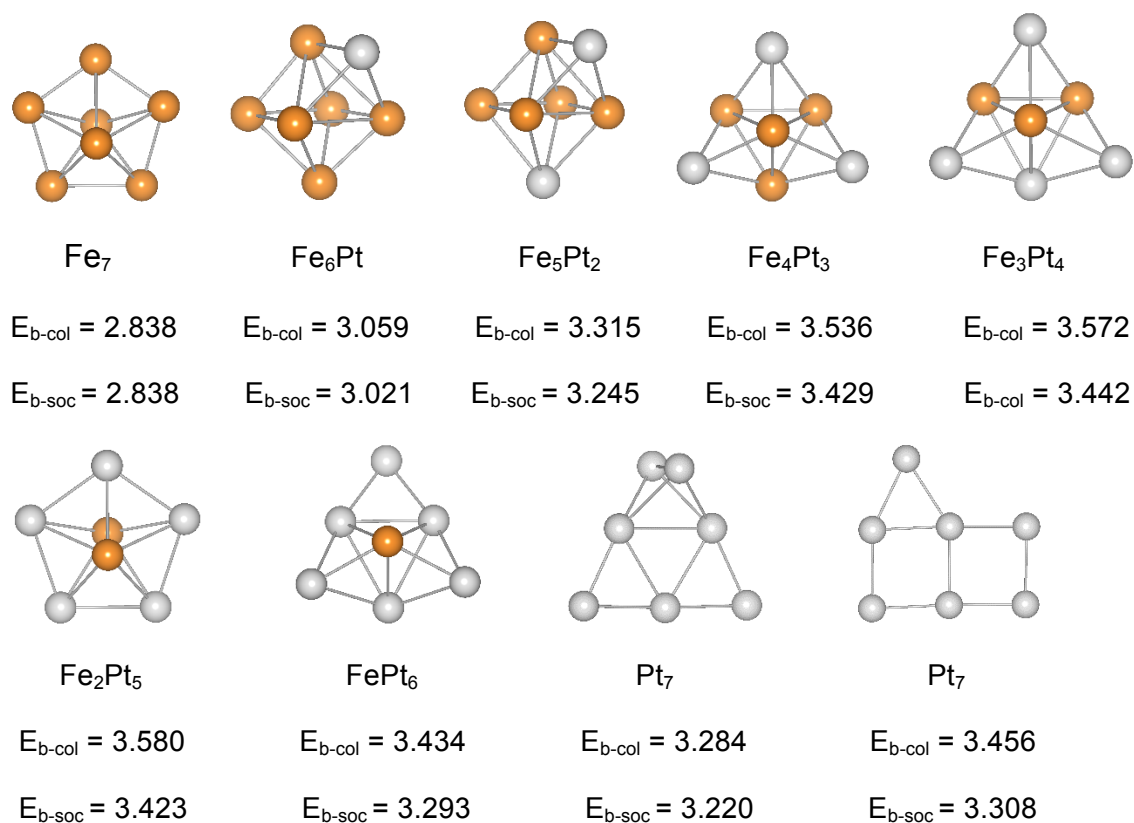
### 3.1.6. Heptámeros

Las estructuras binarias de 7 átomos son las últimas que estudiamos en este trabajo. Las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de los heptámeros obtenidas tanto con el cálculo NSOC como con SOC Fe<sub>7</sub>, Fe<sub>6</sub>Pt, Fe<sub>5</sub>Pt<sub>2</sub>, Fe<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>Pt<sub>5</sub>, FePt<sub>6</sub> y Pt<sub>7</sub> se resumen en la Tabla 3.6. En la Fig. 3.6 se muestran las estructuras del estado base de estos agregados.

Clúster	col			SOC			
	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	E <sub>b</sub> (eV)	L (Å)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )
Fe <sub>7</sub>	2.838	2.265-2.773	2.889	2.838	2.266-2.773	2.886	2.950
Fe <sub>6</sub> Pt	3.059	2.286-2.716	2.624	3.021	2.286-2.714	2.615	2.688
Fe <sub>5</sub> Pt <sub>2</sub>	3.315	2.299-2.589	2.339	3.245	2.300-2.590	2.317	2.415
Fe <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub>	3.536	2.361-2.730	2.076	3.429	2.365-2.718	2.041	2.154
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub>	3.572	2.379-2.609	1.608	3.442	2.387-2.590	1.609	1.706
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>5</sub>	3.580	2.317-2.627	1.338	3.423	2.343-2.623	1.313	1.454
FePt <sub>6</sub>	3.434	2.425-2.777	1.051	3.293	2.369-2.642	0.847	1.066
Pt <sub>7</sub>	3.284	2.448-2.748	0.525	3.220	2.459-2.796	0.405	0.596

**Tabla 3.6.** Energía de enlace por átomo (E<sub>b</sub>) en eV, las distancias de enlace (L) en Å, el momento magnético total de espín por átomo ( $\mu_s$ ) en  $\mu_B$  y el momento magnético total por átomo ( $\mu_T$ ) en  $\mu_B$  de los heptámeros para todas las concentraciones de Pt en ambas formulaciones, ignorando el acoplamiento espín-órbita (col) e incluyendo la interacción espín-órbita (SOC).

Con respecto al cálculo NSOC, la estructura más estable del  $\text{Fe}_7$  es una bipirámide pentagonal con un momento magnético de  $20.223 \mu_B$ , misma que ha sido reportada anteriormente por diversos grupos [25,26,36,65,67].



**Fig. 3.6.** Estructuras geométricas del estado base adoptadas por los heptámeros  $\text{Fe}_{7-n}\text{Pt}_n$  con  $n=0-7$ . Se muestra su energía de enlace para el cálculo sin el acoplamiento espín órbita ( $E_{b\text{-col}}$ ) y para el cálculo que incluye el SOC ( $E_{b\text{-soc}}$ ) en eV/átomo. En el caso del  $\text{Pt}_7$  mostramos también el siguiente isómero en energía.

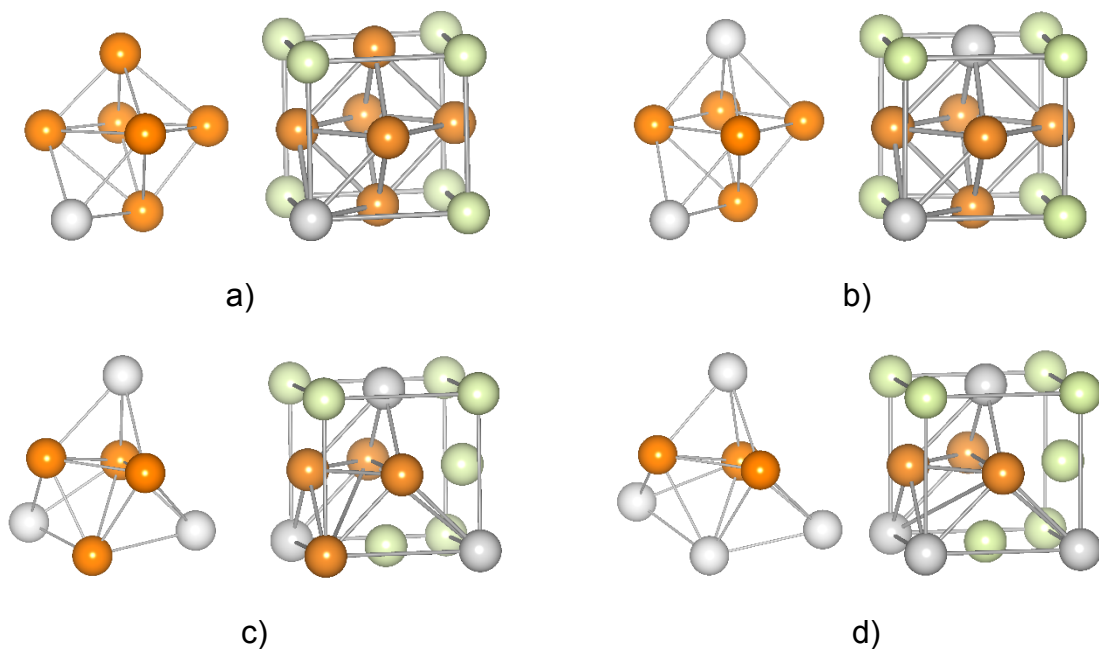
La estructura del  $\text{Fe}_6\text{Pt}$  es un octaedro distorsionado de  $\text{Fe}_6$  y un átomo de Pt sobre una de las caras, coincide con Chittari-Kumar en estructura y momento magnético [36]. La estructura del  $\text{Fe}_5\text{Pt}_2$  es un octaedro de  $\text{Fe}_5\text{Pt}$  con el segundo átomo de Pt sobre una de las caras triangulares que no incluyen al Pt; Chittari-Kumar [36] obtuvieron como estructura del estado base una bipirámide pentagonal que corresponde a nuestro segundo isómero en energía, el cual tiene  $0.114 \text{ eV/átomo}$  y  $0.091 \text{ eV/átomo}$  más energía que el estado base para el cálculo

NSOC y SOC, respectivamente. La estructura del  $\text{Fe}_4\text{Pt}_3$  es un tetraedro de Fe con los átomos de Pt sobre tres de sus caras y la del  $\text{Fe}_3\text{Pt}_4$  es un tetraedro  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  con tres átomos de Pt sobre tres caras. La estructura del  $\text{Fe}_2\text{Pt}_5$  es una bipirámide pentagonal con dos átomos de Fe en las cúspides y simetría  $D_{5h}$ , estos últimos tres resultados coinciden con los reportados por Chittari y Kumar [36].

La estructura del  $\text{FePt}_6$  es un tetraedro  $\text{FePt}_3$  con dos átomos de Pt en dos de las caras que contienen al Fe y un tercer átomo de Pt sobre un enlace Pt-Pt, esta coincide con la reportada por Alvarado-Leyva et al [33]. Chittari y Kumar reportaron esta estructura como la segunda más estable [36]. Su estructura del estado base corresponde a nuestro tercer isómero en energía, el cual tiene 0.157 y 0.223 eV/átomo más energía que el estado base con el cálculo NSOC y SOC, respectivamente. Al incluir el SOC en los cálculos, solamente se modifican ligeramente los enlaces.

La estructura del  $\text{Pt}_7$  tiene simetría  $C_2$ , es una estructura triangular semiplana en la cual dos de los átomos de Pt del vértice se desplazan del plano. Al incluir el SOC, la estructura modifica sus enlaces de tal manera que adopta una simetría  $C_{2v}$ . El estado base de Yuan [69], Alvarado-Leyva [33] y Chittari-Kumar [36] es una estructura plana formada por un bicuadrado con un átomo de Pt sobre un enlace Pt-Pt, esta misma estructura nosotros la obtuvimos como segundo isómero más estable con 0.208 y 0.088 eV/átomo más energía que la estructura del estado base para el cálculo NSOC y SOC, respectivamente.

Es importante mencionar que algunas estructuras del estado base de los heptámeros, aunque distorsionadas, se asemejan a la estructura que posee el bulto de  $\text{FePt}$ . En la Fig. 3.7 se muestran los casos en que esto ocurre, se compara la estructura del clúster con cierta orientación (lado izquierdo) con los sitios que le corresponderían dentro de la celda *fcc* (lado derecho).



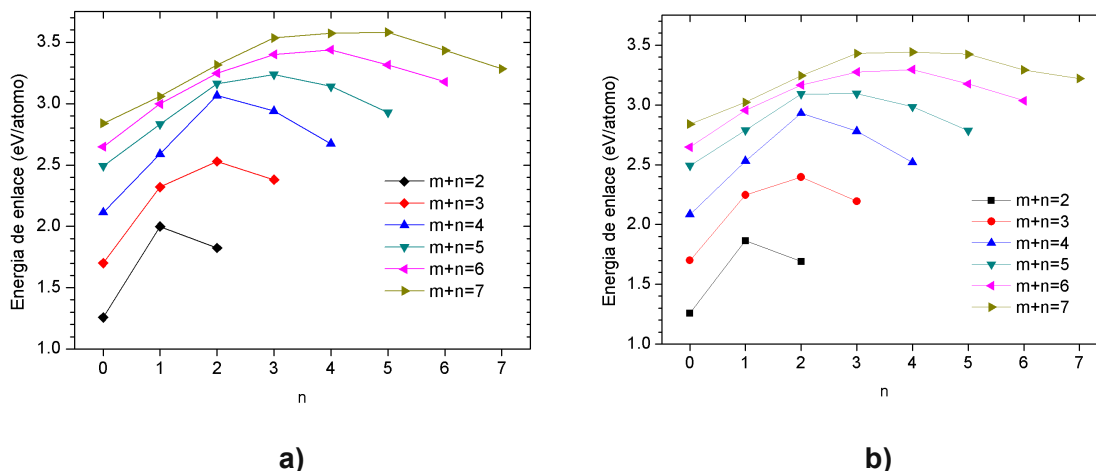
**Fig. 3.7.** Estructuras del estado base que son similares a un fragmento de la celda *fcc*.  $\text{Fe}_6\text{Pt}$  en a),  $\text{Fe}_5\text{Pt}_2$  en b),  $\text{Fe}_4\text{Pt}_3$  en c) y  $\text{Fe}_3\text{Pt}_4$  en d).

Para la estructura  $\text{Fe}_6\text{Pt}$  (Fig. 3.7a), los átomos de Fe ocupan los sitios centrales de las caras y el átomo de Pt una de las esquinas del cubo. Lo mismo ocurre con el octaedro distorsionado del  $\text{Fe}_5\text{Pt}_2$  (Fig. 3.7b), en el cual el átomo de Fe que está en la cara superior del cubo es intercambiado por uno de Pt. Las estructuras del  $\text{Fe}_4\text{Pt}_3$  (Fig. 3.7c) y del  $\text{Fe}_3\text{Pt}_4$  (Fig. 3.7d) ocupan los mismos sitios en la celda, intercambiando un átomo de Fe por uno de Pt en una esquina con una ligera desviación de los tres átomos inferiores.

### 3.2. Energía de enlace de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )

Como se mencionó anteriormente, la energía de enlace nos sirve para evaluar la estabilidad relativa de los agregados  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  con  $m+n \leq 7$ . Con este fin, en la Fig. 3.8a y 3.8b mostramos dos conjuntos de gráficas que nos permiten comparar la energía de enlace de cada tamaño de agregado y observar cómo varía esta como

función de la composición  $n$  de Pt en ambas formulaciones, NSOC y SOC, respectivamente.



**Fig. 3.8.** Dependencia de la energía de enlace en eV/átomo de los agregados  $Fe_mPt_n$  ( $m+n \leq 7$ ) como función de la concentración  $n$  de átomos de Pt, con el cálculo NSOC en a) y con el cálculo que incluye la SOC en b).

En la Fig. 3.8. podemos observar cómo la energía de enlace de los clústers se incrementa como función de  $n$  hasta llegar a un máximo y después disminuye. Esta disminución es más abrupta para tamaños pequeños y más suave para tamaños más grandes. Este comportamiento de la  $E_b$  como función de  $n$  se debe a que los enlaces Fe-Pt son más fuertes que los enlaces Fe-Fe o Pt-Pt, y, por lo tanto, los máximos en la energía de enlace se localizan en los puntos donde el número de enlaces Fe-Pt es mayor que el número de enlaces Fe-Fe y Pt-Pt.

Hasta los 4 átomos no hay duda de cuál es el agregado más estable, sin embargo, en agregados de mayor tamaño el SOC influye en la estabilidad relativa. En el caso de los pentámeros, en la Fig. 3.8a se observa que el máximo corresponde a la estructura  $Fe_2Pt_3$  ( $n=3$ ). Al incluir el SOC en los cálculos, la energía de enlace de las estructuras  $Fe_3Pt_2$  y  $Fe_2Pt_3$  es bastante similar (Fig. 3.8b) y es más difícil distinguir cuál de estas dos estructuras es la más estable de entre los pentámeros. Es importante mencionar que ambas estructuras poseen el número más alto de

enlaces de Fe-Pt para su tamaño (6 enlaces). En los hexámeros, el orden en estabilidad cambia en algunos agregados de más baja energía. En los heptámeros se puede observar un intercambio en la estabilidad relativa de los tres agregados más estables. Sin el SOC, el más estable es el  $\text{Fe}_2\text{Pt}_5$  seguido por el  $\text{Fe}_3\text{Pt}_4$ , pero al incluir el SOC, el  $\text{Fe}_2\text{Pt}_5$  pasa a ser el tercero en energía y el estado base le corresponde ahora al  $\text{Fe}_3\text{Pt}_4$ . Cabe mencionar que ambas estructuras tienen el número más alto de enlaces de Fe-Pt para su tamaño (10 enlaces).

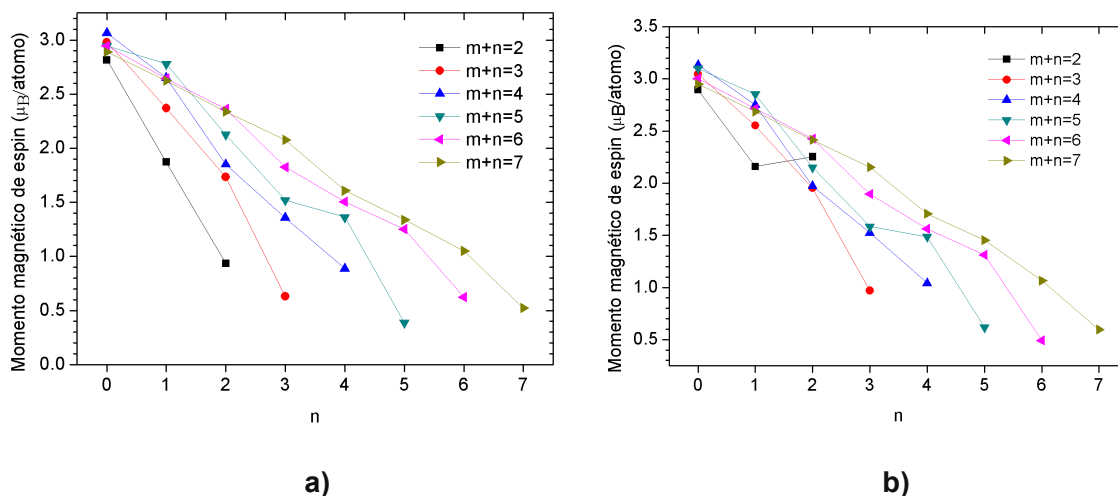
La diferencia de energía que existe entre el cálculo NSOC y SOC de cada agregado es cada vez más grande conforme aumenta la concentración de Pt, lo que puede ser la causa del intercambio en la estabilidad relativa de los agregados antes mencionados, ya que, aquellos que disminuyen su estabilidad poseen más átomos de Pt y más enlaces Pt-Pt. Por lo tanto, el cálculo que incluye el SOC es de suma importancia para determinar el estado base, principalmente en las concentraciones ricas en Pt.

Es importante hacer notar que para  $n=7$ , a pesar de su tamaño reducido, se pueden observar ciertas tendencias que corresponden con algunas características que poseen las aleaciones macroscópicas de FePt. Los agregados más estables obtenidos con el cálculo con SOC para los agregados  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ), poseen un porcentaje del platino del 50%, 66.6%, 50%, 60%, 66.6% y 57.1% para  $n=2,3,4,5,6$  y 7, respectivamente. A excepción de  $n=2$  y 4, los porcentajes obtenidos corresponden a la fase  $\text{FePt}_3$  del bulto de FePt [Fig. 1.1]. La fase  $\text{FePt}_3$  muestra una mayor transición orden-desorden, lo que indica una fuerte interacción química entre los enlaces Fe-Pt y Pt-Pt, lo cual concuerda con el hecho de que las estructuras más estables encontradas en este trabajo son aquellas que maximizan el número de enlaces Fe-Pt. La tendencia general de la estabilidad de los agregados en función del número de átomos de Fe y Pt es que los agregados más estables tienden a maximizar en primer lugar el número de enlaces Fe-Pt porque este es el enlace más fuerte, y después, trata de maximizar el número de enlaces Pt-Pt porque este es el segundo enlace más fuerte. Por ello, se observa que hay una tendencia a estabilizar configuraciones ricas en Pt (tendiendo a la proporción  $\text{FePt}_3$  del caso del bulto). En este caso de agregados pequeños, la proporción

75/25 ( $\text{Fe}_3\text{Pt}$  en bulto) no es muy estable comparada con las proporciones 50/50 y 25/75. Por lo tanto, se espera que agregados más grandes tiendan a estabilizar estructuras que tengan un porcentaje de Pt correspondiente a la fase  $\text{FePt}_3$ , pero tendiendo hacia la proporción 50/50 y que maximicen la cantidad de enlaces Fe-Pt.

### 3.3. Momentos magnéticos de $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$ ( $m+n \leq 7$ )

Los momentos magnéticos por átomo de cada tamaño de agregado se muestran en la Fig. 3.9. En la Fig. 3.9a se muestra cómo varía el momento magnético de espín para el cálculo NSOC y en la Fig. 3.9b el momento magnético total (espín más orbital) para el cálculo SOC, ambos como función de la composición  $n$  de Pt.

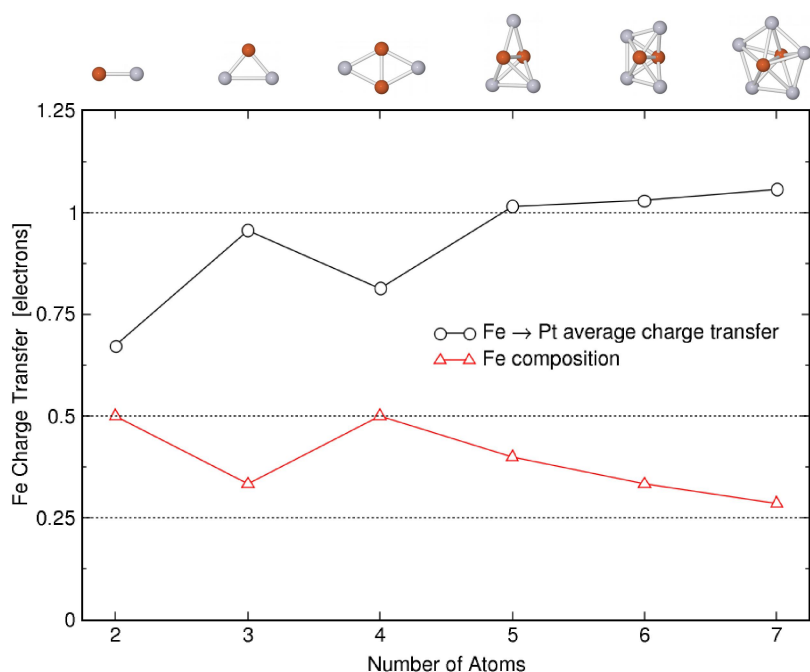


**Fig. 3.9.** Dependencia del momento magnético en  $\mu_B/\text{átomo}$  de los agregados  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ) como función de la concentración  $n$  de átomos de Pt. Momento magnético de espín con el cálculo NSOC en a), y momento magnético total con el cálculo SOC en b).

El momento magnético de espín (cálculo NSOC) y el momento magnético total (cálculo SOC) tienen un comportamiento similar. El momento magnético de espín encontrado con el cálculo NSOC decrece casi linealmente conforme aumenta la concentración de Pt en los agregados pequeños (hasta los 4 átomos) y presenta

ligeras desviaciones en los agregados más grandes cuando el porcentaje de átomos de Fe y Pt es similar (Fig. 3.9a). Lo mismo sucede con el momento magnético total encontrado con el cálculo SOC, excepto para el dímero, en el cual el momento magnético total del Pt aumenta abruptamente, alcanzando un valor mayor que el de FePt (Fig. 3.9b). Esto se debe al gran momento magnético orbital que alcanza el dímero de Pt, siendo incluso más grande que el momento magnético de espín,  $\mu_s=0.885 \mu_B/\text{átomo}$  y  $\mu_L=1.369 \mu_B/\text{átomo}$ .

Particularmente, el momento magnético promedio de los átomos de Fe, comparado con el que posee en el agregado puro, es mayor cuando se encuentra dentro de la aleación y crece conforme aumenta el número de átomos de Pt. Esto se debe a la transferencia de carga que ocurre entre el Fe y Pt por la diferencia de electronegatividad.



**Fig. 3.10.** Cantidad promedio de electrones que los átomos de Fe transfieren a los átomos de Pt, calculada en los agregados del estado base de cada tamaño.

En la Fig. 3.10 se muestran los agregados del estado base de cada tamaño y la carga promedio que se transfiere de los átomos de Fe a los átomos de Pt en cada agregado. En la gráfica se observa cómo varía la cantidad de carga transferida



con respecto al porcentaje de Fe presente en el agregado. A menor porcentaje de Fe en el agregado, la transferencia de carga promedio por átomo es mayor.

### **3.4 Energía de Anisotropía Magnética (MAE) y no colinealidad de momentos magnéticos**

Es de fundamental importancia incluir el acoplamiento espín-órbita en los cálculos para determinar la estructura geométrica del estado base de los agregados. Además, el cálculo que incluye el SOC permite determinar la dependencia de la energía y otras propiedades del sistema en función de la orientación del momento magnético total; a esto se le conoce como anisotropía magnética, la cual es consecuencia del acoplamiento entre los grados de libertad de los momentos de espín y orbital. La Energía de Anisotropía Magnética (MAE, por sus siglas en inglés, Magnetic Anisotropy Energy) determina la barrera de energía entre dos orientaciones de magnetización, y es un indicador para determinar que tan rápido se puede perder la magnetización debido a excitaciones térmicas.

Las partículas que tienen un fuerte acoplamiento espín-órbita y un momento magnético de espín grande presentan una alta anisotropía magnética. Los agregados de Fe-Pt que presentamos en este trabajo cumplen estos dos requisitos, por lo tanto, esperamos que tengan una MAE grande y sean buenos candidatos para aplicaciones.

La MAE de los agregados  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ) fue determinada con el siguiente procedimiento. Debido a que nuestras partículas no son suficientemente simétricas para tener un eje de simetría bien definido, a partir de los resultados de los cálculos NSOC, se propusieron tres diferentes direcciones de magnetización, de tal manera que inicialmente fueran perpendiculares entre sí. Para cada dirección de magnetización se realizó la relajación estructural del agregado incluyendo el SOC en los cálculos. Después de la relajación se calculó la energía de enlace para cada dirección de magnetización y se obtuvo la MAE a partir de la diferencia de energía entre la dirección de fácil magnetización (dirección de

magnetización con mayor  $E_b$ ) y la dirección de difícil magnetización (dirección de magnetización con menor  $E_b$ ).

A partir de los cálculos con SOC también obtenemos las magnitudes y las direcciones de los momentos magnéticos locales de espín y orbital, las cuales dependen del elemento químico y de su entorno. Para darnos una idea de qué tanto se desvían dichos momentos magnéticos totales de cada átomo  $\mu_{T,i} = \mu_{S,i} + \mu_{L,i}$ , con respecto de los demás, definimos un índice de no-colinealidad dado por

$$\ell = 1 - \frac{|\mu_T|}{\Sigma},$$

donde  $|\mu_T| = |\sum_{i=0}^n \mu_{T,i}|$  y  $\Sigma = \sum_{i=0}^n |\mu_{T,i}|$ .

Si los momentos magnéticos locales son colineales y están dirigidos en la misma dirección,  $|\mu_T| = \Sigma$  y  $\ell = 0$ . El valor más alto que puede tomar  $\ell$  es 1 y corresponde al caso en el que los momentos magnéticos están acoplados antiferromagnéticamente.

De la Tabla 3.7 a la Tabla 3.12 se presentan, para cada tamaño de clúster, el índice  $\ell$  con respecto a la dirección de fácil magnetización y la MAE de los agregados más estables para todas las concentraciones de Pt; a un lado se grafican esos resultados como función de la concentración  $n$  de Pt.

En el caso de los agregados de Fe puro no se observan cambios en sus propiedades al realizar el cálculo con el SOC. De hecho, no se espera que los agregados de Fe puro tengan una MAE grande debido a su naturaleza, pero esperamos que en combinación con los átomos de Pt la MAE sea mayor en los agregados binarios y que los átomos de Fe den estabilidad a los momentos magnéticos de éstos.

Para los dímeros se consideraron dos direcciones de magnetización perpendiculares entre sí, uno paralelo al eje (axial) y otro perpendicular a él. En los dímeros los momentos magnéticos locales son colineales (Tabla. 3.7.).

Clúster	$\ell$	MAE (meV)
Fe <sub>2</sub>	0.00	0.307
FePt	0.00	1.605
Pt <sub>2</sub>	0.00	21.635

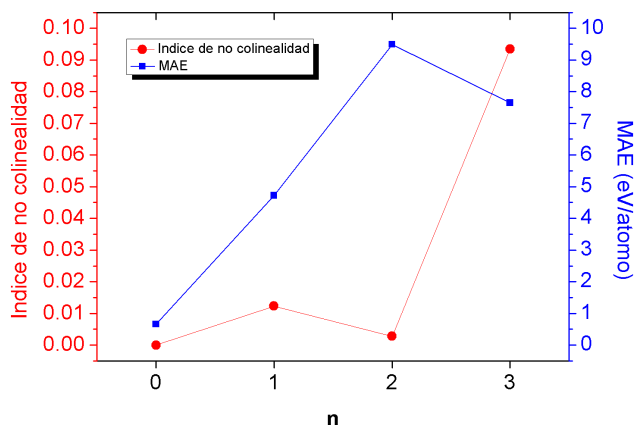
**Tabla. 3.7.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$  y la MAE por átomo en eV de los dímeros para todas las concentraciones de Pt.

La dirección de fácil magnetización de los dímeros Fe<sub>2</sub> y FePt es perpendicular a su eje. El dímero Fe<sub>2</sub> no presenta cambios en la distancia de enlace entre las dos direcciones de magnetización, pero si un ligero aumento en el momento magnético de espín de 0.002  $\mu_B$ /átomo lo que origina un valor muy pequeño de la MAE (0.307 eV/átomo). El dímero FePt presenta una ligera disminución de 0.003 Å en su distancia de enlace y un aumento de 0.107  $\mu_B$ /átomo en su momento de espín al pasar de la dirección de magnetización perpendicular a la axial, su MAE es de 1.605 meV/átomo.

El dímero Pt<sub>2</sub> tiene su dirección de fácil magnetización paralelo al eje, cuando su dirección de magnetización cambia a la axial, la distancia de enlace disminuye 0.032 Å y el momento magnético de espín disminuye 0.180  $\mu_B$ /átomo. Estos cambios mayores al del dímero FePt provocan una gran MAE de 21.635 meV/átomo, valor muy cercano al obtenido por Blonksi (23.1 meV/átomo) [29] y por Yuan (23.35 meV/átomo) [69].

Para los trímeros se consideraron tres direcciones de magnetización, una perpendicular al plano, otra paralela a su eje de simetría y la otra perpendicular a las dos primeras. En la Fig. 3.11 se muestran las estructuras geométricas y magnéticas de las direcciones fácil y difícil de magnetización de los trímeros.

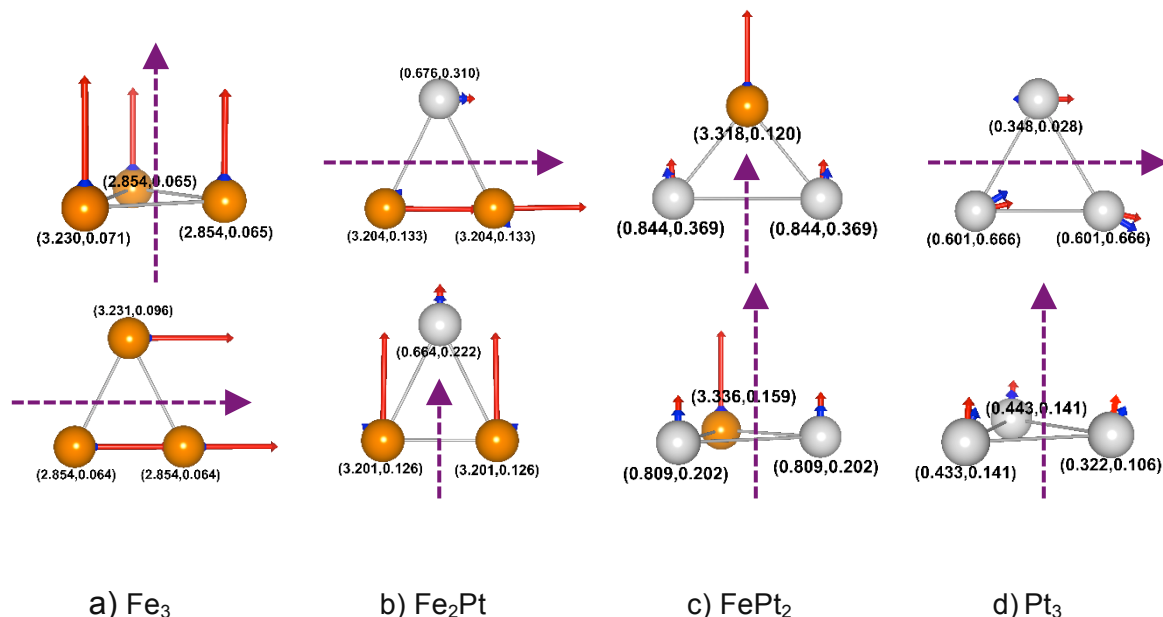
Clúster	$\ell$	MAE (meV)
Fe <sub>3</sub>	0.00	0.658
Fe <sub>2</sub> Pt	1.23 x 10 <sup>-2</sup>	4.721
FePt <sub>2</sub>	2.73 x 10 <sup>-3</sup>	9.494
Pt <sub>3</sub>	9.35 x 10 <sup>-2</sup>	7.650



**Tabla. 3.8.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$ , la MAE por átomo en eV y una gráfica donde se muestra la relación de estas variables como función de la composición n de Pt para los agregados Fe<sub>3-n</sub>P<sub>n</sub>, con n=0-3.

La dirección más favorable de magnetización del Fe<sub>3</sub> se encuentra perpendicular al plano y la menos favorable se encuentra sobre el plano paralela al enlace más corto, no se observan cambios en la estructura ni en los momentos magnéticos locales. Para el Fe<sub>2</sub>Pt, tanto la dirección de magnetización más favorable como la menos favorable se encuentran sobre el plano; la más favorable es paralela al enlace Fe-Fe y la menos favorable es paralela al eje de simetría de la estructura. En la Fig. 3.11b podemos observar que los momentos de espín están acoplados ferromagnéticamente, no así los momentos orbitales que disminuyen ligeramente al cambiar la dirección de magnetización.

El FePt<sub>2</sub> es el agregado con mayor MAE de los trímeros, la dirección más favorable de magnetización se encuentra sobre el plano, paralela al eje de simetría de la estructura y la menos favorable es perpendicular al plano. En la Fig. 3.11c se observa un gran cambio en los momentos magnéticos orbitales de cada átomo (0.1  $\mu_B$ /átomo) entre las dos direcciones de magnetización y una alta colinealidad de los momentos locales, tal como lo indica el índice de no colinealidad en la Tabla 3.8.



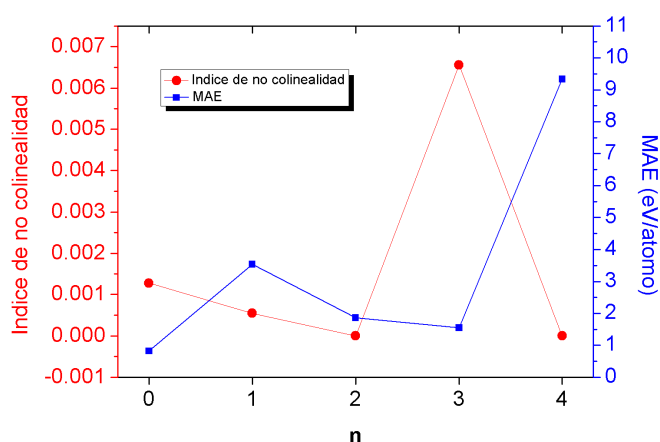
**Fig. 3.11.** Estructuras geométricas y magnéticas de los agregados Fe<sub>3-n</sub>P<sub>n</sub>, con n=0-3. Arriba se muestra la dirección de fácil magnetización y abajo la dirección de difícil magnetización. Las flechas rojas muestran el momento magnético de espín local y las flechas azules el momento magnético orbital local; los números entre paréntesis proporcionan los valores absolutos del momento de espín local (izquierda) y los valores absolutos del momento orbital local (derecha). Las flechas púrpuras representan la dirección inicial de la magnetización del cálculo con SOC.

La dirección más favorable de magnetización del Pt<sub>3</sub> se encuentra sobre el plano paralela al enlace más corto Pt-Pt, en la Fig. 3.11d podemos observar que los momentos magnéticos locales son no colineales, incluso uno de los momentos orbitales apunta en dirección contraria al momento de espín. Al rotar la magnetización a la dirección menos favorable, perpendicular al plano, los momentos magnéticos se reducen considerablemente, el de espín 0.117  $\mu_B/\text{átomo}$  y el orbital 0.324  $\mu_B/\text{átomo}$ , ambas estructuras mantienen la simetría estructural  $C_{2v}$ . Para Blonski la dirección de fácil magnetización es paralela al eje de simetría de la estructura y la dirección difícil es perpendicular al plano con simetría  $D_{3h}$ , también reportó una considerable reducción de los momentos magnéticos y obtuvo un valor más pequeño de la MAE (5.07 meV/átomo) [29]. Yuan no reporta magnetización con dirección perpendicular al plano [69].

Los altos valores de la en los trómeros MAE provienen, al parecer, de las grandes variaciones de los momentos magnéticos locales antes que de modificaciones estructurales debido a la rotación de la dirección de magnetización.

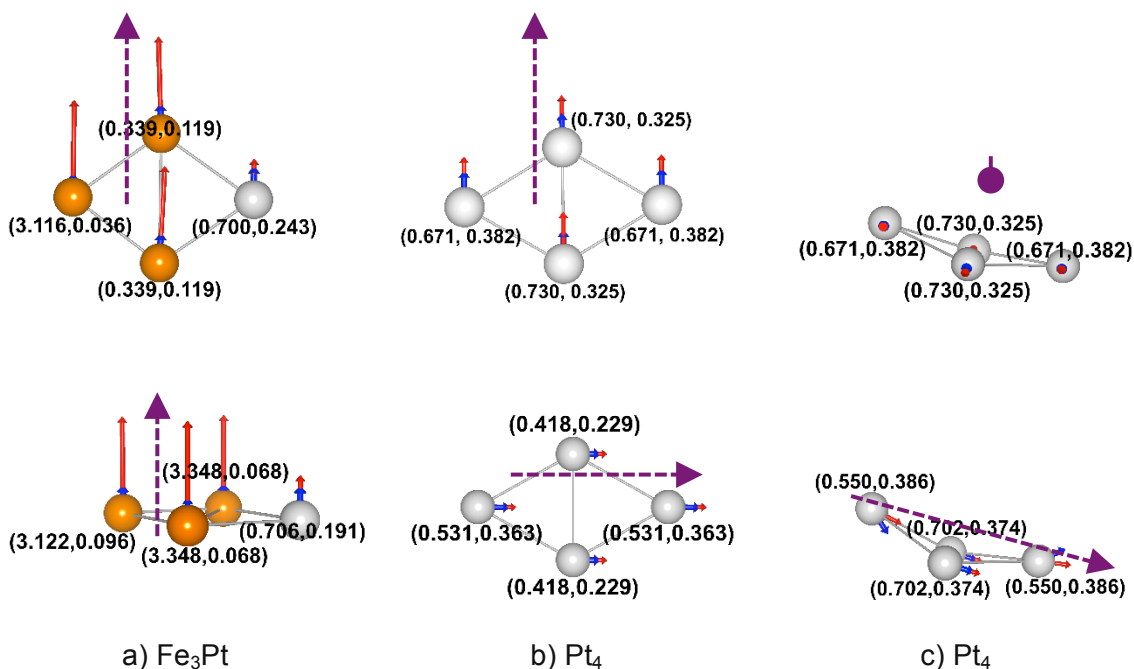
Como se hizo en las secciones anteriores, debido a la gran cantidad de configuraciones, a partir de los agregados de cuatro átomos se discutirán y mostrarán solamente los resultados más relevantes. Es importante recordar que, debido a las diferentes simetrías estructurales, las tres direcciones de magnetización inicialmente elegidas dependen de la simetría de cada estructura.

Clúster	$\ell$	MAE (meV)
Fe <sub>4</sub>	$1.27 \times 10^{-3}$	0.819
Fe <sub>3</sub> Pt	$5.45 \times 10^{-4}$	3.533
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	0.00	1.863
FePt <sub>3</sub>	$6.56 \times 10^{-3}$	1.549
Pt <sub>4</sub>	0.00	9.330



**Tabla 3.9.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$ , la MAE por átomo en eV y una gráfica donde se muestra la relación de estas variables como función de la composición n de Pt para los agregados Fe<sub>4-n</sub>Pt<sub>n</sub>, con n=0-4.

De los agregados de cuatro átomos, el agregado binario con mayor MAE es el Fe<sub>3</sub>Pt (3.533 meV/átomo), la dirección de fácil magnetización está sobre el plano orientada sobre la diagonal menor del rombo y los momentos magnéticos locales muestran un acoplamiento casi ferromagnético (Tabla 3.9 y Fig. 3.12a). La dirección de difícil magnetización es perpendicular al plano y los momentos magnéticos son colineales. En ambas direcciones de magnetización se mantiene la estructura plana y la simetría. Los cambios de los momentos magnéticos son pequeños, el momento de espín aumenta 0.008  $\mu_B$ /átomo y el momento orbital disminuye 0.024  $\mu_B$ /átomo.



**Fig. 3.12.** Estructuras geométricas y magnéticas de los agregados  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  y  $\text{Pt}_4$ , de este último se muestra el siguiente isómero en energía. Arriba se muestra la dirección de fácil magnetización y abajo la dirección de difícil magnetización.

Con respecto al rombo plano de  $\text{Pt}_4$ , ambas direcciones de magnetización se encuentran sobre el plano, la dirección fácil es paralela al eje menor del rombo y la difícil paralela al eje mayor (Fig. 3.12b). Este agregado tiene la MAE más grande de los tetrámeros, 9.330 meV/átomo. Al cambiar la dirección de magnetización el enlace central se acorta, el momento magnético de espín disminuye 0.208  $\mu_B$ /átomo y el orbital disminuye 0.065  $\mu_B$ /átomo. Bonski obtuvo un rombo plano con los momentos magnéticos locales perpendiculares al plano y acoplados antiferromagnéticamente como configuración magnética del estado base. Con respecto a las dos configuraciones que nosotros presentamos, Blonski obtuvo una diferencia de energía de 8.7 meV/átomo [29]. Fernández-Seivane [68] y Yuan [69] solamente reportan magnetización sobre y perpendicular al plano con MAE de 12.5 y 3.56 meV/átomo, respectivamente.

Como mencionamos en las propiedades estructurales del  $\text{Pt}_4$ , el rombo doblado intercambia la estabilidad relativa con el rombo plano y pasa a ser la estructura del

estado base cuando se incluye el SOC, con una diferencia de 1 meV/átomo. En la Fig. 3.12c observamos un cambio significativo en su estructura al rotar la dirección de magnetización (el ángulo de doblez disminuyó de 162.8° a 148.7°), el momento de espín disminuye 0.074  $\mu_B$ /átomo y el orbital aumenta 0.026  $\mu_B$ /átomo. Este agregado alcanza una MAE de 14.797 meV/átomo, debido posiblemente a la gran variación estructural aunada al cambio en los momentos magnéticos locales.

De los pentámeros, los agregados con mayor MAE son el FePt<sub>4</sub> (18.144 meV/átomo) y el Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> (16.362 meV/átomo). Ambas estructuras son las que poseen mayor simetría. En tercer lugar, se encuentra el Pt<sub>5</sub> con una MAE comparable a la del Fe<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub> (5.037 vs 4.926 meV/átomo) (Tabla 3.10).

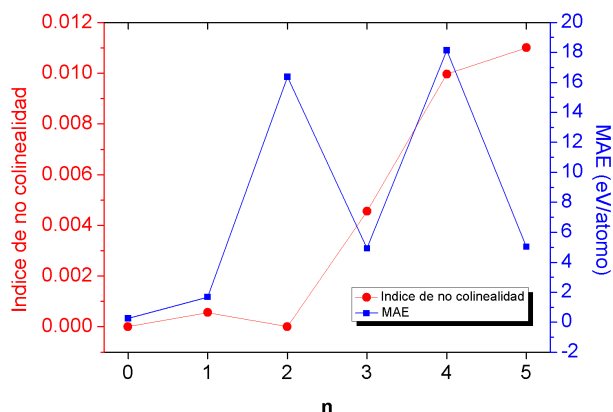
El Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> tiene la dirección de fácil magnetización paralela al eje de rotación de mayor grado (perpendicular al plano formado por los tres átomos de Fe). Al rotar la dirección de magnetización, la estructura cambia su simetría  $D_{3h}$  a una  $C_{2v}$ . La dirección de difícil magnetización se encuentra sobre el plano del Fe<sub>3</sub> y es paralela al nuevo eje de rotación (Fig. 3.13a).

La dirección de fácil magnetización del FePt<sub>4</sub> es paralela a una de las diagonales de la base cuadrada de la pirámide y rompe con la simetría magnética obtenida con el cálculo sin espín-órbita. La dirección de difícil magnetización es perpendicular a la base y, al orientarse paralela al eje de rotación, la configuración magnética obtiene de nuevo su simetría (Fig. 3.13b).

Los cambios en los momentos magnéticos de espín y orbital son ligeramente mayores en el FePt<sub>4</sub> que en el Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>. En el FePt<sub>4</sub> el momento de espín aumenta 0.023  $\mu_B$ /átomo y el orbital aumenta 0.034  $\mu_B$ /átomo, mientras que en el Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> los momentos magnéticos disminuyen aproximadamente 0.01  $\mu_B$ /átomo.



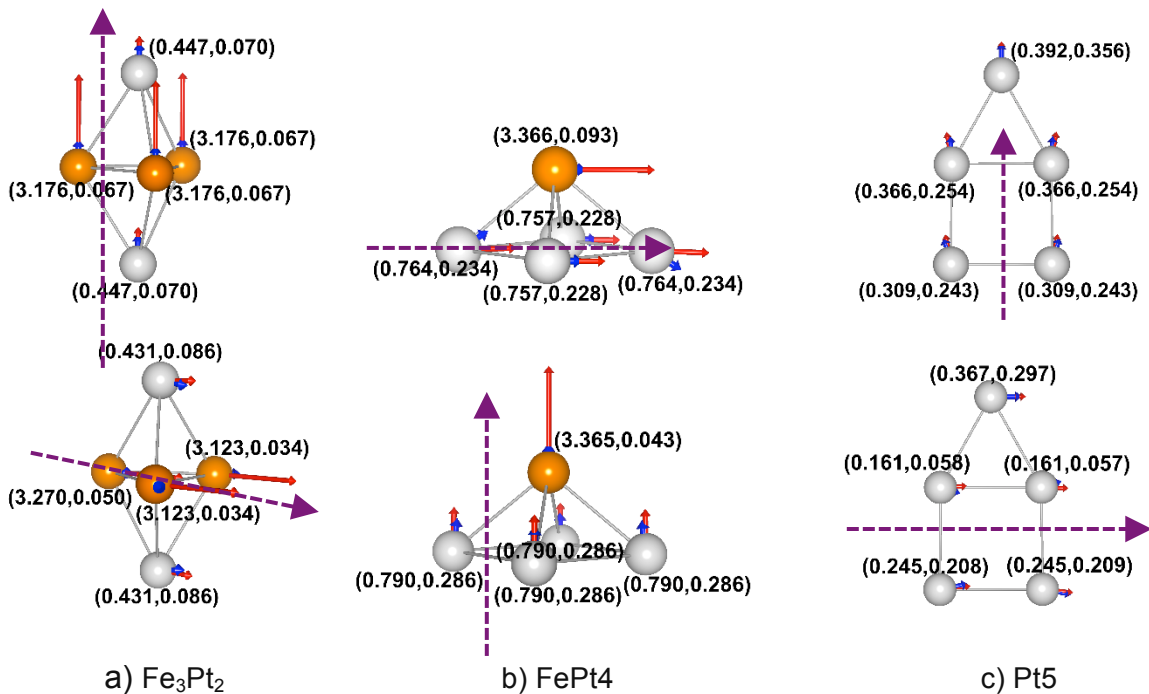
Clúster	$\ell$	MAE (meV)
Fe <sub>5</sub>	0.00	0.255
Fe <sub>4</sub> Pt	$5.60 \times 10^{-4}$	1.675
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>2</sub>	0.00	16.362
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub>	$4.55 \times 10^{-3}$	4.926
FePt <sub>4</sub>	$9.97 \times 10^{-3}$	18.144
Pt <sub>5</sub>	$1.10 \times 10^{-2}$	5.037



**Tabla 3.10.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$ , la MAE por átomo en eV y una gráfica donde se muestra la relación de estas variables como función de la composición  $n$  de Pt para los agregados Fe<sub>5-n</sub>Pt<sub>n</sub>, con  $n=0-5$ .

Las direcciones de fácil y difícil magnetización del Pt<sub>5</sub> se encuentran sobre el plano y no causan cambios en su simetría estructural, sin embargo, los valores de los momentos magnéticos si disminuyeron de manera considerable, el de espín  $0.113 \mu_B/\text{átomo}$  y el orbital  $0.104 \mu_B/\text{átomo}$ . Estos resultados coinciden con los reportados por Blonski, quien encontró una MAE de  $4.23 \text{ meV}/\text{átomo}$  [29]; por el contrario, Yuan reportó un valor muy alto de la MAE ( $14.688 \text{ meV}/\text{átomo}$ ) [69].

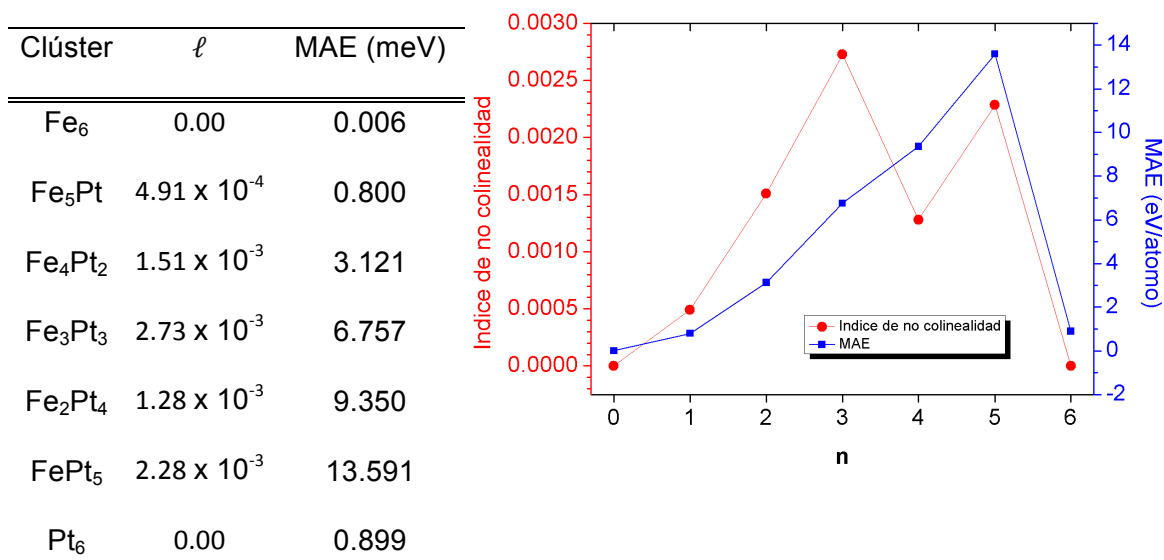
Al igual que en los trímeros, podemos considerar que la MAE de los agregados binarios de 5 átomos aumenta debido a cambios en la configuración magnética antes que por cambios en las configuraciones estructurales al variar la dirección de magnetización. No ocurre lo mismo para los agregados de Pt puro, los cuales necesitan tener notables cambios en su estructura sumados a importantes cambios en su momento magnético.



**Fig. 3.13.** Estructuras geométricas y magnéticas de los agregados  $\text{Fe}_3\text{Pt}_2$ ,  $\text{FePt}_4$  y  $\text{Pt}_5$ . Arriba se muestra la dirección de fácil magnetización y abajo la dirección de difícil magnetización.

En los hexámeros, al igual que en los pentámeros, también son los clústers binarios los que poseen un valor mayor de la MAE, el valor más grande corresponde al  $\text{FePt}_5$  (13.591 meV/átomo) y después encontramos el del  $\text{Fe}_2\text{Pt}_4$  (9.350 meV/átomo). En la gráfica de la Tabla 3.11 podemos observar cómo crece la MAE de manera casi lineal con respecto a la concentración de Pt, alcanza su máximo en  $n=5$  y después cae abruptamente en  $n=6$ . El agregado de Pt puro posee una MAE muy pequeña (0.899 meV/átomo), del orden de la obtenida en el  $\text{Fe}_5\text{Pt}$  y por los agregados de Fe puro,  $\text{Fe}_3$  y  $\text{Fe}_4$ .

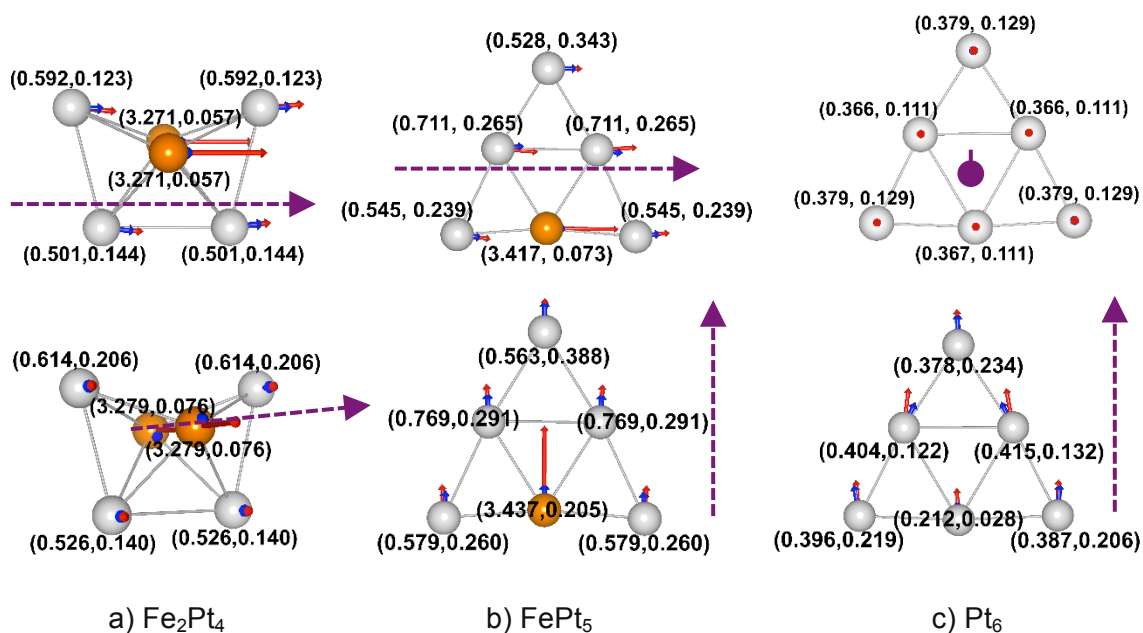
Las direcciones de fácil y difícil magnetización del  $\text{Fe}_2\text{Pt}_4$  se encuentran perpendicular y paralelamente al enlace Fe-Fe, respectivamente (Fig. 3.14a). Entre ellas no se presentan cambios estructurales, el momento magnético de espín aumenta  $0.019 \mu_B/\text{átomo}$  y el orbital aumenta  $0.033 \mu_B/\text{átomo}$ .



**Tabla 3.11.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$ , la MAE por átomo en eV y una gráfica donde se muestra la relación de estas variables como función de la composición  $n$  de Pt para los agregados Fe<sub>6-n</sub>Pt<sub>n</sub>, con  $n=0-6$ .

El FePt<sub>5</sub> presenta ambas direcciones de magnetización (fácil y difícil) en el plano (Fig. 3.14b) y tampoco presenta modificaciones estructurales importantes. Con respecto a los momentos magnéticos, las variaciones son mayores que las observadas en el Fe<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>, el momento magnético de espín aumenta 0.040  $\mu_B$ /átomo y el orbital aumenta 0.045  $\mu_B$ /átomo.

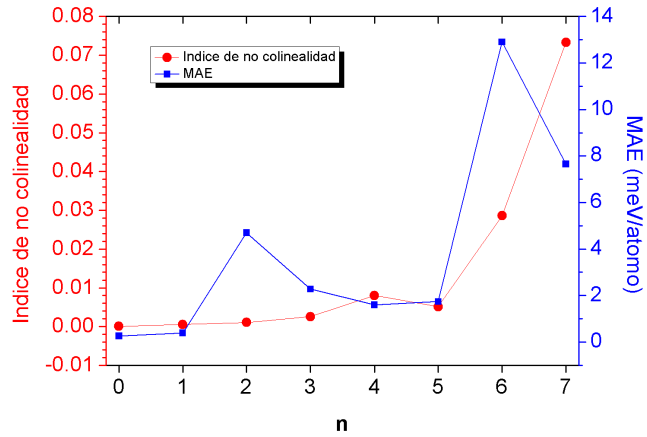
El Pt<sub>6</sub> tiene la dirección de fácil magnetización perpendicular al plano con los momentos magnéticos locales 100% colineales (Tabla 3.11). Este agregado cambió su simetría  $C_{2v}$  a  $D_{3h}$  al incluir el cálculo con SOC. Al rotar la magnetización el Pt<sub>6</sub> vuelve a obtener la simetría a  $C_{2v}$  y la dirección de difícil magnetización es paralela al nuevo eje de rotación. El momento magnético de espín disminuye 0.007  $\mu_B$ /átomo y el orbital aumenta 0.036  $\mu_B$ /átomo. A pesar de presentar cambios estructurales, el Pt<sub>6</sub> presenta un valor de la MAE muy pequeño (0.899 meV/átomo) cercano al obtenido por Yuan (0.52 meV/átomo) [69], posiblemente porque los cambios en los momentos magnéticos no fueron relevantes, el aumento del momento orbital es del orden del encontrado en el Fe<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub> y el momento de espín prácticamente no cambia.



**Fig. 3.14.** Estructuras geométricas y magnéticas de los agregados  $\text{Fe}_2\text{Pt}_4$ ,  $\text{FePt}_5$  y  $\text{Pt}_6$ . Arriba se muestra la dirección de fácil magnetización y abajo la dirección de difícil magnetización.

Según la gráfica presentada en la Tabla 3.12, el índice de no colinealidad de los heptámeros crece de manera exponencial con respecto a la concentración de Pt, excepto por una desviación en  $n=5$ . La MAE presenta dos picos, uno en  $n=2$  y otro en  $n=5$ , el cual corresponde al  $\text{Fe}_5\text{Pt}_2$  y al  $\text{FePt}_6$ . Siguiendo la tendencia de los hexámeros, el heptámero con el valor más grande de la MAE es el agregado que tiene un solo átomo de Fe. El  $\text{FePt}_6$  tiene una MAE de 12.903 meV/átomo, comparable al del  $\text{FePt}_5$ . Para este tamaño, el agregado de Pt puro tiene el segundo valor más alto de la MAE (7.654 meV/átomo), valor muy aproximado al obtenido por el  $\text{Pt}_3$ .

Clúster	$\ell$	MAE (meV)
Fe <sub>7</sub>	$4.84 \times 10^{-5}$	0.256
Fe <sub>6</sub> Pt	$5.31 \times 10^{-4}$	0.397
Fe <sub>5</sub> Pt <sub>2</sub>	$1.06 \times 10^{-3}$	4.699
Fe <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub>	$2.59 \times 10^{-3}$	2.283
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub>	$8.04 \times 10^{-3}$	1.596
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>5</sub>	$5.11 \times 10^{-3}$	1.736
FePt <sub>6</sub>	$2.86 \times 10^{-2}$	12.903
Pt <sub>7</sub>	$7.33 \times 10^{-2}$	7.654

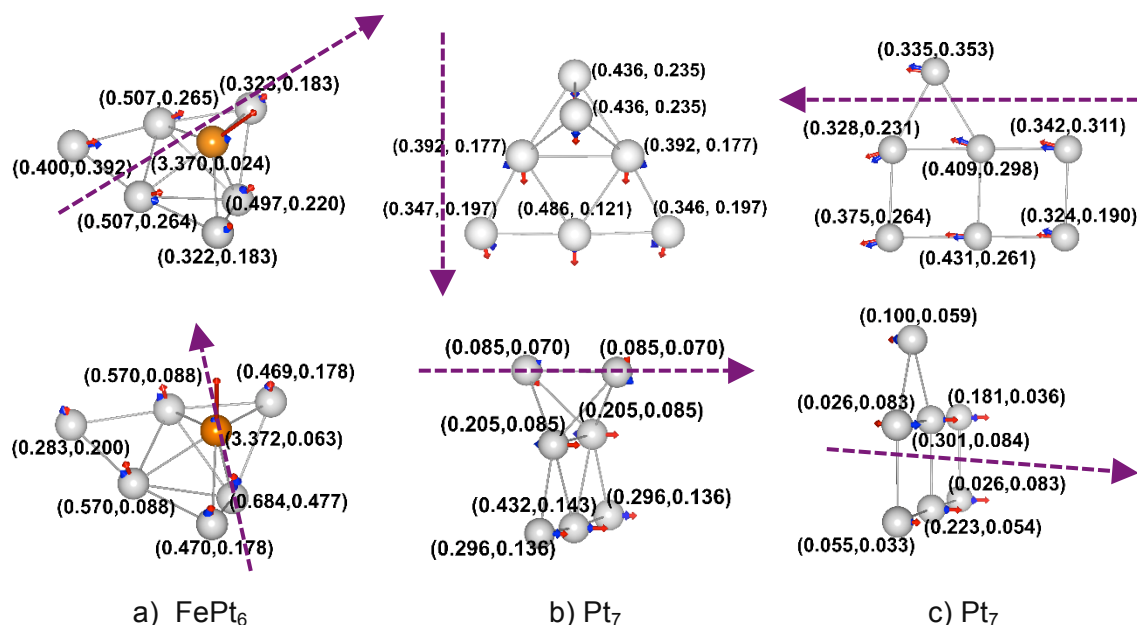


**Tabla 3.12.** Se muestra el índice de no colinealidad  $\ell$ , la MAE por átomo en eV y una gráfica donde se muestra la relación de estas variables como función de la composición  $n$  de Pt para los agregados Fe<sub>7-n</sub>Pt<sub>n</sub>, con  $n=0-7$ .

La dirección fácil y difícil del FePt<sub>6</sub> se encuentran sobre el plano de simetría de la estructura y, según la Tabla 3.12, los momentos magnéticos son de los que más se desvían de la colinealidad. Al rotar la dirección de magnetización el momento de espín aumenta  $0.070 \mu_B/\text{átomo}$  y el orbital disminuye  $0.037 \mu_B/\text{átomo}$ . Alvarado-Leyva obtiene una MAE de  $3.46 \text{ meV}/\text{átomo}$  para esta misma estructura, pero con diferentes direcciones de magnetización (con cierto ángulo con respecto al plano de simetría), además de que ambos momentos magnéticos, orbital y de espín, se reducen [33].

La dirección de fácil magnetización del Pt<sub>7</sub> se encuentra sobre el eje de rotación y la dirección de difícil magnetización paralela al plano de simetría. Los momentos magnéticos en este agregado presentan cambios importantes al rotar la dirección de magnetización, el momento de espín disminuye  $0.176 \mu_B/\text{átomo}$  y el orbital disminuye  $0.088 \mu_B/\text{átomo}$ . Es importante notar que sus momentos magnéticos son los que más se desvían de la colinealidad (Tabla 12), en la Fig. 3.15b se puede observar que incluso dos de los momentos magnéticos orbitales se orientan

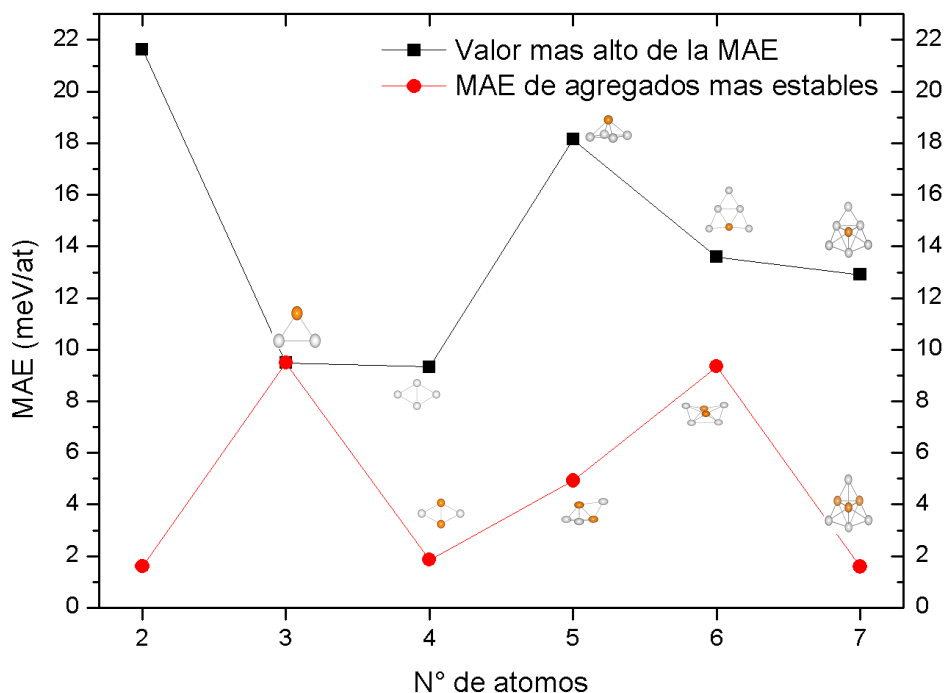
en dirección contraria al momento de espín. A pesar de los cambios importantes en los momentos magnéticos, el valor de la MAE no es de los más altos, debido, probablemente a que la estructura no presenta variaciones entre ambas direcciones de magnetización.



**Fig. 3.15.** Estructuras geométricas y magnéticas de los agregados  $\text{FePt}_6$  y  $\text{Pt}_7$ , de este último se muestra el siguiente isómero en energía. Arriba se muestra la dirección de fácil magnetización y abajo la dirección de difícil magnetización.

En esta ocasión se muestra el segundo isómero en energía del  $\text{Pt}_7$ , una estructura plana que ha sido reportada anteriormente en otros trabajos. Esta estructura tiene una MAE de 0.899 meV/átomo, su dirección de fácil magnetización se encuentra sobre el plano y la dirección difícil es perpendicular a este. En la Fig. 3.15c se puede observar que los momentos magnéticos locales son altamente no colineales, acoplándose algunos en una configuración antiferromagnética. El momento magnético de espín y orbital disminuyen en el mismo orden, 0.233 y 0.211  $\mu_B$ /átomo. Yuan obtiene una MAE de 4.328 meV/átomo [69]. Alvarado-Leyva

obtiene una MAE de 5.714 meV/átomo, pero, a diferencia de nuestras configuraciones, el reporta una alta colinealidad entre los momentos magnéticos.



**Fig. 3.16.** En negro se muestra la evolución del valor más alto encontrado de la MAE como función del número de átomos en los agregados  $Fe_mPt_n$  ( $m+n \leq 7$ ). En rojo se muestra el valor de la MAE de los agregados más estables de cada tamaño.

En la Fig. 3.16 se muestran, para cada tamaño, tanto el valor más alto encontrado para la MAE, como el valor de la MAE de los agregados del estado base. Es importante hacer notar que los agregados del estado base (a excepción del  $FePt_2$ ) no son los que obtuvieron el valor de la energía de anisotropía magnética más alta. En la Fig. 3.16 (en negro) se observan cambios bruscos en el valor de la MAE para tamaños pequeños y un decremento suave a partir de los cinco átomos.

La tendencia general que se observa es que los agregados binarios con un solo átomo de Fe son los que obtuvieron el valor más alto de la MAE en los agregados de 3, 5, 6 y 7 átomos.

# Capítulo 4

## Conclusiones y trabajo a futuro

### 4.1. Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado las propiedades estructurales y magnéticas de agregados binarios de  $\text{Fe}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n \leq 7$ ) en el marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT), tanto en la formulación escalar-relativista, como en la completamente-relativista utilizando el código VASP. Las configuraciones estructurales del estado base se determinaron mediante una estrategia de optimización basada en la teoría de grafos.

La teoría de grafos y la variación del orden químico nos permitió generar una gran cantidad de estructuras, muchas de las cuales no habían sido consideradas antes por otros grupos de investigación. Todas ellas fueron optimizadas en la formulación escalar-relativista con el objetivo de determinar la estructura del estado base. Posteriormente se incluyó el acoplamiento espín-órbita en los cálculos con el objetivo de analizar sus efectos en los agregados de mínima energía.

Encontramos que las estructuras binarias del estado base son planas para agregados de hasta 4 átomos y son tridimensionales para agregados más



grandes, con excepción del  $\text{FePt}_5$ , que es plano. En cambio, los agregados de Pt prefieren estructuras planas hasta los 6 átomos. El agregado de  $\text{Pt}_7$  presenta una estructura cuasi-plana que no había sido reportada anteriormente en la literatura; dicha estructura fue una de las generadas por el método antes mencionado.

Los resultados muestran que los agregados que involucran ambos elementos tienden a conformarse por un núcleo magnético de Fe y los átomos de Pt se acomodan alrededor de éste. La energía de enlace de estas estructuras crece conforme aumenta el número de enlaces Fe-Pt debido a que, este enlace, es más fuerte que el de Fe-Fe y Pt-Pt. Las estructuras del estado base son aquellas que maximizan el número de enlaces Fe-Pt y, a pesar de su tamaño, muestran tendencias bien definidas que concuerdan con las estructuras macroscópicas de FePt: i) poseen un porcentaje de átomos de Pt que concuerda con la fase  $\text{FePt}_3$  del bulto FePt, aunque tendiendo a la proporción 50/50. ii) Los heptámeros con estructuras ricas en Fe se asemejan a fragmentos de la celda *fcc*, estructura cristalina de la aleación macroscópica de FePt. Estructuralmente, se podría esperar que agregados más grandes mantengan estas tendencias.

Estructuralmente, el SOC no afecta a los agregados ricos en Fe, pero si causa cambios en la simetría en los agregados  $\text{Pt}_6$  y  $\text{Pt}_7$ . Energéticamente, los agregados binarios y de Pt puro mayores a 4 átomos, presentan cambios en su estabilidad relativa, por lo que concluimos que los cálculos que incluyen el SOC es de suma importancia para determinar el estado base exacto de los agregados.

Con respecto a los momentos magnéticos, en el cálculo NSOC, el valor total del momento magnético de espín de los agregados disminuye conforme aumenta la concentración de Pt, lo mismo ocurre con el momento magnético total al incluir el SOC en los cálculos. Con el SOC los momentos magnéticos de espín se ven reducidos, sin embargo, debido al momento magnético orbital, se obtienen momentos magnéticos totales ligeramente más altos.

Observamos que los átomos de Fe alcanzan valores más altos del momento magnético cuando forman estructuras binarias que en los agregados puros, esto es debido a la transferencia de carga que ocurre por la diferencia de

electronegatividad de los elementos. Para cada tamaño, el Fe obtuvo el valor del momento magnético más alto en los agregados  $\text{FePt}_n$  ( $n=1-6$ ), con valores desde 3.175 a 3.493  $\mu_B$ .

El cálculo con espín-órbita también nos ofrece información sobre la magnitud y dirección de los momentos magnéticos locales de espín y orbital. En este trabajo cuantificamos qué tanto se desvía la dirección de estos momentos entre si por medio de un índice de no colinealidad. Los agregados ricos en Fe son altamente colineales y los que se desvían más del arreglo colineal son el  $\text{Pt}_3$ , el  $\text{FePt}_6$  y el  $\text{Pt}_7$ .

El cálculo de la MAE se obtuvo de la diferencia de energía entre la dirección de fácil magnetización y la dirección de difícil magnetización. Los agregados con mayor MAE por tamaño son el  $\text{Pt}_2$ , el  $\text{FePt}_2$ , el  $\text{Pt}_4$ , el  $\text{FePt}_4$ , el  $\text{FePt}_5$  y el  $\text{FePt}_6$ . Nos damos cuenta de que, a excepción del  $\text{Pt}_2$  y el  $\text{Pt}_4$ , los agregados con mayor MAE son los agregados binarios que cuentan con un solo átomo de Fe. La MAE de agregados binarios alcanza su mayor valor con el  $\text{FePt}_4$  (18.144 meV/átomo), el cual es el que tiene mayor simetría (eje de rotación de orden 4), le sigue el  $\text{FePt}_5$  (13.591 meV/átomo) y después el  $\text{FePt}_6$  (12.903 meV/átomo).

## 4.2. Trabajo a futuro

Los agregados de Pt puro han sido ampliamente estudiados por el magnetismo que presentan los agregados pequeños y por el gran valor de la MAE que poseen a consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita, sin embargo, como se mencionó en la introducción, aún existe controversia con respecto a cuál será la estructura del estado base. En este trabajo hemos determinado la importancia de incluir el SOC en los cálculos para este fin. Además, el uso de la teoría de grafos nos permite tener en cuenta un mayor número de estructuras posibles que no hayan sido consideradas anteriormente por otros grupos de trabajo.

Nosotros realizamos la relajación estructural de agregados de  $\text{Pt}_n$  ( $n=8-13$ ) y encontramos estructuras que no han sido reportadas en la literatura o con

intercambios en la estabilidad relativa. Sin embargo, el valor de la MAE para estos agregados es muy pequeño, los momentos magnéticos locales presentan valores muy bajos y tienden a una alta no colinealidad. Por lo que los resultados de los agregados de  $Pt_n$  ( $n=8-13$ ), por sí solos, pudieran no ser de interés ni representar un avance significativo en el área.

Es por eso que como trabajo a futuro, apoyados por mejoras en el poder de cómputo, proponemos estudiar agregados de  $FePt_n$  ( $n=7-13$ ) y determinar si se mantienen las tendencias presentadas en este trabajo: momentos magnéticos muy altos para el átomo de Fe y valores altos de la MAE.

## Referencias

- [1] Zeng H, Li J, Liu J P, Wang Z L, and Sun S, *Nature* 420, pp. 395-398 (2002).
- [2] Berry C C, Curtis S G, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, pp. R198-R206 (2003).
- [3] Ross C A, *Ann. Rev. Mater. Sci* 31, pp. 203-235 (2001).
- [4] Terris B D, Thomson T, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 12 (2005).
- [5] Susuki T, Muraoka H, Nakamura Y, Ouchi K, *IEEE Transactions on Magnetics*, 39, pp. 691-696 (2003).
- [6] Montejano-Carrizales J M, Aguilera-Granja F, Goyheneux C, Pierron-Bohnes V, Morán-López J L, *J Mag Mag Mat* 355, pp. 215–224 (2014).
- [7] *The physics of ultra-high density magnetic recording*, Springer series on Surface Science, edited by M. Plummer et. al., Springer, Berlin (2001).
- [8] Ebert H, Bornemann S, Minár, J, Dederichs P H, Zeller R, Cabria I, *Comput. Mater. Sci.* 35, 279 (2006).
- [9] Morrish A H, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, Ch. 7 (1965).
- [10] Massalski ThB, *Binary alloy phase diagrams*, vol 2, 2nd edn. ASM International 2007, pp 1752-6.
- [11] Bacon GE, Crangle J., *Proc Roy Soc* 272, pp. 387– 405 (1953).
- [12] Fredriksson P, Sundman B, *Calphad* 25, pp. 535–48 (2001).
- [13] Okamoto H: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys; Monograph Series on Alloy Phase Diagram*, Vol. 9, 1 st ed. (ASM International, USA, 1993), pp. 330-336.
- [14] Bacon G E, Crangle J, *Proc Roy Soc* 272, pp. 387– 405 (1953).
- [15] Cable J W, Wollan E O, Koehler W C, *Phys. Rev.* 138, pp. 755– 759 (1965).
- [16] Krén E, Szabó P, *Solid State Commun.* 3, pp. 371–372 (1965).
- [17] Wang L S, Cheng H S, Fan J, *J. Chem. Phys.* 102, 9480 (1995).
- [18] Knickelbein, M B, *Chem. Phys. Lett.* 353, 221 (2002).
- [19] Billas I M L, Chatelain A, Heer W A, *J. Magn. Magn. Mater*, 168, 64 (1997).
- [20] Weller D, Moser A, Folks L, Best M E, Lee W, Toney M F, Schwickert M, Thiele J, Doemer M F, *IEEE Trans. Magn*, 36, pp. 10-15 (2000).

- [21] Sun S, Murray C B, Weller D, Folks L, Moser A, *Science*, 287, pp. 1989-1992 (2000).
- [22] Sui Y C, Zhao Y, Daniil M, Li X Z, Sellmyer D J, *Journal of Applied Physics* 99, 08G704 (2006).
- [23] Wang J P, *Proceedings of the IEEE* 96, pp. 1847-1863 (2008).
- [24] Castro M, Salahub D R, *Phys. Rev. B.* 49, pp. 11842-11853 (1994).
- [25] Kohler C, Seifert G, Frauenheim T, *Chem. Phys.* 309, pp. 23–3 (2005).
- [26] Cervantes-Salguero K, Seminario J M, *J Mol Model*, 18, pp. 4043–52 (2012).
- [27] Rodríguez-Kessler P L, Ricardo-Chávez J L, *Chem. Phys. Lett.* 622, pp. 34–41 (2015).
- [28] Liu X, Dilger H, Eichel R A, Kunstman J, Roduner E, *J. Phys. Chem. B* 110, 2013 (2006).
- [29] Blonski P, Dennler S, Hafner J, *The Journal of Chemical Physics* 134, 034107 (2011).
- [30] Xiao L, Wang L, *J Phys Chem A* 108, pp. 8605–14 (2004).
- [31] Bhattacharyya K, Majumder C, *Chem. Phys. Lett.* 446, pp. 374–9 (2007).
- [32] Kumar V, Kawazoe Y, *Phys. Rev. B* 77, 205418(10) (2008).
- [33] Alvarado-Leyva P G, Aguilera-Granja F, García-Fuente A, Vega A, *J Nanopart. Res.* 16:2222(11) (2014).
- [34] Gruner M E, Rollmann G, Entel P, Farle M, *Phys. Rev. Lett.* 100(4):087203 (2008).
- [35] Cuadrado R, Chantrell R W, *Phys. Rev. B.* 86, 224415 (2012).
- [36] Chittari B L, Kumar V, *Phys. Rev. B.* 92(17):125442 (2015).
- [37] Foulkes M, Haydock R, *Phys. Rev. B.* 39, 17, pp. 12520-36 (1989).
- [38] Thomas L H, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, pp. 542-548 (1927).
- [39] Fermi E, *Rend. Accad., Lincei* 6, pp. 602-607 (1927).
- [40] Fermi E, *Z. Phys.* 48, pp. 73-79 (1928).
- [41] Fermi E, *Rend. Accad., Lincei* 7, pp. 342-346 (1928).
- [42] Teller E, *Rev. Mod. Phys.* 34, pp. 627-631 (1962).
- [43] Fock V, *Zeitschrift für Physik*, 61, no. 1-2, pp. 126–148 (1930).
- [44] Slater J C, *Phys. Rev.* 81, pp. 385–390 (1951).


- [45] Hohenberg P, Kohn W, *Phy. Rev.* 136, 3B, pp. B864-71 (1964).
- [46] Parr R G, Yang W, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications (1989).
- [47] Kohn W, Sham L J, *Phy. Rev.* 140, 4A, pp. A1133 (1965).
- [48] Kresse G, Hafner J, *Phys. Rev. B* 47, 558 (1993).
- [49] Kresse G, Furthmüller J, *Computat Mater Sci* 6, 15 (1996).
- [50] Kresse G, Furthmüller J, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [51] Kresse G, Joubert D, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [52] Blöchl P E, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [53] Louie S G, Froyen S, Cohen M L, *Phys Rev B* 26, 1738 (1982).
- [54] Hobbs D, Kresse G, Hafner J, *Phys. Rev. B* 62, 11556 (2000).
- [55] Marsmann M, Hafner J, *Phys. Rev. B* 66, 224409 (2002).
- [56] Wang Y, George T F, Lindsay D M, Beri A C, *J. Chem. Phys.* 86 pp. 3493–9 (1987).
- [57] Mucherino A, Lavor C, Liberti L, Maculan N, *Distance Geometry – Theory, Methods, and Applications*. Springer Science & Business Media, New York (2013).
- [58] Moré J, Wu Z, *J. Global Optim.* 15, pp. 219–234 (1999).
- [59] Lombardi J R, Davis B, *Chem. Rev.* 102, pp. 2431-2460 (2002).
- [60] Montano P A, Shenoy G K, *Solid State Communications* 35, pp. 53-56 (1980).
- [61] Purdum H, Montano A, Shenoy G K, Morrison T, *Phys. Rev. B*, 25, 7, pp. 4412-4417 (1982).
- [62] Gingerich K A, *Faraday Symposia of the Chemical Society* 14, pp. 109-125 (1980).
- [63] Airola M M, Morse M D, *J. Chem. Phys.* 113, 1313 (2002).
- [64] Gupta S K, Nappi B M, Gingerich K A, *Inorg. Chem.* 20, 966 (1981).
- [65] Diéguez O, Alemany M M G, Rey G, *Phys. Rev. B*, 63, 205407 (2001).
- [66] Gutsev G L, Bauschlicher C W, *J. Ohys. Chem. A*, 107, pp. 7013-7023 (2003).
- [67] Yu S, Chen S, Zhang W, Yu L, Yin Y, *Chem. Phys. Lett.* 446 pp. 217-222 (2007).
- [68] Fernández-Seivane L, Ferrer J, *Phys. Rev. Lett.* 99, 183401 (2007).

- [69] Yuan H K, Chen H, Kuang A L, Wu B, J. Magn. Magn. Mater. 331, pp. 7-16 (2013).
- [70] Ervin K M, Ho J, Lineberger W C, J Chem Phys 89, 4514 (1998).
- [71] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [72] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [73] Wang Y, George T F, Lindsay D M, Beri A C, J. Chem. Phys. 86, pp. 3493-99 (1987).

# Anexos



# Structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{7-n}\text{Pt}_n$ with $n = 0, 1, 2, \dots, 7$ , bimetallic clusters

A. P. Ponce-Tadeo · J. L. Morán-López  ·  
J. L. Ricardo-Chavez

Received: 3 May 2016 / Accepted: 15 October 2016 / Published online: 12 November 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** An exhaustive study of the structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_{7-n}\text{Pt}_n$  with  $n = 0, 1, 2, \dots, 7$ , bimetallic clusters is presented. Based on ab initio density functional theory that includes spin-orbit coupling (SOC) and graph theory, the ground state geometry, the local chemical order, and the orbital and spin magnetic moments are calculated. We show how the systems evolves from the 3-d Fe to the quasi-planar Pt clusters. These calculations show that SOC are necessary to describe correctly the composition dependence of the binding energy of these nanoalloys. We observe that the ground state geometries on the Fe rich side resemble the fcc structure adopted by bulk samples. Furthermore, we observe how the spin and orbital magnetic moments depend on the chemical concentration and chemical order. Based on these results, we estimated the magnetic anisotropy energy and found that the largest values correspond to some of the most symmetric structures,  $\text{Fe}_5\text{Pt}_2$  and  $\text{FePt}_6$ . To determine the degree of non-collinearity, we define an index that shows that in

$\text{FePt}_6$  the total magnetic moments, on each atom, are the less collinear.

**Keywords** Magnetic materials · Bimetallic clusters with one magnetic component · Ground state phases · Modeling and simulation · Binding energy in clusters

## Introduction

The physicochemical properties of transition metal clusters have attracted, in the last decades, much attention due to the fundamental science importance (Baletto and Ferrando 2005; Payne et al. 2006). The goal is to understand the transition between the atomic to the bulk properties, passing through an increase of dimensionality (thin films, layered hetero-structures, and surfaces). Furthermore, it is well known that systems in the nanometer range show unexpected special properties. For example, their special magnetic properties are used now in many applications, such as ultra-high density hard disks (Sun et al. 2000). Thus, one of the most active fields of research is to find how to increase the memory areal density to values above the Tbit/in<sup>2</sup> range. However, for recording at that level, new nanostructured materials with high magnetic anisotropy that are stable at high enough temperatures are required.

Among the various options, bimetallic nanoclusters are of great interest due to the possibility of tailoring their properties, through the size and the

---

A. P. Ponce-Tadeo · J. L. Morán-López (✉)  
División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,  
San Luis Potosí, México  
e-mail: joseluis.moran@ipicyt.edu.mx

J. L. Ricardo-Chavez  
Laboratorio Nacional de Supercómputo,  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,  
Puebla, PUE, México



SLAFES XXIII

# Global Geometry Optimization and magnetic properties of Pt and FePt Clusters

A. P. Ponce-Tadeo <sup>1</sup>, J. L. Morán-López <sup>1</sup> and J. L. Ricardo-Chávez <sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,  
Camino a la Presa 2055, Lomas 4a sección, CP 78216,  
San Luis Potosí, SLP, México.*

<sup>2</sup>*Laboratorio Nacional de Supercómputo and Facultad de Ciencias Físico Matemáticas,  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Calle 4 Sur Número 104,  
Colonia Centro Histórico, CP 72000, Puebla, PUE, México*

---

## Abstract

The ground state geometry and the electronic and magnetic structure of small FePt  $_n$ ,  $n = 3, 4, 5$  and 6, clusters are reported. The optimization of the geometry is carried out by means of graph theory, and the electronic energy is calculated selfconsistently within the ab initio density functional theory that includes spin-orbit coupling. In particular we present in detail the geometry optimization procedure and present, as particular examples, the evolution of those properties as a function of the cluster size.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.

*Keywords:* Magnetic clusters; bimetallic nanostructures, Geometry optimization

---

## 1. Introduction

With the development of new experimental techniques, the increase of magnetic recording to the terabit/in<sup>2</sup> range looks achievable. A nanoparticle deposition process of magnetic grain sizes of the order of 3-5 nm in patterned bit media is under study. One method to generate that kind of media is to employ self-organization of ferromagnetic nanoparticles with high anisotropy, called self-organized magnetic array[1]. An attractive system for these applications are FePt nanoparticles. They show a very high magnetocrystalline anisotropy energy ( $\sim 7 \times 10^7$  ergs/cm<sup>3</sup>), value that makes them magnetically stable at considerably smaller volumes than presently using magnetic media [2].

2214-7853 © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.