



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS
POTOSÍ

INSTITUTO DE FÍSICA

TESIS
**EFFECTOS TOPOLÓGICOS
ESTRUCTURALES EN EL MAGNETISMO
DE NANOESTRUCTURAS DE METALES
DE TRANSICIÓN**

Presenta:
MARÍA ANGÉLICA TOVAR OLVERA

Como requisito para obtener el título de
Maestría en Ciencias

Supervisada por:
Jesús G. Dorantes Dávila

9 de septiembre de 2016

*Dedicado a
mi familia*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por ser un excelente modelo a seguir y por estar siempre dispuestos a apoyarme.

A mi asesor de tesis, Dr. Jesús G. Dorantes Dávila, por todo el tiempo que dedicó a guiarme y por sus buenos consejos.

A los docentes del Posgrado en Ciencias (Física) por brindarme su conocimiento y paciente orientación.

A Dr. Martín Chávez Páez y a Dr. Milton Muñoz Navia por sus comentarios para la mejora del presente texto.

Y al CONACyT por su apoyo.

RESUMEN

En este trabajo se presenta una teoría local para estudiar soluciones complejas magnéticas de nanoestructuras de metales de transición. El tema de tesis surge por la necesidad de seguir mejorando los algoritmos de cálculo de estructura electrónica de sistemas complejos, para así poder entender desde un punto de vista básico sus propiedades físicas. Las nanoestructuras de metales de transición son de gran relevancia actual por sus aplicaciones en el área de la tecnología, particularmente en sistemas de grabación y medicina. Adicionalmente, nuevas rutas experimentales han revelado estructuras magnéticas con aplicaciones potenciales, especialmente en cuanto a dispositivos de almacenamiento. Estudiar las propiedades magnéticas de los arreglos es importante para entender y explotar esas aplicaciones. En este trabajo aplicamos la teoría a nanoestructuras de hierro haciendo énfasis en los efectos que tiene un cambio de topología en algunas estructuras representativas, tales como cadenas y cadenas curvas.

Índice general

<i>Agradecimientos</i>	IV
<i>Resumen</i>	V
<i>Lista de figuras</i>	VII
<i>Lista de tablas</i>	VIII
1.. <i>Introducción</i>	1
1.1. Planteamiento y objetivos	6
2.. <i>Teoría</i>	8
2.1. Teoría del funcional de densidad	8
2.1.1. Derivación	8
2.2. Hamiltoniano modelo	9
2.2.1. Hamiltoniano no relativista	10
2.2.2. El hamiltoniano invariante rotacional	14
2.2.2.1. Interacción espín-órbita $\vec{S} \cdot \vec{L}$	16
2.2.2.2. Corrección de Polarización de Orbitales (CPO)	17
2.2.2.3. Interacción con un campo magnético externo H_{ext}	18
2.2.2.4. El hamiltoniano total	19
2.2.3. Aproximación de campo medio	20
2.3. Cálculo de momentos magnéticos	22
2.3.1. Cálculo de momentos de espín	23
2.3.2. Cálculo de momentos orbitales	25
2.3.3. Momentos magnéticos	27
2.4. Esquema de Haydock	27
3.. <i>Resultados</i>	30
3.1. Efectos topológicos en nanoestructuras de hierro	31
4.. <i>Conclusiones y perspectivas</i>	37

<i>Apéndice</i>	38
<i>A.. Reglas de Hund</i>	39

Índice de figuras

1.1. Ilustración esquemática de topologías de una cadena lineal, en a) tenemos la cadena horizontal, en b) la cadena ha sido doblada como un semicírculo y en c) se ha cerrado	5
3.1. Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de cinco átomos	31
3.2. Momentos para las geometrías de Fe_5 optimizadas en las configuraciones ferromagnéticas (a) colineal y (b) no colineal. . . .	32
3.3. Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de cinco átomos doblada en un semicírculo	33
3.4. Vista de frente del semicírculo formado con la cadena lineal de cinco átomos	33
3.5. Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de veinte átomos	34
3.6. Espines resultantes después de doblar la cadena de hierro de veinte átomos hasta formar un círculo	35
3.7. Vista rotada del círculo de hierro	35
3.8. Vista rotada del círculo de hierro	36

Índice de tablas

3.1.	Parámetros utilizados en el cálculo por el método de amarre fuerte: Integral de Coulomb de intercambio de los electrones d en eV, μ_{vol} y L_{vol} se refieren al momento de espín y al momento angular en magnetones de Bohr del volumen respectivamente. ξ se refiere al acoplamiento espín-órbita en meV's, n_d a la ocupación de los orbitales d y n_{sp} a la ocupación de los orbitales sp del volumen. Todos ellos fueron obtenidos de cálculos de la estructura electrónica en el volumen.	30
3.2.	Magnitudes de los momentos magnéticos en magnetones de Bohr para la cadena lineal de cinco átomos.	31
3.3.	Momentos magnéticos de espín y orbitales en magnetones de Bohr para la cadena lineal de cinco átomos doblada hasta formar un semicírculo.	32
3.4.	Magnitudes de los momentos magnéticos en magnetones de Bohr para los átomos en la cadena lineal de veinte.	34
3.5.	Momentos magnéticos de espín y orbitales en magnetones de Bohr para el círculo de 20 átomos.	36

1. INTRODUCCIÓN

El magnetismo ha despertado la curiosidad del hombre desde que se observaron los primeros fenómenos magnéticos, tales como la atracción que sentía el hierro por la *pedra imán*, que es un trozo de magnetita. Se cree que fueron observados por primera vez en Magnesia, una ciudad en Asia Menor, a la que debe su nombre el magnetismo; aunque objetos fabricados con materiales magnéticos han sido encontrados en sitios arqueológicos. Por ejemplo, en 1975 un astrónomo sugirió que los Olmecas pudieron haber utilizado artefactos magnéticos basado en el descubrimiento de una barra de hematita en San Lorenzo, Veracruz.[1]

Sin embargo, los griegos atribuyeron su descubrimiento al filósofo Tales de Mileto, que describió las propiedades de la *pedra imán* en el siglo VI A.C. Desde esas primeras observaciones se han descubierto los orígenes y las características de una gran cantidad de fenómenos magnéticos, a pequeña y a gran escala.

Actualmente sabemos que el origen del magnetismo se encuentra en la mecánica cuántica y en la relatividad, puesto que las principales fuentes del magnetismo, tanto en átomos como en sólidos, son las corrientes asociadas al movimiento electrónico y al momento angular intrínseco de los mismos; esto es, el magnetismo orbital y de espín, respectivamente.

Las propiedades magnéticas suelen ser muy sensibles a la estructura y a la composición del sistema, porque ni el magnetismo orbital ni el de espín pueden considerarse como una superposición de contribuciones de electrones individuales, sino que son consecuencia del comportamiento del ensamble de electrones. En general, también son sensibles a la temperatura del sistema, pero ese problema no se abordará en este trabajo.

En átomos aislados la mayoría de los elementos muestran un momento magnético permanente dado por las reglas de Hund (ver Apéndice A), pero en sólidos sólo unos cuantos lo conservan; algunos metales de transición del grupo del hierro, los lantánidos y los actínidos. Esto es debido a la deslocalización de los electrones de valencia, que favorece el llenado equitativo de

estados que tienen proyecciones opuestas de los momentos orbital y de espín.

En este sentido, el magnetismo en cúmulos de metales de transición es de especial interés, ya que los comportamientos atómico y en masa son intrínsecamente diferentes. En átomos, el magnetismo se debe a electrones ocupando orbitales localizados; mientras que en sólidos los responsables por el magnetismo son los electrones itinerantes. Por lo tanto, las propiedades magnéticas de los metales de transición dependen mucho del tamaño del sistema y del entorno local de los átomos.

El magnetismo se puede presentar de muchas formas diversas. Por ejemplo, éste puede ser ferromagnético, donde los espines se alinean en direcciones paralelas, o antiferromagnético, donde los espines son antiparalelos; o bien, no colineal, donde los espines no son colineales y pueden estar desordenados. El magnetismo no colineal también puede darse de manera natural debido a frustraciones magnéticas de interacciones antiferromagnéticas. Generalmente, es más fácil que las configuraciones magnéticas no colineales ocurran en sistemas de baja simetría, por lo que los cúmulos pequeños son buenos candidatos para observar dichas configuraciones.[2, 16]

Los materiales magnéticos basados en metales de transición son de gran interés actualmente por las aplicaciones tecnológicas, que van desde la metalurgia hasta los medios de grabación de alta densidad. Una de las aplicaciones que se han encontrado en la mejora tecnológica es la electrónica de espines. Sabemos que los electrones en un circuito electrónico poseen momento angular, y aunque no se le había dado uso, se ha propuesto una nueva tecnología basada en los espines. Los dispositivos espintrónicos funcionan transfiriendo información magnética de una parte del dispositivo a otra utilizando elementos magnéticos a nanoescala para codificarla en canales de espín electrónico itinerante.[3]

Otro ejemplo son los eskyrmiones magnéticos, que son patrones de magnetización similares a vórtices, topológicamente estables, que forman redes periódicas en imanes quirales. Su formación está inducida por la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya, que es una característica microscópica de los espines interactuando, dada en los sistemas con acoplamiento espín-órbita fuerte y que carecen de inversión de simetría. Son objetos de interés para procesos de información, debido a su robustez topológica y la facilidad con que se manipulan por las corrientes de espín o de magnon.[4, 5]

El área de la medicina tampoco se queda atrás, el objetivo de la nanome-

dicina es el desarrollo de herramientas para diagnosticar, prevenir y tratar enfermedades cuando están todavía poco avanzadas. Para ello se encuentran en desarrollo desde biochips a escalas nanométricas para el diagnóstico hasta sistemas de liberación de fármacos. En cuanto al nanodiagnóstico, hay dos principales áreas de trabajo, que son los nanosistemas de imagen y los biosensores, dispositivos capaces de detectar en tiempo real y con alta sensibilidad agentes químicos y biológicos. Los dispositivos más desarrollados para el nanodiagnóstico son los nanobiosensores, los biochips genómicos y proteómicos y los *Lab-on-a-chip*. [6]

El interés en la pequeña escala es antiguo, pero ha adquirido gran relevancia en la actualidad con el auge de la nanotecnología. A pesar de que es un área relativamente reciente en la investigación, puesto que las primeras ideas se expusieron en la década de los ochentas, se dispone de cada vez más y mejores procesos para crear arreglos útiles.

Una nanoestructura es por definición una estructura de tamaño medio entre molecular y microscópico, cuyo tamaño va de 1 a 100 nanómetros. Y la nanotecnología es el área de la ciencia que se encarga de la manipulación de la materia a esas escalas. El atractivo de la nanotecnología es su capacidad de crear nuevos materiales con una gama de uso muy amplia, que va desde la medicina hasta la electrónica. Por lo que el área es multidisciplinaria, que es una de sus características más importantes.

El reto que suponen los nanomateriales es que el comportamiento de la materia a escalas tan pequeñas está dominado por los efectos cuánticos, por lo que hay algunos conceptos y fenómenos que contradicen nuestra experiencia diaria. Pero ésta es también su ventaja, porque se pueden obtener propiedades nuevas que permiten crear materiales y dispositivos novedosos.

Actualmente se han hecho grandes avances en el ámbito experimental, ahora pueden fabricarse de manera controlada una enorme variedad de nanoestructuras; desde los populares nanotubos de carbono hasta los hilos atómicos y las películas ultradelgadas. Pero para poder darle una aplicación a estos nanomateriales tenemos que entenderlos, y por lo tanto es necesario conocer su estructura electrónica, que está basada en las leyes de la mecánica cuántica.

En mecánica cuántica, propiedades como la energía y los estados cuánticos se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Sin embargo, sólo se pueden encontrar las soluciones analíticas de la ecuación

ción de Schrödinger para sistemas muy sencillos: una partícula en una caja, el oscilador armónico o el átomo de hidrógeno. Casi todos los problemas de interés caen fuera de éstos casos, por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. Éstos métodos se clasifican, según las aproximaciones cuánticas que se hagan, como: métodos semi-empíricos, métodos auto-consistentes, métodos de correlación electrónica, y métodos *ab initio* o de primeros principios.

Los métodos semi-empíricos se caracterizan por emplear parámetros experimentales para simplificar los cálculos computacionales y, aunque dan una buena descripción cualitativa, la exactitud de las predicciones cuantitativas dependen de qué tan buenos sean los parámetros utilizados, del tamaño del sistema y del tipo de átomos que lo forman. Su desventaja es que sólo pueden utilizarse para sistemas con parámetros que han sido desarrollados para la totalidad de los átomos que lo componen.

En cambio, los métodos *ab initio* no utilizan parámetros experimentales, si no que se basan únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y en los valores de las constantes físicas fundamentales. Éstos métodos son más exactos, pero suelen estar restringidos a sistemas de muy pocos átomos y con una simetría alta. Dentro de ellos se destacan los basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) por la exactitud de sus resultados, con un incremento pequeño en los costos computacionales del cálculo comparado con la teoría de Hartree-Fock.

Pero los métodos semi-empíricos también pueden usarse como primer paso para cálculos *ab initio* en sistemas muy grandes; por ejemplo, para obtener una mejor estructura de partida del sistema o para obtener una descripción cualitativa de una molécula, e.g. orbitales moleculares o cargas atómicas.[10]

Estudiar las propiedades magnéticas de una estructura simple y lineal no supone demasiados problemas, pero cuando tratamos arreglos más complicados nos enfrentamos a configuraciones magnéticas complejas. Además, describir la estructura electrónica de un objeto muy pequeño entra necesariamente en el área de la mecánica cuántica.

Entonces, el problema es que los orbitales de los diferentes electrones tienen un rango de acción tal que interactúan con los demás núcleos, y los problemas de muchos cuerpos en cuántica son difíciles de tratar porque el número de variables es muy grande; por lo tanto, los métodos para determinar la estructura electrónica recurren siempre a algún método de aproximación.

Ahora, a pesar de que las estructuras magnéticas no colineales son bien conocidas y de ya que existan métodos teóricos para estudiarlas, e.g. teoría de funcionales de densidad (DFT) o teoría de Hartree-Fock; cuando se trata de nanoestructuras complejas el esfuerzo para hacer los cálculos numéricos es demasiado grande. Por lo que el desarrollo de nuevos métodos sigue siendo un objetivo principal.[7]

Para hacer un análisis completo de éstos fenómenos topológicos es de vital importancia contar con referencias experimentales, y para ello es necesario entender y conocer los métodos más recientes usados en el área de la nanotecnología; en este sentido nos hemos apoyado en el trabajo de Caroline Ross y colaboradores.

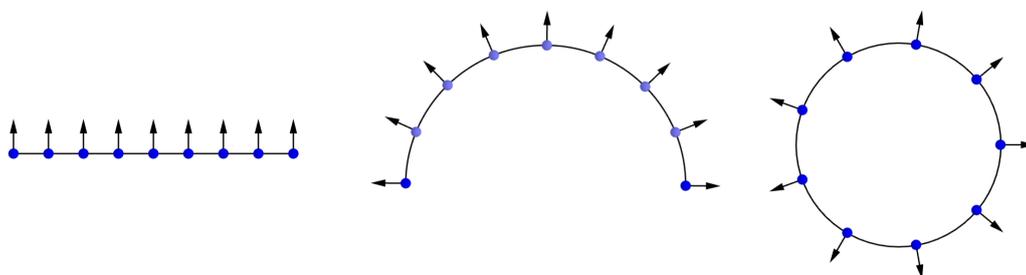


Fig. 1.1: Ilustración esquemática de topologías de una cadena lineal, en a) tenemos la cadena horizontal, en b) la cadena ha sido doblada como un semicírculo y en c) se ha cerrado

Esto es, se han hecho patrones curvos autoensamblados en películas finas de copolímero, dado que los patrones planos son útiles para la nanotecnología, pero las estructuras tridimensionales se requieren para algunas aplicaciones y es difícil controlar el ordenamiento que tiene una capa respecto a las demás. El grupo de Caroline Ross ha encontrado que una película de doble capa de un copolímero de bloque con morfología cilíndrica puede formar una gran cantidad de estructuras tridimensionales; consistentes en conjuntos de cilindros con ángulos, curvas y uniones controlables, cuya geometría está dada por la periodicidad y disposición de la plantilla con la que se hace.[8]

Estos resultados son de interés para este trabajo porque abren la posibilidad a estudiar sistemas en los que se hace un cambio de morfología controlado; es decir, las monocapas no cambian en composición o en método de construcción, si no que sólo varía la curvatura de los patrones ensamblados.

También, basándonos en el trabajo de Smith y colaboradores, podemos decir que la magnetización que tengan las cintas antes del doblamiento es importante. Si la magnetización está sobre el plano de la cinta y es perpendicular a ella, al doblarla se creará un cilindro hueco magnetizado en la dirección del eje. Si la magnetización inicial está sobre el plano y es paralela al mismo, al doblar la cinta tendremos una magnetización en espiral. Y si la magnetización inicial es perpendicular y fuera del plano de la cinta, después del doblamiento se obtiene una magnetización radial.[9]

Lo utilizamos como una especie de modelo, porque el procedimiento sigue una idea similar a la estudiada aquí. Lo que hicieron ellos fue tomar unas cintas de Co y Pt, magnetizarlas en alguna dirección de la cinta y, por medio de una delaminación del sustrato en que fueron hechas, doblarlas hasta formar una espiral. Luego las caracterizaron y vieron la magnetización final que adquirieron. En este trabajo esperábamos obtener resultados similares.

En específico nos interesan los efectos que pueda tener un cambio en la topología de la nanoestructura, cuando se estudia desde la perspectiva del magnetismo.

1.1. Planteamiento y objetivos

De la composición de los materiales que conforman una nanoestructura dependen algunas de las propiedades magnéticas que tendrá; por ejemplo, determinará la orientación preferida de los espines de los átomos, pero la geometría de la nanoestructura también influye en el estado final de la magnetización.

Un ejemplo de un efecto topológico observado en objetos con configuraciones magnéticas complejas es el Efecto Hall en materiales helimagnéticos. En un imán helicoidal de MnSi se observaron corrientes de Hall muy inusuales, identificaron el origen de la corriente con el campo magnético efectivo debido a texturas quirales de espín.[9]

Entonces, el objetivo general de este trabajo es presentar una teoría electrónica local basada en un Hamiltoniano de amarre fuerte para estudiar los efectos que tienen los cambios en la forma de algunos arreglos de átomos simples; en específico, tratamos cadenas lineales y cúmulos pequeños.

La estructura electrónica se obtiene por el método de funciones de Green utilizando utilizando el esquema de Haydock, que es un método de recur-

sión basado en la idea de expresar los operadores en forma tridiagonal para facilitar el cálculo de los elementos de matriz de la función de Green.

Con simulaciones de bobinas de hélice se ha encontrado que en las cadenas lineales existe una tendencia a conservar el ordenamiento magnético original a lo largo de los átomos vecinos, aún después del enrollamiento.[8] Por lo que esperamos que las cadenas de hierro tengan un comportamiento similar.

2. TEORÍA

2.1. Teoría del funcional de densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT) es una teoría de la mecánica cuántica usada para calcular el estado base de sistemas de muchos cuerpos. La diferencia con otros métodos es que no busca las funciones de onda, porque son muy complejas y con frecuencia no nos interesa toda la información que contienen. En su lugar podríamos interesarnos en la energía electrónica, que es el objetivo de la imagen de Born-Oppenheimer; o bien, podemos buscar la **densidad electrónica**, que puede obtenerse de la función de onda electrónica. Ésta función tridimensional nos dice el valor de expectación de la densidad de electrones, y es muchísimo más manejable que una función de $3N$ variables independientes como la función de onda.

2.1.1. Derivación

En los cálculos de estructura electrónica de muchos cuerpos, se acostumbra suponer que los núcleos de las moléculas o átomos son fijos (aproximación Born-Oppenheimer) y generan un potencial externo V en el que los electrones se mueven. Un estado estacionario queda descrito por una función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ la cual satisface la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} H\Psi &= [T + V + U] \Psi \\ &= \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1) \end{aligned}$$

donde H es el hamiltoniano del sistema, N el número de electrones y U es la interacción electrón-electrón. Los operadores de energía a cinética y potencial electrostático, T y U respectivamente, tienen la misma forma para cualquier sistema, mientras el operador de potencial externo V depende del sistema que estemos trabajando. La diferencia entre el problema de un solo cuerpo y el de muchos cuerpos está en el término de interacción U .

A diferencia de los métodos convencionales que en generalmente son muy costosos computacionalmente, DFT da una alternativa atractiva y provee de una forma sistemática de mapear el problema de muchos cuerpos con U a un problema de un solo cuerpo sin U . La variable clave en la DFT es la densidad de partículas $n(\vec{r})$ dada por:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.2)$$

Hohenberg y Kohn probaron en 1964 que la relación anterior puede ser invertida, es decir, todo observable (propiedad) de un sistema electrónico puede ser calculado a partir de la densidad electrónica. Dada la densidad del estado base $n_0(\vec{r})$ en principio es posible calcular la correspondiente función de onda $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. En otras palabras, Ψ_0 es una funcional única de n_0 , es decir:

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0] \quad (2.3)$$

y consecuentemente todos los demás observables en el estado base O son funcionales de n_0

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | O | \Psi_0[n_0] \rangle. \quad (2.4)$$

Esto quiere decir que la densidad contiene en principio la misma información que la función de onda.

2.2. Hamiltoniano modelo

Una forma de calcular las propiedades magnéticas en cúmulos de metales de transición es con el modelo autoconsistente de Hartree-Fock. Primero se presentará el Hamiltoniano que incluye todos los parámetros de interacción de uno y dos cuerpos en una base mínima ortogonal; este Hamiltoniano debe considerar todas las interacciones importantes para las propiedades magnéticas del sistema: interacción espín-espín $\vec{S} \cdot \vec{S}$, interacción orbital-orbital $\vec{L} \cdot \vec{L}$ e interacción espín-órbita $\vec{S} \cdot \vec{L}$.

Si no tomamos éste último término, el Hamiltoniano tiene la característica de ser invariante bajo rotación. Además, este modelo es lo suficientemente general para poder considerar la no colinealidad, tanto del espín como del orbital. Para estudiar las propiedades de materiales en presencia de un campo externo, H_{ext} debe incluirse el término de interacción $\mu \cdot H_{ext}$ en el Hamiltoniano.

Enseguida, utilizando la aproximación de campo medio y despreciando la dependencia de las integrales de Coulomb en los orbitales, se presentará el Hamiltoniano que nos permite realizar los cálculos. Y por último, un algoritmo que permite obtener las funciones de Green no diagonales utilizando el método de recursión de Haydock.

2.2.1. Hamiltoniano no relativista

El Hamiltoniano en segunda cuantización para un sistema de N electrones en presencia de un potencial V_1 debido a la interacción con los núcleos o sitios atómicos y un potencial V_2 debido a las interacciones entre los electrones está dado por

$$H = \sum_{\sigma} \int d^3r \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\vec{r}) \right] \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r d^3r' \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') V_2(r-r') \Psi_{\sigma}(\vec{r}) \Psi_{\sigma'}(\vec{r}') \quad , \quad (2.5)$$

donde $\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})$ es el operador de campo que crea un electrón en la posición \vec{r} con espín σ . Este Hamiltoniano es invariante rotacional, lo que implica que las soluciones son independientes de la orientación del sistema en el espacio de las coordenadas y que la energía para las soluciones de espín no dependa de la dirección global de los espines.

El operador de campo $\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})$ se puede representar como una combinación lineal de operadores de creación locales $\{c_{i\alpha\sigma}^{\dagger}\}$ (cambio de base) $\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) = \sum_{i\alpha} \phi_{i\alpha\sigma}^*(\vec{r}) c_{i\alpha\sigma}^{\dagger}$, cuya naturaleza local está asociada al conjunto de orbitales atómicos de orbitales $\phi_{i\alpha}(r)$ centrados en cada átomo i .

Estos orbitales son de la forma $\phi_{i\alpha}(r) = \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i)$, donde \vec{R}_i corresponde a la posición del átomo i , y α se refiere a los diferentes orbitales s, p y d . $\hat{c}_{i\alpha\sigma}^{\dagger}(\hat{c}_{l\delta\sigma})$ es el operador de creación (aniquilación) de un electrón con espín σ y sitio atómico i en el orbital α . Entonces, el Hamiltoniano (2.5) se puede escribir como:

$$H = \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\sigma\sigma'} V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ijkl} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma'}^{\dagger} c_{k\gamma\sigma} c_{l\delta\sigma'} \quad , \quad (2.6)$$

donde

$$\begin{aligned}
t_{ij}^{\alpha\beta} &= \int d^3r \phi_{\alpha\sigma}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\vec{r}) \right] \phi_{\beta\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_j) \\
V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ijkl} &= \int d^3r d^3r' \phi_{\alpha\sigma}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_{\beta\sigma'}^*(\vec{r}' - \vec{R}_j) V_2(r - r') \phi_{\gamma\sigma'}(\vec{r} - \vec{R}_k) \times \\
&\quad \phi_{\delta\sigma}(\vec{r}' - \vec{R}_l) \quad . \quad (2.7)
\end{aligned}$$

A las $t_{ij}^{\alpha\beta}$ se les conoce como integrales de transferencia o de salto electrónico, llamadas así porque tienen que ver con la dinámica de los electrones; ya que, debido a las interacciones con los sitios de la red, los electrones pueden “saltar” entre sitio y sitio. De hecho, estas $t_{ij}^{\alpha\beta}$ incluyen, en nuestro caso, la interacción de ocupación en el mismo sitio. En la aproximación de amarre fuerte, generalmente el rango de este salto es sólo entre los primeros y segundos vecinos.

Dichos saltos son simétricos, es decir, si un electrón puede saltar del sitio i al sitio j , el salto de j al i es igualmente posible. Las integrales de salto para electrones d tienen una dependencia inversamente proporcional a la quinta potencia de separación entre los sitios i y j

Las integrales $V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ijkl}$ son los términos dominantes del Hamiltoniano; es decir, básicamente éstas son las responsables de las propiedades magnéticas del sistema, ya que representan la interacción Coulombiana entre los electrones y toman en cuenta el efecto de apantallamiento electrónico generado por los sitios más allá de la primera o segunda capa de vecinos más cercana.

Generalmente lo que se hace es que ambas cantidades ($t_{ij}^{\alpha\beta}$ y $V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ijkl}$) se consideran como parámetros del modelo que se ajustan tomando en cuenta resultados experimentales.

Dentro del potencial de interacción \hat{V} , los términos intra-atómicos son los que dominan en el estudio de las propiedades magnéticas. Estos términos dan origen a las reglas de Hund (ver Apéndice A) que son responsables de la formación de los momentos magnéticos locales en los metales de transición 3d.

Por lo tanto se consideran, en primera aproximación, sólo los términos intra-atómicos de Coulomb ($i = j = k = l$). Las contribuciones inter-atómicas se incluyen como una corrección de campo medio al potencial de una partícula $V_1 = V_{core} + V_{inter}$. De esta manera, los términos inter-atómicos apantallan de una manera eficiente el potencial generado por los iones más

allá de los primeros o segundos vecinos. Entonces, podemos escribir la ecuación (2.6) como

$$H = H_0 + H_I,$$

donde H_0 siguen siendo las integrales de salto definidas anteriormente, pero ahora H_I corresponde a las interacciones que ocurren entre electrones en el mismo sitio. Si en (2.7) sólo tomamos en cuenta la sumatoria sobre i , $\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$ representan a los orbitales tipo d . La magnitud de las interacciones intratómicas tipo Coulomb queda entonces

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta} = \int d^3r d^3r' \phi_{i\alpha\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{i\beta\sigma'}^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{i\gamma\sigma}(\vec{r}) \phi_{i\delta\sigma'}(\vec{r}') \quad . \quad (2.8)$$

En general, las integrales de Coulomb $V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ son proporcionales al producto del traslape entre $\phi_{i\alpha}$ y $\phi_{i\delta}$, y entre $\phi_{j\beta}$ y $\phi_{k\gamma}$. Por lo tanto, podemos simplificar aún más el Hamiltoniano de interacción si sólo se retienen explícitamente los términos que involucran a lo más dos orbitales diferentes, es decir, los términos directos $i\alpha = l\delta$ y $j\beta = k\gamma$, y los términos de intercambio $i\alpha = k\gamma$ y $j\beta = l\delta$ (aproximación a dos centros), es decir,

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta\beta\alpha} &= U_{\alpha\beta} \\ V_{\alpha\beta\alpha\beta} &= J_{\alpha\beta} \\ V_{\alpha\alpha\beta\beta} &= K_{\alpha\beta} \quad , \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde $U_{\alpha\beta}$ representan las interacciones directas debidas a la repulsión del Coulomb en el sitio y $J_{\alpha\beta}$ las interacciones de intercambio que origina el acoplamiento de Hund. De (2.8) se puede ver que $K_{\alpha\beta} = 0$ si se usan armónicos esféricos como base.

Usando las relaciones de anticonmutación para fermiones

$$\begin{aligned} \{c_\alpha, c_\beta\} &= \{c_\alpha^\dagger, c_\beta^\dagger\} = 0 \\ \{c_\alpha^\dagger, c_\beta\} &= I\delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.10)$$

y las definiciones (2.9), podemos escribir la parte de las interacciones intra-atómicas como

$$H_I = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha\sigma} U_{\alpha\alpha} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} U_{\alpha\beta} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} +$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} - \frac{1}{2} \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} J_{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\bar{\sigma}} c_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\beta\sigma} \quad , \quad (2.11)$$

donde la sumatoria primada indica que el término $\alpha = \beta$ se omite y $n_{i\alpha\sigma}$ es el operador de número o de ocupación definido como $n_{i\alpha\sigma} = c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}$.

El primer término de la suma representa a los electrones que están ocupando el mismo orbital y por ende, tienen espín opuesto. La barra indica la dirección opuesta en el espín. El segundo término toma en cuenta las interacciones de diferente orbital y espín. El tercer término representa a los electrones con el mismo espín pero necesariamente en distinto orbital (note que la integral de intercambio disminuye esta interacción efectiva ($U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}$) respecto a la interacción de los espines contrarios, ya que $J_{\alpha\beta} > 0$). El último término de la suma representa a una interacción entre espines en el plano xy . Este término se necesita incluir para que el Hamiltoniano sea rotacionalmente invariante.

Para seguir simplificando el Hamiltoniano, haremos la siguiente aproximación: sustituimos las integrales de interacción directa y de intercambio, que en general su valor depende del tipo de orbital, por valores efectivos independientes de los orbitales

$$\begin{aligned} U_{\alpha\beta} &= U \\ J_{\alpha\beta} &= J \\ U_{\alpha\alpha} &= U + J \quad . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Nótese que la interacción entre espines contrarios es mayor para el mismo orbital que entre orbitales distintos. Esta elección asegura que H_I sea invariante rotacional. De esta manera H_I se reescribe como

$$\begin{aligned} H_I &= \frac{1}{2} (U + J) \sum_i \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} \\ &+ \frac{1}{2} (U - J) \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} - \frac{1}{2} J \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\bar{\sigma}} c_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\beta\sigma} \quad . \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.2.2. El hamiltoniano invariante rotacional

Queremos escribir el Hamiltoniano de forma tal que sea invariante rotacional, para eso construimos la siguiente identidad entre operadores de número con la ayuda de las relaciones de anticonmutación para fermiones mencionadas en (2.10)

$$\begin{aligned} n_{i\alpha\sigma}n_{i\alpha\bar{\sigma}} &= c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} \\ &= n_{i\alpha\sigma} - c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \quad . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Sustituyendo (2.14) en (2.13) sólo en el primer término de H_I , que contiene J y agrupándola con el cuarto se obtiene

$$\begin{aligned} H_I &= \frac{1}{2}U \sum_i \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma}n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \frac{1}{2}U \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma}n_{i\beta\bar{\sigma}} + \frac{1}{2}(U - J) \times \\ &\quad \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma}n_{i\beta\sigma} - \frac{1}{2}J \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\bar{\sigma}} c_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\beta\sigma} \\ &\quad + \frac{1}{2}J \sum_i n_i \quad . \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde n_i es el operador número para el sitio i , es decir, $n_i = \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma}$. Por otro lado, desarrollando la suma el espín en el cuarto término, luego usando operadores de escalera $\{S^+, S^-\}$ y reescribiendo éstos en términos de los operadores de proyección de espín en el plano xy para el sitio i y orbitales α y β definidos por

$$\begin{aligned} S_{i\alpha}^+ &\equiv c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\alpha\downarrow} \\ S_{i\alpha}^- &\equiv c_{i\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\alpha\uparrow} \\ S_{i\alpha}^+ &\equiv S_{i\alpha x} + iS_{i\alpha y} \\ S_{i\alpha}^- &\equiv S_{i\alpha x} - iS_{i\alpha y} \quad , \end{aligned} \quad (2.16)$$

junto con

$$S_{i\alpha}^z = \frac{1}{2}(n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow}) \quad (2.17)$$

tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}J \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\bar{\sigma}} c_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\beta\sigma} &= \frac{1}{2}J \sum_i \sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\beta\downarrow} c_{i\beta\downarrow}^\dagger c_{i\beta\uparrow} \\
&+ \frac{1}{2}J \sum_i \sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\beta\uparrow} c_{i\beta\uparrow}^\dagger c_{i\beta\downarrow} \\
&= \sum_{\alpha\beta} S_{i\alpha x} S_{i\beta x} + S_{i\alpha y} S_{i\beta y} = \sum_{\alpha\beta} \vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{i\beta} - S_{i\alpha z} S_{i\beta z} \\
&= \sum_{\alpha\beta} \vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{i\beta} - \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} (n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow})(n_{i\beta\uparrow} - n_{i\beta\downarrow}) \\
&= \sum_{\alpha\beta} \vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{i\beta} + \frac{1}{4} \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} - \frac{1}{4} \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \quad .
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Ahora, sustituyendo (2.18) en (2.15) y utilizando la definición $\vec{S}_i = \sum_{\alpha} \vec{S}_{i\alpha}$, H_I se reescribe como

$$\begin{aligned}
H_I &= \frac{1}{2}U \sum_i \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \frac{1}{2}U \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} + \frac{1}{2}(U - J) \sum_i \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \\
&- \frac{1}{4}J \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} + \frac{1}{4}J \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} - J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i + \frac{1}{2}J \sum_i n_i \quad . \tag{2.19}
\end{aligned}$$

Con ayuda de las propiedades de los operadores de creación y aniquilación $\{c_{i\alpha\sigma}^\dagger, c_{i\alpha\sigma}\}$ encontramos que el operador de número tiene la propiedad

$$\begin{aligned}
n_{i\alpha\sigma}^2 &= n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} \\
&= c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \\
&= n_{i\alpha\sigma} \quad .
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Luego, dada la definición del operador de número para el sitio i desarrollamos n_i^2 y agrupamos de manera conveniente para obtener

$$\begin{aligned}
n_i^2 &= \left(\sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} \right) \left(\sum_{\beta\sigma'} n_{i\beta\sigma'} \right) \\
&= \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} + \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma}^2 \quad .
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Si restamos (2.21) de (2.20), se obtiene

$$n_i^2 - n_i = \sum_{\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} + \sum'_{\alpha\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \quad . \quad (2.22)$$

Utilizando esta última relación dos veces en (2.19) obtenemos

$$H_I = \left(\frac{1}{2}U - \frac{1}{4}J \right) \sum_i n_i^2 + \left(J - \frac{1}{2}U \right) \sum_i n_i - J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i \quad . \quad (2.23)$$

Podemos notar fácilmente que (2.23) es invariante rotacional, porque todas las cantidades son escalares (carga y módulo de espín). Por lo tanto, si aplicamos una rotación sobre H_I , éste permanecerá igual.

2.2.2.1. Interacción espín-órbita $\vec{S} \cdot \vec{L}$

Hasta ahora tenemos un Hamiltoniano H_I que sólo tiene en cuenta la interacción espín-espín $\vec{S} \cdot \vec{S}$ y no incluye ningún otro tipo de interacción. La idea es agregar al Hamiltoniano todas las interacciones que queremos tomar en cuenta en nuestros análisis. Una de ellas es el acoplamiento espín-órbita (SO). La interacción espín-órbita $\vec{S} \cdot \vec{L}$ se toma de la forma canónica:

$$H_{SO} = -\xi \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma\sigma'} \left(\vec{S} \cdot \vec{L} \right)_{\alpha\beta\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma'} \quad (2.24)$$

donde ξ es un parámetro característico de cada elemento. $\vec{S}_{i\alpha} = S_{i\alpha}^x + S_{i\alpha}^y + S_{i\alpha}^z$ y $\vec{L}_{i\alpha} = L_{i\alpha}^x + L_{i\alpha}^y + L_{i\alpha}^z$ y por definición $\vec{S}_i = \sum_{\alpha} \vec{S}_{i\alpha}$ y $\vec{L}_i = \sum_{\alpha} \vec{L}_{i\alpha}$. El término $(\vec{S} \cdot \vec{L})_{\alpha\beta\sigma\sigma'}$ representa los elementos de matriz intra-atómicos de $\vec{S} \cdot \vec{L}$. El acoplamiento SO lo podemos escribir en términos de los operadores de escalera a través de la relación:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = S_z L_z + \frac{1}{2} \left(S^+ L^- + S^- L^+ \right) \quad (2.25)$$

Los operadores de espín $\{S^+, S^-\}$ están dados por las relaciones 2.16. Los operadores de momento orbital en términos de los operadores de escalera angulares $\{L^+, L^-\}$ se definen como:

$$L_{i\alpha}^+ = \sum_{\sigma} \sqrt{(l - \alpha + 1)(l + \alpha)} c_{i\alpha-1\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} = L_{i\alpha}^x + iL_{i\alpha}^y$$

$$\begin{aligned}
L_{i\alpha}^- &= \sum_{\sigma} \sqrt{(l + \alpha + 1)(l - \alpha)} c_{i\alpha+1\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma} = L_{i\alpha}^x - iL_{i\alpha}^y \\
L_{i\alpha}^z &= \sum_{\sigma} \alpha n_{i\alpha\sigma}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Como estamos considerando orbitales d entonces $l = 2$ en las relaciones (2.26). Sustituyendo (2.16) y (2.26) en la relación (2.25), H_{SO} queda como:

$$\begin{aligned}
H_{SO} &= -\frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\sigma} \alpha\sigma n_{i\alpha\sigma} - \frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2 + \beta + 1)(2 - \beta)} c_{i\alpha\uparrow}^{\dagger} c_{i\alpha\downarrow} \times \\
&\quad c_{i\beta-1\sigma}^{\dagger} c_{i\beta\sigma} - \frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2 - \beta + 1)(2 + \beta)} c_{i\alpha\downarrow}^{\dagger} c_{i\alpha\uparrow} c_{i\beta+1\sigma}^{\dagger} c_{i\beta\sigma}
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Donde la primera sumatoria representa el término colineal ($S_z L_z$) y la segunda y tercera sumatoria representan los términos no colineales $1/2(S^+ L^- + S^- L^+)$

El acoplamiento $\vec{S} \cdot \vec{L}$ es el responsable de la posible existencia de anisotropías en un sistema ya que el término H_{SO} rompe la simetría del Hamiltoniano y por ende las propiedades magnéticas dependen ahora de la dirección relativa de la magnetización y la estructura geométrica del sistema.

2.2.2.2. Corrección de Polarización de Orbitales (CPO)

Para deducir el Hamiltoniano H_I de la ecuación (2.23) se hicieron dos aproximaciones importantes, la suposición de la independencia orbital de las integrales de interacción directa y de intercambio (U y J respectivamente) para buscar la invarianza rotacional del H . A pesar de su simplicidad, ésta aproximación ha sido suficiente para predecir tendencias en las propiedades magnéticas de cúmulos libres y depositados, así como de monocapas y otro tipo de nanoestructuras.

Una forma de reintroducir la dependencia orbital al Hamiltoniano es por medio de la Corrección de Polarización de Orbitales (CPO), que consiste básicamente en agregar un término H_{OP} al hamiltoniano H que contenga dicha dependencia orbital, pero que asegure la invarianza rotacional del mismo en ausencia del término H_{SO} .

Así H_{OP} está dado por:

$$H_{OP} = -\frac{B_R}{2} \sum_i \vec{L} \cdot \vec{L} \quad (2.28)$$

donde B_R es el coeficiente de Racah, que está dado por

$$B_R = (9F^{(2)} - 5F^{(4)})/441 \quad (2.29)$$

Las funciones $F^{(i)}$ son las llamadas integrales de Slater que son integrales de la parte radial de las funciones de onda de los orbitales $3d$. Típicamente el comportamiento de $F^{(2)}$ y $F^{(4)}$ en sólidos no difiere significativamente que en los átomos y se mantiene la proporción $F^{(2)}/F^{(4)} \sim 0.6$ lo que nos permite estimar a B_R como $\sim 0.1J$. En este modelo, la corrección de polarización de orbitales es equivalente a asumir que la dependencia orbital de la interacción directa o de Coulomb en vez de tener la forma dada en las ecuaciones (2.13) tienen la forma $U_{\alpha\alpha'} = U - \alpha\alpha' B_R$ para espines opuestos y $U_{\alpha\alpha'} - J_{\alpha\alpha'} = U - J - \alpha\alpha' B_R$ para espines paralelos. Es de esperarse que CPO mejore la aproximación que no toma en cuenta la dependencia orbital ya que dicha corrección trata de estabilizar los estados con mayor momento orbital aumentando los efectos de polarización de orbitales que están de acuerdo con la segunda regla de Hund.

2.2.2.3. Interacción con un campo magnético externo H_{ext}

Sea \vec{H}_{ext} un campo magnético externo constante en las tres direcciones. La energía de interacción de dicho campo con un sistema magnético (*ie.* cúmulo, monocapa, etc.) de momento total $\vec{\mu}$ está dada por:

$$H_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (2.30)$$

El momento magnético $\vec{\mu}$ está dado por $\vec{\mu} = 2\vec{S} + \vec{L}$, donde \vec{S} y \vec{L} son los operadores de espín y orbital respectivamente definidos anteriormente. La forma de la interacción magnética es igual a la del acoplamiento SO , por tanto es posible escribir una expresión similar a las relaciones (2.25) para la interacción magnética definiendo las siguientes relaciones tipo escalera para el campo magnético:

$$\begin{aligned} H_{ext}^+ &= H_{ext}^x + iH_{ext}^y \\ H_{ext}^- &= H_{ext}^x - iH_{ext}^y \end{aligned} \quad (2.31)$$

entonces la interacción con el campo magnético tiene la forma:

$$\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ext} = \mu_z H_z + \frac{1}{2} \left(\mu^+ H_{ext}^- + \mu^- H_{ext}^+ \right) \quad (2.32)$$

Utilizando la forma explícita de los operadores de espín y orbital definidos en las ecuaciones (2.16), (2.17) y (2.26) respectivamente. Por tanto H_{mag} se puede expresar como:

$$\begin{aligned} H_{mag} &= - \sum_i \sum_{\alpha\sigma} \left(\sigma H_{ext}^z + \alpha H_{ext}^z \right) n_{i\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \left(H_{ext}^- S_{i\alpha}^+ + H_{ext}^+ S_{i\alpha}^- \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \left(H_{ext}^- L_{i\alpha}^+ + H_{ext}^+ L_{i\alpha}^- \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde la primera sumatoria es el término colineal ($\mu_z H_z$) y la segunda sumatoria es la interacción no colineal de espín con el campo magnético y la tercera sumatoria corresponde a la interacción no colineal orbital.

2.2.2.4. El hamiltoniano total

El Hamiltoniano que toma en cuenta todas las interacciones (H_{inter}) se puede escribir como una suma de los Hamiltonianos de cada una de éstas:

$$H_{inter} = H_I + H_{SO} + H_{OP} + H_{mag} \quad (2.34)$$

escrito explícitamente queda como:

$$\begin{aligned} H_{inter} &= \left(\frac{1}{2}U - \frac{1}{4}J \right) \sum_i n_i^2 + \left(J - \frac{1}{2}U \right) \sum_i n_i - J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i \\ &\quad - \frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\sigma} \alpha\sigma n_{i\alpha\sigma} - \frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2+\beta+1)(2-\beta)} \times \\ &\quad c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\alpha\downarrow} c_{i\beta-1\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma} - \frac{1}{2}\xi \sum_i \sum_{\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2-\beta+1)(2+\beta)} \times \\ &\quad c_{i\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\alpha\uparrow} c_{i\beta+1\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma} - \frac{B_R}{2} \sum_i \vec{L} \cdot \vec{L} \\ &\quad - \sum_i \sum_{\alpha\sigma} \left(\sigma H_{ext}^z + \alpha H_{ext}^z \right) n_{i\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \left(H_{ext}^- S_{i\alpha}^+ + H_{ext}^+ S_{i\alpha}^- \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \left(H_{ext}^- L_{i\alpha}^+ + H_{ext}^+ L_{i\alpha}^- \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Es sencillo ver que (2.35) es invariante rotacional en ausencia del acoplamiento SO ($\xi = 0$) y del campo magnético externo ($\vec{H}_{ext} = 0$).

2.2.3. Aproximación de campo medio

El Hamiltoniano a resolver sería H_0 más la parte que contiene todas las interacciones H_{inter} dado en la ecuación (2.35). Un sistema de muchos cuerpos con interacciones es generalmente muy difícil de resolver exactamente, excepto por casos extremadamente simples (*ie.* modelo de Ising 1D).

La manera canónica de resolver el problema es diagonalizar H para así poder obtener sus eigenvalores y eigenfunciones. Para lograr esto se necesita primero encontrar una base en donde H sea diagonal.

El problema radica en el número de combinaciones que se generan en los términos de las interacciones cuando se suma sobre todos los estados, ya que H contiene operadores de muchos cuerpos. Esto hace crecer la representación matricial del hamiltoniano conforme aumenta el número de electrones, de tal forma que resulta prácticamente imposible resolverlo analíticamente.

Debido a esto, se opta por utilizar la aproximación de campo medio (ACM) de Hartree-Fock o teoría autoconsistente que desacopla y simplifica los términos de muchos cuerpos que hay en el hamiltoniano.

La idea principal de la ACM es remplazar todas las interacciones por una interacción efectiva promedio (campo medio) de un solo cuerpo. Esto reduce el problema de muchos cuerpos a un problema de un solo cuerpo.

Por lo tanto, el Hamiltoniano se puede expandir en términos de la magnitud de las fluctuaciones o correlaciones alrededor del campo medio. Es decir, ACM puede ser vista como una expansión de orden cero del Hamiltoniano en términos de las fluctuaciones.

Físicamente significa que un sistema en ACM no tiene fluctuaciones o correlaciones, porque se remplazaron todas las interacciones por un campo medio efectivo. Además esta aproximación se limita al estado base de los sistemas ($T = 0$). La expresión para el potencial de interacción se puede redefinir en términos de los números ν_i , ζ_i^+ y λ_i^+ [$\zeta_i^+, \lambda_i^+ \in \mathbb{C}$, $(\zeta_i^+)^* = \bar{\zeta}_i$, $(\lambda_i^+)^* = \bar{\lambda}_i$] con el uso de las relaciones,

$$n_i n_i = \nu_i \hat{n}_i + \nu_i n_i - \nu_i \nu_i +$$

$$+(n_i - \nu_i)(n_i - \nu_i)$$

$$S_i^+ S_i^- = \zeta_i^+ S_i^- + \zeta_i^- S_i^+ - \zeta_i^+ \zeta_i^- + (S_i^+ - \zeta_i^+)(S_i^- - \zeta_i^-) \quad (2.36)$$

$$L_i^+ L_i^- = \lambda_i^+ L_i^- + \lambda_i^- L_i^+ - \lambda_i^+ \lambda_i^- + (L_i^+ - \lambda_i^+)(L_i^- - \lambda_i^-)$$

La aproximación de campo medio se obtiene al despreciar el término de fluctuaciones (o correlación) en la carga, en los operadores de espín y orbital $(n_i - \nu_i)^2 \approx 0$, $(S_i^+ - \zeta_i^+)^2 \approx 0$ y $(L_i^+ - \lambda_i^+)^2 \approx 0$.

De esto tenemos, con la elección de ν_i , ζ_i^+ y λ_i^+ tales que la energía del estado base de $H = H_0 + H_{inter}$ es mínima.

Las condiciones

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \nu_i} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \zeta_i^+} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i^+} = 0$$

derivan en las ecuaciones autoconsistentes

$$\nu_i = \langle n_i \rangle \quad (2.37)$$

$$\zeta_i^+ = \langle S_i^+ \rangle \quad (2.38)$$

$$\lambda_i^+ = \langle L_i^+ \rangle, \quad (2.39)$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica el promedio sobre el estado base de H .

Teniendo en cuenta lo anterior, el hamiltoniano de interacción H_I se transforma en

$$\begin{aligned} H_I &\approx -\frac{1}{2}U + J + \sum_{i\alpha\sigma} \left\{ \left(U - \frac{1}{2}J \right) \nu_i - \sigma J \langle S_{iz} \rangle - \alpha B_R \langle L_{iz} \rangle \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} \xi \sigma \alpha + \sigma H_{ext}^z + \alpha H_{ext}^z \left. \right\} n_{i\alpha\sigma} - J \sum_{i\alpha} \left(\zeta_i^+ + H_{ext}^+ \right) c_{i\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\alpha\uparrow} \\ &\quad - J \sum_{i\alpha} \left(\zeta_i^- + H_{ext}^- \right) c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\alpha\downarrow} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2+\alpha+1)(2-\alpha)} \left(B_R \lambda_i^- + \xi c_{i\beta\downarrow}^\dagger c_{i\beta\uparrow} + H_{ext}^- \right) c_{i\alpha+1\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\beta\sigma} \sqrt{(2-\alpha+1)(2+\alpha)} \left(B_R \lambda_i^+ + \xi c_{i\beta\uparrow}^\dagger c_{i\beta\downarrow} + H_{ext}^+ \right) c_{i\alpha-1\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \\
& + \frac{1}{2} \left(U - \frac{1}{2} J \right) \sum_i v_i^2 - J \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle^2 - B_R \sum_i \langle \vec{L}_i \rangle^2 \quad . \quad (2.40)
\end{aligned}$$

donde los dos primeros términos son sólo un corrimiento en los niveles de energía, la primera sumatoria toma en cuenta todas las contribuciones en el eje z (definido arbitrariamente) de todas las interacciones, $\vec{S} \cdot \vec{S}$, $\vec{L} \cdot \vec{L}$, $\vec{S} \cdot \vec{L}$, $\vec{S} \cdot \vec{H}$ y $\vec{L} \cdot \vec{H}$ respectivamente. La segunda y tercera sumatoria considera las componentes en el plano xy sólo de las interacciones $\vec{S} \cdot \vec{S}$ y $\vec{S} \cdot \vec{H}$. La cuarta y quinta sumatoria son las contribuciones en el plano xy de las interacciones $\vec{L} \cdot \vec{L}$, $\vec{S} \cdot \vec{O}$ y $\vec{L} \cdot \vec{H}$.

En una teoría de magnetismo colineal estas contribuciones son cero. Las últimas tres sumatorias son términos de doble conteo.

Este es el Hamiltoniano a resolver; sin embargo, en los cálculos realizados en este trabajo no tomamos los términos dados por la corrección de polarización de orbitales, ni los de la interacción con un campo magnético externo, porque no eran necesarios en el sistema.

2.3. Cálculo de momentos magnéticos

Aquí deduciremos expresiones para el cálculo de momentos magnéticos utilizando la teoría desarrollada en la sección anterior. Para ello, primero calcularemos la densidad local de estados (DOS, por sus siglas en ingles), ya que es partir de esta función que es posible obtener todas las cantidades que deseamos calcular.

DOS se puede obtener a través de la función de Green:

$$\rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\varepsilon) \}$$

donde $G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ son los elementos diagonales del operador función de Green $[\hat{G} = (\varepsilon - H)^{-1}]$, que se calculan aplicando el método de recursión de Haydock, mostrado en la siguiente sección.

El promedio de la ocupación electrónica $\langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$ se calcula de manera autoconsistente bajo la condición

$$\nu_{i\alpha\sigma} = \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon) d\epsilon,$$

donde $\rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon)$ es la densidad local de estados en el orbital α con espín σ en el sitio i y ϵ_F es la energía del último nivel ocupado (energía de Fermi).

2.3.1. Cálculo de momentos de espín

La proyección del momento magnético de espín en la dirección z ($\mu_{i\alpha z}^{spin}$) es simplemente la diferencia entre el número total de electrones con espín *up* y el número total de electrones con espín *down*. Se obtiene de la siguiente ecuación

$$2\langle S_{i\alpha z} \rangle \equiv \mu_{i\alpha z}^{spin} = \langle n_{i\alpha\uparrow} \rangle - \langle n_{i\alpha\downarrow} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \{\rho_{i\alpha\uparrow}(E) - \rho_{i\alpha\downarrow}(E)\} dE \quad (2.41)$$

Sabiendo que $\mu_{i\alpha x}^{spin} = 2\langle S_{i\alpha x} \rangle$ y $\mu_{i\alpha y}^{spin} = 2\langle S_{i\alpha y} \rangle$ las proyecciones de los momentos magnéticos en la direcciones x e y se obtienen a través de las expresiones dadas en la ecuación (2.16), i.e., $\langle S_{i\alpha x} \rangle = (\langle S_{i\alpha}^+ \rangle + \langle S_{i\alpha}^- \rangle)/2$ y $\langle S_{i\alpha y} \rangle = (\langle S_{i\alpha}^+ \rangle - \langle S_{i\alpha}^- \rangle)/2i$.

Para obtener $\langle S_{i\alpha}^+ \rangle = \langle c_{i\alpha\uparrow}^+ c_{i\alpha\downarrow} \rangle$ consideremos estados moleculares de una partícula de la forma

$$|k\rangle = \sum_{i\alpha\sigma} A_{i\alpha\sigma}^k |i\alpha\sigma\rangle, \quad (2.42)$$

con esta expresión $\langle S_{i\alpha}^+ \rangle$ está dado por

$$\langle S_{i\alpha}^+ \rangle = \sum_{k < k_F} \bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k \quad (2.43)$$

Consideremos

$$|A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 = |A_{i\alpha\uparrow}^k|^2 + |A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 + 2Re\{\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k\}, \quad (2.44)$$

es decir,

$$2Re\{\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k\} = |A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 - |A_{i\alpha\uparrow}^k|^2 - |A_{i\alpha\downarrow}^k|^2, \quad (2.45)$$

recordando que

$$Re\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\} = Re\{\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k\} = \frac{1}{2} \sum_{k < k_F} (|A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 - |A_{i\alpha\uparrow}^k|^2 - |A_{i\alpha\downarrow}^k|^2). \quad (2.46)$$

Los términos de la derecha se pueden obtener a través de las funciones de Green si consideramos la siguiente combinación lineal

$$|0 \rangle = \frac{|i\alpha \uparrow \rangle + |i\alpha \downarrow \rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.47)$$

entonces

$$\langle 0|G|0 \rangle = \left(\frac{\langle i\alpha \uparrow | + \langle i\alpha \downarrow |}{\sqrt{2}} \right) \frac{1}{z - H} \left(\frac{|i\alpha \uparrow \rangle + |i\alpha \downarrow \rangle}{\sqrt{2}} \right) \quad (2.48)$$

o bien,

$$\langle 0|G|0 \rangle = \left(\frac{\langle i\alpha \uparrow | + \langle i\alpha \downarrow |}{\sqrt{2}} \right) \sum_{k < k_F} \frac{|k \rangle \langle k|}{z - \epsilon_k} \left(\frac{|i\alpha \uparrow \rangle + |i\alpha \downarrow \rangle}{\sqrt{2}} \right) \quad (2.49)$$

$$\langle 0|G|0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_k (A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k) \frac{1}{z - \epsilon_k} (\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k + \bar{A}_{i\alpha\downarrow}^k), \quad (2.50)$$

$$\langle 0|G|0 \rangle = \sum_{k < k_F} \frac{|A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2}{2} P \frac{1}{z - \epsilon_k} - i\pi \sum_{k < k_F} \frac{|A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2}{2} \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (2.51)$$

Definiendo

$$\langle 0|G(z)|0 \rangle \equiv G_{00}(z), \quad (2.52)$$

obtenemos

$$\sum_{k < k_F} |A_{i\alpha\uparrow}^k + A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im}\{G_{00}(\epsilon^+)\}. \quad (2.53)$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} Re\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\} &= \sum_{k < k_F} Re\{\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im}\{G_{00}(\epsilon^+)\} + \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon (\operatorname{Im}\{G_{i\alpha\uparrow, i\alpha\uparrow}(\epsilon)\}) + \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{Im}\{G_{i\alpha\downarrow, i\alpha\downarrow}(\epsilon)\} \right] \end{aligned} \quad (2.54)$$

La expresión final queda como

$$Re\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im}\{G_{00}(\epsilon^+) - \frac{1}{2}(\langle n_{i\alpha\uparrow} \rangle + \langle n_{i\alpha\downarrow} \rangle)\}. \quad (2.55)$$

Para encontrar $\operatorname{Im}\{S_{i\alpha}^+\}$ Consideramos la expresión

$$|A_{i\alpha\uparrow}^k - i A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 = |A_{i\alpha\uparrow}^k|^2 + |A_{i\alpha\downarrow}^k|^2 - 2\operatorname{Im}\{\bar{A}_{i\alpha\uparrow}^k A_{i\alpha\downarrow}^k\}, \quad (2.56)$$

y el estado

$$|0\rangle = \frac{|i\alpha\uparrow\rangle - i|i\alpha\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.57)$$

repetiendo el procedimiento anterior se obtiene

$$\operatorname{Im}\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im}\{G_{00}(\epsilon^+) + \frac{1}{2}(\langle n_{i\alpha\uparrow} \rangle + \langle n_{i\alpha\downarrow} \rangle)\}. \quad (2.58)$$

De las ecuaciones (2.55) y (2.58) se obtiene la expresión final para $\langle S_{i\alpha x} \rangle = \operatorname{Re}\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\}$ y $\langle S_{i\alpha y} \rangle = \operatorname{Im}\{\langle S_{i\alpha}^+ \rangle\}$.

Finalmente, a partir de las relaciones anteriores podemos calcular los momentos de espín en cada sitio i utilizando $\mu_{i\delta}^{spin} = \sum_{\alpha} \mu_{i\alpha\delta}^{spin}$, donde δ es la dirección de magnetización x, y, z .

2.3.2. Cálculo de momentos orbitales

Para el cálculo de los momentos orbitales se sigue el mismo método que el usado para espines, ya que los momentos orbitales también se obtienen a partir de DOS según las relaciones (2.26). El momento orbital en la dirección z se obtiene como

$$\langle L_{i\alpha}^z \rangle \equiv \mu_{i\alpha z}^{orb} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \alpha \operatorname{Im}\{\rho_{i\alpha\uparrow}(E) - \rho_{i\alpha\downarrow}(E)\} dE \quad (2.59)$$

Definiendo $\mu_{i\alpha x}^{orb} = \langle L_{i\alpha x} \rangle$ y $\mu_{i\alpha y}^{orb} = \langle L_{i\alpha y} \rangle$, sabiendo que $\langle L_{i\alpha x} \rangle = \operatorname{Re}\{\langle L_{i\alpha}^+ \rangle\}$ y $\langle L_{i\alpha y} \rangle = \operatorname{Im}\{\langle L_{i\alpha}^+ \rangle\}$, y siguiendo la lógica de la sección anterior, se deduce que

$$\begin{aligned}
Re\{\langle L_{i\alpha}^+ \rangle\} &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \sqrt{(2+\alpha+1)(2-\alpha)} Im\{G_{00}(\epsilon^+)\} \\
&\quad - \frac{1}{2} (\langle n_{i\alpha+1\sigma} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle).
\end{aligned} \tag{2.60}$$

donde el estado $|0\rangle$ es:

$$|0\rangle = \frac{|i\alpha+1\sigma\rangle + |i\alpha\sigma\rangle}{\sqrt{2}} \tag{2.61}$$

De manera similar se obtiene:

$$\begin{aligned}
Im\{\langle L_{i\alpha}^+ \rangle\} &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sqrt{(2+\alpha+1)(2-\alpha)} d\epsilon Im\{G_{00}(\epsilon^+)\} \\
&\quad + \frac{1}{2} (\langle n_{i\alpha\sigma+1} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle).
\end{aligned} \tag{2.62}$$

con el estado $|0\rangle$

$$|0\rangle = \frac{|i\alpha+1\sigma\rangle - i|i\alpha\sigma\rangle}{\sqrt{2}} \tag{2.63}$$

Por lo tanto, tenemos que

$$\begin{aligned}
\langle L_{i\alpha x} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \sqrt{(2+\alpha+1)(2-\alpha)} Im\{G_{00}(\epsilon^+)\} \\
&\quad - \frac{1}{2} (\langle n_{i\alpha+1\sigma} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle).
\end{aligned} \tag{2.64}$$

$$\begin{aligned}
\langle L_{i\alpha y} \rangle &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sqrt{(2+\alpha+1)(2-\alpha)} d\epsilon Im\{G_{00}(\epsilon^+)\} \\
&\quad + \frac{1}{2} (\langle n_{i\alpha\sigma+1} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle).
\end{aligned} \tag{2.65}$$

De igual forma, a partir de (2.60) y (2.62) podemos calcular los momentos orbitales en cada sitio i utilizando $\mu_{i\delta}^{orb} = \sum_{\alpha} \mu_{i\alpha\delta}^{orb}$.

2.3.3. Momentos magnéticos

Una vez que se calculan los momentos magnéticos de espín ($\mu_{i\delta}^{spin}$) y orbital ($\mu_{i\delta}^{orb}$) se determina el momento magnético total ($\mu_{i\delta}$) en la dirección δ como:

$$\mu_{i\delta} = \mu_{i\delta}^{spin} + \mu_{i\delta}^{orb} \quad (2.66)$$

Finalmente, el momento magnético total promedio del cúmulo $\bar{\mu}_N$ está dado por:

$$\bar{\mu}_N = \frac{1}{N} \left[\left(\sum_i^N \mu_{ix} \right)^2 + \left(\sum_i^N \mu_{iy} \right)^2 + \left(\sum_i^N \mu_{iz} \right)^2 \right]^{1/2} . \quad (2.67)$$

donde N es el número de átomos del agregado.

2.4. Esquema de Haydock

Una forma de calcular la función de Green es por medio del método de recursión de Haydock.[12] Generalmente, este método hace uso de los orbitales atómicos, aunque también se pueden usar orbitales de enlace entre pares de átomos. La idea básica del método es expresar $(E - \hat{H})$ en forma tridiagonal para facilitar el cálculo de los elementos de matriz de la función de Green $(E - \hat{H})^{-1}$ que se relacionan con las cantidades que deseamos obtener.

La finalidad del método es generar una base ortogonal $|u_n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \dots$, donde el primer elemento de la base $|u_0\rangle$ se escoge como un orbital de un átomo $|\psi_{i\alpha\sigma}\rangle$ o una combinación lineal de orbitales para los cuales queremos calcular la densidad local de estados. Siempre podemos expresar todo u_n como

$$|u_n\rangle = \sum_{i'\alpha'\sigma'} u_{n,i'\alpha'\sigma'} |\psi_{i'\alpha'\sigma'}(\vec{r})\rangle . \quad (2.68)$$

Una vez escogido el primer término, definimos a u_1 como

$$b_1|u_1\rangle = H|u_0\rangle - a_0|u_0\rangle , \quad (2.69)$$

donde b_1 se obtiene por normalización de $|u_1\rangle$. De manera similar podemos generar todo la base por la relación de recurrencia

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = H|u_n\rangle - a_n|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle , \quad (2.70)$$

donde los coeficientes a_n, b_n ortogonalizan a $H|u_n\rangle$ de los otros vectores de la base y b_{n+1} es nuevamente el coeficiente que normaliza a $|u_{n+1}\rangle$ a la

unidad. Se puede ver que el conjunto $\{|u_0\rangle, |u_1\rangle, \dots\}$ está definido a partir de operaciones sucesivas con H . La primera aplicación de H en (2.69) crea un orbital extendido $|u_1\rangle$ localizado en los primeros vecinos de $|u_0\rangle = |\psi_{i\alpha\sigma}\rangle$ y así $|u_n\rangle$ se extiende hasta la n -ésima capa de vecinos.

Para continuar con el método de recursión necesitamos la forma matricial de H en la base $\{|u_i\rangle\}$. Para esto tomamos los elementos de matriz de la ecuación (2.70)

$$\begin{aligned} a_n &= \langle u_n | H | u_n \rangle \\ b_n &= \langle u_{n-1} | H | u_n \rangle = \langle u_n | H | u_{n-1} \rangle \\ 0 &= \langle u_n | H | u_m \rangle \quad . \end{aligned} \tag{2.71}$$

Entonces, la forma matricial de H queda

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Las relaciones (2.71) sólo son válidas para un conjunto de orbitales ortonormales $|\psi_{i\alpha\sigma}\rangle$ y en general como no hay restricción en el tipo de interacciones entre primeros vecinos en el método de recursión entonces tampoco hay restricción a que los orbitales sean ortogonales. Para el caso de orbitales no ortogonales se pueden representar éstos en términos de una base ortogonal con ayuda de la matriz de traslape.[12, 13]

La forma matricial de $(E - \hat{H})$ en la base $\{|u_n\rangle\}$ es entonces

$$E - \hat{H} = \begin{pmatrix} E - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & -b_3 & \dots \\ 0 & 0 & -b_3 & E - a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Note que no queremos toda la matriz inversa de $(E - \hat{H})$, o sea la función de Green, sino un solo elemento, G_{00} , ya que en la base $\{|u_n\rangle\}$ la densidad local de estados está dada por

$$\begin{aligned}
\rho_{i\alpha\sigma}(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{00}\} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{\langle u_0 | (E - \widehat{H})^{-1} | u_0 \rangle\} \\
&= -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{\langle i\alpha\sigma | (E - \widehat{H})^{-1} | i\alpha\sigma \rangle\} . \tag{2.72}
\end{aligned}$$

La forma usual en la cual se puede calcular G_{00} es

$$\begin{aligned}
G_{00} &= \frac{\text{Cof}_{00}[(E - \widehat{H})]}{|(E - \widehat{H})|} \\
&= \frac{\text{Cof}_{00}[(E - \widehat{H})]}{(E - a_0)\text{Cof}_{00}[(E - \widehat{H})] - b_1\text{Cof}_{01}[(E - \widehat{H})]} \\
&= \frac{1}{E - a_0 - b_1 \frac{\text{Cof}_{01}[(E - \widehat{H})]}{\text{Cof}_{00}[(E - \widehat{H})]}} \\
&\quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\
&\quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\
&= \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{\vdots}}}} , \tag{2.73}
\end{aligned}$$

donde Cof_{ij} denota la matriz cofactor de ij . Ya que G_{00} está dada por una fracción continua claramente se ve que el grado de exactitud con que se puede calcular G_{00} depende del número de niveles o iteraciones que se realicen.

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de los efectos que tienen las modificaciones topológicas en el orden magnético de algunas nanoestructuras de metales de transición; en específico, se toma el hierro como sistema representativo. Su número atómico es 26, con configuración electrónica $3d^6 4s^2$ y una estructura cristalográfica bcc con distancias de enlace de 2.48 Å. Elegido por su comportamiento entre primeros vecinos en cadenas lineales; es decir, la interacción entre primeros vecinos es ferromagnética.

Los parámetros utilizados se obtienen como sigue. Las integrales de salto t_{ij} entre los átomos se obtienen de un ajuste a la estructura de bandas de elementos puros.[19] En el caso de Fe, la integral de intercambio de los electrones J_{dd} , se calcula de tal manera que para el volumen se obtenga el momento magnético de $2.22 \mu_B$. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros obtenidos de cálculos del volumen de Fe. El número de niveles M considerado es tal que los resultados sean equivalentes a una diagonalización exacta, i.e. $M = 18N$, donde N es el número de átomos. Para el valor del acoplamiento espín-órbita ξ se utiliza el reportado en la referencia.[20]

J_{dd}	μ_{vol}	L_{vol}	ξ	n_d	n_{sp}
1,19	2,2	0,10	50	6,82	1,06

Tab. 3.1: Parámetros utilizados en el cálculo por el método de amarre fuerte: Integral de Coulomb de intercambio de los electrones d en eV, μ_{vol} y L_{vol} se refieren al momento de espín y al momento angular en magnetones de Bohr del volumen respectivamente. ξ se refiere al acoplamiento espín-órbita en meV's, n_d a la ocupación de los orbitales d y n_{sp} a la ocupación de los orbitales sp del volumen. Todos ellos fueron obtenidos de cálculos de la estructura electrónica en el volumen.

3.1. Efectos topológicos en nanoestructuras de hierro

Para la cadena de cinco átomos el resultado es muy sencillo, los espines están alineados sobre la línea de la cadena y sólo varía la magnitud de los momentos de los átomos de las orillas. La figura 3.1 muestra ésta configuración.

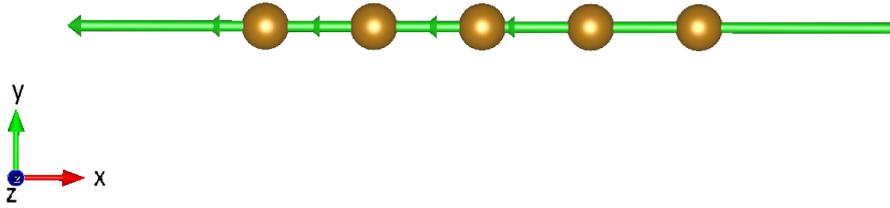


Fig. 3.1: Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de cinco átomos

En la tabla 3.2 se muestran las magnitudes de los momentos resultantes en magnetones de Bohr (μ_B) para cada átomo de la cadena lineal de cinco. Nótese que la dirección de la magnetización es a lo largo de la cadena. La contribución del momento orbital es de 0.3-1.6 μ_B . Esto hace, que el valor del momento magnético total sea grande (ver Tabla 3.2). Es importante notar que si la dirección de la magnetización de la cadena fuera perpendicular a ésta, la contribución del momento orbital sería menor (0.3-0.4 μ_B)

Átomo	Magnitud
1	4.206589
2	3.566094
3	3.739346
4	3.566094
5	4.206589

Tab. 3.2: Magnitudes de los momentos magnéticos en magnetones de Bohr para la cadena lineal de cinco átomos.

Cambiando la topología de la estructura cambia el orden magnético. Por ejemplo, para Fe_5 con estructura triangular bipiramidal, el ordenamiento es muy peculiar. La magnetización es colineal, excepto en los átomos apicales (ver Figura 3.1). La estructura fué optimizada utilizando la teoría funcional

de la densidad. Nótese que en la configuración colineal hay una diferencia más marcada entre las longitudes de enlace de los átomos del triángulo central y las de los átomos apicales. Mientras que para la configuración no colineal ésta diferencia es mucho menos significativa, teniendo como resultado una estructura más compacta. La contribución de los momentos orbitales es de $\approx 0,2 \mu_B$

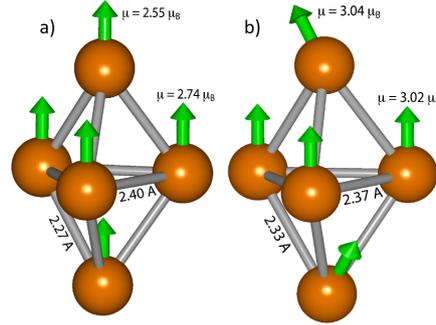


Fig. 3.2: Momentos para las geometrías de Fe_5 optimizadas en las configuraciones ferromagnéticas (a) colineal y (b) no colineal.

Para la cadena de cinco átomos doblada hasta formar un semicírculo obtuvimos los momentos mostrados en la tabla 3.3, donde aparecen las componentes x , y y z , y la magnitud de los vectores. En este caso, se encuentra que la magnetización está en el plano y - z . La contribución orbital es apreciable (alrededor de $\sim 0,1 - 0,3\mu_B$). Nótese que a pesar de que el acoplamiento espín-órbita, rompe la invariancia rotacional, el momento de espín es invariante.

Átomo	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$	$ 2 \langle S \rangle $	L_x	L_y	L_z	$ L $
1	0.00	2.261	2.261	3.197	0.00	0.125	0.125	0.177
2	0.00	2.257	2.257	3.192	0.00	0.371	0.371	0.524
3	0.00	2.261	2.261	3.200	0.00	0.673	0.673	0.951
4	0.00	2.257	2.257	3.192	0.00	0.138	0.138	0.195
5	0.00	2.261	2.261	3.200	0.00	0.229	0.229	0.3232

Tab. 3.3: Momentos magnéticos de espín y orbitales en magnetones de Bohr para la cadena lineal de cinco átomos doblada hasta formar un semicírculo.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran dos perspectivas de éste resultado.

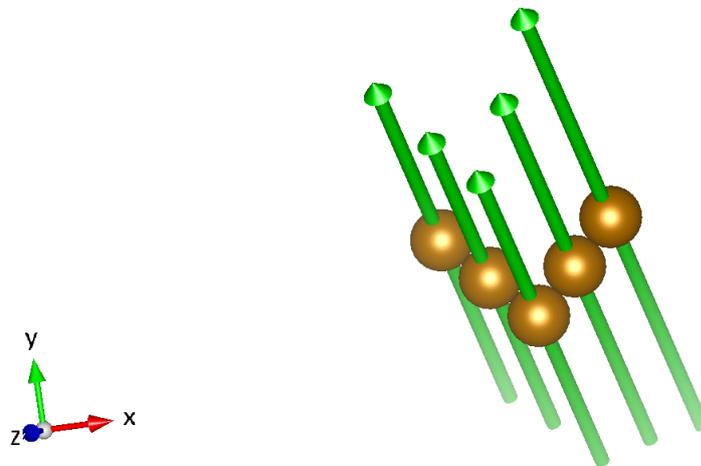


Fig. 3.3: Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de cinco átomos doblada en un semicírculo

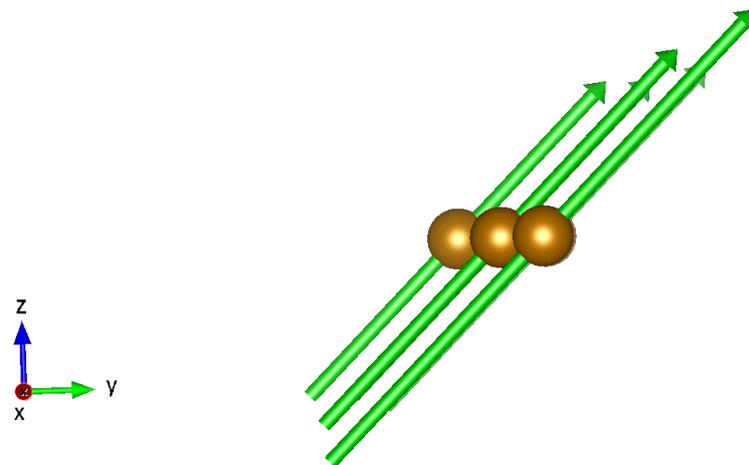


Fig. 3.4: Vista de frente del semicírculo formado con la cadena lineal de cinco átomos

Para la cadena lineal de veinte átomos obtuvimos resultados similares a los de la cadena lineal de cinco, con la diferencia de que hay más variaciones entre las magnitudes de los momentos de los átomos medios. Éstas se muestran en la tabla 3.4 y la configuración en la figura 3.5. También aquí se nota una

los átomos de los extremos presentan un momento magnético más grande, debido a la contribución orbital ($\approx 1,5 \mu_B$).

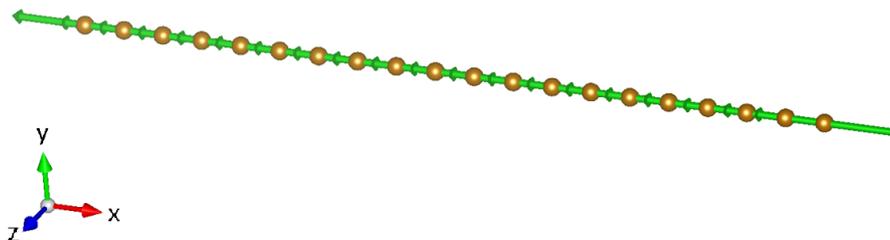


Fig. 3.5: Momentos resultantes para la cadena lineal de hierro de veinte átomos

Átomo	Magnitud	Átomo	Magnitud
1	4.321837	11	3.976427
2	3.870369	12	3.970107
3	3.948676	13	3.997238
4	3.965319	14	4.002695
5	3.970029	15	3.998230
6	3.998230	16	3.970029
7	4.002695	17	3.965319
8	3.997238	18	3.948676
9	3.970107	19	3.870369
10	3.976427	20	4.321837

Tab. 3.4: Magnitudes de los momentos magnéticos en magnetones de Bohr para los átomos en la cadena lineal de veinte.

Los resultados obtenidos al doblar la cadena fueron similares a los de 5 átomos, los momentos en la dirección x tienen componentes muy pequeñas y la dirección de la magnetización, está prácticamente en el plano $y-z$. En este caso, la contribución al momento orbital es de $\approx 0,2 - 0,4\mu_B$. Remarcablemente, la magnitud de los momentos magnéticos de espín es la misma ($\sim 3,09\mu_B$) y existe simetría de los momentos de espín cuando la curvatura permite que la magnetización de espín se encuentre en la misma dirección (por ejemplo, átomos 7 y 17, 5 y 14).

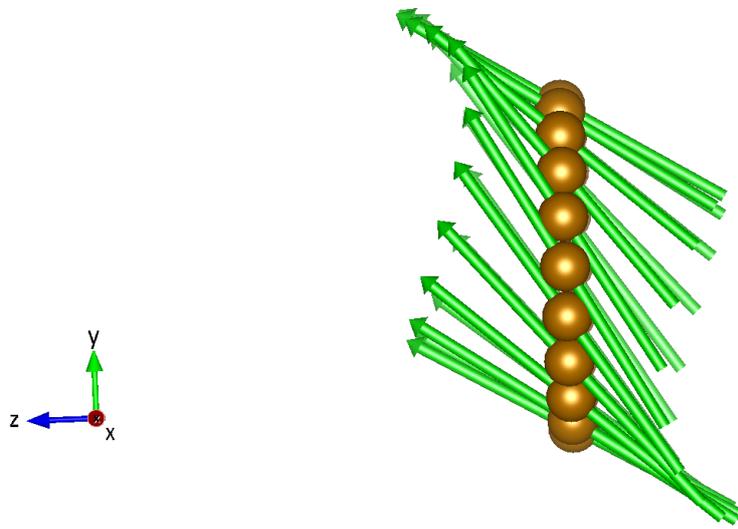


Fig. 3.6: Espines resultantes después de doblar la cadena de hierro de veinte átomos hasta formar un círculo

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran vistas diferentes del círculo. Notemos que en éstas figuras la distancia entre los átomos aparece normalizada. En la Tabla 3.5 se muestran las contribuciones a los momentos de espín y orbitales en las direcciones x , y y z . Nótese el orden magnético complejo que resulta al doblar la cadena.

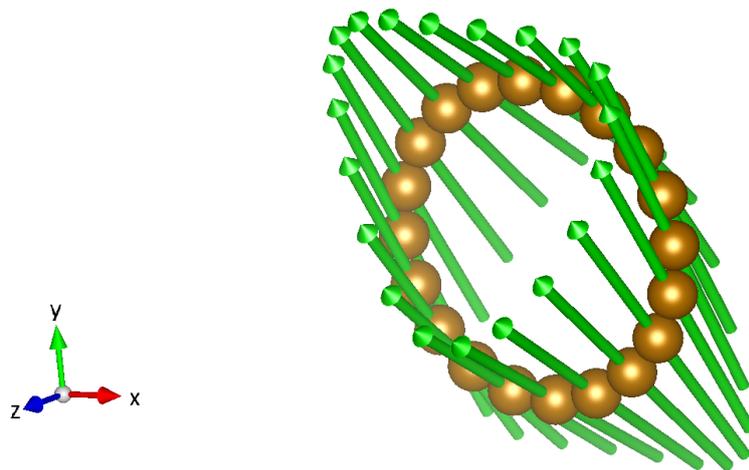


Fig. 3.7: Vista rotada del círculo de hierro

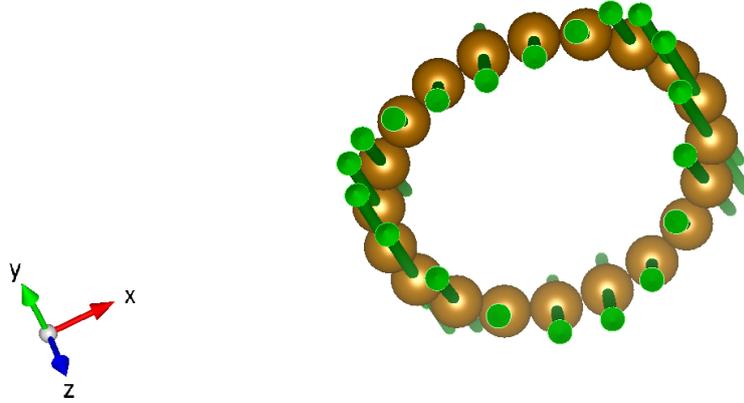


Fig. 3.8: Vista rotada del círculo de hierro

Átomo	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$	$ 2 \langle S \rangle $	L_x	L_y	L_z	$ L $
1	0,00	2,58	1,71	3,09	0,00	0,28	0,07	0,29
2	0,00	2,38	1,96	3,09	0,00	0,19	0,09	0,21
3	0,00	2,10	2,26	3,09	0,00	0,11	0,17	0,20
4	0,00	1,84	2,48	3,09	0,00	0,08	0,26	0,28
5	0,00	1,74	2,56	3,09	0,00	0,11	0,32	0,34
6	0,00	1,84	2,49	3,09	0,00	0,17	0,33	0,37
7	0,00	2,06	2,31	3,09	0,00	0,24	0,30	0,38
8	0,00	2,31	2,06	3,09	0,00	0,30	0,24	0,38
9	0,00	2,50	1,82	3,09	0,00	0,33	0,17	0,37
10	0,00	2,57	1,72	3,09	0,00	0,32	0,11	0,34
11	0,00	2,50	1,81	3,09	0,00	0,27	0,08	0,28
12	0,00	2,29	2,07	3,09	0,00	0,18	0,11	0,21
13	0,00	1,99	2,36	3,09	0,00	0,10	0,19	0,21
14	0,00	1,74	2,55	3,09	0,00	0,07	0,27	0,28
15	0,00	1,67	2,60	3,09	0,00	0,11	0,32	0,34
16	0,00	1,80	2,51	3,09	0,00	0,17	0,33	0,37
17	0,00	2,06	2,31	3,09	0,00	0,24	0,30	0,38
18	0,00	2,33	2,03	3,09	0,00	0,30	0,24	0,38
19	0,00	2,53	1,77	3,09	0,00	0,33	0,17	0,37
20	0,00	2,62	1,64	3,09	0,00	0,33	0,10	0,34

Tab. 3.5: Momentos magnéticos de espín y orbitales en magnetones de Bohr para el círculo de 20 átomos.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Resumiendo, usamos el modelo de magnetismo no-colineal para calcular los momentos magnéticos por cada átomo en algunas configuraciones de nanoestructuras de hierro, con el propósito de analizar los efectos que tienen los cambios en la topología de éstos arreglos simples.

Esperábamos que la tendencia general fuera mantener el orden magnético previo al doblamiento; es decir, que con el doblamiento los momentos trataran de permanecer sobre la línea de la cadena.

Lo que obtuvimos fue que los momentos sufrieron desviaciones pequeñas en el eje z y que algunos quedaron perpendiculares a la línea de la cadena. Además, las magnitudes fueron muy variables y formaron grupos paralelos entre sí que no son necesariamente pares.

En conclusión, el ordenamiento de los momentos magnéticos en nanoestructuras es tan sensible a los cambios de topología como esperábamos. Sin embargo, obtuvimos algunos resultados inesperados con la última configuración.

Como trabajo a futuro queda trabajar con sistemas más grandes, y con configuraciones intermedias entre la cadena y el círculo. Esta teoría a temperatura igual a cero, también se podría extender a magnetismo a temperatura finita y al estudio de dominios magnéticos. También, sería interesante usar otros metales de transición que muestren comportamiento no colineal en cadenas; como podrían ser el cromo y el manganeso. Además, esta teoría se puede aplicar al estudio de dominio y paredes magnéticas.

Apéndice

A. REGLAS DE HUND

La regla de Hund es un método empírico utilizado para el llenado de orbitales que poseen igual energía. Dicha regla fue acuñada por el físico alemán Friedrich Hund, y es conocida también bajo el nombre de regla de máxima multiplicidad de Hund. La regla se basa en el llenado de orbitales que tengan igual energía, así podemos decir que existen tres orbitales tipo p, cinco orbitales atómicos tipo d, y siete tipo f. La partícula analizada será más estable, i.e. tendrá menor energía, cuando los electrones tengan espines colocados paralelamente; en cambio poseerá mayor energía cuando los electrones tengan espines opuestos.

Para poder comprender bien la regla de Hund, es necesario saber que todos los orbitales en una capa deben encontrarse ocupados al menos por un electrón, antes de que se añada un segundo electrón. Es decir, los orbitales deben estar completos y todos los electrones deben encontrarse en paralelo antes de que el orbital se llene del todo. Cuando el orbital adquiera el segundo electrón, este debe encontrarse apareado con el anterior. De esta manera, los electrones de un átomo van añadiéndose de manera progresiva, utilizando una configuración ordenada, con la finalidad de tener condiciones energéticas estables.

En cuanto al principio de Aufbau que seguimos, este se basa en un diagrama de orbitales, en donde si seguimos el orden de llenado que nos indican las flechas que aparecen, llenaremos correctamente los orbitales. Así, dicho diagrama empieza con el 1s, seguido por el 2s, para después subir al valor 2p y bajar de nuevo a 3s, 3p y seguir por 4s; así sucesivamente siguiendo el orden de las flechas. También de le conoce como regla de las diagonales, o del serrucho. Por lo tanto, el orden será: 1s, 2s, 2p, 3p, 4s, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, etc.

A menudo se suele representar los orbitales a través de un cuadro rectangular, usando flechas hacia arriba o hacia abajo, para designar los electrones con números cuánticos magnéticos de espín con valores $+1/2$ o $-1/2$, respectivamente.

Bibliografía

- [1] Carlson, J.B. (1975) Lodestone Compass. Chinese or Olmec Primacy?, *Science* **189**, 753-760.
- [2] Hobbs, D., Kresse, G., and Hafner, J. (2000) Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method, *Phys.Rev.* **62**, 11556-11570
- [3] Gregg, J.F., Petej, I., Jouguelet, E., and Dennis, C. (2002) Spin electronics-a review, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R121-R155.
- [4] S.L. Zhang, S.L., Bauer, A., Burn, D.M., Milde, P., Neuber, E., Eng, L.M., Berger, H., Pfleiderer, C., van der Laan, G., and Hesjedal (2016) Multidomain Skyrmion Lattice State in Cu_2OSeO_3 . *Nano Lett.* **16**, 3285-3291
- [5] van Dijk, B. (2014). *Skyrmions and the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction*. Maestría. Utrecht University-Institute for Theoretical Physics.
- [6] Lechuga, L.M. (2010). Nanomedicina: ampliación de la nanotecnología en la salud. En EdikaMed, *9a. edición del curso de biotecnología aplicada a la salud humana: programa preliminar : 3 al 5 de noviembre de 2010*, CIEMAT, Madrid (pp.98-112).
- [7] Ruiz-Díaz, P., Garibay-Alonso, R., Dorantes-Dávila, J.G., and Pastor, G.M. (2011) Noncollinear magnetism in transition metal nanostructures: Exchange interaction and local environment effects in free and deposited clusters, *Phys. Rev. B*, **84**, 024431
- [8] A. Tavakkoli K.G., Gotrik, K.W., Hannon, A.F., Alexander-Katz, A., Ross, C.A., and Berggren, K.K. (2012) Templating Three-Dimensional Self-Assembled Structures in Bilayer Block Copolymer Films, *Science*, **336**, 1294-1298
- [9] Smith, E.J., Makarov, D., Sanchez, S., Fomin, V.M., and Schmidt, O.G. (2011) Magnetic Microhelix Coil Structures, *textPhys. Rev. Lett.* **107**, 097204

-
- [10] Ruiz-Díaz, P. *Estudio del magnetismo en estructuras de metales de transición*
- [11] Chumak, A.V., Vasyuchka, V.I., Serga, A.A., and Hillebrands B. (2015) Magnon Spintronics. *Nat. Phys.* **11**, 453–461
- [12] Haydock, R., Bullett, D.W., Heine, W., and Kelly, M.J. (1980). The Recursive Solution of the Schrödinger Equation. En *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* Volumen 35 (pp. 216-287), Academic Press.
- [13] Garibay-Alonso, R.(2002). *Teoría de fluctaciones de espín en sistemas magnéticos de metales de transición : Bullo y película delgada de Fe y Ni*. Doctorado. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [14] De Teresa, J.M., Fernández-Pacheco, A., Córdoba, R., Serrano-Ramón, L., Sangiao, S., and Ibarra, M.R. (2016) Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 243003
- [15] É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker *Magnetism Fundamentals*
- [16] Kabir, M., Kanhere, D.G., and Mookerjee, A. Emergence of noncollinear magnetic ordering in small magnetic clusters: Mn_n and $As@Mn_n$ clusters
- [17] Lee, M., Kang, W., Onose, Y., Tokura, Y., and Ong, N.P. (2009). Unusual Hall Effect Anomaly in MnSi under Pressure, *Phys. Rev.*, **102**, 186601
- [18] Tung, J.C., Guo, G.Y. (2011). Ab initio studies of spin-spiral waves and exchange interactions in 3d transition metal atomic chains, *Phys. Rev. B*, **83**, 144403
- [19] Papaconstantopoulos, D.A. (1986) *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*; Plenum, New York.
- [20] P. Bruno, in *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, edited by P. H. Dederichs, P. Grünberg, and W. Zinn (KFA, Jülich, 1993), Chap. 24.