

Estudio DFT del efecto de la adsorción de impurezas en aleaciones de magnetismo suave



Lic. Virginia Araceli Cardoso Schwindt

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctora en Física

2018

Prefacio

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre Agosto de 2014 y Junio de 2018, bajo la dirección de la Dra. Estela Andrea González, Profesora Adjunta del Dpto. de Física e Investigadora Independiente del CONICET.

Virginia Araceli Cardoso Schwindt



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de (.....).

El momento que da más miedo es justo antes de empezar.

Mientras escribo, Stephen King.

Agradecimientos

A mi familia, mi pareja y mis amigos, por su apoyo incondicional.

A mi directora de tesis doctoral, la Dra. Estela González, por el tiempo y paciencia dedicados a enseñarme, y por alentarme a indagar sobre todo aquello que me cause curiosidad e interés.

Al grupo de investigación del cual formo parte, por la posibilidad de trabajar con ellos y permitirme conocer la dinámica de un grupo de investigación.

A la Dra. Luján Ganuza, por toda la ayuda y el asesoramiento en la parte de visualización.

A la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al Instituto de Física del Sur por brindarme el espacio para continuar mi formación académica.

Al Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas, por haberme proporcionado los medios económicos para la realización de este trabajo.

¡Gracias... totales!

Resumen

En esta tesis se han estudiado, en forma teórica, los cambios en la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de la aleación FeSiAl, la cual es un material de magnetismo suave y se utiliza como apantallamiento de la emisión electromagnética de los celulares y bases inalámbricas. En primer lugar se estudió el sólido 3D y luego la adsorción de átomos de selenio a diferentes cubrimientos sobre la superficie (110) de la aleación FeSiAl. Todos los cálculos se realizaron a nivel mecánico cuántico de Primeros Principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. El análisis de la estructura electrónica y las bandas en el caso del sólido 3D de la aleación, permitió determinar cómo son las interacciones entre los átomos que la componen y el efecto del Si y el Al sobre el entorno que los rodea. La densidad de estados, la magnetización y las cargas de Bader se calcularon para analizar las propiedades físicas, químicas y magnéticas luego de la adsorción de átomos de Se a diferentes cubrimientos sobre la superficie. La magnetización y la diferencia de carga se visualizaron mediante una herramienta de visualización desarrollada a tal efecto durante esta tesis.

Abstract

In this thesis we studied, in a theoretical form, the changes in the electronic structure and magnetic properties of the FeSiAl alloy, which is a soft magnetical material present and used as electromagnetic intensity shield from cell phone and wireless bases. FeSiAl bulk was study in the first place and then the adsorption of Se atoms at different coverages on (110) surface. All calculations were performed at First Principles quantum mechanical level based on Density Functional Theory. Electronic structure and bands analysis allows us to determinate the atomic interaction and the Si and Al effect around their chemical environment in the FeSiAl bulk. Density of states, magnetization and Bader charges were also computed to analyze the physics, chemical and magnetic properties of the (110) surface after Se adsorption at different coverages. Magnetization and charge difference were subject to graphic visualization through a new visualization tool developed.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas
por los jurados.

Firma del Director

Índice

Índice	xiv
Lista de figuras	xviii
1. Introducción	1
1.1. Problemática	1
1.2. Aleaciones metálicas	4
1.3. Física de Superficies	5
1.3.1. Composición y estructura de la superficie	6
1.3.2. Propiedades de la superficie	7
1.3.2.1. Estructura electrónica	7
1.3.2.2. El proceso de adsorción	8
1.3.3. Energías de enlace y barrera de activación	11
1.4. Cubrimientos	14
1.5. El rol de la computación en la Ciencia de Materiales	15
1.6. Características relevantes del sistema estudiado: FeSiAl	17
2. Modelo Teórico	21
2.1. El problema de múltiples cuerpos	21
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	23
2.3. Aproximación de Hartree	24
2.4. Aproximación de Hartree-Fock	25
2.5. La teoría del Funcional de la Densidad	29
2.5.1. El modelo de Thomas-Fermi	29
2.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	32

2.5.2.1.	Teorema I	33
2.5.2.2.	Teorema II	33
2.5.3.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	34
2.5.4.	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación .	37
2.5.4.1.	LDA: Aproximación de la Densidad Local	37
2.5.4.2.	GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado	38
2.6.	Método computacional	39
2.6.1.	Redes cristalinas y espacio recíproco	39
2.6.2.	Teorema de Blöch	41
2.6.3.	Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas	42
2.6.4.	Puntos K	43
2.6.5.	Aproximación del pseudopotencial	44
2.7.	Códigos basados en DFT implementados en esta tesis	47
2.7.1.	VASP	47
2.7.2.	SIESTA	49
2.8.	Herramientas para el análisis de resultados	49
2.8.1.	Propiedades electrónicas	49
2.8.2.	Densidad de Estados (DOS)	50
2.8.3.	Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)	52
3.	Estudio teórico de la estructura electrónica y el magnetismo en la aleación FeSiAl	53
3.1.	Introducción	53
3.2.	Modelo del “bulk”	54
3.3.	Método computacional	55
3.4.	Resultados y discusión	56
3.5.	Conclusiones	61
4.	Estructura electrónica y propiedades magnéticas en láminas de Se/FeSiAl(110)	63
4.1.	Introducción	63
4.2.	Modelo de la superficie	64

4.3. Método computacional	66
4.4. Resultados y discusión	67
4.4.1. Adsorción de un átomo de Se	67
4.4.2. Adsorción de Se a diferentes cubrimientos	69
4.5. Conclusiones	81
5. Herramienta para el análisis visual de datos físicos: VSurface	83
5.1. Introducción	83
5.2. VSurface	85
5.2.1. Transformación de los datos	88
5.2.1.1. Posición de los átomos: XDATCAR	89
5.2.1.2. Magnetización de los átomos: OUTCAR	90
5.2.1.3. Diferencia de carga	90
5.2.2. Consideraciones a tener en cuenta	91
5.3. Conclusiones	91
6. Conclusiones Generales	93
Bibliografía	95
Publicaciones Realizadas	107

Lista de figuras

1.1.	Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.	9
1.2.	Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Notar que, cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que la energía de adsorción E_a . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción. . . .	10
1.3.	Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b). E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.	12
1.4.	Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie. . . .	13
1.5.	Estructura cristalina de FeSiAl.	18
2.1.	Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.	45
3.1.	Estructura cristalina de FeSiAl (a) y Fe bcc (b).	54

3.2.	Estructura de bandas (a) y TDOS (b) para FeSiAl. PDOS de Fe ₁ y Fe ₂ (c), Al (d) y Si (e). Estructura de bandas (f), TDOS (g) y Fe PDOS (f) para Fe bcc. Celdas del espacio recíproco para FeSiAl (i) y Fe bcc (j). Átomos identificados en la Figura 3.1.	58
3.3.	Curvas de COOP para FeSiAl. Enlaces Fe-Al (a), Fe-Si (b) y Fe-Fe(c). Curvas de COOP para enlaces Fe-Fe en Fe bcc (d). Átomos identificados en la Figura 3.1.	60
4.1.	Vista esquemática superior de la superficie FeSiAl(110) donde se pueden observar los diferentes sitios de adsorción: H1 (formado por dos átomos de Fe y dos de Si), H2 (formado por tres Fe y un Si), H3 (formado por cuatro Fe), P1 (puente Fe-Fe), P2 (puente Fe-Si), T1(tope sobre Fe) y T2 (tope sobre Si).	65
4.2.	Magnetización de cada átomo antes (a) y después (b) de la adsorción de un átomo de Se (sitio más estable) en la superficie FeSiAl(110).	67
4.3.	Curvas de DOS para la superficie FeSiAl(110) antes y después de la adsorción de un átomo de Se: Total antes (a) y después (b); PDOS sobre el átomo Fe _A antes (c) y después (d); PDOS sobre el átomo Al ₁ antes (e) y después (f); PDOS sobre el átomo Si ₁ antes (g) y después (h) y PDOS sobre el átomo Se (i).	68
4.4.	Curvas de COOP para los enlaces en la superficie FeSiAl(110) antes y después de la adsorción de un átomo de Se: Fe _A -Fe _B (a), Fe _A -Al (b), Fe _A -Si (c), Fe _A -Se (d) y Fe _B -Se (e); la línea roja punteada (negra llena) indica antes (después) de la adsorción de Se.	69
4.5.	Vista esquemática superior de la superficie Se/FeSiAl(110) para 1/4 MC, 1/2 MC y 1 MC, para sitio hueco (a) y sitio tope (b). La línea punteada indica segunda capa. Fe (gris), Al (celeste), Se (rojo), Si (azul)	70
4.6.	Magnetización para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio hueco: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). El gradiente de color para los valores se muestra en (d).	71

4.7. Magnetización para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio tope: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). El gradiente de color para los valores se muestra en (d).	72
4.8. Curvas de DOS para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio hueco: Total (a), (g) y (m); PDOS sobre el átomo Fe ₁ (b), (h) y (n), PDOS sobre el átomo Fe ₂ (c), (i) y (o); PDOS sobre el átomo Al ₁ (d), (j) y (p); PDOS sobre el átomo Si ₁ (e), (k) y (q); PDOS sobre el átomo Se (f), (l) y (r). La elipse indica un área aumentada 100x. Átomos indicados en Figura 4.5.	73
4.9. Curvas de DOS para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio tope: Total (a), (g) y (m); PDOS sobre el átomo Fe ₁ (b), (h) y (n), PDOS sobre el átomo Fe ₂ (c), (i) y (o); PDOS sobre el átomo Al ₁ (d), (j) y (p); PDOS sobre el átomo Si ₁ (e), (k) y (q); PDOS sobre el átomo Se (f), (l) y (r). La elipse indica un área aumentada 100x. Átomos indicados en Figura 4.5.	74
4.10. Curvas de COOP para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio hueco para los enlaces: Fe-Fe (a), (g) y (m); Fe-Al (b), (h) y (n); Fe-Si (c), (i) y (o); Fe-Se (d), (j) y (p); Al-Se (e), (k) y (q); Si-Se (f), (l) y (r). Átomos indicados en Figura 4.5.	76
4.11. Curvas de COOP para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio tope para los enlaces: Fe-Fe (a), (f) y (k); Fe-Al (b), (g) y (l); Fe-Si (c), (h) y (m); Fe-Se (d), (i) y (n); Se-Se (e), (j) y (o). Átomos indicados en Figura 4.5.	79
4.12. Diferencia de carga para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio hueco: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). Escala de valores (d).	80
4.13. Diferencia de carga para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio tope: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). Escala de valores (d).	80
5.1. Pantalla de inicio del VSurface. En la parte inferior se puede observar la escala de colores seleccionada para representar cada elemento (Fe, Al, Si, Se).	85

5.2. Magnetización y diferencia de carga para la superficie con cubrimiento en el sitio hueco para 1/4 MC y 1/2 MC. En la parte inferior se pueden observar las escalas de colores utilizadas para cada magnitud, donde los números a cada lado representan el mínimo (izquierda) y el máximo valor (derecha) que la escala toma como referencia. El color blanco representa el valor neutro, tanto para magnetización como diferencia de carga.	86
5.3. Captura del VSurface: superficie Se/FeSiAl(110) 1 MC en las distintas opciones de visualización disponibles.	87
5.4. Captura del VSurface: superficies con los átomos identificados según color y número.	88
5.5. Sección del archivo original XDATCAR con la posición de cada átomo (a); Sección correspondiente al archivo procesado con la posición en cada átomo (b).	89
5.6. Parte del archivo original OUTCAR donde detalla la magnetización de cada átomo (a); Sección correspondiente al archivo procesado, el cual sólo almacena la magnetización de cada átomo sin los encabezados (b).	90
5.7. Sección del archivo original con la carga por átomo (a); Sección correspondiente al archivo procesado, sólo almacena la diferencia de carga total (b).	91

Capítulo 1

Introducción

1.1. Problemática

En los últimos años, la expansión de la telefonía móvil, con sus grandes antenas, bases inalámbricas y los pequeños dispositivos móviles, ha permitido el acceso a un teléfono celular por parte de millones de personas en el mundo. Tanto es así, que hay aproximadamente la misma cantidad de celulares que habitantes en el planeta. Esto hace imperativo caracterizar la radiación de los campos electromagnéticos de múltiples antenas, con sus diferentes geometrías y su mayor potencia radiada en las horas pico al nivel del suelo, como también la tasa de absorción de diferentes partes del cuerpo de las mismas debido a que, aunque en general son importantes los beneficios de la tecnología, en su desarrollo puede haber consecuencias no favorables para el ser humano. Uno de los casos más conocidos es de principios del siglo XX, cuando se utilizaba la exposición de rayos X para la depilación del vello corporal. Tiempo después, se observaron las consecuencias con la aparición de radiodermatitis en los sujetos expuestos^[1].

Con el uso de teléfonos celulares se ha observado que la exposición continua a ondas electromagnéticas en el espectro de radiofrecuencia (entre 3 Hz y 300 GHz aproximadamente) atenta contra nuestra salud. Insomnio, interrupción del sueño, dolores de cabeza frecuentes y problemas de concentración, son algunos de los efectos a corto plazo. A largo plazo, y aunque la evidencia es débil, aumenta el riesgo de estrés fisiológico, alteración de la función inmune, infertilidad, e incluso,

1. INTRODUCCIÓN

cáncer y enfermedades neurológicas como Alzheimer y ELA (esclerosis lateral amiotrófica)^[2,3]. En la mayoría de los estudios realizados, se ha supuesto que los celulares tienen una antena lineal del orden de varios centímetros que sobresale de la carcasa. Sin embargo, este no es el caso para los celulares modernos, ya que contienen antenas internas de varios tamaños y formas, de las cuales recién hace unos pocos años se realizan estudios.

No obstante, los resultados están de acuerdo con el hecho de que el acoplamiento energético de radiofrecuencias a la cabeza de una persona es máximo para la dimensión de la oreja y el volumen limitado por el cerebro, sin considerar otros efectos adversos menos graves como por ejemplo mareos y ardor cutáneo^[4]. La penetración de los campos electromagnéticos en el cerebro es superficial, de aproximadamente 2 cm, a muy altas frecuencias (1800-1900 MHz). Cuando el celular está próximo al oído, como generalmente sucede cuando se utiliza para hablar, la absorción de radiación es despreciable para el resto del cuerpo humano en comparación a lo que absorbe la oreja.

Se ha suscitado gran interés en los posibles efectos en la percepción auditiva debido a esta alta exposición. En la mayoría de los experimentos, el umbral auditivo no ha reportado consecuencias significativas^[5-7], aunque hay informes anecdóticos de la interacción de los celulares con los audífonos e implantes cocleares. Al día de hoy, sin embargo, hay muy pocos datos experimentales al disponer de pocas personas con problemas auditivos que sean voluntarias para la medición.

Por otro lado, existe una sustancial evidencia científica de que las radiofrecuencias causan cambios en las funciones de la membrana celular, como su metabolismo, comunicación intercelular y la activación de producción de proteínas del estrés a niveles de exposición de radiofrecuencias por debajo de límite reglamentario.

A su vez existen indicios de generación de especies oxigenadas reactivas que pueden ocasionar daños en el ADN, como también aberraciones en los cromosomas y muerte de las células nerviosas.

Se ha documentado diferentes efectos en el sistema nervioso central, por ejemplo la activación de sistemas opioides endógenos, cambios en las funciones cerebrales, como pérdida de memoria, aprendizaje lento, disfunciones motoras y un incremento en la frecuencia de resfríos, fatigas e insomnio. A su vez, la secreción

1. INTRODUCCIÓN

de melatonina se reduce, resultando en una alteración de los ritmos circadianos y por lo tanto en la irrupción de varias funciones psíquicas^[8].

Personas que están expuestas crónicamente a bajos niveles de radiación por antenas inalámbricas han reportado síntomas que van desde problemas para dormir, fatiga, mareos, somnolencia, falta de concentración, zumbido en los oídos, problemas con el balance y la orientación y dificultad para realizar multitareas, como también cambios en la permeabilidad de la barrera sangre-cerebro, en la actividad electroencefalográfica, y en la presión sanguínea^[9].

Otros posibles efectos de la exposición a la radiofrecuencia se centra en cáncer de cerebro^[10] y en una serie de estudios epidemiológicos en los cuales se busca una asociación entre el uso del celular y tumores cerebrales benignos y malignos^[11,12]. Actualmente hay evidencia de una asociación leve entre el uso del teléfono celular y el tumor parotídeo^[13].

Un estudio más reciente afirma que la radiofrecuencia emitida por los teléfonos móviles puede provocar efectos tumorales a largo plazo (superior a 10 años), y que la exposición homolateral y la latencia son factores que aumentan el riesgo. Además, existe mayor riesgo tras un tiempo acumulado de uso del teléfono móvil (1640 horas o unas 5 horas de uso al día), y un riesgo concreto de cáncer de piel con un uso acumulativo mayor de 365 horas (aproximadamente 12 minutos al día)^[14].

Teniendo en cuenta todos los problemas relacionados con la exposición a las radiofrecuencias debido al uso excesivo de celulares y diferentes dispositivos inalámbricos, es imprescindible encontrar mecanismos físicos que permitan absorber estas radiofrecuencias en ciertos rangos. En este sentido, el estudio de los diferentes materiales a nivel teórico junto con la industria electrónica, se pueden combinar para dar pequeños pasos hacia una solución definitiva. En particular, se ha puesto el foco en los materiales metálicos magnéticos^[15,16]. La Ferrita se ha aplicado y estudiado exhaustivamente^[17,18], pero su peso, rango de frecuencia y aplicabilidad han sido deficientes.

Se han llevado a cabo otras investigaciones usando polvos metálicos desmenuzables compuestos por hierro, silicio y aluminio (FeSiAl) con el fin de encontrar los mecanismos más favorables de cristalización y absorción de microondas^[19,20]. La caracterización de este polvo compuesto ha demostrado ser muy buen reductor

1. INTRODUCCIÓN

de las interferencias electromagnéticas, cuya aplicabilidad en sistemas computacionales es muy alta^[21,22]. Sin embargo, existe muy poca literatura en la que se estudia la relación entre la estructura electrónica y las propiedades magnéticas^[23].

Es por esto que uno de los objetivos de esta tesis es estudiar materiales con potencial para la absorción de las microondas, en el rango de frecuencias que dañan al ser humano, utilizando filtros basados en la aleación FeSiAl como cubrimiento del dispositivo electrónico emisor de la radiación electromagnética.

1.2. Aleaciones metálicas

Una superficie compuesta de dos metales frecuentemente exhibe propiedades únicas. Materiales que contienen mezcla de metales introducen nuevos giros en la discusión de la estructura superficial. Considerando un cristal simple formado por dos metales que forman un verdadero compuesto intermetálico (IMC), este podría exhibir una estructura superficial parecida a aquélla del cristal monometálico. La composición de la superficie dependerá de la composición del “bulk” y del plano expuesto.

No todas las combinaciones de metales forman IMC. Algunos metales tienen límite de solubilidad en otros metales. Además, la solubilidad de un dado metal puede ser diferente en el “bulk” que en su superficie. Esto es, si la energía superficial de uno de los componentes de la aleación es más baja que la del otro, la especie de baja energía superficial segrega hacia la superficie; generando un enriquecimiento en la concentración de dicha superficie cuando se la compara con la del “bulk”. Muchas aleaciones muestran algún grado de segregación y enriquecimiento de una componente en la superficie. Para aleaciones binarias AB, la fuerza relativa de las interacciones A – A, B – B y A – B así como los tamaños relativos de A y B determinan si la formación de la aleación es exotérmica o endotérmica. Estos valores relativos determinan si la segregación ocurre. En resumen, se esperaría segregación superficial a menos que la formación de la aleación sea altamente exotérmica y exista un buen ajuste de los radios atómicos^[24].

Puesto que los sitios de adsorción de alta simetría en una superficie exhiben diferentes fuerzas de interacción con los adsorbatos, y además estos sitios presentan arreglos ordenados, se espera que los mismos se enlacen en sitios bien definidos.

1. INTRODUCCIÓN

La interacción entre los adsorbatos puede aumentar el orden del recubrimiento. En efecto, estas interacciones pueden conducir a transiciones de fase en la capa superior^[25].

1.3. Física de Superficies

La Física de Superficies es una rama de la Física del Estado Sólido, que estudia las propiedades de las últimas capas atómicas de un material. Estas son las que forman la interfase entre el material y el medio que lo rodea. Como en el estudio de Sólidos, el máximo objetivo es establecer el entendimiento de las relaciones entre las propiedades, la composición y la estructura. Hay muchas razones para esperar que una superficie sólida tenga diferentes propiedades respecto del “bulk” del mismo material y eso provee un incentivo para los físicos de inquirir y tratar de entender dicho comportamiento.

Existen muchos procesos de trascendencia tecnológica los cuales dependen del uso de superficies sólidas y que pueden ser mejorados de alguna manera si el rol de la superficie pudiera ser entendido totalmente^[26]. La formación de una superficie a partir de un cristal sólido es un evento lleno de tensión. Los enlaces deben romperse y no todos los átomos de la superficie tienen el total de sus compañeros de coordinación. Además, los átomos de la superficie se encuentran a sí mismos en una situación de alta energía comparados con los que están en el “bulk” y finalmente “relajan”. Aún en superficies planas, tales como los planos de bajo índice, las capas superiores del cristal reaccionan en la formación de una superficie con cambios en su geometría de enlace. Estos cambios son conocidos como relajaciones^[24]. La relajación retiene la simetría del arreglo atómico paralelo a la superficie pero cambia su espaciado normal. Esto puede resultar en un cambio en las propiedades de la misma porque, por ejemplo, podría crearse un dipolo eléctrico en el borde.

Un disturbio más extremo ocurre cuando la superficie de átomos se reordena en una estructura con simetría enteramente diferente de la del “bulk”. Este fenómeno se llama reconstrucción. Dicha reconstrucción modifica la simetría cerca de la superficie y afecta a todas sus propiedades, como por ejemplo: las vibraciones atómicas, los comportamientos químicos, ópticos y electrónicos.

1. INTRODUCCIÓN

Diferentes tipos de procesos de gran interés científico y tecnológico ocurren en las superficies, tales como la emisión termoiónica, el crecimiento de cristales, las reacciones químicas, la catálisis y la fractura por fragilización. Tres diferentes razones juegan un rol importante de creciente interés en la Física de Superficies. En primer lugar, la teoría tanto de estructura electrónica de bandas como el enlace químico en el “bulk” del sólido han sido lo suficientemente exitosas al predecir propiedades en sólidos iónicos y sus defectos. Segundo, las presiones tecnológicas se han vuelto más urgentes y las técnicas computacionales accesibles. La tercera es más histórica, pero es sin embargo crucial. Esta se desarrolla en asociación con el interés en investigación espacial de técnicas para el logro de ultra alto vacío.

1.3.1. Composición y estructura de la superficie

Las primeras preguntas a ser evaluadas acerca de una superficie son: ¿qué átomos están presentes?, ¿en qué concentración? y ¿cómo están los átomos enlazados unos a otros? Habiendo determinado que tipos de átomos están presentes en la superficie, el siguiente problema importante es descubrir su ordenamiento respecto de los otros y respecto de los subyacentes en el sólido. Hay dos partes en este problema, la determinación de la simetría del orden atómico de la superficie y la determinación de los detalles de las posiciones atómicas. En investigaciones de “bulk”, la primera se lleva a cabo mediante la observación de patrones de difracción. Dichas observaciones dan información acerca de la simetría de la celda unidad, de su tamaño y de su forma. La última involucra medidas de la intensidad de los rayos difractados y la comparación de esas intensidades con aquellas predichas por modelos de la estructura^[26].

Un cristal perfecto puede ser cortado a lo largo de cualquier ángulo arbitrario. Las direcciones en la red son indicadas por índices de Miller, relacionadas con las posiciones de los átomos en la red. Las direcciones están unívocamente determinadas por un conjunto de tres (fcc, bcc, diamante) o cuatro (hcp: hexagonal compacta) números racionales; las superficies hcp pueden además ser definidas por tres índices únicos. Un plano de átomos está unívocamente definido por la dirección normal al mismo. Los planos más importantes a estudiar son los de bajo índice^[24].

1. INTRODUCCIÓN

1.3.2. Propiedades de la superficie

Las propiedades de la superficie están relacionadas con su composición y estructura. A continuación se describen estos aspectos en detalle.

1.3.2.1. Estructura electrónica

El cálculo de los estados electrónicos de una superficie está destinado a ser más complejo que el correspondiente cálculo para los electrones dentro del sólido. La complejidad radica en que los últimos electrones están libres de moverse en el potencial establecido por el arreglo de núcleos y electrones interiores (electrones del “core”). Además, los electrones en movimiento se repelen unos a otros. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta para un potencial periódico de muchos cuerpos. Esto raramente es posible analíticamente. Se utilizan varias aproximaciones cuyas complejidades dependen de las propiedades físicas a describir y la exactitud necesaria para comparar con medidas experimentales. La teoría de electrones libres trata con arreglos de “cores iónicos” cargados positivamente (en un cristal), como un potencial, generalmente atractivo, rodeado por un gas de electrones libres. Dicha teoría se puede mejorar teniendo un potencial periódico débil sobrepuesto al potencial uniforme del sólido. Aproximaciones aún mejores son aquellas que utilizan pseudopotenciales o “tight-binding”.

Se espera que las funciones de onda de los electrones de un sólido sean diferentes en la superficie y en el interior, y realmente esto es lo que sucede. Esta diferencia es importante en una variedad de contextos, por ejemplo, ésta afecta la manera en la cual un átomo adicional se enlaza a la superficie, la emisión de electrones en el vacío y los detalles del proceso de difracción de electrones. Es posible utilizar tanto técnicas teóricas como experimentales para la evaluación de densidades de estados y relaciones de dispersión de las excitaciones de la superficie. Una vez que la superficie cristalográfica se conoce, las propiedades electrónicas de diferentes tipos de superficies pueden ser predichas teóricamente. Si la cristalografía no está determinada entonces la tarea es más sustancial, porque la autoconsistencia permite a los átomos moverse para minimizar la energía libre del sólido y su superficie. Es posible obtener información detallada de las propiedades electrónicas de superficies de grandes áreas por medio de difracción

1. INTRODUCCIÓN

de electrones de baja energía y fotoemisión de electrones. La espectroscopía de un solo electrón es posible mediante espectroscopía de efecto túnel, lo cual es una poderosa ayuda en la determinación y ubicación de estados localizados de la superficie.

1.3.2.2. El proceso de adsorción

Cuando la interacción entre la superficie (adsorbente) y la partícula que se aproxima (adsorbato) conduce a una situación en donde la partícula se mantiene a una distancia pequeña de la superficie, se dice que se ha producido un proceso de adsorción.

El proceso de adsorción comúnmente se subdivide en dos categorías dependiendo de la magnitud de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, si la interacción es débil se dice que se trata de un proceso de fisisorción mientras que si la interacción es fuerte se denomina quimisorción.

Fisisorción

En el caso de una interacción débil entre el sustrato y el adsorbato debida a fuerzas del tipo van der Waals, el proceso se conoce como adsorción física o fisisorción. En este caso, no se observa intercambio de electrones. La fisisorción se caracteriza por energías de interacción comparables a los calores de vaporización (condensación). Las energías de enlace típicas en la fisisorción son a lo sumo de unas pocas Kcal/mol^[27]. Por lo tanto, la fisisorción puede presentarse solamente a temperaturas inferiores a los 150 K. Un ejemplo típico de este tipo de adsorción, es la fisisorción de gases nobles sobre superficies metálicas.

Podemos describir la interacción entre el adsorbato y los átomos de la superficie a través de un potencial de Lennard-Jones :

$$V(r) = V_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} = V_{rep}(r) - V_{atrac}(r) \quad (1.1)$$

donde el término r^{-6} representa la interacción dipolar entre los átomos (o moléculas) y la superficie a una distancia r . El potencial de repulsión de Pauli suele aproximarse con el término r^{-12} , mientras que el término V_0 representa el potencial a la distancia de equilibrio r_0 .

1. INTRODUCCIÓN

En la Figura 1.1 se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie.

El valor de energía cero para el sistema ha sido escogido para la situación en la cual el adsorbato se halla a una distancia infinita de la superficie ($V(r) = 0$ para $r = \infty$). La energía de adsorción, E_{ads} , se obtiene a la distancia de equilibrio r_0 donde la curva de energía potencial presenta un mínimo. La magnitud del enlace superficie-adsorbato decrece a medida que se incrementa el valor de r .

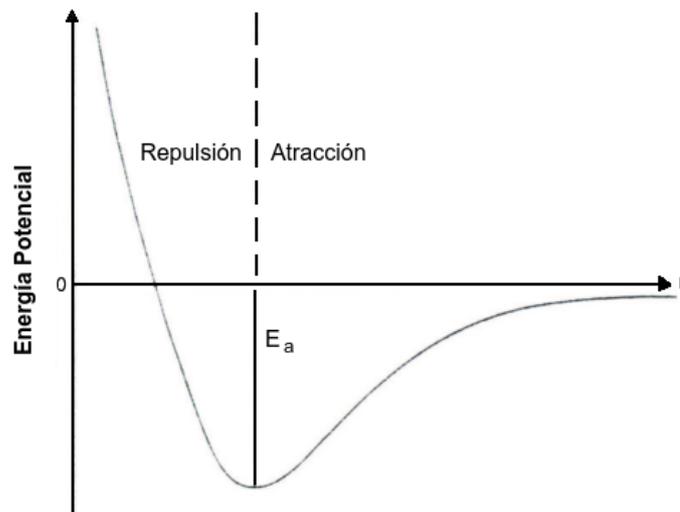


Figura 1.1: Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.

Quimisorción

La quimisorción indica la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie, el cual se corresponde con energías de enlace grandes. Este enlace puede ser del tipo covalente (electrones compartidos) o iónico (transferencia de electrones)^[28,29]. Al contrario que en el caso de la fisisorción, la distancia de equilibrio entre el adsorbato y la superficie es pequeña. Por lo tanto las fuerzas de van der Waals no son dominantes en dicha interacción. Cuando una molécula

1. INTRODUCCIÓN

se adsorbe en la superficie de un sólido, la redistribución de los electrones en la molécula forma un enlace con la superficie, el cual suele estar acompañado por un vaciamiento de los orbitales de enlace o por la ocupación de orbitales antienlazantes, lo cual conduce a la adsorción disociativa.

En la Figura 1.2 se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie.

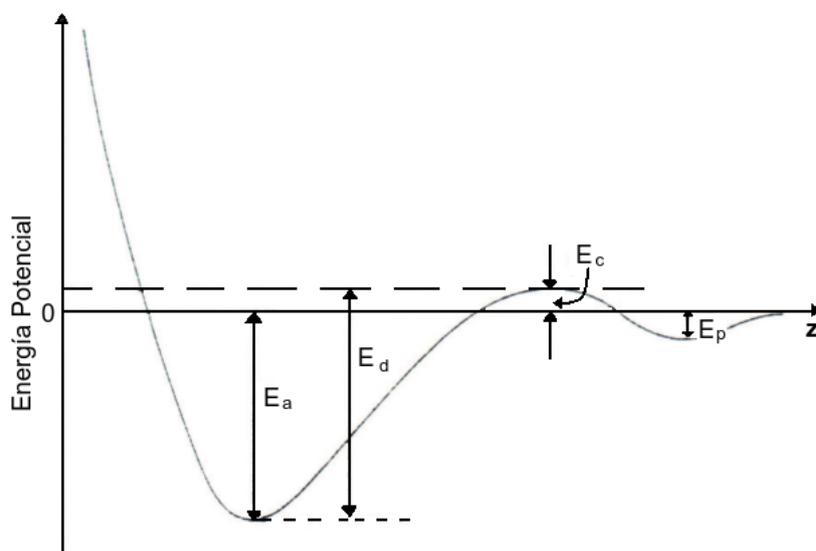


Figura 1.2: Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Notar que, cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que la energía de adsorción E_a . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción.

Para el caso representado en la Figura 1.2, algunas de las moléculas incidentes se acomodan en la superficie y llegan a estar débilmente unidas en un estado fisisorbido (también llamado estado precursor) con una energía de enlace E_p . Durante su tiempo de estadía en este estado pueden ocurrir procesos de vibración o electrónicos permitiendo superar la pequeña barrera de energía E_c ; pero la energía de activación a superar es $E_c + E_p$ en el gráfico mostrado. Cada átomo

1. INTRODUCCIÓN

adicionado ahora se encuentra a si mismo en un pozo de potencial más profundo E_a . El rango de la energías de enlace (calor de adsorción) en la quimisorción es muy amplio. Una vez que la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que E_a puesto que el átomo debe volver al estado inicial E_c .

Debido a la formación de transiciones energéticamente desfavorables a lo largo de la coordenada de reacción, las barreras de activación suelen evitar la quimisorción directa a bajas temperaturas en la superficie. A bajas temperaturas de la superficie, estas barreras pueden superarse mediante un incremento del tiempo de permanencia de la molécula con la superficie. Si bien en un estado ligado fisisorbido, la molécula tiene la oportunidad de realizar varios intentos para superar la barrera de activación, con una apropiada elección de la temperatura de la superficie, la tasa de desorción del estado fisisorbido puede ser minimizado mientras se le proporcione la energía térmica adecuada para promover la quimisorción.

1.3.3. Energías de enlace y barrera de activación

El caso más simple es el de un átomo acercándose a la superficie a lo largo de su dirección perpendicular, z , sometido a un potencial de tipo Lennard-Jones. Se puede generalizar este proceso considerando la coordenada de reacción. La Figura 1.3(a), muestra un caso de adsorción no-activada, mientras que en la 1.3(b), se puede apreciar un caso de adsorción activada.

Como esquema, ambos potenciales incluyen un pozo de fisisorción. Se observa que si dicho pozo está localizado delante de la superficie sería un pozo de quimisorción. Esto es consistente con el caso usual en química, que enlaces cortos corresponden a enlaces fuertes. A baja temperatura una especie puede ser atrapada en un estado fisisorbido aún cuando exista un enlace más fuerte a un estado de quimisorción.

A cero absoluto para sistemas clásicos, no existe ambigüedad en definir el calor intercambiado por la adsorción q_{ads} , la energía de activación E_{ads} , y la energía del enlace (fuerza del enlace) $\epsilon(M - A)$. En el caso no disociativo, la adsorción no-activada, $E_{ads} = 0$, y las relaciones son casi triviales:

$$\epsilon(M - A) = E_{des} \tag{1.2}$$

1. INTRODUCCIÓN

y

$$\epsilon_{non}(M - A) = q_{ads} \quad (1.3)$$

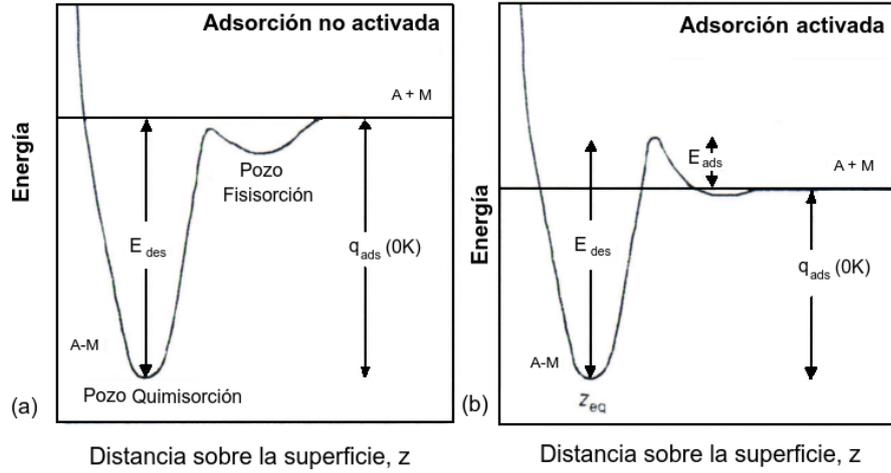


Figura 1.3: Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b). E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

Para un sistema cuántico, las diferencias de energías deben ser calculadas desde el nivel de punto cero de energía; $\epsilon(M - A)$ es independiente de la temperatura mientras que q_{ads} sí depende de la temperatura.

Para la adsorción activada, $E_{ads} > 0$, las relaciones anteriores se mantienen. Aquí q_{ads} es la diferencia entre el fondo del pozo de quimisorción y el cero de energía (tomando como cero, la energía del sistema cuando el adsorbato está infinitamente lejos de la superficie). E_{des} es la diferencia desde el fondo del pozo de quimisorción y la cima de la barrera de adsorción. E_{ads} es la altura de la barrera de activación cuando el adsorbato se aproxima a la superficie desde $z \rightarrow \infty$. Las relaciones definidas para la adsorción están ahora escritas como:

$$E_{des} = E_{ads} + \epsilon(M - A) \quad (1.4)$$

1. INTRODUCCIÓN

y

$$\epsilon(M - A) = q_{ads} = E_{des} - E_{ads} \quad (1.5)$$

En la adsorción disociativa, el enlace intramolecular del adsorbato con la energía de disociación $\epsilon(A - A)$ también se rompe. La Figura 1.4 muestra la adsorción disociativa de una molécula diatómica A_2 .

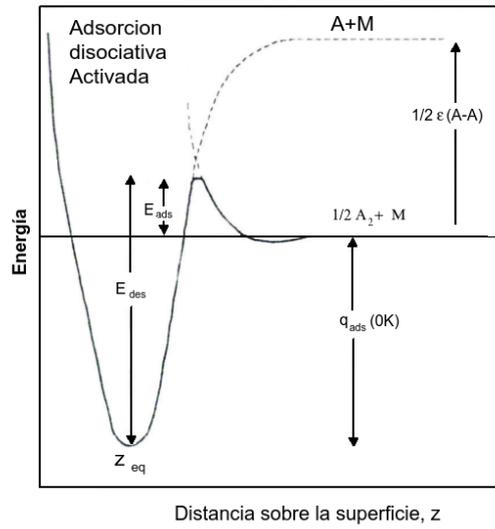


Figura 1.4: Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

La energía de disociación del fragmento atómico y el calor de adsorción están entonces dados por

$$\epsilon(M - A) = \frac{1}{2}[E_{des} - E_{ads} + \epsilon(A - A)] \quad (1.6)$$

y

$$q_{ads} = 2\epsilon(M - A) - \epsilon(A - A) \quad (1.7)$$

1. INTRODUCCIÓN

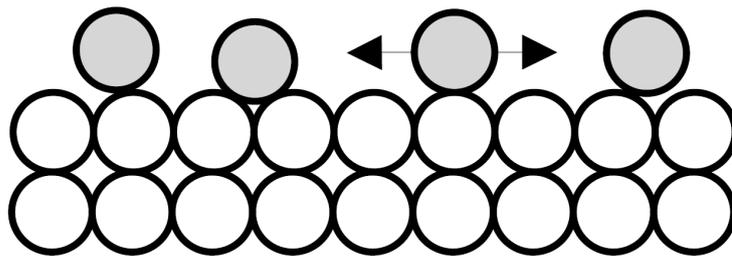
1.4. Cubrimientos

Cuando se adsorbe más de un adsorbato, para expresar la extensión de la adsorción se introduce la fracción de cubrimiento Θ . Teniendo en cuenta que cada posición puede adsorber solo un adsorbato, se define de la siguiente manera:

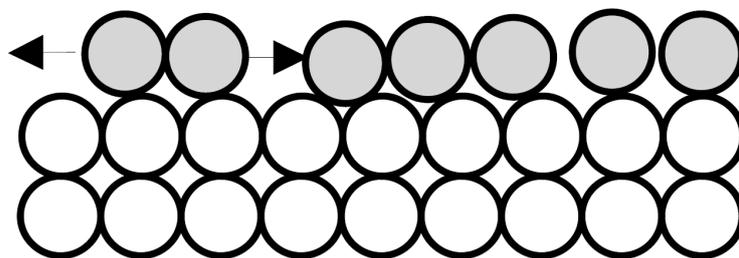
$$\Theta = \frac{n}{N} \quad (1.8)$$

donde n es el número adsorbatos y N es el número de sitios de adsorción. Consideremos los siguientes ejemplos:

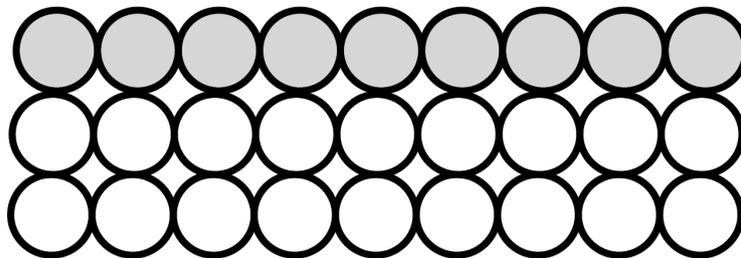
A bajo cubrimiento: no hay interacción entre los adsorbatos, hay alta movilidad y desorden.



A cubrimiento medio: hay interacción entre los adsorbatos, se produce condensación, se reduce la movilidad y hay desorden.



A cubrimiento alto: hay fuerte interacción entre los adsorbatos, se produce cristalización, no hay movilidad y hay orden.



1.5. El rol de la computación en la Ciencia de Materiales

La computación en la Ciencia de Materiales es una herramienta muy útil en el desarrollo de materiales, procesos y equipamientos para el campo de la industria. En primer lugar, permite reducir el número de experimentos y evaluación de prototipos, lo que implica un acortamiento en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos^[30]. Por otro lado, los cálculos computacionales pueden simular fácilmente condiciones que son muy complicadas de reproducir en el laboratorio, tales como ultra alta temperatura, ultra alta presión, campos magnéticos ultra fuertes y exposición a la radiación nuclear.

Las simulaciones computacionales también pueden ser útiles para investigar procesos que directamente no pueden ser observados experimentalmente, por ejemplo la distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal. Este fenómeno puede ser simulado y analizado en detalle a través del cálculo de las bandas de energía utilizando métodos denominados de Primeros Principios, métodos de dinámica molecular o utilizando el método Monte Carlo entre otros. Estas técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales.

Los resultados obtenidos a través de una simulación son contrastados (cuando es posible), con resultados experimentales, siendo esta práctica importante para la mejora de los modelos computacionales. De esta manera los modelos son mejorados continuamente a través de esta contrastación sistemática, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los resultados experimen-

1. INTRODUCCIÓN

tales. Este hecho nos permite tener un modelo confiable el cual puede adentrarse en cálculos fidedignos más allá del límite experimental.

Durante estos últimos años, la Ciencia Computacional de Materiales ha hecho grandes avances en pos de convertirse en una ciencia predictiva, teniendo gran impacto el desarrollo de programas que permiten estudiar el comportamiento de materiales industrialmente útiles^[31]. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio^[32-34], los cuales son utilizados para realizar los cálculos en esta tesis. El desarrollo de nuevos métodos computacionales, algoritmos e implementaciones en la forma de programas computacionales es alimentado continuamente por el incesante progreso en materia de hardware.

Existen tres objetivos principales en la Ciencia Computacional de Materiales, los cuales podemos resumir como:

- ① Lograr un mayor entendimiento de los materiales a escala atómica.
- ② Interpretar datos experimentales.
- ③ Predecir adecuadamente propiedades físicas y químicas de los materiales, previamente al experimento.

A escala atómica, la ciencia computacional se vale de tres métodos diferentes para simular el comportamiento de los materiales, estos son los métodos denominados ab-initio, aproximaciones cuasi-clásicas utilizando campos de fuerzas y métodos denominados semi-empíricos.

Por definición, los métodos ab-initio están basados solamente en leyes fundamentales de la física y no poseen información específica del sistema a simular. En contraste, los métodos cuasi-clásicos utilizan potenciales de interacción (campos de fuerza) y parámetros para describir las interacciones entre los átomos. En el desarrollo de estos métodos existe siempre un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semi-empíricos por su parte tratan de mantener el compromiso entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos que utilizan campos de fuerza parametrizados. La teoría de “tight-binding” y “embedded-atom” pertenecen a esta clase de aproximación.

1. INTRODUCCIÓN

En esta tesis todas las simulaciones fueron efectuadas utilizando modelos ab-initio y las características principales de dichos modelos se detallan en el siguiente capítulo.

1.6. Características relevantes del sistema estudiado: FeSiAl

Las aleaciones Fe_3Si y Fe_3Al tienen excelentes propiedades magnéticas suaves y son ampliamente utilizadas en diferentes tipos de aplicaciones. Aunque estas dos aleaciones son isomorfas, presentan propiedades mecánicas muy diferentes; Fe_3Si es frágil, mientras que Fe_3Al es dúctil^[35]. Para mejorar sus propiedades mecánicas y magnéticas, los investigadores han “mezclado” estas dos aleaciones binarias en la ternaria FeSiAl. Muchos autores han informado cambios importantes en las propiedades estructurales y magnéticas de esta nueva aleación en comparación con las aleaciones Fe_3Si y Fe_3Al . Legarra y col.^[36], reportaron que la sustitución del Si en FeAl, previene el desorden de la aleación.

FeSiAl cristaliza en la estructura de tipo DO3^[37,38], como se muestra en la Figura 1.5, la cual se compone de cuatro redes fcc que se interpenetran desplazadas $1/4$ de la diagonal principal, y su parámetro de red es 5.750 \AA según lo reportado en la literatura^[23].

La estructura cristalina es muy importante para determinar las propiedades magnéticas de las aleaciones. El efecto del Si en las aleaciones FeAl es doble; el Si contribuye a la disminución del parámetro reticular que, según lo informado por Nogues y col.^[39], es de gran importancia para el magnetismo, y, por otro lado, teniendo un electrón p más que el átomo de Al, promueve la transferencia de carga de átomos de Si a Fe, según lo informado por Legarra y col.^[40]. Estos dos efectos hacen que el magnetismo disminuya: la disminución del parámetro reticular hace que el magnetismo sea más débil debido a la disminución en la transferencia de carga entre los átomos de Al-Si y Fe. La introducción de un electrón adicional de Si aumenta la hibridación, obteniendo así un momento magnético más bajo^[23].

1. INTRODUCCIÓN

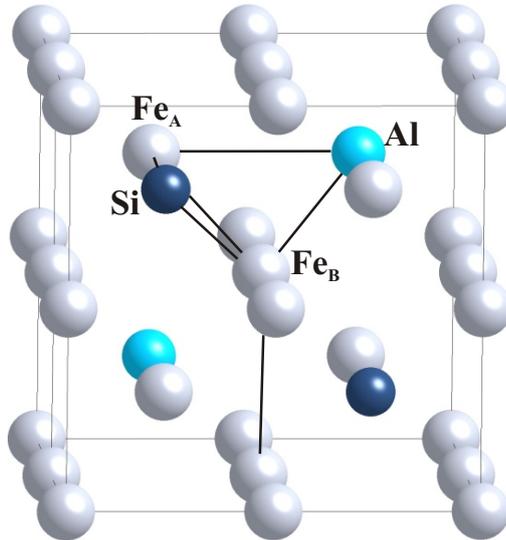


Figura 1.5: Estructura cristalina de FeSiAl.

Las aleaciones FeSiAl también se conocen como aceros de silicio. Este tipo de acero está diseñado para producir ciertas propiedades magnéticas, como un área pequeña en el bucle de histéresis y una alta permeabilidad^[41]. Las aleaciones Fe_3Si y Fe_3Al tienen excelentes propiedades magnéticas suaves y se utilizan para núcleos de motores y transformadores. La relación entre las propiedades estructurales y magnéticas en sistemas magnéticos basados en Fe ha sido ampliamente estudiada^[42-46].

Es interesante observar que el orden DO3 se logra con bastante facilidad en la aleación Fe_3Si , mientras que es extremadamente difícil en el caso de la aleación Fe_3Al . Ma y col.^[35] evaluaron las propiedades intrínsecas de las aleaciones $Fe_3Al_{1-x}Si_x$ ordenadas magnéticamente y el efecto de la sustitución de Si para las aleaciones ordenadas. Los elementos dopantes, aunque agregados en concentraciones muy pequeñas, tienen un gran efecto sobre las propiedades finales del acero^[41,47].

Sun y col.^[48] estudiaron el polvo FeSiAl de forma irregular mezclado con grafito. Los resultados demostraron que los absorbentes de FeSiAl/grafito molidos poseen mayor permitividad, permeabilidad ligeramente aumentada y mejores propiedades de absorción de microondas que los de los polvos de FeSiAl en estado

1. INTRODUCCIÓN

puro en el rango de frecuencia de 2-18 GHz. Los resultados también indican que, aunque el polvo de FeSiAl puro es un buen absorbente de onda electromagnética (EM) en el rango bajo de GHz, los compuestos de FeSiAl/grafito molidos en forma de escamas exhiben un rendimiento superior en la absorción de microondas debido a los efectos combinados de la propiedad de alta pérdida dieléctrica del grafito añadido y la alta anisotropía plana de las partículas después del molido.

Han y col.^[49] estudiaron el efecto del tiempo de desgaste en la forma de la partícula y las propiedades de los materiales. También estudiaron las propiedades de alta frecuencia de las partículas de Fe-Si-Al.

Se ha demostrado que una pequeña adición del Se tiene un efecto beneficioso sobre la textura y las propiedades magnéticas de las aleaciones FeSi^[50]. El Se es un elemento de superficie activa que segrega a superficies libres a temperaturas elevadas (por encima de 850 °C). Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestran una correlación entre la segregación de Si y Se en forma de co-segregación. No se ha observado ningún enlace químico entre los dos elementos en estudios anteriores de XPS^[51]. El Se también tiene un efecto crucial en la reconstrucción de la superficie y la recristalización, así como en el crecimiento de los granos de cristal en la aleación. Tras la segregación de la superficie, las morfologías similares a las de los tejados se forman en los granos con cantidades observables de especies segregadas por Se.

La dependencia de la magnetización dinámica, las propiedades de magnetotransporte y la estabilidad térmica de las películas de FeAlSi con “sputtering” oblicuo se estudió mediante el efecto de rectificación de espín^[52,53].

Se utilizó espectroscopía Mössbauer para comprender la permeabilidad mejorada de microondas de las partículas de Fe-Si-Al. Este estudio revela que las partículas escamosas tienen un momento magnético promedio de $1.63 \mu_B$ ^[54].

Capítulo 2

Modelo Teórico

2.1. El problema de múltiples cuerpos

La ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austríaco (nacionalizado irlandés) Erwin Schrödinger en el año 1926^[55], es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica. Desde su formulación, el objetivo principal de la mecánica cuántica ha sido encontrar soluciones, al menos de manera aproximada, a esta ecuación fundamental de la física. El hecho de considerar soluciones aproximadas, radica en que la misma sólo puede ser resuelta de manera exacta para los sistemas más simples, como es el caso del átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es un sistema formado por dos cuerpos interactuantes (un protón y un electrón) y dicha interacción puede modelarse de una manera simple. A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, más complejo se vuelve el describir las interacciones entre dichos cuerpos. Es por ello que surge la necesidad de implementar soluciones aproximadas para sistemas complejos con el fin de poder predecir propiedades y comportamientos de los materiales. De esta manera, es posible independizarse en gran medida de los datos experimentales y, a su vez, hacer más eficiente el proceso de medición, dado que en este sentido, el científico experimental contará con más información previa a la hora de realizar la medición.

El problema entonces consiste en encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos, la cual en su forma no-relativista e

2. MODELO TEÓRICO

independiente del tiempo, viene dada por

$$H\Psi(x_i, R_A) = E\Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano H , siendo la energía total del sistema E el autovalor y la función de onda del problema de múltiples cuerpos $\Psi(x_i, R_A)$ la autofunción. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda $\Psi(x_i, R_A)$, la cual depende de las coordenadas tanto espaciales como de espín de los electrones $x_i = (r_i, \sigma_i)$ y de las coordenadas espaciales del núcleo R_A [56,57]. Una dependencia de las coordenadas de espín σ_i es necesaria dado que, en contraste con el tratamiento relativista donde el espín del electrón surge de manera natural, en la aproximación no relativista el espín del electrón debe ser introducido de manera adicional. En unidades atómicas ($m_e = \hbar = e = 1$) el operador Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos viene dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Aquí los índices i y j corren sobre los N electrones mientras que A y B corren sobre los M núcleos. ∇_i^2 es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula i . m_A es la masa del núcleo A y Z_A es la carga nuclear mientras que r_{ij} representa la distancia entre las partículas i y j . El operador Hamiltoniano consta entonces de 5 términos; los operadores de energía cinética T_e y T_n para los electrones y el núcleo, la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo V_{en} y la interacción repulsiva entre los electrones V_{ee} y entre los núcleos V_{nn} . Por lo tanto la ecuación (2.2), puede reescribirse en forma abreviada como

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.3)$$

A pesar de conocerse el operador Hamiltoniano completo (2.2), es demasiado complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda Ψ . En un sistema con N electrones y M núcleos, existen

2. MODELO TEÓRICO

$4N + 3N$ grados de libertad resultantes de las $3N$ coordenadas espaciales (r_i), las N coordenadas de espín (σ_i) de los electrones y las $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos (R_A). Un primer paso en la simplificación de la ecuación (2.2) es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer^[58], la cual se detalla a continuación.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que el peso de los nucleones es aproximadamente 1800 veces el peso de los electrones, se considera que la respuesta de los electrones a una perturbación externa es mucho más rápida que la del núcleo. Por lo tanto, los electrones serán capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera cuasi-instantánea, y pueden ser considerados moviéndose en un campo constante generado por el núcleo en posiciones fijas. Esto implica que el término correspondiente a la energía cinética de núcleo (T_n) en la ecuación (2.3) se desprecia y el término correspondiente a la repulsión internuclear (V_{nn}) se agrega a la energía total como una constante. Con esta primera aproximación la ecuación de Schrödinger *electrónica*, viene dada por

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

dónde H_e es el denominado operador Hamiltoniano electrónico, $\Psi_e(x_i, R_A)$ son las funciones de onda electrónica, y $E_e(R_A)$ la energía electrónica. A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica V_{ee} de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir dado que los electrones están correlacionados.

Los electrones con el mismo espín tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina **energía de intercambio**. Por su parte los electrones con distinto espín tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión Coulombiana; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de**

2. MODELO TEÓRICO

correlación.

Es esta correlación entre los electrones la causante de que la función de onda se vuelva una función muy compleja dependiente de las posiciones de los electrones y que no puede obtenerse de manera exacta. Por ello deben efectuarse aproximaciones adicionales. Uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema fue presentada por Hartree^[59] en el año 1928, y dio lugar a la denominada **aproximación de Hartree**.

2.3. Aproximación de Hartree

Como se estableció anteriormente, la complejidad del problema radica básicamente en la descripción de la correlación entre los electrones. Esta correlación no puede ser simplemente despreciada dado que la energía de interacción entre dos electrones a una distancia de un Angstrom, es de alrededor de 14 eV. No es posible ignorar valores tan grandes de energía por lo que debe hallarse una manera aproximada de representar dicha correlación de una manera simple.

En la aproximación de Hartree, la compleja interacción entre los electrones es aproximada por el concepto de que cada electrón en particular, se mueve dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y de los restantes electrones del sistema. Por lo tanto, el complejo sistema multielectrónico es reemplazado por un sistema mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones puede expresarse como

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (2.5)$$

donde v_i^H es denominado potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta el i-esimo electrón debido a los restantes electrones.

Bajo esta aproximación, el Hamiltoniano del sistema de N partículas (H) puede escribirse como la suma de N Hamiltonianos de partículas individuales (h)

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (2.6)$$

2. MODELO TEÓRICO

y por su parte la función de onda del sistema se expresa como el producto de funciones de onda de cada partícula individual

$$\Psi_H(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \psi(r_1\sigma_1)\psi(r_2\sigma_2) \dots \psi(r_N\sigma_N) \quad (2.7)$$

El problema de esta aproximación es que no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, es decir la función de onda obtenida mediante esta aproximación no satisface el principio de exclusión de Pauli; por lo tanto, la **energía de intercambio** no es tomada en cuenta en el modelo^[57].

El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda electrónica del sistema sea antisimétrica, esto implica que la función de onda debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones.

La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora al método de Hartree es conocida como el método de Hartree-Fock.

2.4. Aproximación de Hartree-Fock

Con el fin de incluir la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Fock^[60] propuso construir la función de onda del sistema utilizando una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón, en lugar del producto de las mismas. La combinación lineal de las funciones de onda se obtiene a través del uso del determinante de Slater, el cual garantiza la antisimetría de las mismas. Para un sistema de N electrones la función de onda se construye de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

2. MODELO TEÓRICO

siendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ el factor de normalización. La ecuación (2.8) puede expresarse en forma compacta como

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi(r\sigma)| \quad (2.9)$$

Una vez determinada la función de onda del sistema, la obtención de la energía en el método de Hartree-Fock se realiza a través de un método variacional. El principio variacional establece que el cociente de Rayleigh (R_c) para una dada función de onda aproximada (en este caso Ψ_{HF}) representa una cota superior a la energía exacta del estado fundamental.

$$R_c = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.10)$$

Es decir la energía calculada a través del método de H-F (E_{HF}) y la energía exacta del estado fundamental (E_0) presentan la siguiente relación

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (2.11)$$

De acuerdo a la relación anterior, la mejor elección de los orbitales de espín ($\psi_i(r, \sigma)$) para la construcción del determinante de Slater de la ecuación (2.8), será aquella que minimice el funcional de la energía $E[\Psi_{HF}]$. Por lo tanto, la energía del estado fundamental puede ser obtenida minimizando iterativamente dicho funcional con respecto a los orbitales de espín, los cuales deben permanecer ortonormales entre sí. Este procedimiento es conocido como el teorema variacional, el cual es de mucha utilidad en este tipo de cálculos.

Utilizando el teorema variacional, se dispone entonces de un método para resolver el estado fundamental del sistema, partiendo de una función de onda aproximada (2.9) para luego converger iterativamente en una función de onda más exacta.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda (2.9) se encuentran normalizadas, es decir

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.12)$$

se tiene de la ecuación (2.10) que el valor esperado de la energía^[61] vendrá dado

2. MODELO TEÓRICO

por

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

siendo

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.14)$$

la energía de la partícula aislada, donde se ha utilizado $x = r\sigma$ para simplificar la notación. Por su parte

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.15)$$

es la denominada integral de Coulomb, la cual también se halla presente en el modelo de Hartree. El último término

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \psi_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.16)$$

es conocido como integral de intercambio y aparece producto de la antisimetría de la función de onda.

Los valores obtenidos de la energía a través del funcional (2.14), dependen explícitamente de los orbitales de espín elegidos para la construcción de la función de onda. Por lo tanto, y como se mencionó anteriormente, es necesario minimizar el funcional con respecto a los mismos, a fin de obtener la energía del estado fundamental según lo establece la ecuación (2.11). La minimización del funcional de la energía, teniendo en cuenta la condición de normalización (2.12), conduce a las denominadas ecuaciones de Hartree-Fock^[61]

$$\hat{f}\psi_i = \lambda_i \psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.17)$$

Estas N ecuaciones tienen la apariencia de ecuaciones de autovalores, con los multiplicadores de Lagrange λ actuando como autovalores del operador \hat{f} . El

2. MODELO TEÓRICO

operador de Fock \hat{f} , es un operador efectivo para un electrón, definido como

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.18)$$

Los primeros dos términos representan la energía cinética y la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo. V_{HF} es el potencial de Hartree-Fock, el cual representa la repulsión promedio experimentada por el i -ésimo electrón, debido a los restantes $N-1$ electrones, y está dado por

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (2.19)$$

donde

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (2.20)$$

es el denominado operador de Coulomb, el cual representa el potencial que experimenta un electrón en la posición x_1 debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el orbital de espín ψ_j . El segundo término de la ecuación (2.19) representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Dicho término no tiene analogía clásica y se define a través del efecto que provoca al actuar sobre un orbital de espín

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \quad (2.21)$$

Como puede apreciarse de las ecuaciones anteriores, el potencial de H-F es no local y depende de los orbitales de espín. Es por esto que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas de manera autoconsistente.

En el método de Hartree-Fock, la energía de intercambio es tratada de manera exacta; sin embargo, los efectos debido a la correlación electrónica se tienen en cuenta a través del campo efectivo promedio generado por los restantes electrones del sistema. Esta aproximación en el tratamiento de la correlación electrónica conduce a una sobrestimación de la repulsión electrón-electrón.

Para mejorar la aproximación de Hartree-Fock original se han desarrollado varias teorías^[56,57]. Dentro de las más populares se encuentran las teorías de

2. MODELO TEÓRICO

perturbación de segundo y cuarto orden de Moller y Plesset (MP2/MP4), las configuraciones de interacción (CI)^[57], y las multiconfiguraciones de campo autoconsistentes (MCSCF). Estos métodos, denominados métodos basados en la función de onda, son principalmente utilizados en cálculos que involucran hasta 50 átomos, dado que si bien pueden ser bastante exactos, poseen un costo computacional alto el cual se incrementa considerablemente a medida que se incrementa el número de electrones

2.5. La teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés)^[62]. En DFT, la magnitud central no es la función de onda $\Psi_e(x_i)$ sino la densidad electrónica $\rho(r)$. Dicha teoría es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

El primer intento de resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi^[63,64], en el año 1927.

2.5.1. El modelo de Thomas-Fermi

En el modelo de Thomas-Fermi (T-F), se realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas, tratándolo como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones (momento y coordenadas). Bajo estas consideraciones, T-F establecieron que la energía del sistema puede ser descrita a través de una función (funcional) de la densidad electrónica^[57]. El concepto de obtener la energía a través de la densidad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, dado que en lugar de trabajar con la función de onda, la cual depende de $3N$ coordenadas espaciales, se trabaja con la densidad electrónica que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales.

Para expresar en este modelo la energía en función de la densidad electrónica se considera que el espacio se halla dividido en pequeños cubos de lado l y su

2. MODELO TEÓRICO

correspondiente volumen $V = l^3$, cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones N , el cual puede diferir para los distintos cubos. Se supone también que, los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes y que los cubos son independientes entre sí.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por

$$\epsilon = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (2.22)$$

Para valores grandes de los números cuánticos n_x, n_y, n_z , es decir para valores grandes de R , el número de los distintos niveles de energía con menor energía que ϵ puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio n_x, n_y, n_z . Por lo tanto dicho número de niveles de energía puede expresarse como

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

Por su parte, la cantidad de niveles de energía entre ϵ y $\epsilon + \delta\epsilon$ se define como

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde la función $g(\epsilon)$ representa la densidad de estados. Considerando que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi (ϵ_f) se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por la función

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \epsilon > \epsilon_f \end{cases}$$

Consecuentemente, la energía total de los electrones en cada cubo puede cal-

2. MODELO TEÓRICO

cularse sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía, es decir

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int_0^{\epsilon_f} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_f^{5/2}\end{aligned}\quad (2.25)$$

donde se ha introducido el factor 2 en la integral, debido a que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con diferente espín. Por su parte, la energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda de la forma

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \epsilon_f^{3/2}\end{aligned}\quad (2.26)$$

Combinando las ecuaciones (2.25) y (2.26) se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_f \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}\end{aligned}\quad (2.27)$$

La ecuación anterior representa una relación entre la energía cinética de una celda y la densidad electrónica ρ de la misma, la cual se define como

$$\rho(r) = \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)\quad (2.28)$$

Sumando las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en función de la densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}\quad (2.29)$$

La ecuación (2.29) es el denominado funcional de T-F para la energía cinética

2. MODELO TEÓRICO

y como puede apreciarse es función de la densidad electrónica local. Si a este funcional se le agregan las contribuciones clásicas debidas a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de la teoría de T-F

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.30)$$

donde Z representa la carga nuclear. La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.30) con la densidad electrónica sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.31)$$

La expresión para la energía obtenida en el modelo de T-F (2.30) es una aproximación bastante burda a la verdadera energía del sistema, ya que los efectos debidos a la correlación y al intercambio no son tenidos en cuenta. Sin embargo, la importancia de esta ecuación radica en que fue el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada completamente en función de la densidad electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F constituyó el primer paso a la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

En la formulación original de T-F, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida aplicando el principio variacional a la ecuación (2.30) fue meramente una asunción, sin embargo la demostración matemática de esta aseveración llegaría 40 años después de la mano de Hohenberg y Kohn^[65].

2.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas los cuales formalmente justifican el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total y dieron lugar al desarrollo de la actual Teoría del Funcional de la Densidad^[65].

2. MODELO TEÓRICO

2.5.2.1. Teorema I

El primer teorema establece que para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en un potencial externo V_{ext} , existe una correspondencia uno a uno entre dicho potencial externo V_{ext} , la función de onda Ψ_e y la densidad electrónica $\rho(r)$. Por lo tanto, la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema E puede ser formulada entonces como un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (2.32)$$

donde F_{HK} representa el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual no depende del potencial externo y es por lo tanto universal. F_{HK} contiene la interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, así como también la energía cinética de los electrones $T_e[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.33)$$

De poderse hallar una expresión explícita para el funcional F_{HK} , la ecuación (2.32) nos daría una solución exacta de la ecuación de Schrödinger del sistema. Desafortunadamente no existe hasta el momento una forma explícita de F_{HK} .

La interacción electrón-electrón puede ser dividida en dos partes, una parte no-clásica $E_{ncl}[\rho]$ y otra debida a la interacción Coulombiana $J[\rho]$

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.34)$$

El término no-clásico $E_{ncl}[\rho]$ contiene todas las contribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción Coulombiana. Encontrar una buena aproximación para $E_{ncl}[\rho]$ y $T_e[\rho]$ continúa siendo uno de los principales desafíos en la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.5.2.2. Teorema II

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema establece la demostración de

2. MODELO TEÓRICO

que el principio variacional es adecuado para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una dada densidad electrónica arbitraria que satisfaga

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r) dr = N \quad (2.35)$$

el menor valor de energía E_0 es expresado como un funcional de la verdadera densidad del estado fundamental $\rho_0(r)$

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.36)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado $F_{HK}[\rho]$ no necesariamente representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el principio variacional solo puede darnos información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que implica el número constante de electrones del sistema (2.35), de lo que resultan las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.37)$$

siendo μ el multiplicador de Lagrange, que en este caso corresponde al potencial químico de los electrones.

2.5.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.32), estos teoremas no especifican de manera alguna como obtener tanto el funcional $F_{HK}(\rho)$ como la densidad electrónica $\rho(r)$. En el año 1965, un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham^[66] (K-S) propusieron un método para aproximar el funcional F_{HK} .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad real del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea propuesta por el método de

2. MODELO TEÓRICO

K-S, consiste básicamente en separar el funcional de energía cinética T_e de la ecuación (2.33) en dos partes, una parte correspondiente al sistema no-interactuante T_s y una parte desconocida T_c , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. De esta manera el funcional F_{HK} puede reescribirse como

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.38)$$

donde se ha definido la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc} = T_e[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.39)$$

La energía de intercambio y correlación contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante; además, incluye información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica. Con esta aproximación, el problema de múltiples cuerpos se reduce a un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un término denominado de intercambio y correlación. Las funciones de onda de una sola partícula, pueden ahora ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.40)$$

donde se ha incluido dentro del potencial efectivo $V_{eff}(r)$ el potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.41)$$

La densidad del sistema real $\rho(r)$ puede ser expresada en términos de los

2. MODELO TEÓRICO

orbitales de K-S φ_i

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.42)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.39), con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que el potencial efectivo (2.41) depende de la densidad, las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento para su resolución puede esquematizarse de la siguiente manera :

- ① Se parte de una apropiada densidad de prueba.
- ② Utilizando dicha densidad se calcula el potencial efectivo a través de (2.41).
- ③ Con el valor de V_{eff} hallado, se calculan las autofunciones de la ecuación (2.40).
- ④ Se utilizan las autofunciones halladas para calcular un nuevo valor de densidad a través de (2.42).
- ⑤ Se compara la densidad obtenida con la densidad suministrada utilizando criterios de convergencia.
- ⑥ De no satisfacerse los criterios de convergencia se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada.

El método de K-S permite determinar de manera exacta el estado de fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.39). Desafortunadamente no es posible describir exactamente este término por lo que, encontrar buenas aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la teoría moderna del Funcional de la Densidad. En la próxima sección se detallan los métodos más empleados en la actualidad para aproximar dicho funcional.

2. MODELO TEÓRICO

2.5.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación (2.39). Con este fin, desde el nacimiento del DFT se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán en esta sección.

2.5.4.1. LDA: Aproximación de la Densidad Local

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn^[65] en el año 1964, convirtiéndose en la primera aproximación que se tuvo para el funcional de intercambio y correlación. En esta aproximación se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.44)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ puede ser expresado como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.45)$$

El término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.46)$$

Para el término correspondiente a la correlación $\epsilon_c(\rho(r))$ no hay una expresión explícita. Sin embargo, existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser

2. MODELO TEÓRICO

parametrizados para ser utilizados en DFT^[34]. A pesar de parecer una aproximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados asombrosamente exactos. Los resultados obtenidos mediante el método LDA generalmente disminuyen su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

2.5.4.2. GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado

En la aproximación LDA se considera que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de cómo varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información extra se obtiene considerando además del comportamiento de la densidad, el comportamiento del gradiente de la misma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.47)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio E_x^{GGA} y otra debida a la correlación E_c^{GGA} , las cuales se tratan de manera separada. Existen varios tipos de aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos principales que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE^[67]) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como es el caso de los funcionales B3LYP^[68]). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser

2. MODELO TEÓRICO

menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

2.6. Método computacional

En esta sección se muestra la aplicación práctica de las ecuaciones de K-S presentadas en la sección anterior, junto con las consideraciones necesarias para realizar un uso computacionalmente eficiente de dichas ecuaciones.

En esta tesis, los objetos de estudio estarán dados por materiales que pueden ser descritos a través de redes cristalinas. Las redes cristalinas presentan una simetría periódica, la cual puede ser utilizada para reducir la cantidad de átomos que necesitan ser considerados a la hora de realizar un cálculo, limitándose simplemente al estudio de los átomos pertenecientes a la celda unidad. Por otro lado, dado que estamos interesados en el estudio de superficies, no estudiaremos materiales periódicos en las 3 dimensiones, sino que se utilizará el concepto de supercelda 2D para dicho estudio.

2.6.1. Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste de una gran cantidad (del orden de 10^{24}) de electrones y núcleos iónicos por cm^3 . En principio es necesario especificar todas esas posiciones para poder construir el denominado Hamiltoniano de K-S (2.40). Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema se reduce a especificar las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad, la cual representa la unidad de repetición para recrear el cristal en su totalidad^[69]. Se dice que un cristal está determinado cuando se especifican las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. A las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan **base**, mientras que al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal en su totalidad se lo denomina **red de Bravais**. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría (como por ejemplo rotaciones) pueden ser definidas en un cristal. A este grupo de operaciones de simetría se lo denomina grupo puntual y se define el concepto de **grupo espacial** como la suma del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual.

2. MODELO TEÓRICO

Como se mencionó anteriormente, el conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma de múltiplos enteros de los denominados **vectores primitivos**

$$\vec{T} = i_1\vec{a}_1 + i_2\vec{a}_2 + i_3\vec{a}_3 \quad (2.48)$$

donde i_i toman valores enteros y \vec{a}_i representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descritas entonces en función de estos vectores primitivos. La celda unidad de un cristal puede no ser única; es decir, pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle el conjunto de traslaciones recreen la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina **celda primitiva** y dentro de esta categoría entra la denominada celda primitiva de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que a cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Debido a la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como **vectores recíprocos**. Los vectores recíprocos \vec{b}_i y los vectores primitivos \vec{a}_i satisfacen la siguiente relación

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.49)$$

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de **red recíproca** en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse en términos de los vectores recíprocos:

$$\vec{G} = i_1\vec{b}_1 + i_2\vec{b}_2 + i_3\vec{b}_3 \quad (2.50)$$

donde i_i toman valores enteros. Utilizando el concepto de red recíproca, puede definirse el concepto de **primera zona de Brillouin**, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz perteneciente al espacio recíproco.

2. MODELO TEÓRICO

2.6.2. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que las funciones de onda de un electrón ψ_j dentro de un potencial periódico pueden expresarse como el producto de una parte periódica $\mu_j(r)$, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$

$$\psi_{j,\mathbf{K}}(r) = \mu_j(r)e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.51)$$

donde el subíndice j toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector \mathbf{K} es el vector de onda; éste se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que $\mu_j(r)$ tiene la misma periodicidad que la red directa (red en el espacio real), éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda \mathbf{G} que pertenecen al espacio recíproco

$$\mu_j(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.52)$$

siendo $c_{j,\mathbf{G}}$ los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior evidencia el hecho de que la función de onda de un electrón (2.51) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas

$$\psi_{j,\mathbf{K}}(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}+\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.53)$$

Las ondas planas constituyen una manera simple de representar funciones de onda. Ofrecen una base completa que es independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que utilizan funciones localizadas del tipo Gaussianas las cuales dependen de las posiciones de los iones.

2. MODELO TEÓRICO

2.6.3. Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente simple de las ecuaciones de K-S. Teniendo en cuenta el teorema de Blöch, podemos expresar el potencial de K-S (2.41) de la siguiente manera

$$v_{eff}(r) = \sum_G \bar{v}_{eff}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.54)$$

donde $\bar{v}_{eff}(G)$ representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando esta expresión para el potencial y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.53), podemos reescribir las ecuaciones de K-S (2.40) como

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |K + G|^2 \delta_{G,G'} + \bar{v}_{ext}(G - G') + \bar{v}_H(G - G') + \bar{v}_{exc}(G - G') \right] c_{j,K+G'} = \epsilon_i(K) C_{j,K+G} \quad (2.55)$$

en donde puede apreciarse que la energía cinética es diagonal y se ha desglosado el potencial efectivo en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente. Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.55), en principio, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos afortunadamente, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Lo que permite acotar el número de ondas planas utilizado estableciendo un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina **Energía de Corte** y viene dado por

$$\frac{1}{2} |G + K| < E_{cut} \quad (2.56)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de

2. MODELO TEÓRICO

onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede incrementarse de manera sistemática simplemente incrementando el valor de E_{cut} . Esta simplicidad en el aumento de la precisión de los cálculos no se repite en otras bases formadas por funciones localizadas.

La principal desventaja de utilizar ondas planas es que no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas regiones necesitan un número muy elevado de ondas planas para ser descritas con precisión, lo que vuelve a este método computacionalmente ineficiente. Este problema puede ser evitado considerando la denominada *aproximación del pseudopotencial*, la cual se detalla en la sección 2.6.5.

2.6.4. Puntos K

A través del uso del teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Por lo tanto cualquier función $f(r)$, tal como la densidad o la energía total, puede ser calculada mediante una sumatoria discreta

$$\int_{BZ} F(K)dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.57)$$

donde $F(K)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$, Ω el volumen de la celda y ω_j es un factor de peso. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin debe ser cuidadosamente seleccionada, dado que una elección criteriosa

2. MODELO TEÓRICO

de la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones^[70,71] para obtener el conjunto óptimo de puntos K; en esta tesis se utiliza el método denominado Monkhorst-Pack^[72], en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal con el fin de reducir aún más el número de puntos K, limitándose así a solo aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreductible de Brillouin. Los valores de los factores de peso ω_j son ajustados de acuerdo a este nuevo conjunto de puntos K, el cual también es utilizado para calcular las integrales (2.57). Esto resulta en una reducción considerable del costo computacional, dado que al utilizar un menor número de puntos K, se reduce la cantidad de términos en las sumatorias.

2.6.5. Aproximación del pseudopotencial

Los electrones en la materia pueden clasificarse en dos clases principales: electrones nucleares, los cuales se hallan en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan en las afueras del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los electrones ubicados en las cercanías del núcleo no es computacionalmente eficiente, ya que es necesario considerar un número prohibitivo de ondas planas para describir las oscilaciones en dicha región. Como resultado, un cálculo en donde se consideren todos los electrones del sistema conlleva un costo computacional tan elevado que hace que el método sea ineficiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia y considerando el hecho de que la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos, puede utilizarse la denominada aproximación del pseudopotencial.

La aproximación del pseudopotencial, reemplaza el fuerte potencial iónico $v_{ion}(r)$ en la región del núcleo por un pseudopotencial más débil $v_{ion}^{PS}(r)$. Las pseudo-funciones de onda $\psi^{PS}(r)$ y las verdaderas funciones de onda $\psi(r)$ del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte de-

2. MODELO TEÓRICO

terminado r_c , mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones son más suaves que las verdaderas funciones de onda por lo que requieren de una cantidad mucho menor de ondas planas para ser representadas. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del pseudopotencial.

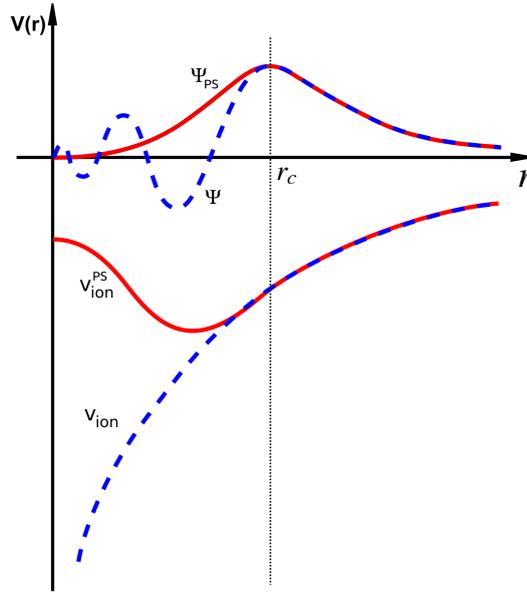


Figura 2.1: Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.

La mayoría de los pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger considerando la totalidad de los electrones del sistema

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{exc}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (2.58)$$

donde $v_H(r)$ y $v_{exc}(r)$ son los potenciales de Hartree y de correlación respectivamente, mientras que ψ_l^{AE} es la función de onda para el sistema real (contiene todos los electrones) cuya componente de momento angular es l . Comúnmente la construcción de los pseudopotenciales se realiza respetando cuatro condiciones básicas

2. MODELO TEÓRICO

- ① La pseudofunción de onda $\psi_l^{PS}(r)$ debe ser igual a la función de onda $\psi_l^{AE}(r)$ para valores de $r \geq r_c$.
- ② La carga contenida dentro de una esfera de radio r_c debe ser la misma para ambas funciones de onda, es decir

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.59)$$

y a su vez las pseudofunciones de onda deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (2.60)$$

- ③ $\psi_l^{PS}(r)$ no debe contener nodos y debe ser continua en r_c , al igual que sus dos primeras derivadas.
- ④ Los autovalores de valencia del sistema que contiene todos los electrones y aquel que es aproximado a través del pseudopotencial, deben ser coincidentes.

Como puede apreciarse de las condiciones anteriores, la construcción del pseudopotencial no es única y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudoautofunciones. Una vez creada la pseudoautofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene invirtiendo la ecuación (2.58)

$$v_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_{exc}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(r) \quad (2.61)$$

en donde los términos $v_H^{PS}(r)$ y $v_{exc}^{PS}(r)$ se calculan a través de las pseudoautofunciones.

El hecho de que exista libertad en la construcción de los pseudopotenciales, ha derivado en diferentes métodos para la construcción de los mismos. En esta tesis se utilizarán los pseudopotenciales denominados **Ultrasuaves**, desarrollados por Vanderbilt^[73] en el año 1990. Se caracterizan por utilizar pseudofunciones de onda más suaves que las obtenidas mediante otros métodos, lo que se traduce en una

2. MODELO TEÓRICO

menor cantidad de ondas planas necesarias para obtener la misma precisión. Este efecto se consigue relajando la condición (2.60), implicando una mayor flexibilidad en la construcción de las pseudofunciones de onda.

Usualmente la energía de corte E_{cut} utilizada en cálculos con pseudopotenciales ultrasuaves es aproximadamente la mitad de la necesaria para los cálculos realizados utilizando pseudopotenciales que cumplan estrictamente con (2.60). La cantidad de ondas planas puede estimarse como $E_{cut}^{\frac{3}{2}}$, por lo que el uso de pseudopotenciales ultrasuaves deriva en la utilización de un tercera parte de las ondas planas requeridas por los pseudopotenciales convencionales.

2.7. Códigos basados en DFT implementados en esta tesis

En esta sección se detallan las características principales de los códigos utilizados para realizar los cálculos en esta tesis. Los cálculos principales fueron llevados a cabo mediante el código VASP; se utilizó además el código SIESTA para realizar algunos análisis adicionales sobre los resultados obtenidos previamente con VASP.

2.7.1. VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner ha sido utilizado con el fin de lograr un entendimiento de las reacciones en los materiales considerados en esta tesis. VASP aplica la teoría DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales del tipo ultrasuaves (ver sección 2.6.5), los cuales reducen el número de ondas planas necesarias para el cálculo relajando la restricción de la conservación de la normalización (2.60) en las pseudofunciones de onda.

Las ecuaciones de K-S (2.55) son resueltas de manera auto-consistente realizando una diagonalización matricial iterativa junto con una combinación eficiente de mezclado de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La combinación de estas dos técnicas hace al código muy eficiente, especialmente para sistemas que involucran metales de transición los cuales presentan una estructura de bandas

2. MODELO TEÓRICO

compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa calcula además la fuerza actuando sobre los átomos y esta magnitud puede utilizarse para relajar la geometría del sistema

Para aproximar el funcional de intercambio y correlación, se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado (ver sección 2.5.4) de Perdew y Wang debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Estos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Estos algoritmos funcionan de la siguiente manera: calculan el estado electrónico fundamental para una dada geometría, calculan las fuerzas y entonces basados en las fuerzas se predice una nueva geometría. Estos pasos se repiten hasta que se alcanza el criterio de convergencia, el cual usualmente se logra cuando las diferencias en las energías obtenidas entre ciclos consecutivos son menores a 10^{-4} eV.

Se utilizan ondas planas como conjunto de funciones base y se reemplaza la parte más cercana al núcleo de los átomos por pseudopotenciales ultrasuaves, permitiendo un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El Hamiltoniano se determina por partes en el espacio directo y espacio recíproco. Se utilizan algoritmos del tipo Fast Fourier Transformations (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto disminuye el número de ondas planas, lo cual permite diagonalizaciones parciales.

Para el mezclado de la densidad de carga, se utiliza un esquema tipo Broyden/Pulay para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad. Esto permite realizar la combinación lineal de dos (o más) densidades de carga, lo que puede representar importantes beneficios computacionales.

El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos K se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

Desde el punto de vista computacional, todos los cálculos durante las iteraciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de memoria así como también un buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador. El código llama a

2. MODELO TEÓRICO

las librerías FFT así como también a las librerías BLAS y LAPACK.

2.7.2. SIESTA

El programa de cálculos ab-initio SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”) está diseñado para cálculos de estructura electrónica mecano-cuántica lineal. Asimismo, realiza cálculos de dinámica molecular ab-initio en moléculas o sólidos. Este programa emplea orbitales que se han generado de pseudoátomos con condiciones de contorno que verifican que la pseudofunción del vector de onda se anule de acuerdo a radios de corte que se han determinado.

SIESTA es un novedoso programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. El software se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables.

2.8. Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, la salida generada por el programa contiene suficiente información para evaluar detalladamente las propiedades del sistema utilizando otros programas. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades de los sistemas consideradas en esta tesis. Una descripción más detallada de las propiedades electrónicas de los sólidos puede encontrarse en el libro de Hoffmann^[74].

2.8.1. Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT básicamente son cálculos de la energía total del sistema; esto es, uno obtiene la energía total E_0 del estado fundamental del sistema. Como se

2. MODELO TEÓRICO

describe en la sección (2.5.3), los orbitales de K-S se introducen como una aproximación práctica a fines de obtener la energía electrónica del sistema. A pesar de que la función de onda exacta del sistema no se conoce, se ha demostrado^[75] que las funciones de onda de K-S pueden ser utilizadas para describir las propiedades electrónicas de las moléculas de modo similar a la aproximación tradicional de orbitales moleculares. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados local (LDOS por sus siglas en inglés) y las propiedades enlazantes y anti-enlazantes en términos del análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP por sus siglas en inglés).

2.8.2. Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) es esencialmente el equivalente de la Física del Estado Sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Desafortunadamente, los orbitales cristalinos presentan este último comportamiento y por lo tanto la descripción de los orbitales cristalinos no puede hacerse de la manera tradicional. La estrategia adoptada en Física del Sólido es la de agrupar conjuntos de orbitales cristalinos en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de agrupar dichos niveles; el concepto de bandas de energías es un ejemplo de dicho agrupamiento, en el cual básicamente se cuenta la cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía $E + dE$. Una forma alternativa de realizar el agrupamiento es contar cuántos orbitales cristalinos se encuentran en dicho intervalo de energía. Esta cantidad se denomina Densidad de estados, y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el **número de niveles de un electrón (orbitales moleculares) como función de la energía**, y se define de forma tal

2. MODELO TEÓRICO

que el producto $DOS(E)dE$ denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal entre E y $E+dE$. La densidad de estados total para la energía E se expresa como

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.62)$$

donde ϵ_{α} denota la energía del nivel de un electrón. La integral de $DOS(E)$ sobre el intervalo $[E_1, E_2]$ da como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

La curva de DOS cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía. En los cálculos, las funciones δ son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana es decir:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.63)$$

$$g(E - \epsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\epsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2}$$

donde el parámetro σ se halla vinculado al ancho de las curvas gaussianas, un valor grande de este parámetro genera picos angostos.

La DOS total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o átomos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva DOS , obteniéndose la denominada **densidad de estados proyectada** (PDOS). Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico ψ_i en el orbital molecular ψ_{α} se tiene

$$PDOS_{OA_i}(E) = \sum_{\alpha} | \langle \psi_i | \psi_{\alpha} \rangle |^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.64)$$

$$PDOS_{OA_i}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$

2. MODELO TEÓRICO

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i\epsilon\mu} PDOS_{OA_i} \quad (2.66)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (Molecular Orbital Overlap Population), o para el caso de cristales COOP (Crystal Orbital Overlap Population) y sus principales características se detallan en el apartado siguiente.

2.8.3. Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)

Para entender las propiedades moleculares en los materiales es importante investigar las características de los enlaces entre los átomos que los componen. El método generalmente adoptado para cuantificar las contribuciones al enlace es el análisis de la densidad de estados o en su defecto el análisis de la estructura de bandas. Este procedimiento, sin embargo, no brinda información explícita acerca de los estados enlazantes o antienlazantes del sistema.

Para solucionar este problema, se utiliza el análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP) con el fin de investigar las contribuciones en los enlaces químicos de los cristales, el cual se define como

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha}^{k\epsilon\mu} \sum_k^{j\epsilon\nu} \sum_j c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.67)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, del solapamiento y de la magnitud de los coeficientes de los orbitales moleculares. La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de la población de solapamiento (OP) del enlace especificado.

Capítulo 3

Estudio teórico de la estructura electrónica y el magnetismo en la aleación FeSiAl

3.1. Introducción

Con el crecimiento exponencial de las comunicaciones móviles y la tecnología informática en las últimas tres décadas, la necesidad de sistemas de transmisión de datos de alta velocidad también creció. Este tipo de tecnologías involucra el uso de microondas de ultra alta frecuencia (UHF, por sus siglas en inglés) en el rango de 0.3-3 GHz y súper alta frecuencia (SHF, por sus siglas en inglés) en el rango de 3-30 GHz. Como resultado, nuestro entorno está contaminado por estas ondas electromagnéticas de alta frecuencia. El riesgo que representan estas altas frecuencias para la salud del ser humano y para los equipos eléctricos ha atraído el interés de muchos científicos, quienes comenzaron a investigar diferentes materiales absorbentes para ondas en estos rangos de frecuencias^[76-79].

El blindaje de interferencia electromagnética (EMI, por sus siglas en inglés) ofrece una forma efectiva para lidiar con entornos contaminados por ondas. Los materiales de absorción de microondas convencionales utilizados con este propósito son hechos típicamente de polvos metálicos tales como hierro, cobalto, níquel, aleaciones metálicas y ferritas. Estos materiales presentan el inconveniente de

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

ser costosos y considerablemente pesados, lo que restringe su uso en aplicaciones que requieren bajos costos y una masa ligera. Estos materiales de blindaje convencionales fijados en dispositivos electrónicos pueden interferir con los circuitos eléctricos.

La fabricación de materiales absorbentes/protectores con características “delgadas, livianas, anchas y fuertes” superará eficazmente los problemas mencionados anteriormente. Las microondas incidentes se atenúan gracias a estos materiales y las microondas reflejadas se vuelven mucho más débiles en comparación con las ondas incidentes reflejadas de los materiales de blindaje tradicionales^[80].

3.2. Modelo del “bulk”

La aleación FeSiAl tiene una estructura cristalina de tipo DO₃, como se muestra en la Figura 3.1(a), la cual se compone de cuatro redes fcc que se interpenetran desplazadas 1/4 de la diagonal principal. Estas subredes son abreviadas como A, B, C y D, y se originan en (0,0,0), (1/2,1/2,1/2), (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,3/4). Las subredes A y C son simétricamente equivalentes en la estructura de tipo DO₃^[35,81].

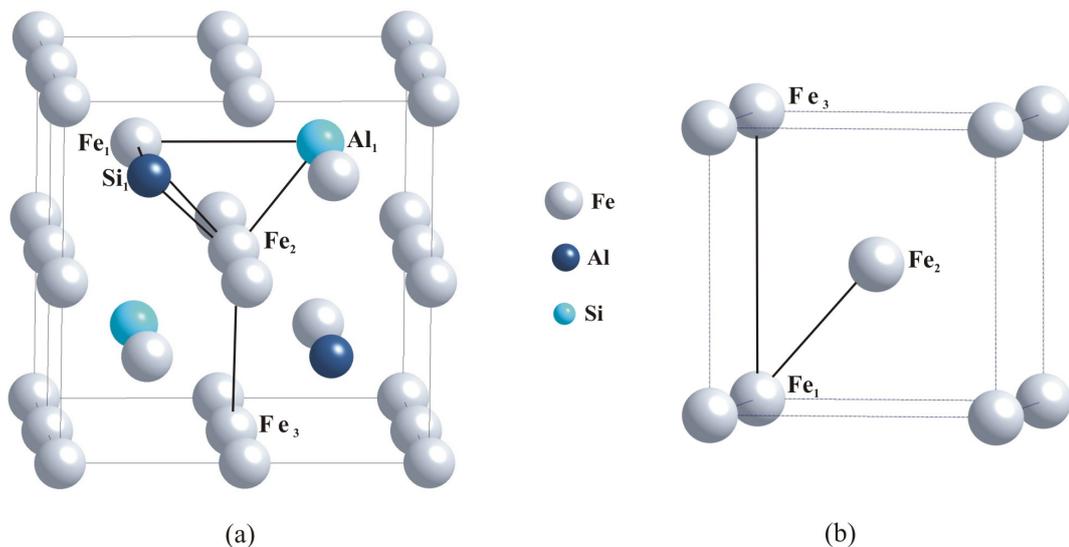


Figura 3.1: Estructura cristalina de FeSiAl (a) y Fe bcc (b).

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

Esta estructura cúbica tiene una constante de red experimental de 5.72 \AA [23]. Los átomos de Fe en esta aleación ferromagnética presentan dos posiciones no equivalentes. Los átomos Fe_A (como el átomo Fe_1 en Figura 3.1(a)) están rodeados por ocho átomos de Fe primeros vecinos y los Fe_B (como el átomo Fe_2 en Figura 3.1(a)) por cuatro. Este diferente entorno químico provoca que tengan diferentes momentos magnéticos. Los átomos Fe_A presentan un momento magnético superior al de un átomo de Fe en la estructura bcc (ver Figura 3.1(b)), mientras que para los Fe_B es inferior.

La estructura cristalina fue modelada con una celda unidad de 16 átomos para la aleación FeSiAl (ver Figura 3.1(a)) y de 2 átomos para Fe bcc (ver Figura 3.1(b)).

Como la aleación FeSiAl está mayormente compuesta por átomos de Fe compararemos los resultados obtenidos con el “bulk” de Fe bcc.

3.3. Método computacional

Los cálculos de Primeros Principios se realizaron utilizando la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como se implementa en el código VASP [82–84]. Las energías de intercambio y de correlación se calcularon con la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof para la aproximación del gradiente generalizada en su forma espín-polarizada (GGA-PBE) [85]. En los cálculos se incluyeron la polarización de espín y la corrección no lineal de los núcleos [86] para tener en cuenta correctamente las propiedades magnéticas. La interacción electrón-núcleo iónico fue representada por pseudopotenciales ultrasuaves [73]. Las configuraciones atómicas de valencia son $3d^6 4s^2$ para Fe, $3s^2 3p^1$ para Al y $3s^2 3p^2$ para Si. Se utilizó una base de ondas planas con energía de corte de 380 eV para expandir las funciones de onda electrónicas. Las integraciones en la zona de Brillouin se realizaron en una malla especial de puntos k (de $12 \times 12 \times 12$ en el sólido) generada mediante el esquema Monkhorst-Pack [72]. Para acelerar la convergencia, se adoptó el método a primer orden de Methfessel-Paxton para las ocupaciones parciales [87] con un suavizado de 0.2 eV para la superficie de Fermi. Las posiciones de todos los átomos fueron completamente optimizados hasta que las fuerzas sobre cada átomo fue menor a 0.02 eV/\AA . Los cálculos de prueba para una malla de k -points más

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

densa no mostraron una mejora significativa.

Los valores optimizados obtenidos para la constante de red del Fe y el módulo de Bulk son 2.846 Å(2.867 Å^[88]) y 167 GPa(170 GPa^[88]) respectivamente, en buen acuerdo con los datos experimentales (citados entre paréntesis). Además, el momento magnético de espín local de 2.24 μ_B para Fe bcc se encuentra en excelente acuerdo con cálculos previos^[89,90]. El enfoque utilizado aquí es similar al reportado por Hung y col.^[91], dando una buena descripción de las propiedades del “bulk” Fe bcc.

En el caso de la estructura cristalina DO3 del FeSiAl, la constante de red calculada es de 5.750 Å, la cual se encuentra en el rango de valores reportados en la literatura^[23].

Para entender las interacciones metal-metal utilizamos los conceptos de densidad de estados (DOS) y de población de solapamiento del orbital cristalino (COOP). La curva de DOS es un gráfico del número de orbitales como una función de la energía. La integral de la curva de DOS en un intervalo de energía da el número de estados de un electrón en ese intervalo; la integral hasta el nivel de Fermi (E_F) da el número total de orbitales moleculares ocupados. Si la DOS es pesada con la población de solapamiento entre dos átomos se obtiene la curva COOP. La integración de dicha curva hasta E_F , da el valor total de la población de solapamiento (OP) de un enlace específico y es una medida de la fuerza del mismo. Si a cierta energía un orbital está fuertemente enlazado entre dos átomos, el OP es fuertemente positivo y la curva de COOP será grande y positiva alrededor de esa energía. Del mismo modo, si dicha curva es negativa alrededor de cierta energía corresponde a interacciones antienlazantes. Las curvas de COOP se calcularon utilizando el código SIESTA^[92,93].

Se utilizó el análisis de Bader para calcular los momentos magnéticos y la estructura electrónica^[94].

3.4. Resultados y discusión

Se encontró que el volumen de la celda y el módulo de Bulk de FeSiAl DO3 son 190.11 Å³ y 189.67 GPa respectivamente; estos valores se encuentran en buen acuerdo con aquellos reportados por Ma y col.^[35] para la aleación de Fe₃Al_xSi_{1-x}.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

El momento magnético para el Fe_A se incrementa un 14.3 % (de 2.24 a 2.56 μ_B) con respecto a un átomo de Fe en la estructura bcc pura, mientras que para el Fe_B disminuye un 25.9 % (de 2.24 a 1.66 μ_B). Hans y Deng^[54] midieron recientemente un momento magnético promedio en partículas Fe-Si-Al de alrededor de 1.63 μ_B . La saturación de momento magnético por celda unidad es 23.26 μ_B . Este comportamiento está en acuerdo con los datos experimentales de espectroscopía Mössbauer para la aleación $\text{Fe}_3\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ ^[95]. El momento magnético promedio de los átomos de Fe también disminuye; este hecho puede ser relacionado con la estructura DO3 que tiene 66.7 % de los átomos de Fe en posiciones Fe_B . La explicación para este comportamiento diferente en el momento magnético local de los átomos de Fe es sencilla si consideramos el entorno local de los sitios de Fe y la afinidad relativa del Si y Al con Fe. Las bandas correspondientes al espín “up” y “down” de los electrones se dividen debido al intercambio de acoplamiento entre los electrones (ver Figura 3.2(a)), comparar la línea negra con la línea roja punteada).

La estructura de bandas del cristal fue calculada a lo largo del camino de simetría $\Gamma \rightarrow X; X \rightarrow M; M \rightarrow \Gamma; \Gamma \rightarrow Z; Z \rightarrow R; R \rightarrow A; \text{ y } A \rightarrow Z$ (ver Figura 3.2(i)). La separación de intercambio refleja la fuerza del mismo entre los iones magnéticos. Para los cálculos de valores estadísticos promedio de la separación de intercambio (Δ_x) se consideraron 60 bandas cercanas al nivel de Fermi. Los valores obtenidos para Δ_x son -1.43 eV y -2.02 eV para FeSiAl y Fe bcc respectivamente. Ma y col.^[35] encontraron un valor de Δ_x de -1.16 eV para la estructura Fe_3AlSi ; sin embargo, este valor depende de cuántas bandas fueron tomadas en cuenta para el promedio. Se puede ver que la introducción de Si y Al reduce el valor de Δ_x , lo cual puede resultar en una disminución de la temperatura de Curie T_C como consecuencia de la disminución de los momentos magnéticos, relativos al Fe puro.

La comparación entre las Figuras 3.2(a) y 3.2(f) muestra que las bandas correspondientes a los átomos de Fe están mayormente concentradas en las cercanías del nivel de Fermi. Indicando así que las bandas más inferiores podrían corresponder a los átomos de Si y Al. La Figura 3.2(j) indica el camino seguido para calcular la estructura de bandas para el Fe bcc.

El factor de Stoner calculado es mayor que 1, lo que indica un ferromagnetismo

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

estable.

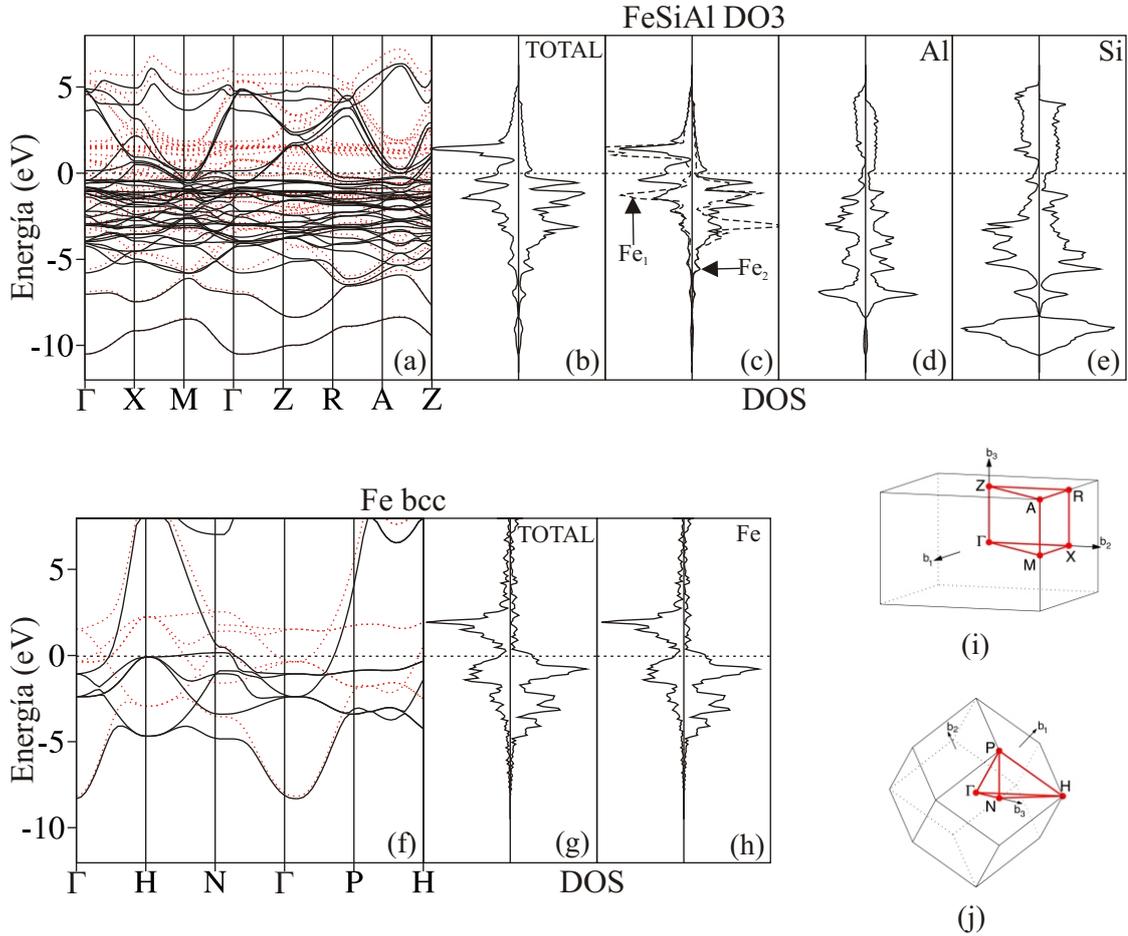


Figura 3.2: Estructura de bandas (a) y TDOS (b) para FeSiAl. PDOS de Fe₁ y Fe₂ (c), Al (d) y Si (e). Estructura de bandas (f), TDOS (g) y Fe PDOS (f) para Fe bcc. Celdas del espacio recíproco para FeSiAl (i) y Fe bcc (j). Átomos identificados en la Figura 3.1.

El análisis de las curvas de DOS muestra que la DOS total (TDOS) entre -10.1 y -5.0 eV se compone en mayor medida por las contribuciones orbitales de Si 3p y Al 3p (comparar Figuras 3.2(b) y 3.2(d)-(e)). Entre -5.0 y 2.0 eV la contribución a la TDOS es mayoritariamente debida a los estados 3d del Fe (ver Figuras 3.2(b)-(c)). Asimismo, las bandas cercanas al nivel de Fermi están en su

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

mayoría formadas por estados d de metales de transición (ver Figuras 3.2(a) y 3.2(f)). La curva TDOS para la aleación de FeSiAl es muy similar a la TDOS de Fe bcc, como es esperado debido a la mayor cantidad de átomos de dicho metal de transición (comparar Figuras 3.2(b) y 3.2(g)).

La DOS proyectada (PDOS) sobre los átomos de Fe en la Figura 3.2(c) muestra que las contribuciones “up” y “down” del espín son “asimétricas”, indicando que el ferromagnetismo es inducido. La PDOS de Fe₂ muestra que la contribución del espín “up” mueve hacia estados de energía más altos, mientras que la contribución del espín “down” lo hace hacia estados de energía más bajos (ver Figura 3.2(c), línea negra entera). La PDOS de Fe₂ muestra la hibridización debida a la interacción con átomos de Si y Al (ver Figura 3.2(c), línea negra entera entre -10.0 eV y -5.0 eV). Esta interacción es también responsable por la disminución en el momento magnético de los átomos Fe₂.

Las curvas PDOS para Fe₁ y Fe₂ son similares a la PDOS para un átomo de Fe en la estructura Fe bcc (comparar Figuras 3.2(c) y 3.2(h)).

En las curvas PDOS de Si y de Al se puede ver que las contribuciones de espín “up” y “down” están ligeramente desplazadas debido a una muy pequeña polarización de espín (ver Figuras 3.2(d) y 3.2(e)). Los momentos magnéticos obtenidos para Al y Si son $-0.057\mu_B$ y $-0.066\mu_B$ respectivamente.

Respecto a los enlaces químicos, las curvas de COOP presentadas en la Figura 3.3 muestran que casi todos están en las regiones enlazantes. La excepción es la interacción Fe-Fe, que cerca del nivel de Fermi es antienlazante (ver Figura 3.3(c)); dicho comportamiento está también presente en el Fe bcc (ver Figura 3.3(d)).

El OP del enlace Fe-Fe disminuye debido a las interacciones 3d del Fe con los orbitales sp del Al y del Si (ver Tabla 3.1). Las distancias Fe-Fe son ligeramente más grandes respecto a Fe bcc lo que explica la disminución del mencionado enlace. El enlace más importante es el Fe₂-Si, con una distancia similar a la del enlace Fe₁-Fe₂.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

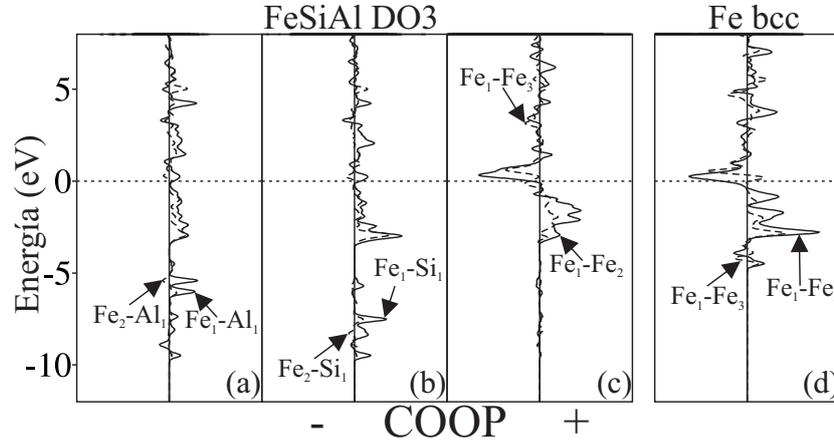


Figura 3.3: Curvas de COOP para FeSiAl. Enlaces Fe-Al (a), Fe-Si (b) y Fe-Fe(c). Curvas de COOP para enlaces Fe-Fe en Fe bcc (d). Átomos identificados en la Figura 3.1.

Tabla 3.1: Ocupación orbital electrónica, población de solapamiento (OP) y distancias para Fe bcc y FeSiAl. La geometría se muestra en la Figura 3.1.

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	Distancia (Å)
	s	p	d			
Fe bcc						
Fe ₁	0.68	0.24	5.53	Fe ₁ -Fe ₂	0.286	2.477
				Fe ₂ -Fe ₃	0.095	2.860
FeSiAl DO3						
Fe ₁	0.56	0.24	6.73	Fe ₁ -Fe ₂	0.247	2.490
Fe ₂	0.59	0.13	5.35	Fe ₂ -Fe ₃	0.086	2.875
Al	1.73	1.27	-	Fe ₂ -Al	0.243	2.490
				Fe ₁ -Al	0.093	2.875
Si	1.41	1.85	-	Fe ₂ -Si	0.266	2.490
				Fe ₁ -Si	0.088	2.875

3. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y EL MAGNETISMO EN LA ALEACIÓN FESIAL

3.5. Conclusiones

La aleación FeSiAl se estudió usando cálculos periódicos DFT espín-polarizados. Esta aleación presenta dos diferentes tipos de átomos de Fe, los cuales dependen de su entorno químico. El momento magnético promedio de los átomos de Fe decrece debido a la estructura cristalina y el efecto del Si y Al. Dependiendo del entorno, el momento magnético del Fe₁ aumenta un 14.3% mientras que para Fe₂ disminuye un 25.9% respecto al Fe puro bcc.

La estructura electrónica (DOS) muestra una importante hibridización entre los átomos de Fe, Si y Al, haciendo que las curvas PDOS sean asimétricas con una ligera polarización de los átomos Al y Si.

La DOS y la estructura de bandas revelan una estabilización de las bandas de Fe, Si y Al. Casi todas las interacciones metal-metal son enlazantes siendo el OP de Fe₁-Fe₂ y Fe₂-Fe₃ ligeramente menor al obtenido para Fe bcc.

Capítulo 4

Estructura electrónica y propiedades magnéticas en láminas de Se/FeSiAl(110)

4.1. Introducción

El desarrollo de absorbedores de ondas electromagnéticas (EM) del orden de los GHz es importante para resolver el problema de la EMI inducida. Una cantidad de materiales, tales como hierro, cobalto, níquel, aleaciones de metales y ferritas, se utilizan convencionalmente como absorbentes electromagnéticos. Sin embargo, la alta gravedad específica y los elevados costos limitan la aplicabilidad de estos materiales, y por lo tanto hay un interés creciente en los materiales de absorción de microondas con una tasa de absorción alta, banda de absorción amplia, revestimiento fino y peso liviano^[80].

Con el rápido desarrollo de las aplicaciones de comunicación inalámbrica y el uso generalizado de dispositivos de microondas en el rango de 1-4 GHz, los riesgos emergentes de las microondas y los equipos eléctricos en la salud humana han atraído el interés de muchos científicos. Las microondas incidentes se atenúan debido a los materiales absorbentes/protectores y las microondas reflejadas se vuelven mucho más débiles en comparación con las ondas incidentes. En la actualidad, el absorbente es el factor clave que domina las propiedades de absorción

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

y protección^[96].

La aleación FeSiAl como material de magnetismo suave tradicional aplicado en el área EMI, ha atraído mucho interés debido a sus excelentes propiedades magnéticas, buena estabilidad de temperatura y bajo costo. Sin embargo, estos materiales presentan algunas dificultades para aumentar la permeabilidad en la región de los GHz debido a su bajo límite de Snoek y solo pueden utilizarse como buenos absorbentes de microondas en el rango de unos pocos GHz^[15,96,97].

En este capítulo se estudia la adsorción de Se a diferentes cubrimientos sobre la superficie FeSiAl(110).

4.2. Modelo de la superficie

La aleación FeSiAl tiene una estructura de superred ordenada tipo DO₃, compuesta por cuatro redes fcc interpenetrantes desplazadas en 1/4 de la diagonal principal^[35,81]. En esta estructura, hay dos posiciones no equivalentes para el Fe, una rodeada por 8 átomos de Fe y la otra rodeada por cuatro átomos de Fe, dos de Si y dos de Al, que denotaremos como Fe_A y Fe_B, respectivamente.

La superficie (110) fue modelada mediante un “slab” conformado por varias capas atómicas de la aleación (hasta 15) separadas por una capa de vacío de 15 Å, y se repiten periódicamente en todo el espacio. Se utilizó una malla de puntos k de 8x8x1 para la superficie, la que provee una buena convergencia de las energías totales. Las posiciones de todos los átomos se optimizaron completamente hasta que las fuerzas de cada átomo fueron menores a 0.02 eV/Å. Los cálculos de prueba para mallas de puntos k más densas mostraron que la incertidumbre de las energías de las superficies está dentro de 0.01 J/m² y que las relajaciones están dentro del 0.5 %.

En este capítulo, se estudia la adsorción del Se a diferentes cubrimientos en los sitios de adsorción energéticamente más favorables en la superficie (110), los cuales fueron determinados previo a esta tesis.

La superficie (110) posee siete sitios de alta simetría: puente Fe-Fe (P1), puente Fe-Si (P2), tope de Fe (T1), tope de Si (T2) y tres sitios huecos tetra-coordinados; uno formado por cuatro átomos de Fe (H3), otro formado por tres átomos de Fe y uno de Si (H2), y el restante formado por dos átomos de Fe y dos de Si (H1)

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

(ver Figura 4.1). La adsorción de un átomo de Se en la mencionada superficie es un proceso favorable excepto para el sitio P1. El sitio H3 es energéticamente el más favorable de todos pero de entre los sitios tope, el más favorable es el T1.

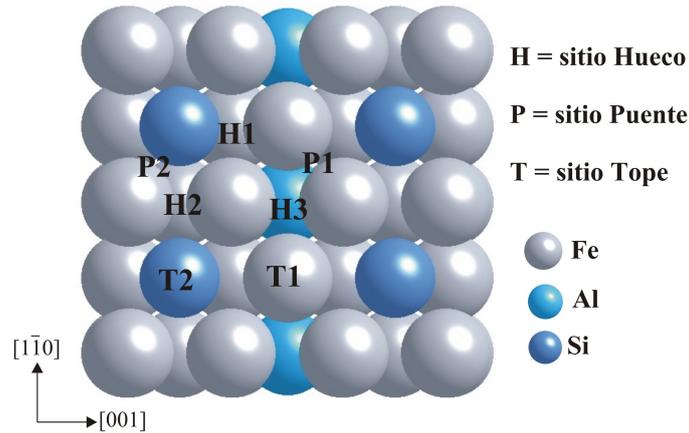


Figura 4.1: Vista esquemática superior de la superficie FeSiAl(110) donde se pueden observar los diferentes sitios de adsorción: H1 (formado por dos átomos de Fe y dos de Si), H2 (formado por tres Fe y un Si), H3 (formado por cuatro Fe), P1 (puente Fe-Fe), P2 (puente Fe-Si), T1 (tope sobre Fe) y T2 (tope sobre Si).

Hay dos formas de modelar un cubrimiento, adsorber en todos los sitios equivalentes indistintamente del entorno químico o adsorber solo en sitios que tengan igual entorno químico. Aquí hemos optado por la primer opción porque resulta en una mayor cantidad de átomos de Se sobre la superficie.

El cubrimiento se simula mediante la adsorción de átomos formando monocapas o fracciones de ésta sobre la superficie. Aquí hemos modelado 1/4, 1/2 y 1 monocapa (MC) a partir de la obtención de los sitios más favorables de adsorción.

Las energías de adsorción se calcularon utilizando la siguiente ecuación

$$\Delta E_{ads} = [E_{slab+nSe} - E_{slab} - nE_{Se}]/n \quad (4.1)$$

El primer término del lado derecho es la energía total de la supercelda de FeSiAl más n átomos de Se (n depende del cubrimiento). El segundo término es la energía total de la supercelda de FeSiAl; E_{Se} es la energía total del átomo de Se. Esta

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

última energía se calculó mediante la colocación de un átomo de Se en una caja cúbica de 10 Å de lado y realizando un cálculo de punto Γ .

4.3. Método computacional

Los cálculos se realizaron utilizando la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como es implementada en el código VASP^[82-84]. Las energías de intercambio y de correlación se calcularon con la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof para la aproximación del gradiente generalizada en su forma espín-polarizada (GGA-PBE)^[85]. En los cálculos se incluyeron la polarización de espín y la corrección no lineal de los núcleos^[86] para tener en cuenta correctamente las propiedades magnéticas del sistema Fe-Si-Al. La polarización de espín ha mostrado tener un efecto importante en las energías de adsorción de sistemas magnéticos^[98] y puede alterar la topología de la energía potencial de la superficie. La interacción núcleo iónico-electrón fue representada por pseudopotenciales ultrasuaves^[73]. Se utilizó una base de ondas planas con energía de corte de 380 eV para expandir las funciones de onda electrónicas. Las integraciones en la zona de Brillouin se realizaron en una malla especial de puntos k generada mediante el esquema Monkhorst-Pack^[72] (12x12x12 en el sólido). Para acelerar la convergencia, se adoptó al método a primer orden de Methfessel-Paxton para las ocupaciones parciales^[87] con un suavizado de 0.2 eV para la superficie de Fermi.

Los cálculos para la estructura cristalina del sólido dan una constante de red para FeSiAl de 5.750 Å lo que está en buen acuerdo con las mediciones experimentales^[36]. El momento magnético de espín de un átomo de Fe en el sólido es 1.66 μ_B (magnetón de Bohr), en total acuerdo con cálculos previos^[81].

Se utilizó el análisis de Bader para calcular los momentos magnéticos y las cargas electrónicas de los átomos^[94].

Para entender las interacciones metal-Se y Se-Se se utilizó el concepto de densidad de estados (DOS) y de población de solapamiento del orbital cristalino (COOP). Las curvas de COOP se calcularon utilizando el código SIESTA^[92,93].

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Adsorción de un átomo de Se

Primero repasemos lo obtenido previamente (tesina final de carrera) para la adsorción de un átomo de Se en la superficie de FeSiAl(110). Sólo se reproducen aquí los resultados más importantes.

Usando cálculos periódicos DFT, se encontró que la adsorción de Se es un proceso favorable sobre la superficie excepto para el sitio P1; siendo el sitio más estable el hueco tetra-coordinado formado por cuatro átomos de Fe (H3) con una energía de adsorción de -5.30 eV.

La abrupta terminación de la superficie y la reducción del número de coordinación de los átomos en la misma conducen a mejorar el momento magnético local (μ) de los átomos de Fe superficiales. Los átomos Fe_A y Fe_B tienen momento magnético $2.60 \mu_B$ y $2.23 \mu_B$, respectivamente, en la superficie pura de la aleación. Los valores obtenidos para Fe_A son similares a los del Fe bcc mientras que los de Fe_B son menores. La Figura 4.2(a) muestra la magnetización de cada átomo en la superficie pura luego de la relajación, donde la tonalidad del amarillo permite distinguir a simple vista entre los átomos de Fe del tipo A y del tipo B.

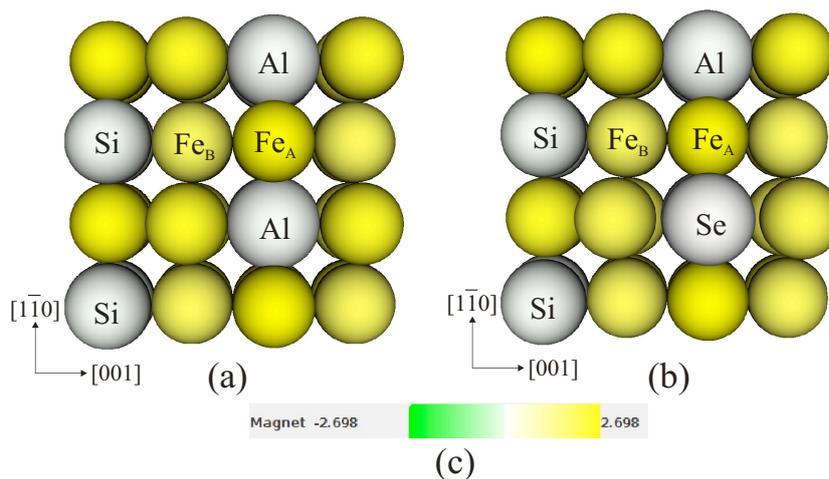


Figura 4.2: Magnetización de cada átomo antes (a) y después (b) de la adsorción de un átomo de Se (sitio más estable) en la superficie FeSiAl(110).

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

También se observa en dicha Figura que los átomos de Si y Al casi no presentan magnetización.

Este comportamiento diferente en el momento magnético local de los átomos de Fe puede ser explicado fácilmente si consideramos el entorno químico local y la relativa afinidad de estos con Si y Al. Estos últimos también presentan una leve polarización de espín en la aleación. Los cambios en el momento magnético pueden también ser explicados observando la banda d de la DOS cerca del nivel de Fermi para los átomos de Fe de la superficie (ver Figura 4.3(c)) y las PDOS para Si y Al (ver Figuras 4.3(e) y (g)). Hay una transferencia de carga desde el Si y el Al hacia el Fe, acorde con los resultados obtenidos por Legara y col. [40].

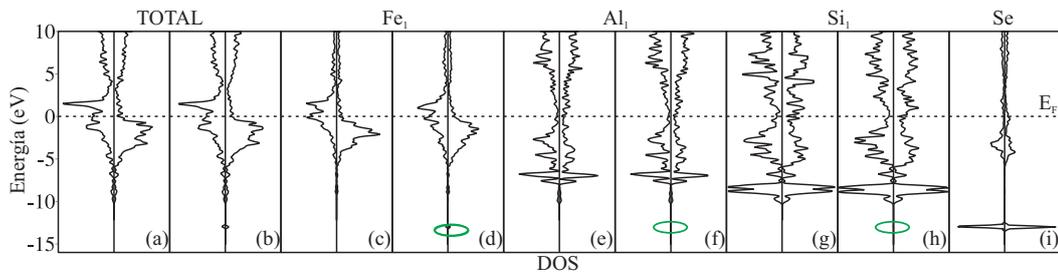


Figura 4.3: Curvas de DOS para la superficie FeSiAl(110) antes y después de la adsorción de un átomo de Se: Total antes (a) y después (b); PDOS sobre el átomo Fe_A antes (c) y después (d); PDOS sobre el átomo Al_1 antes (e) y después (f); PDOS sobre el átomo Si_1 antes (g) y después (h) y PDOS sobre el átomo Se (i).

Luego de la adsorción de un átomo de Se, los dos átomos de Fe del sitio H3 que se encuentran más lejos (2.64 \AA) y el átomo de Al debajo de éste, casi no presentan cambios en su momento magnético (ver Figura 4.2(b)); lo mismo ocurre con los átomos de la segunda capa. En cambio, los otros dos átomos de Fe del sitio tetra-coordinado, que están levemente más cerca del Se (2.34 \AA), muestran una visible disminución de su momento magnético (-16.7%). Esto puede apreciarse en la Figura 4.2(b) (comparar con la Figura 4.2(a)). El átomo de Se adsorbido posee una muy baja magnetización, inferior a la que adquieren los átomos de Si y Al por lo cual puede incluso considerarse que no posee.

La disminución en la contribución de espín “up” en la DOS cerca del nivel de

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Fermi está relacionada con la disminución en el momento magnético en un átomo de Fe en la superficie cuando el Se es adsorbido (ver Figura 4.3). Una pequeña interacción Al-Se es obtenida (ver Figuras 4.3(f)).

Fuertes enlaces Fe-Se se desarrollan a expensas del debilitamiento de los enlaces Fe-Fe superficiales y en menor medida de los enlaces Fe-Al (ver Figura 4.4).

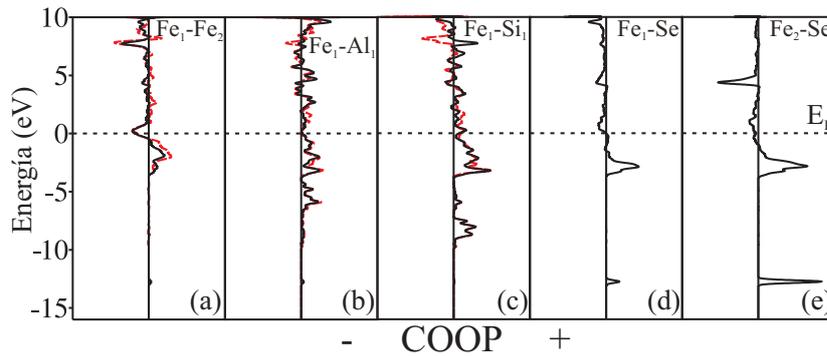


Figura 4.4: Curvas de COOP para los enlaces en la superficie FeSiAl(110) antes y después de la adsorción de un átomo de Se: Fe_A-Fe_B (a), Fe_A-Al (b), Fe_A-Si (c), Fe_A-Se (d) y Fe_B-Se (e); la línea roja punteada (negra llena) indica antes (después) de la adsorción de Se.

4.4.2. Adsorción de Se a diferentes cubrimientos

La adsorción de Se a diferentes cubrimientos (1/4, 1/2 y 1 MC) se estudió para el sitio más estable (H3) y para el sitio T más estable (T1), sólo para analizar posibles diferencias (ver Figura 4.5).

Cuando se considera el cubrimiento en el sitio hueco a 1/4 monocapa (MC) (ver Figura 4.5(a), izquierda), la separación entre la primera y segunda capa, Δ_{12} , se contrae entre -0.6 % y -6.2 % para átomos de Fe_A y de Si respectivamente, mientras que para los átomos de Fe_B hay una pequeña expansión (en la separación) del 0.4 %. La reconstrucción más importante ocurre para un cubrimiento de 1/2 MC (ver Figura 4.5(a), centro), donde átomos de Fe_B (no todos) y de Si contraen la separación en -6.5 % y -11.6 % respectivamente; en cambio, los átomos Fe_A y algunos Fe_B tienen una expansión de 3.8 % y 11.6 % respectivamente. Para

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

el cubrimiento de 1 MC (ver Figura 4.5(a), derecha), la separación de los átomos de Fe_A y de Si se contrae en -6.1% y -15.7% respectivamente; sin embargo, los átomos de Fe_B experimentan una expansión del 5.1%.

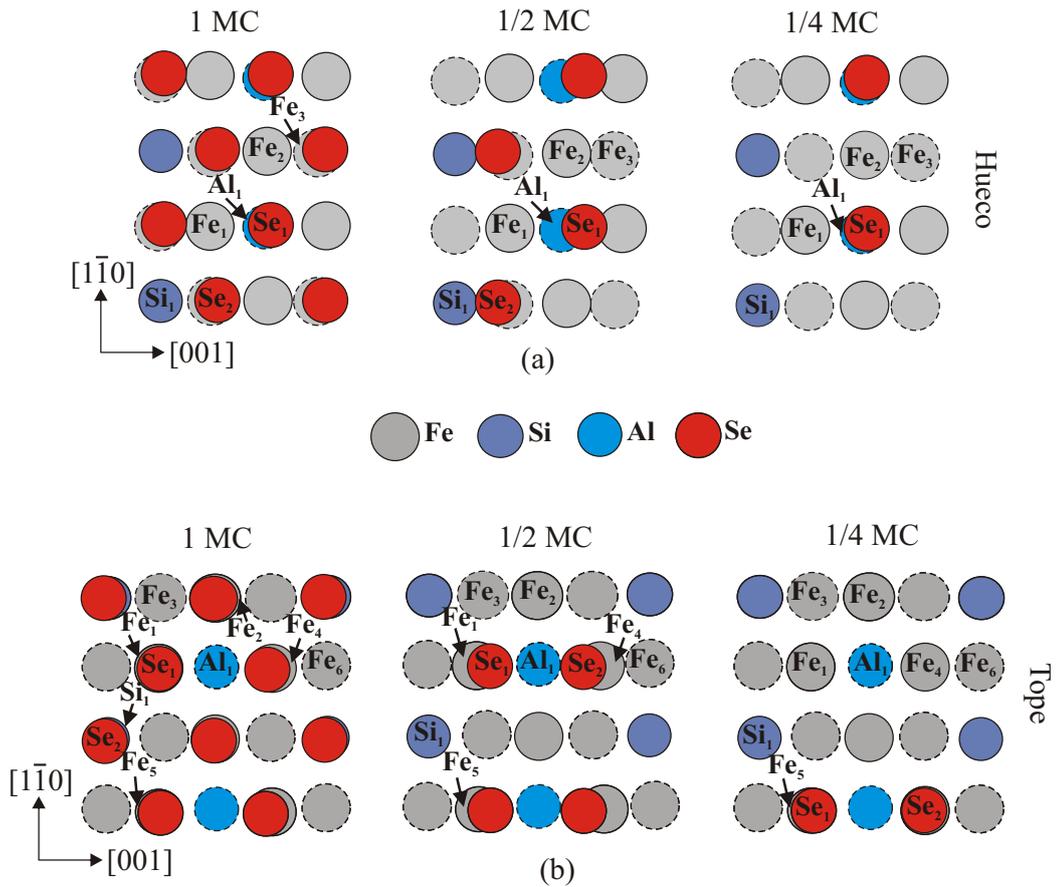


Figura 4.5: Vista esquemática superior de la superficie Se/FeSiAl(110) para 1/4 MC, 1/2 MC y 1 MC, para sitio hueco (a) y sitio tope (b). La línea punteada indica segunda capa. Fe (gris), Al (celeste), Se (rojo), Si (azul)

Por otro lado, para el cubrimiento en el sitio tope para 1/4 y 1/2 MC (ver Figura 4.5(b), izquierda y centro), casi todos los átomos de la superficie contraen la distancia entre las capas 1 y 2, siendo más notorio para 1/2 MC. Para el cubrimiento de 1 MC (ver Figura 4.5(b), derecha), todos los átomos de la superficie

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

contraen la separación entre las capas 1 y 2.

Respecto a la magnetización, para el cubrimiento en el sitio hueco, los átomos de Fe_A tienen un momento magnético ligeramente más alto comparado con los valores para la superficie pura, mientras que los átomos de Fe_B tienen un momento magnético menor (ver Figura 4.6 y comparar con Figura 4.2). Al igual que el caso de la adsorción de un átomo de Se, los átomos de Si, Al y Se presentan una pequeña magnetización pero no hay cambios significativos con el aumento del cubrimiento, lo cual puede observarse en la Figura 4.6.

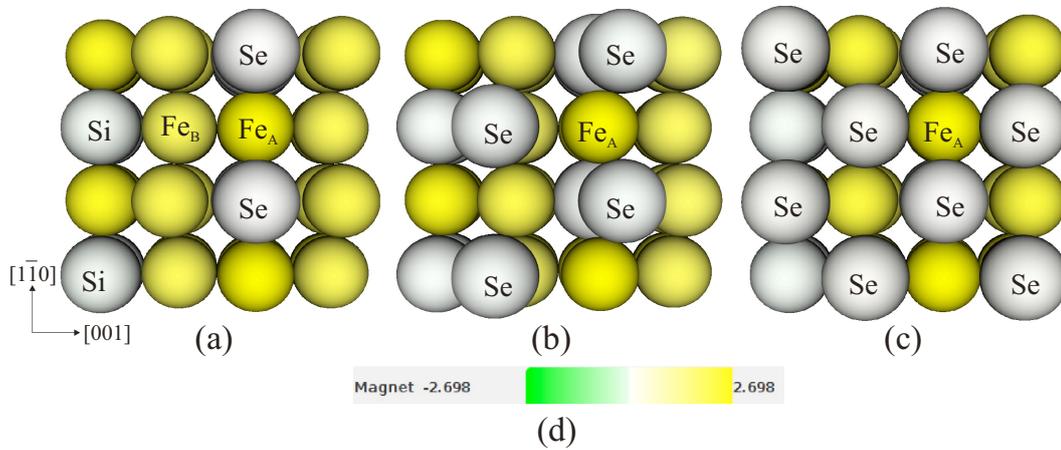


Figura 4.6: Magnetización para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio hueco: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). El gradiente de color para los valores se muestra en (d).

Los átomos de Fe muestran una disminución del momento magnético, que se puede apreciar más aún en el caso de 1/2 MC, donde ocurre la menor magnetización de todas las situaciones consideradas ($1.69 \mu_B$) (comparar Figuras 4.6(a), (b) y (c)). Esto se explica a partir de considerar la notable reestructuración en la superficie (ver Figura 4.5(a), centro).

En lo que respecta al sitio tope, los momentos magnéticos de los átomos Fe_A para 1/4 y 1/2 MC son mayores que el correspondiente a la superficie pura (ver Figura 4.7 y comparar con Figura 4.2). En el caso de cubrimiento de 1 MC, los momentos magnéticos de los átomos de Fe son menores (comparar Figuras 4.7(a), (b) y (c)). Los momentos magnéticos de los átomos Fe_B son menores que en la

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

superficie pura, pero estos valores aumentan ligeramente con el cubrimiento, y el valor más bajo es $1.43 \mu_B$ para el cubrimiento de $1/2$ MC (ver Figura 4.7(b)).

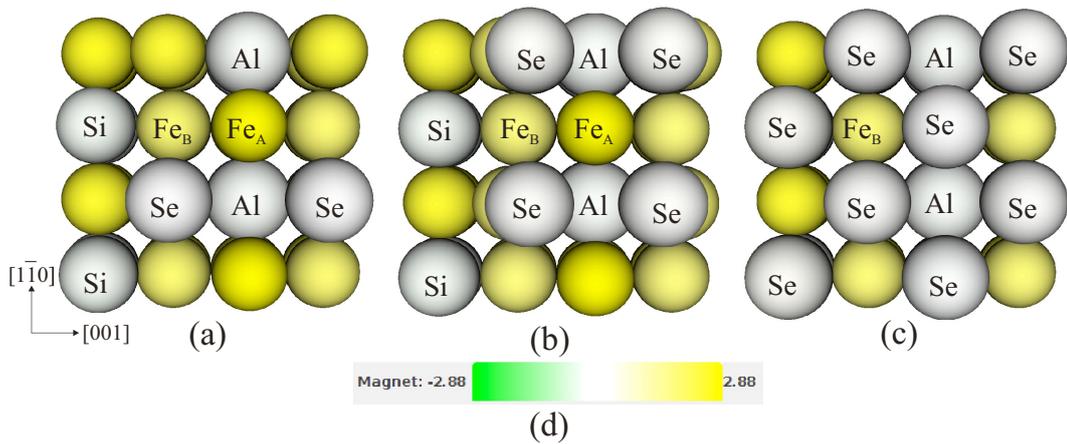


Figura 4.7: Magnetización para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio tope: $1/4$ MC (a), $1/2$ MC (b) y 1 MC (c). El gradiente de color para los valores se muestra en (d).

Nuevamente, los átomos de Si, Al y Se presentan una pequeña magnetización sin cambios significativos en los valores con el aumento del cubrimiento para los tres casos estudiados (ver Figura 4.7).

La energía de adsorción decrece de -5.28 eV ($1/4$ MC) a -2.20 eV (1 MC) en el sitio hueco. Esto es debido a que la interacción Se-Se es posible para el cubrimiento de 1 MC, y no para el cubrimiento de $1/4$ MC. Por otro lado, en el caso del sitio tope las configuraciones estables se dan para $1/2$ y 1 MC con energías de adsorción de -3.66 eV y -3.50 eV respectivamente.

El análisis de la estructura electrónica (DOS) antes de la adsorción de Se en FeSiAl(110), permite interpretar la interacción adsorbato-sustrato luego de la misma (comparar Figura 4.3 con las Figuras 4.8 y 4.9). Luego de la adsorción de Se, los orbitales metálicos más afectados son Fe $4s$ y $4p$, al igual que lo reportado por Gonzalez y col.^[99] para Se/Fe(110).

El comportamiento del momento magnético de los átomos de Fe es consecuencia del aumento de la contribución del espín “up” en la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre el átomo Fe₁ (tipo A) cercana al nivel de Fermi (ver

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Figuras 4.8(b), (h) y (n) y Figuras 4.9(b), (h) y (n)), y con la disminución de la contribución del espín “up” a la PDOS para el átomo Fe₂ (tipo B) cercana a la energía de Fermi (E_F) (ver Figuras 4.8(c), (i) y (o) y Figuras 4.9(c), (i) y (o)).

Las curvas de la PDOS para los átomos de Si y Al muestran una ligera polarización de espín (ver Figuras 4.8 y 4.9), lo cual es coincidente con lo observado en las Figuras 4.6 y 4.7.

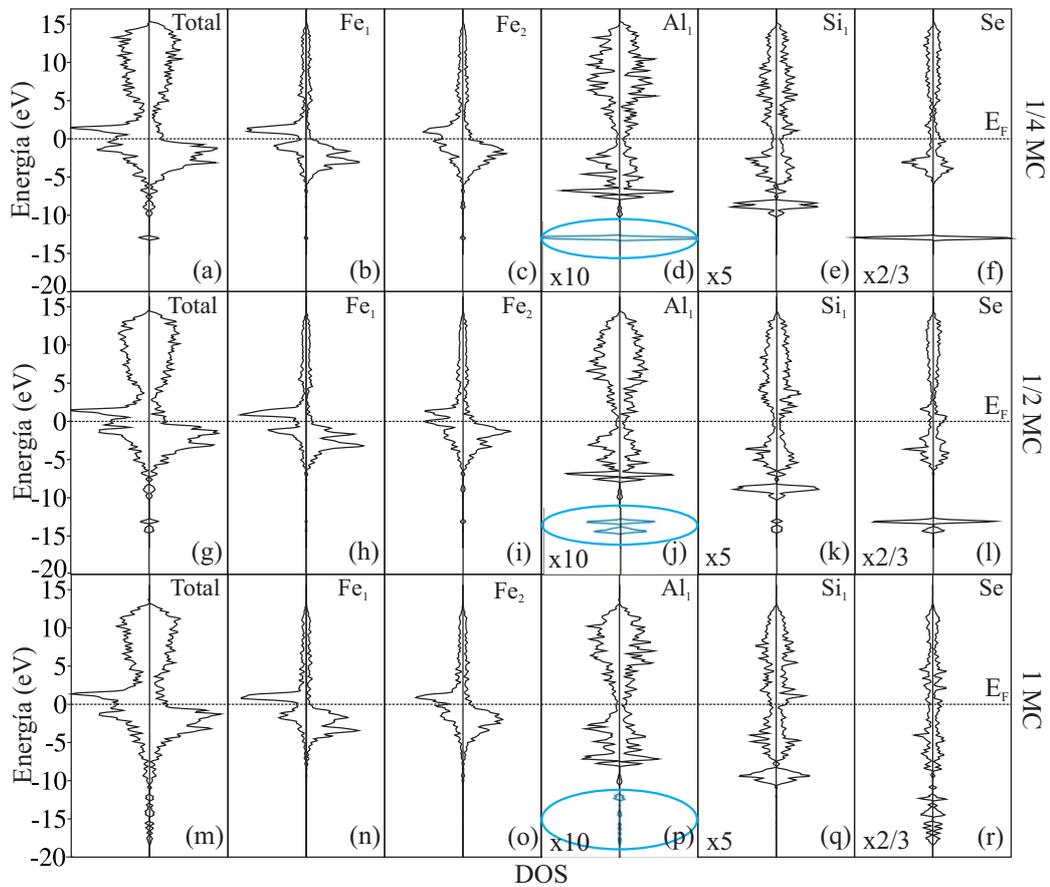


Figura 4.8: Curvas de DOS para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio hueco: Total (a), (g) y (m); PDOS sobre el átomo Fe₁ (b), (h) y (n), PDOS sobre el átomo Fe₂ (c), (i) y (o); PDOS sobre el átomo Al₁ (d), (j) y (p); PDOS sobre el átomo Si₁ (e), (k) y (q); PDOS sobre el átomo Se (f), (l) y (r). La elipse indica un área aumentada 100x. Átomos indicados en Figura 4.5.

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

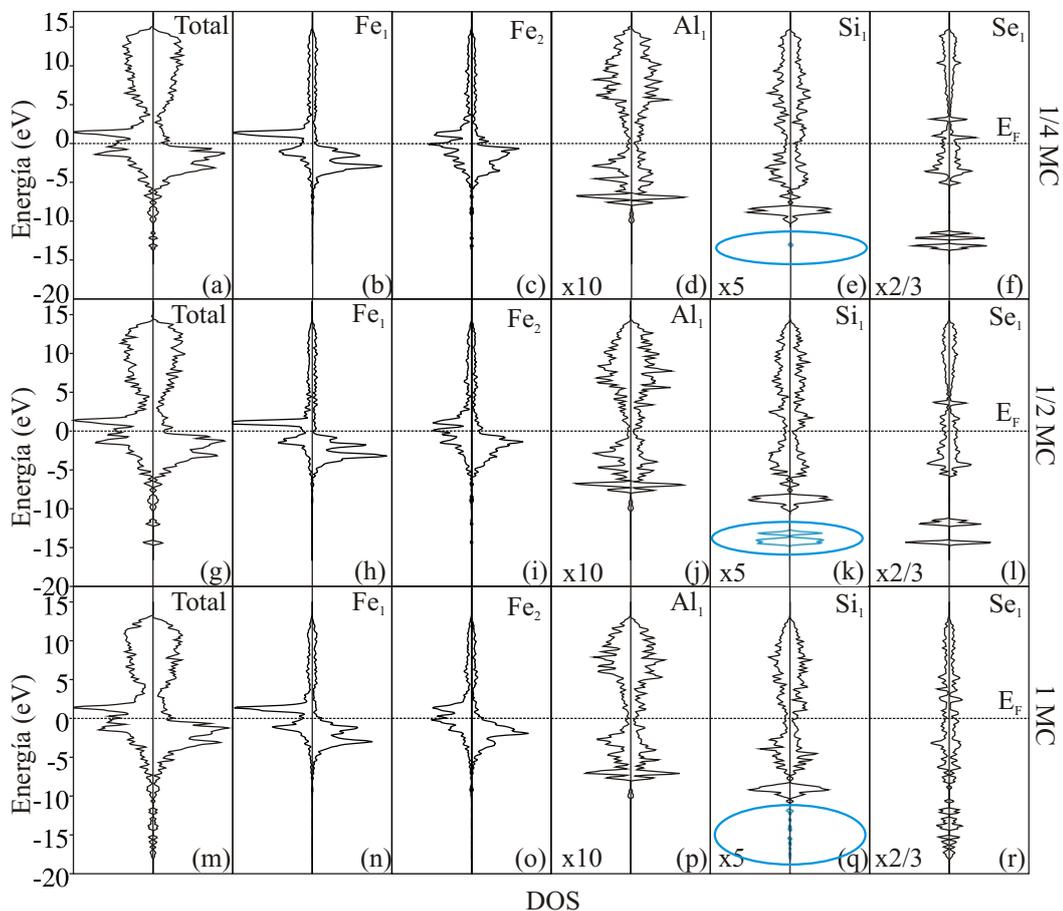


Figura 4.9: Curvas de DOS para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio tope: Total (a), (g) y (m); PDOS sobre el átomo Fe₁ (b), (h) y (n), PDOS sobre el átomo Fe₂ (c), (i) y (o); PDOS sobre el átomo Al₁ (d), (j) y (p); PDOS sobre el átomo Si₁ (e), (k) y (q); PDOS sobre el átomo Se (f), (l) y (r). La elipse indica un área aumentada 100x. Átomos indicados en Figura 4.5.

En el caso del sitio hueco, la proyección de los orbitales Se 4p presentan una contribución en la región de la banda d del Fe produciendo un ensanchamiento para todos los cubrimientos (comparar Figuras 4.3 (a) y (b) con Figuras 4.8(a) y (b)). Para 1/4 de MC, el orbital 4s del Se presenta un pico agudo a -13.1 eV por debajo de la energía de Fermi, el cual es 1.8 eV más estable que el correspondiente a Fe(110). Cuando el cubrimiento incrementa a 1/2 MC, el pico disminuye en

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

intensidad y se divide.

Para 1 MC, las bandas 4s y 4p de Se muestran una fuerte hibridización, con la banda 4p de Se extendiéndose desde la E_F hasta -10.0 eV y la banda 4s de Se extendiéndose desde -11.5 eV hasta -18.8 eV (ver Figuras 4.8(f), (l) y (r)). Este pico agudo aparece también en las proyecciones de Fe y muestra el mismo comportamiento que en el caso de la proyección de Se cuando el cubrimiento se incrementa (ver PDOS sobre Fe_1 y Fe_2 en la Figura 4.8).

Las PDOS sobre el Al muestra un pequeño pico a -13.1 eV debido a las interacciones con el orbital 4p de Se a 1/4 de MC, que se divide y disminuye en intensidad para 1/2 y 1 MC (ver Figuras 4.8(d), (j) y (p)). En el caso del átomo de Si, el pico es pequeño a 1/4 de MC, se divide y aumenta en intensidad para 1/2 MC, mientras que para 1 MC se divide en varios picos y disminuye su intensidad considerablemente (ver Figuras 4.8(e), (k) y (q)). Este comportamiento es debido a las interacciones Se-Se que aparece a partir de 1/2 MC de cubrimiento.

Cuando la adsorción es en el sitio tope, la hibridización aparece para 1/4 de MC, debido a la interacción Se-Se (ver Figura 4.9). En este caso, los átomos de Al no se ven afectados luego de la adsorción de Se (ver Figura 4.9(d)).

Respecto a los cambios en el enlace químico, luego de la adsorción de Se en el sitio hueco, las curvas de COOP para el enlace Fe-Fe muestran una pequeña disminución en el área entre -5.0 eV y E_F , lo cual es un indicativo de debilitación del enlace (comparar Figuras 4.10(a), (g) y (m) con Figura 4.4 (a)). También aparece un pequeño pico a -13.0 eV para 1/4 y 1/2 MC, mientras que para 1 MC se puede observar una pequeña hibridización desde -17.0 a -7.0 eV.

El enlace Fe-Al prácticamente no muestra cambios excepto por un pequeño pico a -13.0 eV que desaparece cuando el cubrimiento aumenta (comparar Figuras 4.10(b), (h) y (n) con Figura 4.4 (b)). El enlace Fe_1 -Si no muestra grandes cambios luego de la adsorción de Se.

En el caso de Fe_3 -Si, para 1/2 MC aparecen varios picos en la región -14.0 a -13.0 eV. A 1/4 de MC se desarrolla una importante interacción Fe-Se entre -3.0 y -13.0 eV (ver Figura 4.10(d)).

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

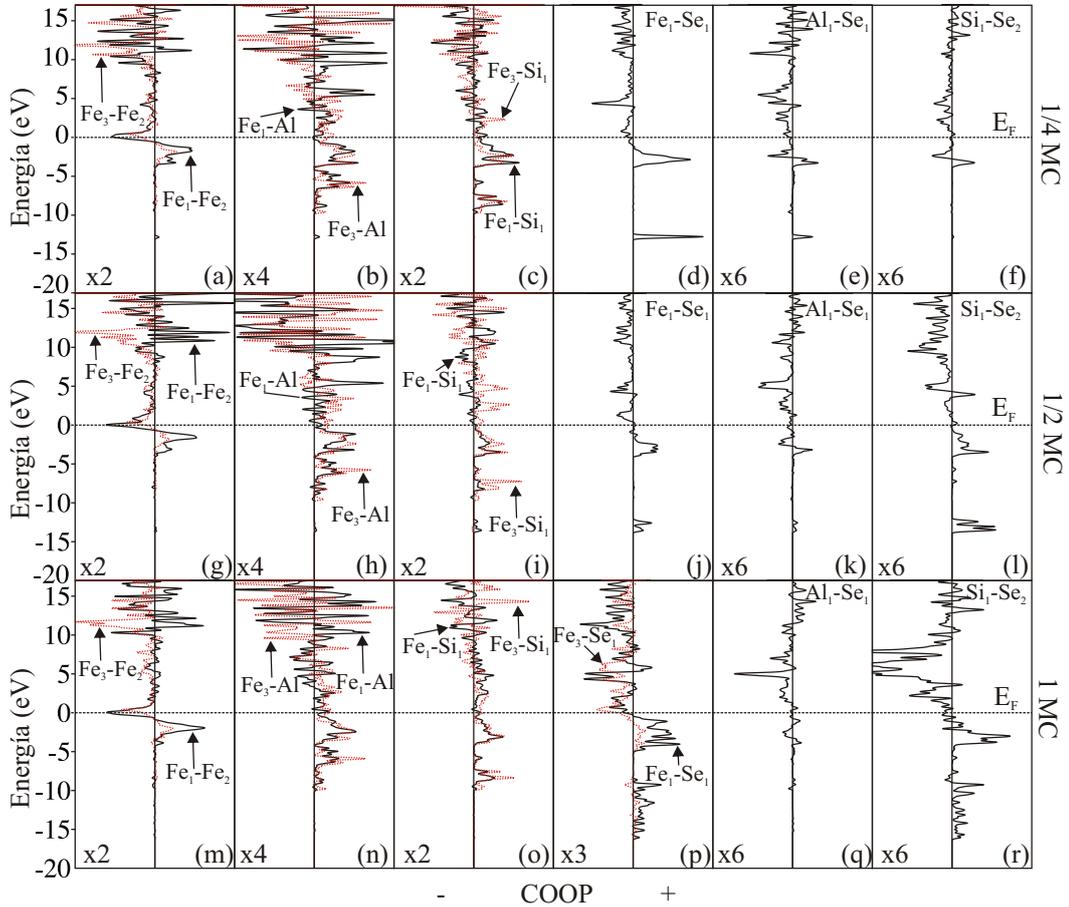


Figura 4.10: Curvas de COOP para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio hueco para los enlaces: Fe-Fe (a), (g) y (m); Fe-Al (b), (h) y (n); Fe-Si (c), (i) y (o); Fe-Se (d), (j) y (p); Al-Se (e), (k) y (q); Si-Se (f), (l) y (r). Átomos indicados en Figura 4.5.

A 1/2 y 1 MC los picos Fe-Se disminuyen en intensidad y se amplían en la región (-15.0, -14.0)eV y (-4.0 eV, E_F) para 1/2 MC y (-17.0, -14.0)eV y (-5.0 eV, E_F) para 1 MC (comparar Figuras 4.10(d) con 4.10(j) y (p) respectivamente).

En el caso de las curvas de COOP de Al-Se, se observa un pico a -13.0 eV para el cubrimiento de 1/4 de MC, el cual se divide y disminuye en intensidad para 1/2 y 1 MC (ver Figuras 4.10(e), (k) y (q)). Además, se pueden observar varios picos en la región (-5.0 eV, E_F) que muestran una disminución en la intensidad

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

cuando el cubrimiento aumenta.

En el caso del enlace Si-Se, para 1/4 de MC hay dos picos en (-5.0 eV, E_F), uno enlazante y otro antienlazante, los cuales se vuelven enlazantes para 1/2 y 1 MC (ver Figuras 4.10(f), (l) y (r)). Para 1/2 MC, aparecen varios picos enlazantes en la región (-14.0, -13.0)eV, mientras que a 1 MC los orbitales s y p se expanden y ocupan la región (-17.0, -7.0)eV. El enlace Se-Se sólo se forma para cubrimiento de 1 MC y su curva de COOP presenta hibridización en las regiones (-17.0, -10.0)eV y (-4.0 eV, E_F) (no mostrada en la Figura 4.10).

El enlace Fe_1-Fe_2 es el más afectado luego de la adsorción de Se, el cual se debilita a medida que aumenta el cubrimiento (-38.9% para 1/4 de MC, -48.0% para 1/2 MC y -52.8% para 1 MC) (ver Tabla 4.1). Sin embargo, la población de solapamiento de Fe_3-Fe_1 muestra un incremento para 1/4 de MC (+20.5%) y una disminución para 1/2 y 1 MC (-2.2% y -9.4% respectivamente). Este comportamiento puede ser explicado considerando la reconstrucción de la superficie a diferentes cubrimientos.

Los OP de los enlaces Fe_3-Al y Fe_3-Si muestran un incremento luego de la adsorción de Se. La población de solapamiento del enlace Fe_1-Si disminuye para 1/2 y 1 MC, mientras que se observa un incremento para 1/4 de MC (+0.2%). La población de solapamiento de los enlaces Fe_1-Al se ve debilitada luego de la adsorción de Se (ver Tabla 4.1).

Se detectan enlaces Si-Se y Al-Se para todos los cubrimientos, aunque para este último los valores de OP son muy bajos. El valor más importante de OP de Si-Se es para 1/2 MC en el sitio hueco (OP: 0.604; $d_{Si-Se} = 2.317 \text{ \AA}$).

Se desarrolla un enlace Fe-Se para todos los cubrimientos en los sitios tope siendo el más importante para 1/4 MC (OP 0.774; $d_{Fe-Se} = 2.23 \text{ \AA}$). En el caso del sitio hueco, el OP del enlace Fe-Se presenta valores similares para 1/2 y 1 MC, donde se detecta una segunda interacción Fe-Se. Sin embargo, el OP más importante para el enlace Fe-Se se encuentra a 1/4 MC (0.554) (ver Tabla 4.1).

Si comparamos ambos sitios, hueco y tope, los enlaces Fe_1-Fe_2 en el sitio tope son debilitados pero no en línea con el incremento de cubrimiento de Se en la superficie, como sí ocurre en el caso para el sitio hueco (comparar Figura 4.10(a), (g) y (m) con Figura 4.11(a), (f) y (k)).

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Tabla 4.1: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento (OP), $\Delta OP\%$ y distancias para FeSiAl(110) antes y después de la adsorción de Se en el sitio hueco. El porcentaje de cambio es con respecto a la superficie pura. La geometría se muestra en la Figura 4.5.

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	$\Delta OP\%$	Distancia (Å)
	s	p	d				
Superficie pura							
Fe ₁	0.60	0.37	7.59	Fe ₁ -Fe ₂	0.285		2.539
Fe ₃	0.55	0.24	6.54	Fe ₁ -Fe ₃	0.067		2.879
Si	1.44	2.02	0.00	Fe ₁ -Si	0.394		2.447
Al	1.17	1.30	0.00	Fe ₁ -Al	0.263		2.539
				Fe ₃ -Si	0.295		2.428
				Fe ₃ -Al	0.232		2.490
Superficie + Se (1/4 ML)							
Fe ₁	0.55	0.44	6.89	Fe ₁ -Fe ₂	0.174	-38.9	2.583
Fe ₃	0.56	0.24	6.63	Fe ₁ -Fe ₃	0.081	+20.5	2.871
Si	1.17	1.31	0.00	Fe ₁ -Si	0.395	+0.2	2.406
Al	1.43	1.96	0.00	Fe ₁ -Al	0.241	-8.5	2.573
Se	1.75	4.23	0.06	Fe ₁ -Se ₁	0.554	-	2.332
				Si-Se ₁	0.0006	-	3.962
				Al-Se ₁	0.009	-	3.723
				Fe ₃ -Si	0.303	+2.7	2.388
				Fe ₃ -Al	0.246	+5.9	2.490
Superficie + Se (1/2 ML)							
Fe ₁	0.49	0.35	6.83	Fe ₁ -Fe ₂	0.148	-48.0	2.552
Fe ₃	0.56	0.27	6.79	Fe ₁ -Fe ₃	0.066	-2.2	3.050
Si	1.18	1.32	0.00	Fe ₁ -Si	0.198	-49.9	2.535
Al	1.35	1.84	0.00	Fe ₁ -Al	0.217	-17.5	2.714
Se	1.77	4.18	0.06	Fe ₁ -Se ₁	0.353	-	2.486
				Si-Se ₁	0.604	-	2.317
				Al-Se ₁	0.002	-	3.862
				Fe ₃ -Si	0.336	+14.0	2.341
				Fe ₃ -Al	0.257	+11.0	2.490
				Se ₁ -Se ₂	0.006	-	3.071
Superficie + Se (1 ML)							
Fe ₁	0.51	0.30	6.87	Fe ₁ -Fe ₂	0.134	-52.8	2.576
Fe ₃	0.55	0.25	6.75	Fe ₁ -Fe ₃	0.061	-9.4	2.942
Si	1.17	1.31	0.00	Fe ₁ -Si	0.287	-27.1	2.449
Al	1.39	1.70	0.00	Fe ₁ -Al	0.219	-16.8	2.649
Se	1.75	3.14	0.18	Fe ₁ -Se ₁	0.394	-	2.412
				Fe ₁ -Se ₂	0.038	-	2.953
				Si-Se ₁	0.142	-	2.945
				Al-Se ₁	0.002	-	3.970
				Fe ₃ -Si	0.361	+22.4	2.412
				Fe ₃ -Al	0.244	+5.3	2.490
Se ₁ -Se ₂	0.258	-	2.509				

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Para el sitio tope, el debilitamiento más importante se encuentra para un cubrimiento de 1/2 MC (-30.0%) seguido por el cubrimiento de 1 MC, siendo para el caso 1/4 de MC de sólo 6.0%. Por otro lado, los enlaces OP Fe₁-Fe₃ aumentan para todos los cubrimientos, siendo el más importante a 1/2 MC con 37.7%. Esto se puede explicar considerando la gran reconstrucción que se observa en la superficie después de la adsorción de Se. Los enlaces Fe₄-Fe₆ aumentan para 1/4 y 1/2 MC, pero se debilitan para 1 MC.

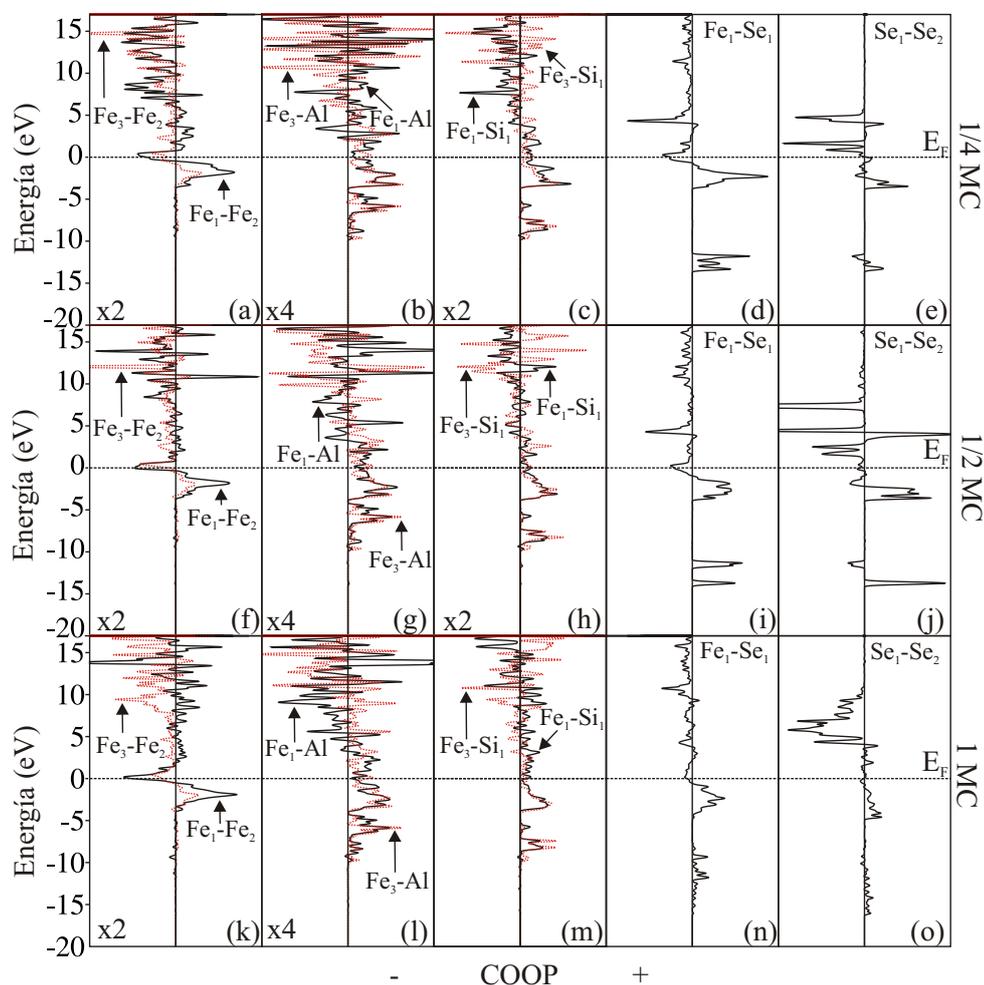


Figura 4.11: Curvas de COOP para el sistema Se/FeSiAl (110) en el sitio tope para los enlaces: Fe-Fe (a), (f) y (k); Fe-Al (b), (g) y (l); Fe-Si (c), (h) y (m); Fe-Se (d), (i) y (n); Se-Se (e), (j) y (o). Átomos indicados en Figura 4.5.

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

El comportamiento de los enlaces Fe-Si y Fe-Al es aleatorio en comparación al sitio hueco. La mayor diferencia entre los dos casos considerados es que en el sitio tope, un enlace Se-Se es detectado para todos los cubrimientos, siendo el más importante observado para 1/2 MC.

Las Figuras 4.12 y 4.13 muestran la diferencia de carga que experimenta cada átomo con el aumento del cubrimiento de Se para los sitios hueco y tope respectivamente.

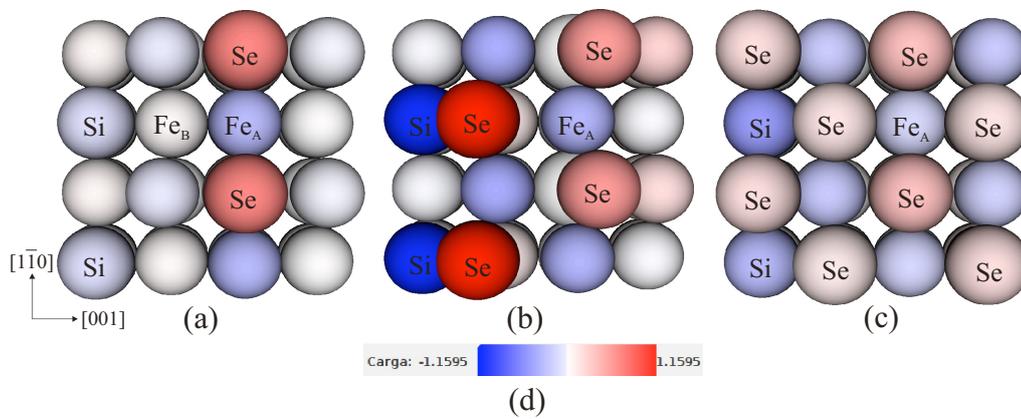


Figura 4.12: Diferencia de carga para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio hueco: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). Escala de valores (d).

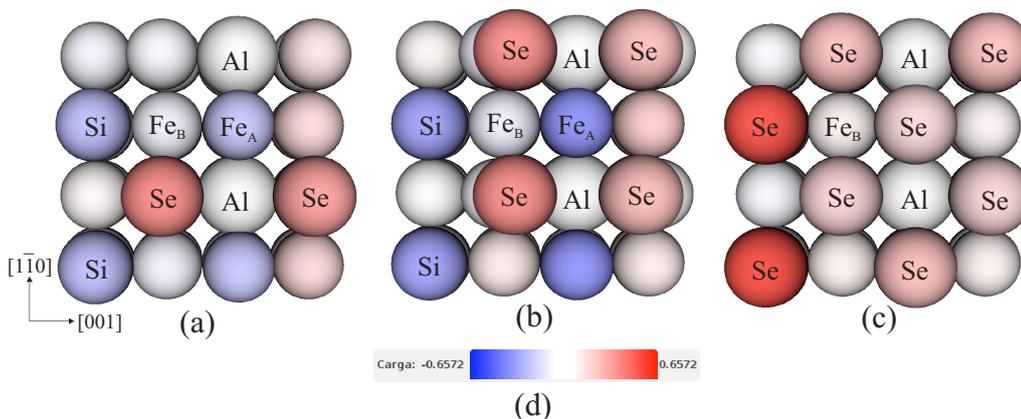


Figura 4.13: Diferencia de carga para cada átomo en el sistema Se/FeSiAl(110) para el sitio tope: 1/4 MC (a), 1/2 MC (b) y 1 MC (c). Escala de valores (d).

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Los átomos de Si, Se y los Fe mas cercanos a estos últimos son los que presentan más cambios en los tres cubrimientos (ver Figuras 4.12 y 4.13).

En las Figuras 4.12 y 4.13 puede observarse que los átomos de Al no presentan cambios apreciables en sus cargas.

Los átomos de Se pierden carga, es decir electrones (diferencia de carga más positiva); siendo más significativas para el sitio hueco en el caso de 1/2 MC y para el sitio tope en 1 MC. Por el contrario, en ambas situaciones, los átomos de Si presentan mayores cargas negativas (ver Figuras 4.12(b) y 4.13(c)). Es evidente que hay una transferencia de carga desde el Se hacia el Si y el Fe cercanos.

Las cargas de los átomos de Fe también se ven afectadas pero dependen del entorno químico. Los átomos de Fe tipo B presentan poco cambio en sus diferencias de carga con el aumento de cubrimiento en ambos sitios; sin embargo, en los átomos tipo A se observan mayores diferencias respecto de estos últimos. Las mayores diferencias de carga para Fe_A se da en los cubrimientos de 1/2 MC (ver Figuras 4.12(b) y 4.13(b)). Comparando las Figuras 4.12 y 4.13 con las Figuras 4.6 y 4.7 se observa una cierta correlación entre magnetización y diferencia de carga para los diferentes comportamientos de los átomos de Fe.

4.5. Conclusiones

Usando cálculos de DFT periódicos, se encontró que el sitio más estable para la adsorción de Se es un sitio hueco tetracoordinado formado por átomos de Fe. En dicho sitio, la energía de adsorción decrece de -5.28 eV a -2.20 eV cuando se incrementa el cubrimiento de 1/4 a 1 MC. Para el caso del sitio tope, segundo sitio más estable considerado, no se encontró una tendencia; siendo la energía más estable para el cubrimiento de 1/2 de MC. La superficie sufre una importante reconstrucción para 1/2 MC de cubrimiento en ambos casos.

El gráfico de DOS indica una fuerte hibridización para la proyección de Se a 1 MC y también en las proyecciones de Fe, Al y Si.

El OP del enlace Fe-Fe de la superficie disminuye para todos los cubrimientos en ambos casos. En la primer y segunda capa, el enlace Fe-Fe aumenta para 1/4 de MC y disminuye para 1/2 y 1 MC para el caso del sitio hueco, mientras que para el sitio tope aumenta para todos los cubrimientos. Se desarrollan enlaces

4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LÁMINAS DE SE/FESIAL(110)

Fe-Se para ambos sitios en todos los cubrimientos, siendo el valor de OP más importante 0.774 a 1/4 de MC en el sitio tope. En el caso del sitio hueco, para 1/2 MC hay una fuerte interacción Si-Se. Un enlace Se-Se está presente para todos los cubrimientos para el sitio tope. En el sitio hueco, hay una pequeña interacción Se-Se a 1/2 MC (0.006) que se incrementa notablemente para 1 MC (0.258).

Los átomos de Se transfieren parte de su carga a los átomos de Si y de Fe cercanos, observándose la mayor diferencia de carga en estos átomos para el caso de 1/2 MC en el sitio hueco.

El momento magnético local aumenta para Fe_A y disminuye para Fe_B . La reducción más importante en el momento magnético local de Fe_B se obtiene para 1/2 MC. El momento magnético medio disminuye porque la aleación está compuesta mayormente por átomos Fe_B . Esta aleación tiene un ferromagnetismo estable y sus interesantes propiedades magnéticas son mejoradas por la adsorción de Se. Por ello, el mejor cubrimiento para apantallar las EMI es el cubrimiento de 1 MC.

Capítulo 5

Herramienta para el análisis visual de datos físicos: VSurface

5.1. Introducción

El objetivo común de los distintos procesos de visualización es la obtención de representaciones visuales interactivas con el propósito de ampliar la adquisición y el uso del conocimiento, además de hacerlo de una manera más rápida optimizando el tiempo de la persona frente a la computadora personal.

En esta tesis se desarrolló una herramienta para el análisis visual de datos de interés para Física del Estado Sólido y Física de Superficies, en particular se visualizará la posición, la magnetización y la diferencia de carga de cada átomo del sistema en estudio; en nuestro caso, será de la superficie FeSiAl(110) y para el cubrimiento de Se sobre ésta a $1/4$, $1/2$ y 1 monocapa (MC).

Si el análisis de grandes cantidades de datos se vuelve demasiado engorroso en varios dominios, el análisis visual interactivo a menudo puede proporcionar nuevas soluciones. Además, el análisis visual combina los puntos fuertes de la percepción humana y la cognición con los del análisis computacional^[100-102].

El análisis visual interactivo proporciona un marco interactivo e iterativo de exploración y análisis, donde el usuario realiza el análisis, respaldado por una variedad de herramientas de análisis computacional. Esto ayuda al experto a explorar y analizar los datos y comprender las relaciones complejas, y a menudo

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

ocultas, entre ciertos aspectos de los datos^[103].

En la actualidad existen diversos programas que permiten visualizar la geometría y distintas propiedades físicas de los sistemas en estudio. Algunos de los más relevantes en el contexto de Física de Superficies son CrystalMaker^[104], VESTA^[105], P4VASP^[106], GaussView 6^[107] y Jmol^[108]. VESTA, por ejemplo, es un programa gratuito que permite visualizar la densidad de la transferencia de carga además de la geometría del sistema y distancias interatómicas. Sin embargo, de acuerdo a nuestro conocimiento, no han sido desarrolladas herramientas que permitan visualizar la diferencia de carga neta ni la magnetización que sufre o experimenta cada átomo. Visualizar esta diferencia de carga permite ver gráficamente cuales son las interacciones presentes para cada átomo. Esto es útil a la hora de obtener y analizar el orden del enlace (BO) el cual se calcula cuantitativamente con otro método; este mismo método proporciona la población de solapamiento (OP), que junto con el BO permiten analizar el enlace químico entre átomos u orbitales. También se puede observar cómo es la diferencia de carga en las diferentes capas.

De la diferencia de carga se puede inferir la transferencia de carga, cuyo análisis nos permitiría saber, por ejemplo, si hay una donación o una retrodonación entre sustrato-adsorbato. Recordemos que donación es transferencia de carga desde el sustrato al adsorbato, mientras que la retrodonación es desde el adsorbato al sustrato.

Visualizar la magnetización de cada átomo, nos permitiría determinar el carácter ferromagnético o no de la superficie. Los átomos de la superficie se ven afectados de diferente manera de acuerdo a su posición respecto del adsorbato, no solo en su magnetización sino también en su BO total y los OP.

En este contexto y en el marco de esta tesis, se desarrolló VSurface, una herramienta de visualización para datos físicos que integra una vista en 3 dimensiones de varios conjuntos de datos de la superficie (sistema) con un conjunto de interacciones necesarias para explorar este espacio y posibilitar un análisis rápido y efectivo de los datos.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

5.2. VSurface

VSurface es una herramienta de visualización muy intuitiva que permite al usuario observar, explorar e interactuar con el sistema en estudio, brindando la posibilidad de cargar diferentes conjuntos de datos e interactuar con ellos. Cada átomo es representado con una esfera, y dependiendo del elemento se seleccionará el color precargado en el programa con anterioridad.

VSurface permite trabajar en simultáneo con cuatro archivos de datos del sistema en simultáneo, en nuestro caso de una misma superficie con o sin cubrimiento, y poder visualizar en escalas de colores sus valores de magnetización y la diferencia de carga para cada uno de los átomos.

Por el momento, el archivo ejecutable se puede ubicar en cualquier directorio, siempre que los archivos a leer se encuentren en el mismo.

Al iniciar el programa aparecen en pantalla cuatro vistas de la superficie como se observa en la Figura 5.1. En particular para el caso ejemplificado se visualizan las superficies FeSiAl(110), Se/FeSiAl(110) 1/4 MC, Se/FeSiAl(110) 1/2 MC y Se/FeSiAl(110) 1 MC. En el caso de las tres últimas es para el cubrimiento en el sitio hueco.

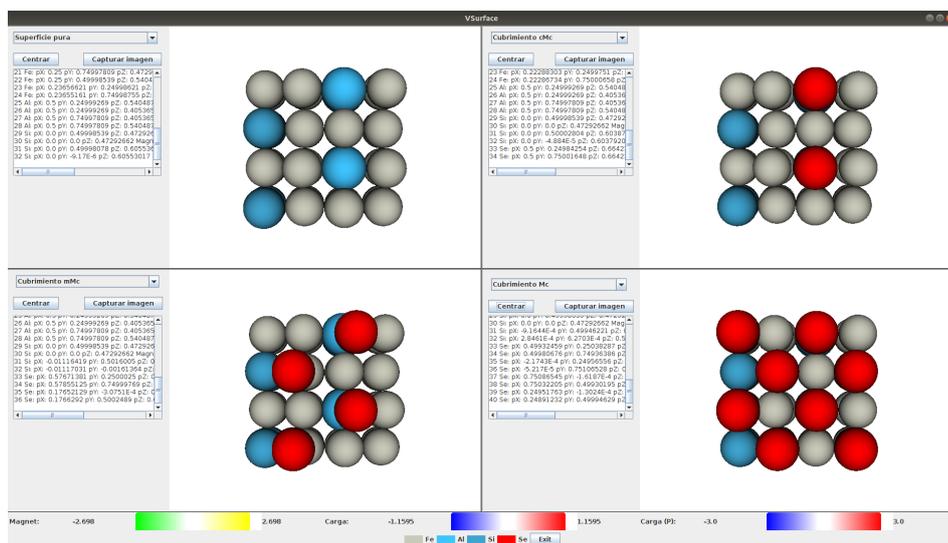


Figura 5.1: Pantalla de inicio del VSurface. En la parte inferior se puede observar la escala de colores seleccionada para representar cada elemento (Fe, Al, Si, Se).

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

Además de la visualización de cada átomo en la posición final luego de la relajación, se puede observar la magnetización de cada átomo y la diferencia de carga con gradientes de color, como se observan en la Figura 5.2.

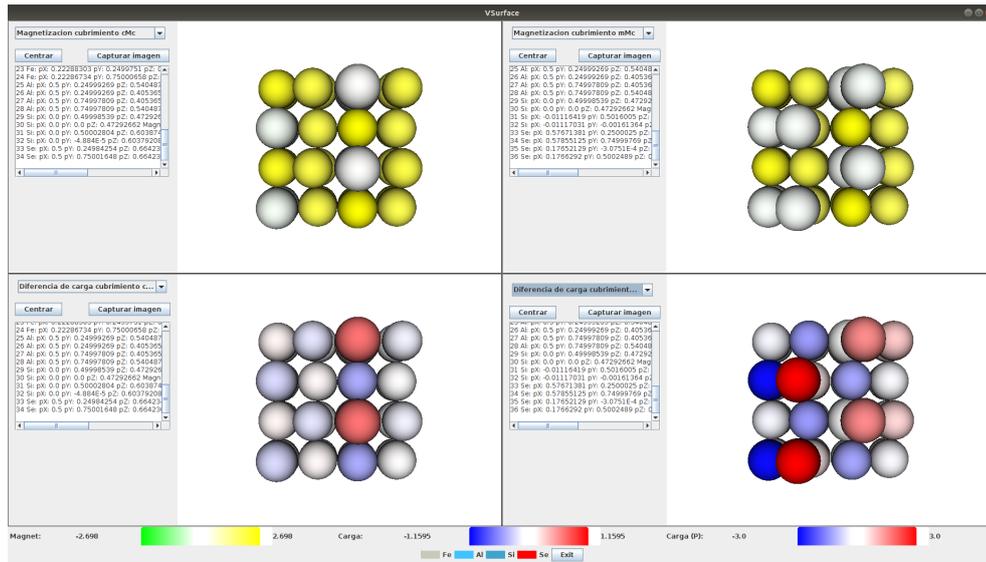


Figura 5.2: Magnetización y diferencia de carga para la superficie con cubrimiento en el sitio hueco para 1/4 MC y 1/2 MC. En la parte inferior se pueden observar las escalas de colores utilizadas para cada magnitud, donde los números a cada lado representan el mínimo (izquierda) y el máximo valor (derecha) que la escala toma como referencia. El color blanco representa el valor neutro, tanto para magnetización como diferencia de carga.

Para determinar los extremos del gradiente de color, el software calcula el máximo valor absoluto de magnetización (o diferencia de carga) y lo utiliza como máximo valor, y al mínimo valor lo obtiene multiplicando al valor obtenido por (-1).

VSURFACE permite al usuario girar la superficie (ver Figura 5.3), centrarla para que se vea como en la situación inicial, y sacar una captura de la superficie en la vista y orientación elegida.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

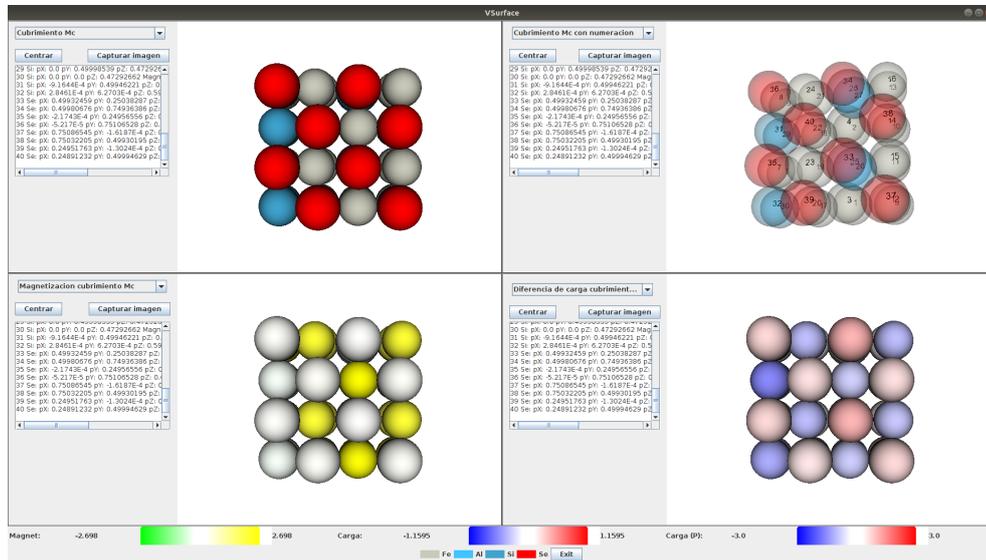


Figura 5.3: Captura del VSurface: superficie Se/FeSiAl(110) 1 MC en las distintas opciones de visualización disponibles.

En referencia a las imágenes que se obtienen con este software, la calidad de las mismas es notablemente buena en comparación con otros softwares disponibles actualmente.

Como se observa en las figuras presentadas a lo largo de este capítulo, del lado izquierdo a cada superficie visualizada se encuentra la siguiente información de cada átomo de la superficie elegida: número de átomo para identificarlo, posición, magnetización y diferencia de carga.

Para saber a qué átomo corresponde cada número, en el menú de superficies a visualizar, se encuentra la opción “con numeración”. Esta opción nos permite identificar a los átomos como se observa en la Figura 5.4.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

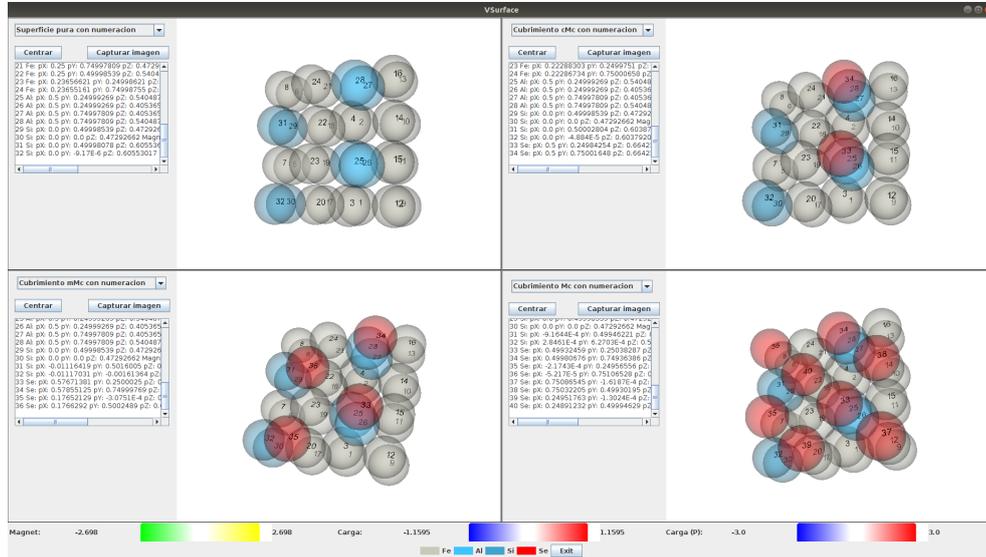


Figura 5.4: Captura del VSURFACE: superficies con los átomos identificados según color y número.

5.2.1. Transformación de los datos

VSURFACE permite trabajar con los datos obtenidos desde el software VASP. Para esto, es necesario adecuar los datos obtenidos al formato con el que trabaja nuestra herramienta de visualización.

Se requerirá el uso de unos pocos archivos VASP pero ninguna corrida adicional. XDATCAR (de la corrida de relajación del sistema) proporciona la información referida a la posición de los átomos y OUTCAR (de la corrida para obtener la DOS) brinda los valores de la magnetización para cada átomo del sistema. Mediante la ejecución de un script que edita la información de los archivos CHGCAR del VASP, se obtiene el archivo ACF.dat que contiene las cargas de Bader para cada átomo del sistema. Luego de un cálculo sencillo se obtiene la diferencia de carga neta para cada átomo, permitiendo determinar la diferencia de carga entre ellos.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

5.2.1.1. Posición de los átomos: XDATCAR

Dado que queremos observar la posición final de la superficie estudiada, utilizaremos los datos correspondientes a la última iteración. Es cierto que esta información la brinda el archivo CONTCAR pero la idea es a futuro poder ver los movimientos de los átomos desde su posición inicial a la final luego de la relajación; es por ello que se utiliza el archivo XDATCAR en lugar del CONTCAR.

En la Figura 5.5(a) se observa el formato del archivo XDATCAR, y en la Figura 5.5(b) cómo deben quedar transformados los datos. Se debe tener en cuenta que actualmente el archivo debe tener los datos de la posición correspondientes a una única iteración. En nuestro caso, la iteración final.

XDATCAR				FeSiAlcMc2.txt			
FeAlSi(110) + Se 1/4 ML				FeAlSi(110);+;Se1/4ML;			
1				1;;;			
5.750000	0.000000	0.000000		5.750.000;0;0;			
0.000000	8.131973	0.000000		0;8.131.973;0;			
0.000000	0.000000	30.090350		0;0;30.090.350;			
Fe	Al	Si	Se	Fe;Al;Si;Se			
24	4	4	2	24;4;4;2			
Direct configuration= 1				0.5;0;0.47292662;			
0.50000000	0.00000000	0.47292662		0.5;0.49998539;0.47292662;			
0.50000000	0.49998539	0.47292662		0.5;-0.00004733;0.60831462;			
0.50000000	0.99995267	0.60831462		0.5;0.49999963;0.60836921;			
0.50000000	0.49999963	0.60836921		0;0.24999269;0.40536563;			
0.00000000	0.24999269	0.40536563		0;0.74997809;0.40536563;			
0.00000000	0.74997809	0.40536563		0;0.24999269;0.54048761;			
0.00000000	0.24999269	0.54048761		0;0.74997809;0.54048761;			
0.00000000	0.74997809	0.54048761		0.75;0;0.40536563;			
0.75000000	0.00000000	0.40536563		0.75;0.49998539;0.40536563;			
0.75000000	0.49998539	0.40536563		0.75;0.24999269;0.47292662;			
0.75000000	0.24999269	0.47292662		0.75;0;0.54048761;			

Figura 5.5: Sección del archivo original XDATCAR con la posición de cada átomo (a); Sección correspondiente al archivo procesado con la posición en cada átomo (b).

En el archivo procesado, las columnas son separadas por “;” en vez de espacios. Actualmente se encuentra en desarrollo un programa para que la transformación de estos datos no se deba hacer manualmente.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

5.2.1.2. Magnetización de los átomos: OUTCAR

La magnetización de cada átomo se obtiene del archivo OUTCAR, que devuelve el software VASP. Los datos obtenidos tienen el formato que se observa en la Figura 5.6(a). Los mismos deben ser transformados al formato de la Figura 5.6(b). Como en el caso anterior, las columnas de datos están separadas por “;” y no hay encabezados.

OUTCAR					FeSiAlMagnetizacionMc.txt
magnetization (x)					1;-0.011;-0.036;2.450;2.402
					2;-0.011;-0.036;2.450;2.402
					3;0;0.001;2.691;2.692
					4;0;0.001;2.692;2.694
					5;-0.004;-0.006;2.653;2.644
					6;-0.004;-0.006;2.654;2.645
					7;-0.008;-0.028;2.388;2.351
					8;-0.008;-0.028;2.388;2.351
					9;0.011;-0.017;2.384;2.378
					10;0.011;-0.017;2.382;2.377
					11;-0.005;-0.035;1.923;1.883
					12;-0.003;-0.031;1.895;1.861
					13;-0.005;-0.035;1.922;1.882
					14;-0.003;-0.031;1.893;1.859

(a) (b)

Figura 5.6: Parte del archivo original OUTCAR donde detalla la magnetización de cada átomo (a); sección correspondiente al archivo procesado, el cual sólo almacena la magnetización de cada átomo sin los encabezados (b).

5.2.1.3. Diferencia de carga

Para obtener la diferencia de carga debemos utilizar el archivo ACF.dat, el cual es uno de los archivos de salida que proporciona el script para obtener las cargas de BADER del sistema luego de la corrida estática para DOS. Dicho archivo tiene el formato mostrado en la Figura 5.7(a), y se lo transforma al formato de los datos observado en la Figura 5.7(b). El archivo de datos a graficar sólo contiene el número de átomo y el valor de la diferencia de carga; estando ambas columnas separadas por “;” y sin encabezados.

En el proceso de transformación de archivos es donde se realiza el cálculo de la diferencia de carga.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

ACF.dat							cargacmc.txt
#	X	Y	Z	CHARGE	MIN DIST	ATOMIC VOL	
1	2.8750	0.0000	14.2305	7.9179	1.1031	11.4599	1;-0.00680
2	2.8750	4.0659	14.2305	7.9182	1.1030	11.4610	2;-0.00670
3	2.8750	8.1316	18.3044	7.6341	1.0056	13.8841	3;-0.37290
4	2.8750	4.0660	18.3060	7.6342	1.0048	13.9397	4;-0.37220
5	0.0000	2.0329	12.1976	7.9236	1.1177	86.4527	5;-0.00590
6	0.0000	6.0988	12.1976	7.9240	1.1177	90.3370	6;-0.00540
7	0.0000	2.0329	16.2635	7.9012	1.0671	11.0641	7;0.04460
8	0.0000	6.0988	16.2635	7.9017	1.0671	11.0663	8;0.04520
9	4.3125	0.0000	12.1976	9.0202	1.0948	95.8135	9;0.00560
10	4.3125	4.0659	12.1976	9.0200	1.0948	95.7382	10;0.00520
							11;0.00970
							12;0.00580

(a) (b)

Figura 5.7: Sección del archivo original con la carga por átomo (a); sección correspondiente al archivo procesado, sólo almacena la diferencia de carga total (b).

Se debe tener en cuenta que, en el caso de las superficies con cubrimientos se puede optar por referenciar las cargas al valor original del átomo o al de la superficie pura.

5.2.2. Consideraciones a tener en cuenta

Para la utilización de esta herramienta de visualización, se requiere tener instalada y compilada las librerías para Java de Visualization Toolkit (VTK) para su correspondiente sistema operativo. VTK es un software libre y gratuito de visualización científica.

Por el momento el software desarrollado funciona para GNU/Linux, y se encuentra en la etapa final de desarrollo la versión para sistema operativo Windows.

5.3. Conclusiones

VSurface permite realizar análisis visuales de magnetización y diferencia de carga en un tiempo considerablemente menor al que se hace actualmente. Hasta el momento, las imágenes que acompañan el análisis de estos resultados, se solían realizar “manualmente”, debido a que los software disponibles no contaban con estas funciones incorporadas en VSurface. Actualmente, VSurface corre para GNU/Linux en una PC común.

5. HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS VISUAL DE DATOS FÍSICOS: VSURFACE

Como trabajo a futuro, se está planificando incorporar interacciones que permitan al usuario cambiar el radio de los átomos, la opacidad y el color que se utiliza para la representación de los mismos. Además, se planea incorporar la posibilidad de modificar los colores para los valores de magnetización y diferencia de carga.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

En esta tesis se estudió el sólido 3D de la aleación FeSiAl y el efecto del Se a diferentes cubrimientos sobre la superficie (110) de la misma. Este material de magnetismo suave es utilizado como apantallamiento para las EMI en los teléfonos celulares.

En el estudio del sólido 3D de FeSiAl, analizado en el Capítulo 3, se observa que la aleación presenta dos diferentes tipos de átomos de Fe producto del diferente entorno químico. Esta aleación ferromagnética tiene un momento magnético promedio en los átomos de Fe inferior al correspondiente para Fe bcc; esto es debido a la estructura cristalina y al efecto de los átomos de Si y Al. El momento magnético del Fe_A aumenta un 14.3% mientras que para Fe_B disminuye un 25.9% respecto al Fe puro bcc. La estructura electrónica (DOS) muestra una importante hibridización entre los átomos de Fe, Si y Al, haciendo que la PDOS sea asimétrica indicando una ligera polarización de los átomos Al y Si. La DOS y la estructura de bandas revelan una estabilización de las bandas de Fe, Si y Al. Casi todas las interacciones metal-metal son enlazantes siendo el OP de Fe-Fe ligeramente menor al obtenido para Fe bcc.

En el Capítulo 4 se ha estudiado la adsorción de Se a diferentes cubrimientos. Se encontró previamente que el sitio más estable para la adsorción de Se es un sitio hueco tetra-coordinado formado por átomos de Fe. En dicho sitio la energía de adsorción decrece de -5.28 eV a -2.20 eV cuando se incrementa el cubrimiento de 1/4 a 1 MC. Para el sitio tope sobre Fe, segundo sitio más estable considerado, no se encontró una tendencia, siendo la energía más estable para el cubrimiento

6. CONCLUSIONES GENERALES

de 1/2 de MC. La superficie sufre una importante reconstrucción para 1/2 MC de cubrimiento en ambos casos. El análisis de la estructura electrónica (DOS) indica una fuerte hibridización para la proyección de Se a 1 MC, al igual que en las PDOS de Fe, Al y Si. El OP del enlace Fe-Fe de la superficie disminuye para todos los cubrimientos en ambos casos. Se desarrollan enlaces Fe-Se para ambos sitios en todos los cubrimientos, siendo el valor de OP más importante a 1/4 de MC en el sitio tope (0.774) mientras que en el sitio hueco, para 1/2 MC hay una fuerte interacción Si-Se. Un enlace Se-Se está presente para todos los cubrimientos para el sitio tope. En el sitio hueco, hay una pequeña interacción Se-Se a 1/2 MC (0.006) que se incrementa notablemente para 1 MC (0.258). Los átomos de Se transfieren parte de su carga a los átomos de Si cercanos, observándose la mayor diferencia de carga en estos átomos para el caso de 1/2 MC en el sitio hueco. El momento magnético local aumenta para Fe_A y disminuye para Fe_B . El momento magnético medio disminuye porque la aleación está compuesta mayormente por átomos Fe_B .

Esta aleación tiene un ferromagnetismo estable y sus interesantes propiedades magnéticas son mejoradas por la adsorción de Se.

El Capítulo 5 puede ser considerado como una guía rápida o manual de uso resumido de la herramienta de visualización VSurface, desarrollada durante esta tesis. El propósito del mismo es presentar la utilidad y versatilidad de la aplicación para el análisis de resultados obtenidos en los cálculos computacionales realizados.

De los resultados obtenidos en los Capítulos 3 y 4 se puede concluir que la presencia del Se sobre la superficie estudiada mejora sus propiedades de magnetismo suave, lo que ayudará a la reducción de las emisiones electromagnéticas de los dispositivos electrónicos que nos rodean y prevenir así enfermedades futuras en el ser humano. El mejor cubrimiento para ello es 1 MC, el cual presenta la mayor modificación en la magnetización de los átomos de la superficie estudiada.

En todos los casos analizados el objetivo ha sido explicar resultados experimentales de la literatura y la predicción de tendencias. Se destaca la concordancia de los cálculos obtenidos con otros a nivel DFT y la capacidad predictiva de los mismos. Esperamos en un futuro cercano seguir utilizando técnicas DFT para calcular problemas aún no resueltos y aplicar nuestra metodología de cálculo en cooperación con grupos experimentales de Argentina y el mundo.

Bibliografía

- [1] D. E. H. Cleveland & S. Francisco. *The removal of superfluous hair by X-rays*. Canadian Medical Association Journal, vol. 59(4):374–377 (1948).
1
- [2] C. Sage & D. O. Carpenter. *Public health implications of wireless technologies*. Pathophysiology: the official journal of the International Society for Pathophysiology / ISP, vol. 16(2-3):233–246 (2009). 2
- [3] M. Maier, C. Blakemore, & M. Koivisto. *The health hazards of mobile phones*. BMJ, vol. 320(7245):1288–1289 (2000). 2
- [4] M. Sandström, J. Wilen, G. Oftedal, & K. Hansson Mild. *Mobile phone use and subjective symptoms. Comparison of symptoms experienced by users of analogue and digital mobile phones*. Occupational Medicine, vol. 51(1):25–35 (2001). 2
- [5] H. W. Pau, U. Sievert, S. Eggert, & W. Wild. *Can electromagnetic fields emitted by mobile phones stimulate the vestibular organ?* Otolaryngology–head and neck surgery: official journal of American Academy of Otolaryngology-Head and Neck Surgery, vol. 132(1):43–49 (2005).
2
- [6] U. Sievert, S. Eggert, & H. W. Pau. *Can mobile phone emissions affect auditory functions of cochlea or brain stem?* Otolaryngology–head and neck surgery: official journal of American Academy of Otolaryngology-Head and Neck Surgery, vol. 132(3):451–455 (2005).

- [7] M. Parazzini, S. Bell, G. Thuroczy, F. Molnar, G. Tognola, M. E. Lutman, & P. Ravazzani. *Influence on the mechanisms of generation of distortion product otoacoustic emissions of mobile phone exposure*. *Hearing research*, vol. 208(1-2):68–78 (2005). 2
- [8] M. Kundi. *The controversy about a possible relationship between mobile phone use and cancer*. *Environmental health perspectives*, vol. 117(3):316–324 (2009). 3
- [9] S. Braune, C. Wrocklage, J. Raczek, T. Gailus, & C. Lücking. *Resting blood pressure increase during exposure to a radio-frequency electromagnetic field*. *The Lancet*, vol. 351(9119):1857–1858 (1998). 3
- [10] D. Krewski. *Cancer Epidemiology*. In R. JOSTES, ed., *Identification of Research Needs Relating to Potential Biological or Adverse Health Effects of Wireless Communications Devices*, 25–31. The National Academic Press, Washington DC (2007). 3
- [11] A. A. P. H. Stefan Lonn. *Mobile Phone Use and the Risk of Acoustic Neuroma*. *Epidemiology*, vol. 15(6):653–659 (2004). 3
- [12] L. L. Hardell, M. Carlberg, & K. H. Mild. *Pooled analysis of two case-control studies on the use of cellular and cordless telephones and the risk of benign brain tumours diagnosed during 1997-2003*. *International Journal of Oncology*, vol. 28(2):509–518 (2006). 3
- [13] E. C. de Siqueira, F. T. A. de Souza, & R. S. Gomez. *Does cell phone use increase the chances of parotid gland tumor development? A systematic review and meta-analysis*. *Journal of Oral Pathology & Medicine*, vol. 46(7):480–483 (2017). 3
- [14] P. Bielsa-Fernández & B. Rodríguez-Martín. *Asociación entre las radiaciones de teléfonos móviles y el riesgo tumoral en personas adultas*. *Gaceta Sanitaria*, vol. 32(1):81–91 (2018). 3
- [15] A. Kasama, C. Bolfarini, C. Kiminami, & W. B. Filho. *Magnetic properties evaluation of spray formed and rolled Fe–6.5 wt. % Si–1.0 wt. % Al alloy*.

- Materials Science and Engineering: A, vol. 449:375–377 (2007). Proceedings of the 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials. 3, 64
- [16] M. Aghaie-Khafri & R. Mahmudi. *The effect of preheating on the formability of an Al–Fe–Si alloy sheet*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 169(1):38–43 (2005). 3
- [17] S. M. Abbas, A. K. Dixit, R. Chatterjee, & T. C. Goel. *Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–polymer composites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 309(1):20–24 (2007). 3
- [18] R. Dosoudil, M. Usakova, J. Franek, J. Slama, & V. Olah. *RF electromagnetic wave absorbing properties of ferrite polymer composite materials*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 304(2):e755–e757 (2006). 3
- [19] S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara, & Y. Shimada. *Permeability and electromagnetic-interference characteristics of Fe–Si–Al alloy flakes–polymer composite*. Journal of Applied Physics, vol. 85(8):4636 (1999). 3
- [20] S. Yoshida, S. Ando, Y. Shimada, K. Suzuki, K. Nomura, & K. Fukamichi. *Crystal structure and microwave permeability of very thin Fe–Si–Al flakes produced by microforging*. Journal of Applied Physics, vol. 93(10):6659 (2003). 3
- [21] H. Ono, S. Yoshida, S. Ando, & Y. Shimada. *Improvement of the electromagnetic-noise suppressing features for Fe–Si–Al composite sheets by dc magnetic field biasing*. Journal of Applied Physics, vol. 93(10):6662 (2003). 4
- [22] K. Yanagimoto, K. Majima, S. Sunada, & Y. Aikawa. *Effect of Si and Al content on core loss in Fe–Si–Al powder cores* (2004). 4

- [23] E. Apiñaniz, E. Legarra, F. Plazaola, & J. S. Garitaonandia. *Influence of addition of Si in FeAl alloys: Theory*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 320(20):e692–e695 (2008). 4, 17, 55, 56
- [24] K. W. Kolasinski. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Wiley (2002). 4, 5, 6
- [25] A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, & K. Binder. *Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice*. Surface Science Reports, 207–344 (2000). 5
- [26] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press (1988). 5, 6
- [27] P. M. S. Monk. *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*. John Wiley and Sons (2008). 8
- [28] R. I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley (1996). 9
- [29] M. C. Desjonquères. *Concepts in surface Physics*. Springer (1996). 9
- [30] S. R. Langhoff. *Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy*. Kluwer Academic Publishers (1995). 15
- [31] E. Wimmer. *The growing importance of computations in materials science. Current capabilities and perspectives*. Materials Science-Poland, vol. 23(2) (2005). 16
- [32] U. von Barth & L. Hedin. *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*. Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 5(13):1629–1642 (1972). 16
- [33] Y. Wang & J. Perdew. *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*. Physical Review B, vol. 44(24):13298–13307 (1991).
- [34] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B (1992). 16, 38

- [35] X. Ma, J. Jiang, S. Bie, L. Miao, C. Zhang, & Z. Wang. *Electronic structure and magnetism of $Fe_3Al_{1-x}Si_x$ alloys*. Intermetallics, vol. 18(12):2399–2403 (2010). 17, 18, 54, 56, 57, 64
- [36] E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. A. Jimenez, & A. R. Pierna. *Al versus Si competition in FeSiAl alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 320(20):e688–e691 (2008). 17, 66
- [37] T. J. Burch, K. Raj, P. Jena, J. I. Budnick, V. Niculescu, & W. B. Muir. *Hyperfine-field distribution in $Fe_3Al_xSi_{1-x}$ alloys and a theoretical interpretation*. Physical Review B, vol. 19(6):2933–2938 (1979). 17
- [38] L. Dobrzynski, C. Petrillo, & F. Sacchetti. *Iron magnetic moments and spin-density asphericity in $Fe_3Al_xSi_{1-x}$ alloys*. Physical Review B, vol. 42(2):1142–1149 (1990). 17
- [39] J. Nogués, E. Apiñaniz, J. Sort, M. Amboage, M. D’Astuto, O. Mathon, R. Puzniak, I. Fita, J. S. Garitaonandia, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, F. Plazaola, & F. Baudalet. *Volume expansion contribution to the magnetism of atomically disordered intermetallic alloys*. Physical Review B, vol. 74(2):024407 (2006). 17
- [40] E. Legarra, F. Plazaola, J. S. Garitaonandia, D. M. Rodriguez, & J. A. Jimenez. *Systematic study of mechanical deformation on $Fe_3Al_xSi_{1-x}$ powders by Mössbauer spectroscopy*. Hyperfine Interactions, vol. 169(1-3):1217–1222 (2007). 17, 68
- [41] B. S. Batic & M. Jenko. *Orientation-dependent ion beam sputtering at normal incidence conditions in FeSiAl alloy*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 28(4):741 (2010). 18
- [42] J. Moss & P. J. Brown. *Spin density distribution in iron-silicon alloys*. Journal of Physics F: Metal Physics, vol. 2(2):358–372 (1972). 18
- [43] G. Pérez Alcázar & E. G. da Silva. *Mössbauer effect study of magnetic properties of $Fe_{1-q}Al_q$, $0 < q < 0.5$, alloys in the disordered phase*. Journal of Physics F: Metal Physics, vol. 17(11):2323–2335 (1987).

- [44] G. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. Betancur-Ríos, J. Tabares, J. Greneche, & J. González. *Effect of Si on the magnetic properties of the Fe₇₀Al₃₀ alloy*. Physica B: Condensed Matter, vol. 384(1-2):313–315 (2006).
- [45] B. Sprusil & B. Chalupa. *Fe–27at % Al: a resistometric study of the kinetics of order–order transformation in the DO_{3f} phase*. Intermetallics, vol. 7(6):635–639 (1999).
- [46] V. Sebastian, N. Lakshmi, & K. Venugopalan. *Structural and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–66at %Al*. Intermetallics, vol. 15(8):1006–1012 (2007). 18
- [47] F. M. i. V. Petrovic, Darja Steiner; Jenko, Monika ; Jeram, Marija; Presern. *Površinska segregacija elemenata onečišćivača (ugljik, bakar, fosfor, sumpor, arsen, antimon i kositar) iz slitina za neorijentirane elektrolimove (1260)*. Strojarstvo, vol. 48:45–50 (2006). 18
- [48] J. Sun, H. Xu, Y. Shen, H. Bi, W. Liang, & R.-B. Yang. *Enhanced microwave absorption properties of the milled flake-shaped FeSiAl/graphite composites*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 548:18–22 (2013). 18
- [49] D. L. Han M, Liang D, Xie J. *Effect of attrition time on the microwave permeability of magnetic Fe-Si-Al flakes*. Journal of Applied Physics, vol. 111(7):07A317 (2012). 19
- [50] M. Jenko, M. Godec, H. Viehhaus, & H. J. Grabke. *Antimony, Tin and Selenium Segregation in FeSiC Alloys*. Materials Science Forum, vol. 294-296:747–750 (1998). 19
- [51] M. Jenko, J. Fine, & D. Mandrino. *Effects of selenium surface segregation on the texture of a selenium-doped FeSi alloy*. Surface and Interface Analysis, vol. 30(1):350–353 (2000). 19
- [52] W. T. Soh, X. Zhong, & C. K. Ong. *Dependence of dynamic magnetization and magneto-transport properties of FeAlSi films with oblique sputtering studied via spin rectification effect*. Applied Physics Letters, vol. 105(11):112401 (2014). 19

- [53] X. Zhong, N. N. Phuoc, G. Chai, Y. Liu, & C. Ong. *Thermal stability and dynamic magnetic properties of FeSiAl films fabricated by oblique deposition*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 610:126–131 (2014). 19
- [54] M. Han & L. Deng. *Understanding the enhanced microwave permeability of Fe–Si–Al particles by Mössbauer spectroscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 337-338:70–73 (2013). 19, 57
- [55] E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, vol. 28(6):1049–1070 (1926). 21
- [56] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pearson Prentice Hall (2000). 22, 28
- [57] A. Szabo & O. Neil. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc (1996). 22, 25, 28, 29
- [58] M. Born. *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*. Zeitschrift Für Physik, vol. 40(3):167–192 (1927). 23
- [59] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III Term values and intensities in series an optical spectra*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24(03):426–437 (1928). 24
- [60] V. Fock. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift Für Physik, vol. 61(1-2):126–148 (1930). 25
- [61] R. G. Parr & W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of *International series of monographs on chemistry*. Oxford University Press (1989). 26, 27
- [62] D. Sholl. *DFT A Practical Introduction*. John Wiley and Sons Ltd (2009). 29
- [63] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell' atomo*. Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei, vol. 6:602–607 (1927). 29

- [64] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23(05):542–548 (1927). 29
- [65] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, vol. 136(3B):B864—B871 (1964). 32, 37
- [66] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, vol. 140(4A):A1133—A1138 (1965). 34
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, vol. 77(18):3865–3868 (1996). 38
- [68] C. Lee, W. Yang, & R. G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, vol. 37(2):785–789 (1988). 38
- [69] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed. (1986). 39
- [70] S. Froyen. *Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations*. Physical Review B, vol. 39(5):3168–3172 (1989). 44
- [71] J. Moreno & J. M. Soler. *Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells*. Physical Review B, vol. 45:13891–13898 (1992). 44
- [72] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, vol. 13(12):5188–5192 (1976). 44, 55, 66
- [73] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, vol. 41(11):7892–7895 (1990). 46, 55, 66
- [74] R. Hoffmann. *Solids and surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. WILEY-VCH Verlag, New York (1989). 49

- [75] W. Koch & M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Ph.D. thesis (2001). 50
- [76] Y. Cheng, J. Dai, X. Zhu, D. Wu, & Y. Sun. *Preparation, magnetic and microwave absorption properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ composites*. Materials Research Bulletin, vol. 45(6):663–667 (2010). 53
- [77] G. Li, G. Hu, H. Zhou, X. Fan, & X. Li. *Attractive microwave-absorbing properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganite powders*. Materials Chemistry and Physics, vol. 75(1-3):101–104 (2002).
- [78] K. Zhou, H. Xia, K. Huang, L. Deng, D. Wang, Y. Zhou, & S. Gao. *The microwave absorption properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ nanocrystalline powders in the frequency range 2–18GHz*. Physica B: Condensed Matter, vol. 404(2):175–179 (2009).
- [79] Z. Li, Y. Deng, B. Shen, & W. Hu. *Preparation and microwave absorption properties of $\text{Ni-Fe}_3\text{O}_4$ hollow spheres*. Materials Science and Engineering: B, vol. 164(2):112–115 (2009). 53
- [80] W. Yang, Y. Fu, A. Xia, K. Zhang, & Z. Wu. *Microwave absorption property of Ni-Co-Fe-P -coated flake graphite prepared by electroless plating*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 518:6–10 (2012). 54, 63
- [81] T. Zhou, L. Deng, & D. Liang. *Effect of Si content on ordering degree and electromagnetic characteristics in FeSiAl alloys*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), vol. 21(3):191–196 (2008). 54, 64, 66
- [82] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, vol. 47(1):558–561 (1993). 55, 66
- [83] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, vol. 54(16):11169–11186 (1996).
- [84] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, vol. 6(1):15–50 (1996). 55, 66

- [85] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, & C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, vol. 46(11):6671–6687 (1992). 55, 66
- [86] S. G. Louie, S. Froyen, & M. L. Cohen. *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations*. Physical Review B, vol. 26(4):1738–1742 (1982). 55, 66
- [87] M. Methfessel & A. T. Paxton. *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*. Physical Review B, vol. 40(6):3616–3621 (1989). 55, 66
- [88] *WebElements - Periodic Table - www.webelements.com*. 56
- [89] A. Stibor, G. Kresse, A. Eichler, & J. Hafner. *Density functional study of the adsorption of CO on Fe(110)*. Surface Science, vol. 507-510:99–102 (2002). 56
- [90] D. E. Jiang & E. A. Carter. *Adsorption and diffusion energetics of hydrogen atoms on Fe(110) from first principles*. Surface Science, vol. 547(1-2):85–98 (2003). 56
- [91] A. Hung, I. Yarovsky, J. Muscat, S. Russo, I. Snook, & R. O. Watts. *First-principles study of metallic iron interfaces*. Surface Science, vol. 501(3):261–269 (2002). 56
- [92] P. Ordejón, E. Artacho, & J. M. Soler. *Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems*. Physical Review B, vol. 53(16):R10441–R10444 (1996). 56, 66
- [93] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, & D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 14(11):2745 (2002). 56, 66
- [94] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford (1990). 56, 66

- [95] M.-C. Lin, R. G. Barnes, & D. R. Torgeson. *Mössbauer-effect study of ferromagnetic DO₃-structured iron-aluminum-silicon alloys*. *Physical Review B*, vol. 24(7):3712–3718 (1981). 57
- [96] W. Zhang, Y. Xu, L. Yuan, J. Cai, & D. Zhang. *Microwave Absorption and Shielding Property of Composites with FeSiAl and Carbonous Materials as Filler*. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28(10):913–919 (2012). 64
- [97] T. Zhou, P. Zhou, D. Liang, & L. Deng. *Structure and electromagnetic characteristics of flaky FeSiAl powders made by melt-quenching*. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484(1-2):545–549 (2009). 64
- [98] Q. Ge, S. J. Jenkins, & D. A. King. *Localisation of adsorbate-induced demagnetisation: CO chemisorbed on Ni(110)*. *Chemical Physics Letters*, vol. 327(3-4):125–130 (2000). 66
- [99] E. A. González, P. V. Jasen, M. Sandoval, P. Bechthold, A. Juan, B. S. Batic, & M. Jenko. *Density functional theory study of selenium adsorption on Fe(110)*. *Applied Surface Science*, vol. 257(15):6878–6883 (2011). 72
- [100] D. Keim, G. Andrienko, J. D. Fekete, C. Görg, J. Kohlhammer, & G. Melançon. *Visual analytics: Definition, process and challenges*. Springer Berlin Heidelberg (2008). 83
- [101] D. Keim, J. Kohlhammer, G. Ellis, & F. Mansmann. *Mastering The Information Age – Solving Problems with Visual Analytics*. Eurographics Association (2010).
- [102] K. A. Cook & J. J. Thomas. *Illuminating the path: The research and development agenda for visual analytics*. Tech. rep. (2005). 83
- [103] M. L. Ganuza, G. Ferracutti, M. F. Gargiulo, S. Castro, E. Bjerg, M. E. Gröller, & K. Matkovic. *Interactive Visual Categorization of Spinel-Group Minerals*. In *Proceedings of the 33rd Spring Conference on Computer Graphics (SCCG 2017)* (2017). 84

- [104] *CrystalMaker - Crystal/Molecular Structures Modelling & Diffraction* - www.crystallmaker.com. 84
- [105] *VESTA - Visualization for Electronic and STructural Analysis* - jp-minerals.org/vesta. 84
- [106] *p4vasp - VASP Visualization Tool* - www.p4vasp.at. 84
- [107] *GaussView 6* - gaussian.com/gaussview6. 84
- [108] *Jmol* - www.jmol.org. 84

Publicaciones Realizadas

Las publicaciones de las investigaciones llevadas a cabo directamente relacionadas con esta tesis se listan a continuación:

1. “Electronic structure and magnetism on FeSiAl alloy: A DFT study”

V. Cardoso Schwindt, M. Sandoval, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol. 389 (2015) p. 73-76.

2. “Electronic Structure and soft magnetic properties of Se/FeSiAl (110) films”

V. Cardoso Schwindt, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, A. Juan, B. S. Batic, M. Jenko, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen.

Applied Surface Science vol. 354 (2015) p 401-407.

Presentaciones a Congresos Internacionales directamente relacionadas con esta tesis:

1 “Electronic Structure and soft magnetic properties of Se/FeSiAl (110) films”

V. Cardoso Schwindt, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, A. Juan, B. Setina Batik, M. Jenko.

European Conference on Surface Science (ECOSS-30).

Estambul, Turquía 31 de Agosto al 05 de Septiembre de 2014.

Presentaciones a Congresos Nacionales directamente relacionadas con esta tesis:

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

1 “Estudio DFT del efecto del selenio sobre las propiedades magnéticas de FeSiAl(110)”

V. Cardoso Shwindt, V. Orazi, P. Bechthold, J.S. Ardenghi, E. González, P. Jasen.

VI Encuentro de Física y Química de Superficies – VI FYQS 2014
Río Cuarto, Córdoba, 8 al 10 Septiembre 2014.

2 “Efecto de la adsorción de Se en las propiedades magnéticas de superficies de Fe de bajo índice”

V. Cardoso Schwindt, V. Orazi, P. Bechthold, J.S. Ardenghi, E. González, P. Jasen, A. Juan.

99 Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina
Tandil, Pcia. de Buenos Aires, 22 al 25 Septiembre de 2014.

3 “Estructura electrónica y enlace de la aleación FeSiAl DO3”

V. Cardoso Schwindt, V. Orazi, E. González, P. Jasen, A. Juan.

X Reunión Anual de Cristalografía de la Asociación Argentina de Cristalografía.

Mar del Plata, Pcia. de Buenos Aires, Octubre de 2014.

Otras publicaciones y presentaciones a congreso realizadas:

Publicaciones

1 “Benzene adsorption on PtCo(111): A DFT Study”

P. Bechthold, S. Ardenghi, V. Cardoso Schwindt, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, M.E. Pronsato, A. Juan.

Applied Surface Science vol. 282 (2013) p. 17-24

2 “Selenium adsorption at different coverage on Fe(100) and Fe(111): A DFT Study”

V. Cardoso Schwindt, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, A. Juan, B. S. Batic, M. Jenko.

Applied Surface Science vol. 315 (2014) p. 252–260.

Congresos internacionales

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

1 “Adsorption of Se on Fe(100). An ab-initio study”

V. Cardoso Schwindt, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, A. Juan, B. Setina Batik, M. Jenko.
15th Joint Vacuum Conference.
Viena, Austria 15 al 20 Junio de 2014.

2 “Density functional study of selenium adsorption at different coverage on Fe(100), (111) and (110)”

V. Cardoso Schwindt, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, A. Juan, B. Setina Batik, M. Jenko.
16th International Conference on Thin Films.
Dubrovnik, Croatia 13 al 16 de Octubre de 2014.

3 “Methanol Adsorption on PtCo(111): A DFT Study”

V. Orazi, E.A. Gonzalez, V. Cardoso Schwindt, P. Bechthold, L. Sourrouille, J. S. Ardenghi, P.V. Jasen.
3rd International Conference on Nanotechnology & Thin Film for Energy Applications.
Liverpool, UK, 27 al 29 de Julio de 2016.

Congresos nacionales

1 “Polarización de valle y spin en grafeno dopado con campo magnético”

F. Escudero, J.S. Ardenghi, M. Sandoval, V. A. Cardoso Schwindt, E. González, P. Jasen.
100 Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina.
Merlo, Pcia. de San Luis, 22 al 25 Septiembre de 2015.

2 “Estudio teórico de la hidrogenación de acetileno a etileno sobre la superficie PdGa (110)”

M. Sandoval, P. Bechthold, V. A. Cardoso Schwindt, E. González, A. Bonivardi, P. Jasen.
100 Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina.
Merlo, Pcia. de San Luis, 22 al 25 Septiembre de 2015.