



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE CÚMULOS DE Pt₁₃ ANALIZADAS POR
MEDIO DEL ESPECTRO TEÓRICO DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO
DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSÉ MARÍA CASTILLO ROBLES

DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE CÚMULOS DE Pt_{13} ANALIZADAS
POR MEDIO DEL ESPECTRO TEÓRICO DE DICROÍSMO
CIRCULAR MAGNÉTICO DE ABSORCIÓN DE RAYOS X**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSÉ MARÍA CASTILLO ROBLES



Ciudad de México, 2020

*A mis padres, mi hermana y mis amigos
tanto de la facultad, como los de Xalapa.
A mis amigos del Posgrado en Ciencias Químicas.
A la memoria de Q. Aldo Alan Facundo Ávila[†].
¡Gracias a todos!*

Agradecimientos

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por la formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero proporcionado a través del programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado, con CVU 797955. De igual forma por la beca otorgada para realizar una estancia de investigación en el extranjero, en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2), en Barcelona, España, bajo la supervisión de Dr. Miguel Pruneda y Pablo Ordejón.

A la DGTIC (LANCAD-UNAM-DGTIC-144) por el tiempo de cómputo otorgado para la realización de este proyecto. Así como a DGAPA-PAPIIT (Proyecto IN113116) y PAIP-FQ-UNAM por los recursos brindados.

A la DGAPA-PAPIIT (Proyecto IN113116) y PAIP-FQ-UNAM por los recursos brindados.

Al Dr. Emilio Orgaz, mi director de tesis, por su total apoyo, enseñanzas y oportunidades brindadas durante el tiempo que he trabajado con él.

A los honorables miembros del jurado, por el tiempo dedicado para leer la tesis y las valiosas correcciones que le realizaron.

Resumen

En este trabajo se reportan los cálculos en espacio real de la absorción de rayos X, utilizando la teoría de dispersión múltiple. Se simularon los espectros de absorción de rayos X (XAS) y dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) de las estructuras de más baja energía del cúmulo de Pt₁₃. Además de las estructuras reportadas anteriormente, las cuales presentan una simetría C_1 y C_s , se consideró una nueva estructura con simetría C_{2v} como el estado basal (1). De los espectros XAS, se determinó que las estructuras obtenidas no contribuyen al espectro XAS reportado experimentalmente (2), en donde las principales contribuciones son por estructuras no magnéticas.

A través del análisis de reglas de suma (3) en los espectros XMCD, se obtuvo la relación entre el momento orbital y el de espín, $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, la cual está en excelente acuerdo con los resultados experimentales reportados (4). Esta relación está entre el 33 y el 44 %, lo que demuestra la extraordinaria contribución orbital al momento magnético total, la más grande observada para un compuesto de Pt (5). Esta contribución orbital nos permite explicar el momento magnético de espín reportado por Bartolomé et al. a 7 K y Liu et al. a 66-77 K (2, 6). La concordancia entre los datos teóricos, obtenidos del espectro simulado de XMCD, y los datos experimentales comprueban la validez del análisis de reglas de suma aplicado en los bordes L_{2,3} de Pt en este sistema. Esta tesis se realizó en el cubículo de estudiantes, ubicado en el Departamento de Química y Física teórica, el cual se encuentra en el edificio de Posgrado de la Facultad de Química, en la UNAM.

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Propiedades de XMCD	5
1.2. Propiedades magnéticas de cúmulos de Pt ₁₃	7
2. Marco teórico	11
2.1. Absorción de rayos X y Dicroísmo Circular Magnético de rayos X	11
2.1.1. Regla de oro de Fermi y aproximación del dipolo eléctrico.	13
2.1.2. Elementos de matriz de las transiciones electrónicas en átomos y sólidos	18
2.1.3. Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X	22
2.1.4. Reglas de suma del XMCD	29
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	31
2.2.1. La aproximación de Born-Oppenheimer	31
2.2.2. Teorema de Hohenberg-Kohn	32
2.2.3. Método de Kohn-Sham	33
2.3. Teoría de Dispersión Múltiple	37
2.4. Programa Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES)	42

3. Propiedades estructurales y espectroscópicas (XAS y XMCD) de Pt₁₃.	45
3.1. Espectro de absorción de rayos X en Pt ₁₃	49
3.2. Espectro de XMCD para Pt ₁₃	54
4. Conclusiones y perspectivas	71
A. Apéndices	75
A.1. Apéndice A	75
A.1.1. Calibración del método. Espectro XAS y XMCD de Fe.	75
A.2. Apéndice B	79
A.2.1. Geometría de los cúmulos de Pt ₁₃	79
A.3. Apéndice C	82
A.3.1. Programa para calcular los valores de p y q a partir de las reglas de suma.	82
A.4. Apéndice D	83
A.4.1. Tablas complementarias para los diferentes radios de absorción utilizados.	83
Bibliografía	87

Índice de figuras

1.1. Definición de las absorciones derecha e izquierda μ_{\pm} de XMCD.	3
2.1. Absorción de rayos X descrita por medio de una imagen monoeléctronica y una configuracional, para Cu^{2+} . Cada nivel está etiquetado de acuerdo a sus números cuánticos $n, l, j = l \pm s$. El orden de energías está invertido en los dos esquemas debido a que los electrones y los agujeros tienen espín contrario (de acuerdo a las reglas de Hund, el estado basal tiene el mínimo valor de j si tiene menos de la mitad de su capa llena, y el valor máximo posible de j si tiene más de la mitad de la capa llena). Imagen adaptada del libro <i>Magnetism</i> de Joachim Stöhr (7).	12
2.2. Intensidades dependientes de la polarización para la transición monoeléctronica de estados electrónicos p internos, separados por espín-órbita, a orbitales d up de valencia. Con el fin de obtener los valores en términos de $C R^2$ es necesario dividir las intensidades entre 90. El eje de cuantización para el espín es el z y las transiciones son para polarización circular con $\mathbf{k} \parallel z$ y momento angular $q = +1$ y $q = -1$; para la polarización lineal $q = 0$. Se supone la separación de los estados p debido al intercambio, lo que cambia la degeneración en los estados m_j , y produce un ordenamiento opuesto para los estados $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$, debido a los signos opuestos de s (7).	26

2.3.	Diagrama para la obtención del espectro de XMCD. En el primer paso, el fotón polarizado circularmente excita a un electrón interno, el cual está separado por el acoplamiento espín-órbita. Del nivel $2p_{3/2}$, rayos X con polarización positiva ($q=+1$) excitan 62.5 % de los electrones con espín up, mientras que los de polarización negativa ($q=-1$) al 37.5 % de los electrones con espín up. Para el nivel $2p_{1/2}$, $q = +1$ y $q = -1$ excitan al 25 % y al 75 % de los electrones con espín up. En el diagrama se observa que la dirección de espín down (up de agujeros) coincide con la dirección de la muestra. En el segundo paso, los electrones con espín up excitados pasan a la banda desocupada $3d$ up (8).	28
2.4.	Representación del potencial de muffin-tin (9).	43
3.1.	Estructuras de los mínimos globales y locales obtenidos a través de las optimizaciones con DFT, a nivel de teoría PBE/SBK-JC. Los superíndices indican la multiplicidad en la cual fue realizada la optimización. En cada una de las estructuras es mostrado el grupo puntual aproximado.	46
3.2.	Espectro de XAS en los bordes (a) L_3 y (b) L_2 de Pt para las estructuras ${}^3g_{lm}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$, con respecto a los datos experimentales (cuadrados) (2). Los cálculos de XAS fueron desplazados en energía (9.6 y 7.1 eV para L_2 y L_3 , respectivamente) en los dos bordes para ajustarlos a los datos experimentales. El espectro experimental fue desplazado verticalmente por visibilidad. El espectro XAS fue calculado a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$	51
3.3.	Isómeros de Pt_{13} con estructuras compactas (5).	52
3.4.	Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^3g_{lm}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	54
3.5.	Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^3g_{gs}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	55

3.6. Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L ₃ y (b) L ₂ de Pt en la estructura ⁵ g _{gs} . El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	56
3.7. Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L ₃ y (b) L ₂ de Pt en la estructura ⁷ g _{gs} . El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	57
3.8. Espectro de XMCD en los bordes (a) L ₃ y (b) L ₂ edges de Pt para las estructuras ³ g _{lm} , ³ g _{gs} , ⁵ g _{gs} , ⁷ g _{gs} con respecto a los datos experimentales (cuadrados) a 7 K (2). Los cálculos de XMCD fueron desplazados en energía (5.0 y 11.5 eV para L ₂ y L ₃ , respectivamente) en los dos bordes para ajustarlos a los datos experimentales. El espectro experimental fue escalado y desplazado verticalmente por visibilidad. El espectro de XMCD fue calculado a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ (radio de 7 Å).	58
3.9. Integral del espectro de XMCD para las estructuras ³ g _{lm} , ³ g _{gs} , ⁵ g _{gs} , ⁷ g _{gs} . Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$	62
3.10. Evolución de la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ con respecto al radio de absorción para el cúmulo. Las estructuras (a) ³ g _{lm} , (b) ³ g _{gs} , (c) ⁵ g _{gs} (d) ⁷ g _{gs} son mostradas.	65
3.11. Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L ₃ y (b) L ₂ de Pt en la estructura ³ g _{lm} . (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados para el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	66
3.12. Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L ₃ y (b) L ₂ de Pt en la estructura ³ g _{gs} . (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	67
3.13. Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L ₃ y (b) L ₂ de Pt en la estructura ⁵ g _{gs} . (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.	68

- 3.14. Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura $7g_{gs}$. (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo. 69
- A.1. (a) Espectro XAS y (b) XMCD en los bordes L_3 y L_2 de Fe en la estructura bcc , con respecto a los datos experimentales (cuadrados) (3). Los espectros experimentales fueron reescalados con respecto a los calculados, para poder compararlos. Los espectros XAS y XMCD fueron calculados a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ 77
- A.2. Integral del espectro de XMCD de Fe- bcc . Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción. 78

Índice de tablas

- 2.1. Operadores dipolares P_α^q en términos de los tensores de Racah $C_m^{(l)}$, donde α indica la dirección de \mathbf{k} o \mathbf{E} y $q = 0, +1, -1$ indican el momento angular del fotón (7). 17
- 2.2. Energías y bordes de absorción de rayos X relevantes para metales de transición magnéticos $3d$, $4d$ y $5d$. La nomenclatura utilizada para los rayos X involucra un estado electrónico interno $n l j$, con $j = l \pm 1/2$, el cual se designa como: K , L , M , N y O para el número cuántico principal $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$; respectivamente, y con subíndices 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 para los subniveles $l_j = s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}$, respectivamente (8) . . . 23
- 2.3. Funciones de onda monoeléctricas de espín-órbita para electrones s , p y d . Las funciones de onda del espín electrónico son $\chi^+ = |s, 1/2\rangle = \alpha$ y $\chi^- = |s, -1/2\rangle = \beta$. El etiquetado en los niveles aplica tanto para electrones como para agujeros (7). 25

3.1.	Energías relativas en kcal/mol para las geometrías encontradas del estado basal y sus respectivos cálculos en las diferentes multiplicidades, a un nivel de teoría PBE/SBK-JC. Los superíndices denotan la multiplicidad en la cual fue llevada a cabo la optimización. Los subíndices <i>gs</i> y <i>lm</i> indican si la estructura es el estado basal o un mínimo local, respectivamente. Todas las energías están referenciadas al estado M5 de la geometría $^5g_{gs}$. Las energías para los estados fundamentales están indicadas con letras negritas, mientras que las de los mínimos locales están subrayadas.	47
3.2.	Intensidad de absorción en los bordes L ₂ y L ₃ y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.	59
3.3.	Parámetros <i>p</i> y <i>q</i> determinados a partir de las integrales sobre los bordes de absorción del espectro XMCD. Las energías de corte que se utilizaron para las integrales, <i>p</i> y <i>q</i> , fueron de 12000 y 13600 eV, respectivamente. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.	60
3.4.	Valores de m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ calculados para las estructuras de más baja energía de Pt ₁₃ . El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.	61
A.1.	Parámetros <i>p</i> , <i>q</i> , <i>p/q</i> , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para Fe- <i>bcc</i> . Se muestran los resultados obtenidos para los diferentes radios de absorción utilizados.	78
A.2.	Intensidad de absorción en los bordes L ₂ , L ₃ y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 9 Å.	83
A.3.	Intensidad de absorción en los bordes L ₂ , L ₃ y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 5 Å.	83

A.4. Intensidad de absorción en los bordes L_2 , L_3 y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 3 Å. 84

A.5. Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt_{13} . El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 9 Å. 84

A.6. Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt_{13} . El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 5 Å. 85

A.7. Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt_{13} . El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 3 Å. 85

Introducción

En los últimos años, los materiales magnéticos han sido de gran importancia para el desarrollo de tecnologías modernas. En nuevos campos como la espintrónica, que utiliza las propiedades intrínsecas del espín de un electrón así como su carga para dispositivos de transporte, es necesario conocer la dirección de los momentos magnéticos presentes en el material [Ouarab2019](#). Propiedades fundamentales de estos materiales como el paramagnetismo, ferromagnetismo y propiedades magneto-ópticas como el efecto Kerr, Zeeman, Voigt y Cotton-Mouton, entre otros, han sido conocidos desde hace más de un siglo, pero hoy en día han encontrado aplicación en las tecnologías de almacenamiento de datos, como las memorias de acceso aleatorio magneto-resistivas (MMRAM, por sus siglas en inglés), cerámicos multiferroicos y dispositivos para procesar la información cuántica ([10](#), [11](#), [5](#), [12](#), [13](#), [14](#), [15](#)).

La espectroscopía es una de las herramientas más útiles y efectivas para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales. Específicamente, la espectroscopía de dicroísmo circular de rayos X (XMCD, por sus siglas en inglés) y la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés) se han convertido en unas de las técnicas más ampliamente usadas por la comunidad científica para describir las características magnéticas de los sistemas, ya que poseen ciertas capacidades de análisis que son mejores que las que presentan otras técnicas tradicionales ([8](#)). Por ejemplo se ha usado XAS y XMCD para estudiar la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de complejos de coordinación, compuestos

1. INTRODUCCIÓN

organometálicos, materiales moleculares, impurezas en superficies e interfases y magnetos moleculares, por citar algunas aplicaciones (16).

El XMCD fue predicho de manera teórica en 1985, y fue observada experimentalmente por primera vez un año después, en 1986 (17). Desde ese año hasta la fecha, se tienen instalaciones especiales para obtener la espectroscopía de XMCD en prácticamente todos los sincrotrones del mundo (18).

El dicroísmo es una propiedad que presentan ciertos objetos que les permite mostrar diferentes colores de acuerdo a su orientación con respecto a la luz. Esta propiedad se debe a la dependencia de la respuesta óptica con la orientación relativa entre la dirección de polarización de la luz y los ejes de simetría del material. El dicroísmo ocurre cuando se rompe la simetría esférica del átomo libre debido a un campo magnético y/o con un campo eléctrico como los efectos de campo cristalino. En algunos sistemas, con rayos X, se puede observar una diferencia en la absorción de luz con helicidad positiva o negativa (luz polarizada circularmente por izquierda y por derecha). A este fenómeno se le conoce como dicroísmo circular magnético de rayos X. Si la diferencia en la absorción se debe a las distintas orientaciones del vector de polarización de la radiación con respecto al eje de cuantización, al fenómeno se le conoce como dicroísmo lineal magnético de rayos X (XMLD, por sus siglas en inglés) (19).

En XMCD, los fotones son polarizados por la derecha (izquierda), o de manera equivalente, su helicidad es $+\hbar$ ($-\hbar$) cuando la dirección de propagación es antiparalela (paralela) con respecto a la magnetización. Para definir el signo de XMCD, se considera al eje de cuantización como la dirección $+\mathbf{z}$, la cual también es la dirección del vector de onda de los fotones incidentes. El campo magnético \mathbf{B} es aplicado en la dirección $-\mathbf{z}$ para alinear la magnetización del material. Para dar sentido a la dirección de la rotación se puede usar la conocida *regla de la mano derecha*. Se alinea el pulgar con respecto al campo magnético y siguiendo la dirección de los dedos se determina el sentido de la rotación (19). En la figura (1.1) se ejemplifica las dos polarizaciones junto con sus respectivas absorciones.

Así, el espectro de XMCD, $\Delta\mu$, se define por:

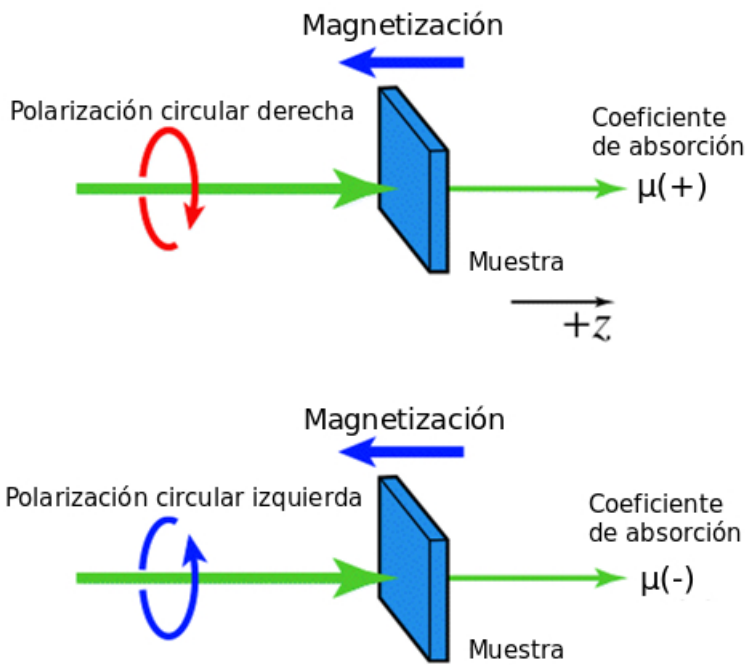


Figura 1.1: Definición de las absorciones derecha e izquierda μ_{\pm} de XMCD.

1. INTRODUCCIÓN

$$\Delta\mu = \mu_+(\mathbf{B}) - \mu_-(\mathbf{B}), \quad (1.1)$$

donde μ_+ (μ_-) es el espectro de absorción de rayos X para el fotón incidente con helicidad + (-). Para el campo magnético invertido $-\mathbf{B}$, $\Delta\mu$ se puede calcular como:

$$\Delta\mu = \mu_-(-\mathbf{B}) - \mu_-(\mathbf{B}) = \mu_+(\mathbf{B}) - \mu_+(-\mathbf{B}) = \mu_-(-\mathbf{B}) - \mu_+(-\mathbf{B}). \quad (1.2)$$

Definiendo μ_R como la polarización derecha (helicidad +) y μ_L como la polarización izquierda (helicidad -), se puede escribir la ecuación (1.1) como:

$$\Delta\mu = \mu_R(\mathbf{B}) - \mu_L(\mathbf{B}). \quad (1.3)$$

De forma similar, XMLD se define por

$$\mu_{\parallel} - \mu_{\perp} = \mu_0 - (\mu_+ + \mu_-)/2, \quad (1.4)$$

donde μ_{\parallel} es μ_0 es el espectro XAS para los fotones incidentes con polarización lineal paralela y perpendicular a la dirección \mathbf{z} , respectivamente.

XMCD se origina por la excitación de uno de los electrones internos a un estado desocupado de la banda de conducción. Las principales transiciones que se presentan son de tipo dipolar y cuadrupolar eléctricas. El efecto debido a las transiciones magnéticas dipolares es muy pequeño comparado a las eléctricas dipolares (20). Con el fin de entender los principios de esta espectroscopía, vamos a describir el proceso de absorción de rayos X para los bordes $L_{2,3}$ en un metal de transición $3d$. Se puede visualizar al XMCD como un proceso de dos pasos. El electrón interno $2p$ de un metal $3d$ se separa en un nivel $2p_{3/2}$ (borde L_3) y $2p_{1/2}$ (borde L_2), donde el acoplamiento espín-órbita es paralelo y antiparalelo, respectivamente. En el primer paso, los fotones emitidos con helicidad paralela (antiparalela) al momento orbital del estado $2p$, provocan electrones excitados de este orbital con una dirección preferente de espín up (down). Como los estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ tienen acoplamiento espín-órbita opuesto, en el sentido de que corresponden a $l + s$ y $l - s$, respectivamente, la dirección del espín

será la opuesta en los dos bordes de absorción. En el segundo paso, los electrones excitados tienen que encontrar un lugar en la banda de conducción $3d$ desocupada, y además si hay menos agujeros disponibles espín up que espín down, el espectro de XMCD tendrá un borde L_3 negativo y un borde L_2 positivo. Esto nos indica que las diferencias en la absorción de luz polarizada circularmente dependen de una serie de reglas de selección, que originan una estructura de multipletes y la cual nos proporciona información acerca del estado electrónico fundamental y la estructura magnética del material (8).

Esta imagen cualitativa del XMCD puede ponerse en términos más rigurosos usando la teoría cuántica del momento angular y el teorema de Wigner-Eckart. El teorema de Wigner-Eckart proporciona las reglas de selección y las probabilidades de transiciones. Entre las herramientas computacionales disponibles para calcular XAS y XMCD se tienen métodos de estructura de bandas y métodos de dispersión múltiple (multiple Scattering Theory), ambos fundamentados en un modelo de una sola partícula, mientras que los cálculos multiplete pueden ser utilizados para explicar los bordes $L_{2,3}$ en metales $3d$ y en lantánidos los bordes $M_{4,5}$, los cuales examinan directamente los estados magnéticos $3d$ y $4f$.

Hoy en día, XMCD no solo tiene aplicación en el área de la física, sino también en áreas como la química, biología, ciencias del medio ambiente y geología. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son la determinación de las ocupaciones de los cationes en espinelas y aleaciones ternarias, bionanomagnetismo, nanopartículas funcionalizadas, nanopartículas metálicas, magnetos moleculares, fotomagnetismo, resonancia ferromagnética, entre otras (21, 8).

1.1. Propiedades de XMCD

Entre las principales características que presenta la espectroscopía de XMCD es su alta especificidad química y magnética. Esto se debe a que la energía de resonancia de la transición de uno de los electrones internos a un estado de valencia es diferente para cada elemento. Las resonancias que se obtienen para las excitaciones de niveles $2p \rightarrow 3d$ ($L_{2,3}$) en metales de transición y $3d \rightarrow 4f$ ($M_{4,5}$) en lantánidos permiten alcanzar sensibilidades muy altas (0.005 monocapa en superficie) (8). Esto se debe al fuerte acoplamiento espín-órbita y a que las transiciones dipolares eléctricas están

1. INTRODUCCIÓN

permitidas por las reglas de selección. Históricamente a estos bordes de absorción se les conoce como líneas blancas. Por las reglas de selección, las transiciones dipolares eléctricas solo pueden alcanzar un cierto conjunto de estados finales desde el estado fundamental. Esto permite obtener una imagen muy detallada y específica del estado fundamental, que nos brinda información acerca de campo cristalino, la interacción espín-órbita, simetría del sitio y la configuración de espín de los estados de valencia (22).

Como la luz polarizada solo interactúa con la parte orbital y no con la de espín de la función de onda, la espectroscopía de XMCD puede separar las contribuciones del momento de espín y orbital, del momento magnético total. Esta información se obtiene a través de la aplicación de unas reglas de suma, las cuales surgen a partir del teorema de Wigner-Eckart y relacionan las intensidades integradas del espectro dicróico sobre los bordes de absorción de los electrones internos. Los valores esperados de los operadores de momento angular de espín y orbital L_z y S_z son proporcionales a estas intensidades integradas (23, 24). Estas reglas han sido investigadas experimentalmente y teóricamente. Una de las dificultades que presentan es que son formuladas a partir de un modelo simplificado, el cual es un ion en un campo cristalino. Por lo tanto, aún quedan preguntas por responder sobre la validez y el rango de aplicación de estas reglas en sistemas con estructuras de bandas muy complejas (25).

La alta sensibilidad de esta espectroscopía puede diferenciar, por ejemplo, entre las distintas capas que conforman a una multicapa y a partículas cubiertas, en donde los elementos que los componen son diferentes. Además al usar polarización circular, la absorción de cada elemento también depende del estado magnético de los átomos. Esta sensibilidad magnética permite estudiar las diferentes estructuras y las interacciones en redes (anti)ferromagnéticas, sus orientaciones de espín, momentos magnéticos no colineales y los dominios magnéticos. Algunas técnicas experimentales como la Microscopía Electrónica de Fotoemisión de rayos X (26) (XPEEM, por sus siglas en inglés), la Holografía Magnética de rayos X y la Dispersión magnética resonante de rayos X usan las propiedades de XMCD para agregar sensibilidad magnética específica a cada elemento (27, 28, 29, 8).

1.2. Propiedades magnéticas de cúmulos de Pt₁₃.

Las propiedades magnéticas en materiales y cúmulos metálicos han llamado la atención de la comunidad científica en años recientes debido principalmente al vasto nicho de aplicaciones que se pueden llevar a cabo con ellas (1). Estas propiedades pueden modificarse a través de la dimensionalidad del sistema. En los sistemas más pequeños, como los cúmulos, los átomos de superficie presentan un menor número de coordinación con respecto al bulto, lo que implica una mayor localización de sus estados electrónicos (30). En algunos casos, la baja dimensionalidad de los cúmulos puede estabilizar momentos magnéticos incluso para elementos que no son magnéticos en el bulto.

Varios mecanismos han sido propuestos para explicar el origen de estos momentos magnéticos, desde un aumento en el número de agujeros en la banda $5d$ hasta corrientes superficiales autosostenidas. En las nanopartículas de Au, el análisis de XMCD ha encontrado la existencia de un momento magnético con una contribución no despreciable del componente del momento orbital, el cual está localizado en la banda $5d$ (31). Entre estos sistemas, ciertos cúmulos metálicos exhiben un comportamiento magnético anormal, en el cual los momentos magnéticos que presentan no corresponden con el estado fundamental esperado. Un caso de este comportamiento magnético anómalo es el del cúmulo de Pt₁₃, donde los resultados experimentales no proporcionan una explicación clara sobre las propiedades magnéticas observadas a baja temperatura (2).

Mediciones experimentales de cúmulos de Pt₁₃ dispersados en una matriz de zeolita NaY muestran que no hay un estado de espín claro en el cúmulo (2). Estudios con magnetometría a la temperatura del nitrógeno líquido reportan un momento magnético promedio de $5.9 \mu_B$ por cúmulo (6). Por otra parte, espectros experimentales de XMCD muestran un momento magnético de $\mu = 3.7 \pm 0.4 \mu_B$ por cúmulo, con una contribución del 32% correspondiente al momento orbital angular (2, 5). Estudios teóricos han encontrado una estructura magnética para el estado fundamental del cúmulo de Pt₁₃ pero ésta no corresponde a ninguno de los resultados experimentales (32). La diferencia entre los resultados teóricos

1. INTRODUCCIÓN

y los experimentales puede atribuirse al cruce entre sistemas con diferentes multiplicidades de espín, mecanismo por el cual puede ser habilitado por medio del acoplamiento espín-órbita y espín-espín. Estos cruces pueden estar en la escala de los femtosegundos, además de generar una mezcla de estados con diferente espín a temperatura finita, la cual modificaría el momento magnético, como ha sido mostrado en investigaciones previas (33, 34).

El objetivo principal en esta tesis es investigar la contribución orbital del momento magnético, por medio de simulaciones del espectro de XMCD, en las estructuras de más baja energía de Pt₁₃. Con estas contribuciones se espera explicar los momentos magnéticos de espín determinados experimentalmente por Bartolomé et al. (2) y Liu et al. (6). Asimismo, se busca obtener los espectros XAS de las estructuras y compararlos con los experimentales, en donde se ha mostrado que el espectro XAS se debe a estructuras no magnéticas (2, 5). Se establecerá una metodología para obtener los espectros XAS y XMCD, utilizando la teoría de dispersión múltiple implementada en el código FDMNES (4). En la aplicación del análisis de reglas de suma, será necesario desarrollar un código que realice las integrales correspondientes.

Esta tesis consta de una introducción sobre el espectro de XMCD, así como las investigaciones realizadas sobre Pt₁₃, para poner en contexto el magnetismo en este cúmulo. En el capítulo dos, se abordarán las bases teóricas de la absorción de rayos X y el dicroísmo circular magnético de rayos X, así como la implementación de la teoría de dispersión múltiple en el cálculo de estas propiedades. En el capítulo tres, se expondrán los resultados obtenidos para las estructuras de Pt₁₃. Por último, en el capítulo cuatro estarán las conclusiones y perspectivas que generó esta tesis. En la sección de apéndices pueden ser encontrados la calibración del espectro XMCD con Fe bulto, el software desarrollado para el análisis de las reglas de suma, tablas complementarias a los cálculos y los archivos *xyz* de las estructuras de más baja energía de Pt₁₃. El producto de esta tesis es un artículo de investigación, el cual fue aceptado en la revista *The Journal of Physical Chemistry C* bajo el título de *Effect of Tunneling-Assisted Intersystem Crossing on the Magnetic Behavior of the Pt₁₃ Cluster*. (*J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 19887-19893).

Marco teórico

2.1. Absorción de rayos X y Dicroísmo Circular Magnético de rayos X

En la absorción de rayos X, un fotón transfiere su energía a un electrón interno y éste es excitado a un estado desocupado. Este proceso lo podemos pensar de dos formas diferentes: una imagen monoeléctronica y una configuracional. La imagen monoeléctronica se enfoca solamente en el electrón excitado, sin tomar en cuenta lo que pasa con los demás electrones del átomo. Esta interpretación es la más usada en la absorción de rayos X, debido a la simplicidad con la que se describe el proceso y es la que se seguirá en la discusión de este trabajo. Por ejemplo, en el borde L del espectro de absorción de rayos X de un metal de transición $3d$, el estado inicial $2p$ tiene un electrón con momento angular $l = 1$ y espín $s = 1/2$. El acoplamiento espín-órbita conduce a dos estados con energías diferentes y $j = l \pm s$. Se producen cuatro subestados $2p_{3/2}$ y dos subestados $2p_{1/2}$. En el estado final, el electrón excitado está localizado en la capa $3d$ con momento angular $l = 2$ y espín $s = 1/2$. De nuevo, el acoplamiento espín-órbita conduce a dos estados de diferentes energías con $j = l \pm s$, los seis estados $3d_{5/2}$ y cuatro $3d_{3/2}$. Este acoplamiento es más fuerte para la capa $2p$ que para la $3d$, debido a que son más compactas las capas de los electrones internos que los de valencia. Por lo tanto, el desdoblamiento $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ es el que domina. Esto se puede comprobar experimentalmente con el espectro de Fe bulto (7).

2. MARCO TEÓRICO

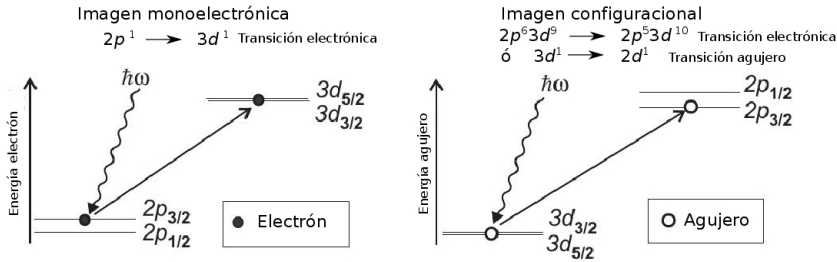


Figura 2.1: Absorción de rayos X descrita por medio de una imagen monoeléctronica y una configuracional, para Cu^{2+} . Cada nivel está etiquetado de acuerdo a sus números cuánticos $n, l, j = l \pm s$. El orden de energías está invertido en los dos esquemas debido a que los electrones y los agujeros tienen espín contrario (de acuerdo a las reglas de Hund, el estado basal tiene el mínimo valor de j si tiene menos de la mitad de su capa llena, y el valor máximo posible de j si tiene más de la mitad de la capa llena). Imagen adaptada del libro *Magnetism* de Joachim Stöhr (7).

En una imagen configuracional para el proceso de absorción, el átomo es excitado desde la configuración del estado inicial o basal a una configuración final o excitada (35). En el caso de la absorción en el borde L, la transición es de un estado inicial $2p^6 d^n$ a un estado final $2p^5 d^{n+1}$. En metales con configuración $3d^9$, como Cu^{2+} , es relativamente sencillo describir el proceso de absorción de rayos X. En el estado inicial Cu^{2+} tiene una configuración $2p^6 3d^9$. Esta configuración es equivalente a decir que tiene solo un agujero $3d^1$, debido a que la capa llena $2p$ no se considera por la cancelación de los momentos angulares. El estado final tiene una configuración $2p^5 3d^{10}$, es decir, una capa cerrada $3d$ y cinco electrones $2p$ o un agujero $2p^1$. Por lo tanto, el espectro para el borde L, visto desde una perspectiva configuracional de agujeros, involucra la transición $3d^1$ a $2p^1$.

En la figura (2.1) se muestran las dos imágenes. En el caso de la configuración $3d^9$, la imagen monoeléctronica y la configuracional son equivalentes, pero en general este no es el caso, debido a que en las capas

abiertas con dos o más electrones y agujeros se necesitan considerar las interacciones entre ellos (intercambio y correlación). Estos efectos conducen a una estructura de multipletes entre los electrones internos p y los de valencia d . El caso más sencillo de estos efectos es para la configuración p^6d^8 , como en Ni^{2+} , cuando pasa a un estado excitado p^5d^9 . En una imagen configuracional, la transición sería entre un agujero d^2 a un estado excitado pd . Tanto para el estado basal como para el excitado, es necesario considerar el intercambio y la correlación entre los dos agujeros, lo que conduce a una estructura de multipletes, como en el caso de NiO .

2.1.1. Regla de oro de Fermi y aproximación del dipolo eléctrico.

La perturbación dependiente del tiempo que provoca el campo electromagnético en el molécula o en el sólido permite calcular la absorción de rayos X, debido a las transiciones que se inducen entre el estado inicial Φ_i y el final Φ_f . En cada uno de los estados se incluyen las partes electrónicas y la del fotón. Si la transición es directa, es decir, no pasa por ningún estado intermedio Φ_m , la transición es un proceso de primer orden, como la absorción de rayos X. Si la transición no es directa, entonces es un proceso de segundo orden, como la dispersión de rayos X. La probabilidad de transición por unidad de tiempo para pasar de un estado Φ_i a Φ_f , incluyendo procesos de segundo orden está dada por (7, 36):

$$T_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_f | \hat{H}_{int} | \Phi_i \rangle + \sum_m \frac{\langle \Phi_f | \hat{H}_{int} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{H}_{int} | \Phi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_m)} \right|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f) \rho(\epsilon_f). \quad (2.1)$$

El hamiltoniano para ambos procesos es:

$$\hat{H}_{int} = \frac{e}{m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}, \quad (2.2)$$

el cual consiste en el producto del operador de momento \mathbf{p} y el vector potencial \mathbf{A} . Las funciones de onda que describen a los estados en la ecuación (2.1) son productos de los estados electrónicos y fotones; y la energía es la suma de ambas contribuciones. Las transiciones electrónicas

2. MARCO TEÓRICO

están controladas por el campo eléctrico, debido a que este induce un cambio en el vector potencial con respecto al tiempo: $\mathbf{E} = \partial\mathbf{A}/\partial t$. $\rho(\epsilon_f)$ es la densidad de estados final. El primer término de la ecuación (2.1) es la regla de oro No. 2 de Fermi (36, 37). El segundo término de la ecuación da la probabilidad del proceso de segundo orden. Este término se conoce como regla de oro No.1 y también como relación de Kramers-Heisenberg (37, 7).

Si la probabilidad de transición es normalizada con respecto al flujo de fotones ϕ_0 , se obtiene la sección transversal total, la cual tiene unidades de área:

$$\sigma = \frac{T_{if}}{\phi_0}. \quad (2.3)$$

Diferenciando la sección transversal con respecto al ángulo Ω de incidencia del haz de fotones, se obtienen el número de transiciones por unidad de tiempo y ángulo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dT_{if}}{d\Omega \phi_0}. \quad (2.4)$$

Las contribuciones electrónicas y del fotón pueden separarse de los elementos de la matriz (2.1) si el campo electromagnético es cuantizado (38). Considerando la contribución de los fotones, los elementos de matriz entre los dos estados electrónicos ψ_a y ψ_b tienen la forma general

$$M = \langle \psi_b | \mathbf{p} \cdot \epsilon e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} | \psi_a \rangle, \quad (2.5)$$

donde \mathbf{p} es momento del electrón, ϵ el vector unitario de polarización del fotón y κ su vector de onda. Desarrollando en series de Taylor $e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}}$, los elementos de matriz se expresan como:

$$M = \langle \psi_b | \mathbf{p} \cdot \epsilon (1 + i\kappa \cdot \mathbf{r} + \dots) | \psi_a \rangle \simeq \langle \psi_b | \mathbf{p} \cdot \epsilon | \psi_a \rangle = im_e \omega \langle \psi_b | \mathbf{r} \cdot \epsilon | \psi_a \rangle. \quad (2.6)$$

Esta es la aproximación del dipolo eléctrico, en donde se elimina la dependencia en κ de los elementos de matriz y se reescriben en términos del operador \mathbf{r} . La aproximación es válida debido a que en el régimen de los rayos X ($\hbar\omega \leq 1000$ eV) y para las transiciones desde el nivel $2p$:

$$|\mathbf{r}| \simeq 0.01 \text{ nm} \ll 1/|\kappa| = \lambda/2\pi \simeq 0.2 \text{ nm}, \quad (2.7)$$

2.1 Absorción de rayos X y Dicroísmo Circular Magnético de rayos X

m_e es la masa del electrón, $\omega = \omega_b - \omega_a$ la frecuencia asociada a la transición del estado $|a\rangle$ a $|b\rangle$. Bajo esta aproximación, la sección transversal está dada por

$$\sigma^{abs} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega |\langle b|\epsilon \cdot \mathbf{r}|a\rangle|^2 \delta[\hbar\omega - (E_b - E_a)] \rho(E_b), \quad (2.8)$$

donde $\rho(E_b)$ es la densidad de estados en la energía E_b . El coeficiente $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ se define como la constante de estructura fina, α_f . La intensidad del espectro, I_{abs} , se obtiene al integrar la sección transversal con respecto a la energía y se reduce a la evaluación de los elementos de matriz de la ecuación (2.8):

$$I_{abs} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega |\langle b|\epsilon \cdot \mathbf{r}|a\rangle|^2. \quad (2.9)$$

Si se tiene más de un estado final, se suman las intensidades de los diferentes estados. Las unidades de I_{abs} son [Longitud² ×energía], las cuales se representan usualmente como [Mb eV], donde 1 Mb = 10⁻²²m².

Las transiciones electrónicas están dadas por el operador dipolar, el cual depende del producto $\epsilon \cdot \mathbf{r}$. El momento angular está expresado como $q\hbar$. Si $q = 0$, la luz se considera linealmente polarizada y si $q = \pm 1$ como circularmente polarizada. En los rayos X linealmente polarizados, la intensidad de absorción está determinada por la dirección del vector de campo E , y cuando éste está alineado con respecto a los ejes x , y y z , los vectores reales de polarización son los siguientes:

$$\epsilon_{\mathbf{x}}^0 = \epsilon_{\mathbf{x}} = \mathbf{e}_{\mathbf{x}}, \quad \epsilon_{\mathbf{y}}^0 = \epsilon_{\mathbf{y}} = \mathbf{e}_{\mathbf{y}}, \quad \epsilon_{\mathbf{z}}^0 = \epsilon_{\mathbf{z}} = \mathbf{e}_{\mathbf{z}}; \quad (2.10)$$

donde $\mathbf{e}_{\mathbf{x}}$, $\mathbf{e}_{\mathbf{y}}$ y $\mathbf{e}_{\mathbf{z}}$ son vectores unitarios. El vector \mathbf{r} , en coordenadas cartesianas, está dado por

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_{\mathbf{x}} + y\mathbf{e}_{\mathbf{y}} + z\mathbf{e}_{\mathbf{z}}. \quad (2.11)$$

En los rayos X circularmente polarizados, se consideran los casos cuando el momento angular está alineado a los ejes x , y y z ; y es paralelo al vector de onda κ de los rayos. En los tres casos, se considera la regla de la mano derecha para la notación de los vectores. Cuando $\kappa \parallel z$, el vector unitario de polarización está expresado como

2. MARCO TEÓRICO

$$\epsilon_{\mathbf{z}}^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{\mathbf{x}} \pm i\epsilon_{\mathbf{y}}), \quad (2.12)$$

y para los ejes x y y , $\kappa\|x$ y $\kappa\|y$ respectivamente, los vectores de polarización son:

$$\epsilon_{\mathbf{x}}^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{\mathbf{y}} \pm i\epsilon_{\mathbf{z}}), \quad (2.13)$$

$$\epsilon_{\mathbf{y}}^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{\mathbf{x}} \pm i\epsilon_{\mathbf{z}}). \quad (2.14)$$

Definiendo al operador dipolar $\epsilon \cdot \mathbf{r}$ como $P_{\alpha}^q = \epsilon_{\alpha}^q \cdot \mathbf{r}$, P_{α}^q puede ser reescrito en términos de los armónicos esféricos (39, 7):

$$P_z^{\pm} = \epsilon_{\mathbf{z}}^{\pm} \cdot \mathbf{r} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,\pm 1}, \quad (2.15)$$

$$P_z^0 = \epsilon_{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{r} = z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,0}, \quad (2.16)$$

donde $\alpha = z$. Los coeficientes de los armónicos esféricos pueden expresarse en términos de los operadores tensoriales esféricos de Racah:

$$C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (2.17)$$

$$(C_m^{(l)})^* = (-1)^m C_{-m}^{(l)}, \quad (2.18)$$

de esta forma los operadores de rango $l = 1$ quedan expresados como:

$$P_z^{\pm} = rC_{\pm 1}^{(1)} = \mp r \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy), \quad (2.19)$$

$$P_z^0 = rC_0^{(1)} = r \cos \theta = z. \quad (2.20)$$

De manera general se pueden escribir estos operadores dipolares como

$$e_{\alpha}^q/r = \sum_{p=0,\pm 1} e_{\alpha,p}^q C_p^{(1)} = e_{\alpha,1}^q C_1^1 + e_{\alpha,0}^q C_0^1 + e_{\alpha,-1}^q C_{-1}^1, \quad (2.21)$$

2.1 Absorción de rayos X y Dicroísmo Circular Magnético de rayos X

donde los coeficientes $e_{\alpha,p}^q$ pueden ser números imaginarios. Considerando lo anterior, la intensidad de absorción (2.9), en términos del operador dipolar es

$$I_{abs} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega |\langle b|P_{\alpha}^q|a\rangle|^2, \quad (2.22)$$

en donde los elementos de matriz son $\langle b|\epsilon \cdot \mathbf{r}|a\rangle = \langle b|P_{\alpha}^q|a\rangle$. Los valores de α dependen de x, y y z ; y $q = +1, 0$ ó -1 .

Tabla 2.1: Operadores dipolares P_{α}^q en términos de los tensores de Racah $C_m^{(l)}$, donde α indica la dirección de \mathbf{k} o \mathbf{E} y $q = 0, +1, -1$ indican el momento angular del fotón (7).

Polarización lineal

$$\mathbf{E} \parallel x: \quad P_x^0 = x = r \frac{1}{\sqrt{2}} [C_{-1}^{(1)} - C_1^{(1)}]$$

$$\mathbf{E} \parallel y: \quad P_y^0 = y = r \frac{1}{\sqrt{2}} [C_{-1}^{(1)} + C_1^{(1)}]$$

$$\mathbf{E} \parallel z: \quad P_z^0 = z = r C_0^{(1)}$$

Polarización Circular

$$\mathbf{k} \parallel x: \quad P_x^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(y + iz) = -r \frac{i}{\sqrt{2}} C_0^{(1)} - r \frac{i}{2} [C_{-1}^{(1)} + C_1^{(1)}]$$

$$P_x^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(y - iz) = -r \frac{i}{\sqrt{2}} C_0^{(1)} + r \frac{i}{2} [C_{-1}^{(1)} + C_1^{(1)}]$$

$$\mathbf{k} \parallel y: \quad P_y^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(z + ix) = -r \frac{i}{\sqrt{2}} C_0^{(1)} - r \frac{i}{2} [C_{-1}^{(1)} - C_1^{(1)}]$$

$$P_y^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(z - ix) = r \frac{i}{\sqrt{2}} C_0^{(1)} - r \frac{i}{2} [C_{-1}^{(1)} - C_1^{(1)}]$$

$$\mathbf{k} \parallel z: \quad P_z^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) = r C_1^{(1)}$$

$$P_z^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) = r C_{-1}^{(1)}$$

2.1.2. Elementos de matriz de las transiciones electrónicas en átomos y sólidos

Los elementos de matriz de las transiciones dependen del estado inicial $|a\rangle$ y del final $|b\rangle$, los cuales están dados por una función de onda para un electrón interno y uno de valencia, respectivamente. La representación más sencilla de estas funciones es con un espín orbital, el cual está dado por

$$R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}\chi_{s,m_s} = |R_{n,l}(r); l, m_l, s, m_s\rangle, \quad (2.23)$$

donde $R_{n,l}(r)$ es la función de onda radial de la capa n con un momento angular l , los armónicos esféricos Y_{l,m_l} componen la parte angular y la parte de espín por $\chi_{s,m_s} = |s = 1/2, m_s\rangle$. La función de onda monoeléctronica que describe a un electrón interno, el cual está en la capa n con momento angular l es

$$|a\rangle = |R_{n,c}(r); c, m_c, s, m_s\rangle. \quad (2.24)$$

Para el estado final de valencia, la función de onda es

$$|b\rangle = |R_{n',l}(r); l, m_l, s, m'_s\rangle, \quad (2.25)$$

donde el estado final está en la capa n' con momento angular l . Debido al Principio de Exclusión de Pauli, el electrón interno no puede ser excitado a un estado ocupado, por lo que los estados desocupados de l determinan la transición:

$$\langle b|P_\alpha^q|a\rangle = \langle R_{n',l}(r); l, m_l, s, m'_s|P_\alpha^q|R_{n,c}(r); c, m_c, s, m_s\rangle \quad (2.26)$$

$$= \delta(m'_s, m_s) \langle R_{n',l}(r)|r|R_{n,c}(r)\rangle \sum_{m_c, m_l, p} e_{\alpha,p}^q \langle l, m_l|C_p^{(1)}|c, m_c\rangle, \quad (2.27)$$

la dirección y polarización es seleccionada por el operador dipolar P_α^q , el cual afecta solamente a la parte angular de las funciones de onda. Las transiciones sólo son permitidas cuando se preserva el espín. La parte radial determina la intensidad de la transición y componentes deben estar normalizados

$$R = \langle R_{n',l}(r)|r|R_{n,c}(r)\rangle, \quad (2.28)$$

$$\int_0^\infty |R_{n,c}(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

Los elementos de (2.28) tienen una mayor contribución para los electrones internos, los cuales están más cerca del núcleo atómico. Ésta es una de las principales diferencias de la espectroscopía XAS con respecto a la espectroscopía UV-VIS (óptica). En esta última, las transiciones electrónicas son entre los últimos estados de valencia ocupados y los primeros desocupados, debido a la energía de brecha prohibida, la cual es del orden de unos pocos (1-3) eV. Estos estados de valencia están extendidos sobre los átomos, y la intensidad de las transiciones está determinada por el grupo de simetría que impone la estructura sobre los estados de valencia. En cambio, las transiciones electrónicas en XAS están localizadas sobre átomos específicos, lo que le da su alta especificidad y su carácter local (7).

La parte angular de los elementos de matriz de (2.26) está determinada por $\langle l, m_l | C_p^{(1)} | c, m_c \rangle$. Estos elementos de matriz son números reales, lo que implica que $\langle l, m_l | C_p^{(1)} | c, m_c \rangle^* = \langle l, m_l | C_p^{(1)} | c, m_c \rangle = (-1)^q \langle c, m_c | C_p^{(1)} | l, m_l \rangle$. Estos elementos fueron tabulados por Condon y Shortley (40), y por Slater (41, 7). La dirección de la transición determina el signo de los elementos de matriz. Los elementos que no son cero son:

$$\begin{aligned} \langle l+1, m | C_0^{(1)} | l, m \rangle &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}}, \\ \langle l-1, m | C_0^{(1)} | l, m \rangle &= \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}}, \\ \langle l+1, m+1 | C_1^{(1)} | l, m \rangle &= \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{2(2l+3)(2l+1)}}, \\ \langle l-1, m+1 | C_1^{(1)} | l, m \rangle &= -\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)(2l+1)}}, \\ \langle l+1, m-1 | C_{-1}^{(1)} | l, m \rangle &= \sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{2(2l+3)(2l+1)}}, \\ \langle l-1, m-1 | C_{-1}^{(1)} | l, m \rangle &= -\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{2(2l-1)(2l+1)}}. \end{aligned}$$

Estos elementos diferentes de cero permiten establecer las *reglas de selección dipolares* para los estados $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$, que son:

$$\begin{aligned} \Delta l &= l' - l = \pm 1, \\ \Delta m_l &= m'_l - m_l = q = 0, \pm 1, \\ \Delta s &= s' - s = 0, \\ \Delta m_s &= m'_s - m_s = 0. \end{aligned}$$

En los sistemas periódicos, los electrones son modelados por medio de funciones de Bloch, las cuales están en términos de combinaciones lineales de orbitales atómicos y ondas planas $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Las funciones de Bloch tienen una dependencia en \mathbf{k} , el vector de onda del cristal, y cumplen el Teorema de Bloch, lo que permite reducir el estudio de la estructura electrónica de un sistema periódico a solamente la primer zona de Brillouin. En el modelo de enlace fuerte, podemos expresar la función de onda como

$$\begin{aligned}
 |\psi_i(\mathbf{k}, r)\rangle &= |R_{n,l}(r)\rangle|\phi_i(\mathbf{k})\rangle, \\
 &= |R_{n,l}(r)\rangle \sum_{m_l} \left(a_{i,m_l}(\mathbf{k})|l, m_l, \chi^+\rangle + b_{i,m_l}(\mathbf{k})|l, m_l, \chi^-\rangle \right). \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

La intensidad de absorción de rayos X está dada por (2.22), que en términos de esta función periódica es

$$I_\alpha^q = C \sum_{\substack{E_i > E_F \\ i, \mathbf{k}, m, j}} |\langle \psi_i(\mathbf{k}, r) | P_\alpha^q | \varphi_m^j(\mathbf{k}, r) \rangle|^2, \quad (2.30)$$

donde $C = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \hbar\omega$, $E_i(\mathbf{k})$ es la energía de ψ_i , E_F es la energía de Fermi y $\varphi_m^j(\mathbf{k}, r)$ la función de onda del electrón interno. El índice j corre sobre los átomos de la estructura. El operador dipolar no afecta las partes de espín de la función de onda, por lo que la suma puede ser separada en dos estados ortogonales χ^+ y χ^- :

$$\begin{aligned}
 I_\alpha^q &= C R^2 \sum_{\substack{E_i > E_F \\ i, \mathbf{k}, m, j}} \left| \sum_{p, m_l} a_{i,m_l}(\mathbf{k}) e_{\alpha,p}^q \langle l, m_l | C_p^{(1)} | c, m_c \rangle \right|^2 \\
 &\quad + \left| \sum_{p, m_l} b_{i,m_l}(\mathbf{k}) e_{\alpha,p}^q \langle l, m_l | C_p^{(1)} | c, m_c \rangle \right|^2. \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

En la última ecuación (2.31) se ha considerado que la parte radial de las funciones $R_{n,l}(\mathbf{k}, r) = R_{n,l}(r)$ es independiente de \mathbf{k} y es la misma para las todas las funciones de base Y_{l,m_l} (7). Los elementos de matriz de (2.31) sólo dependen de los orbitales atómicos y no tienen una dependencia con el vector \mathbf{k} .

Cuando hay acoplamiento espín orbita, las funciones de onda tienen la forma de $|R_{n,l}(r); l, s, j, m_j\rangle$. Las partes angulares de las funciones $|l, s, j, m_j\rangle$ se pueden expresar como combinaciones lineales de las funciones sin acoplamiento $|l, s, m_l, m_s\rangle$ y con los coeficientes de Clebsch-Gordon (41) $C_{m_l, m_s; j, m_j}$:

$$|l, s, l, m_s\rangle = \sum_{m_l, m_s} C_{m_l, m_s; j, m_j} |l, s, m_l, m_s\rangle. \quad (2.32)$$

Las partes radiales no se ven modificadas con respecto a las demás funciones. Los elementos de matriz de las transiciones que involucran las funciones de onda con acoplamiento espín-órbita siguen la misma forma que en la ecuación (2.26).

2.1.3. Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

En un metal de transición, el número de agujeros en la banda d (N_h) es el número de estados desocupados por arriba de la energía de Fermi E_F , y se obtiene al sumar el número de estados agujero up y down. En el proceso de absorción de rayos X, cuando se utiliza radiación polarizada circularmente, la intensidad del espectro depende del número de agujeros up y down, además de su diferencia, la cual define la polarización de espín del sistema. Si la diferencia entre estados up y down es cero, no hay señal de dicroísmo. Cuando la dirección de magnetización de la muestra \mathbf{M} es colineal con el momento angular (\mathbf{L}_{ph}) o de espín, el efecto del XMCD es más pronunciado. El espectro de XMCD está dado por la diferencia entre las intensidades de absorción de la transición $p \rightarrow d$, las cuales corresponden a fotones con momento angular positivo ($q = +1$, \mathbf{L}_{ph} en la dirección \mathbf{k}) y negativo ($q = -1$, \mathbf{L}_{ph} en la dirección $-\mathbf{k}$) alineados con respecto a \mathbf{M} .

El XMCD se define como la diferencia entre las intensidades de absorción entre las orientaciones paralelas y antiparalelas de la magnetización de la muestra:

$$\Delta I = I^- + I^+, \quad (2.33)$$

donde los superíndices indican el momento angular del fotón $q = \pm$. El signo en la señal de dicroísmo determina la orientación del espín y la convención es que el borde L_3 sea negativo (7). Con el fin de entender el efecto del XMCD en el borde $L_{2,3}$, supongamos que los estados de valencia d del metal están ocupados por electrones down y los estados up están parcialmente desocupados. Esta ocupación de los orbitales impone la dirección de la magnetización. En este modelo, el momento magnético es de $5 \mu_B$, ya que

Tabla 2.2: Energías y bordes de absorción de rayos X relevantes para metales de transición magnéticos $3d$, $4d$ y $5d$. La nomenclatura utilizada para los rayos X involucra un estado electrónico interno nlj , con $j = l \pm 1/2$, el cual se designa como: K , L , M , N y O para el número cuántico principal $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$; respectivamente, y con subíndices $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ para los subniveles $l_j = s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}$, respectivamente (8)

Borde de absorción		$3d$ TM	$4d$ TM	$5d$ TM
K	$1s \rightarrow p$	5 – 11 keV	17 – 27 keV	65 – 81 keV
$L_{2,3}$	$2p \rightarrow d$	450 – 950 eV	2 – 4 keV	9 – 14 keV
$M_{2,3}$	$3p \rightarrow d$	30 – 125 eV	150 – 650 eV	1.7 – 3 keV
$N_{2,3}$	$4p \rightarrow d$	–	–	380 – 610 eV

la capa $3d$ tiene todos sus estados up vacíos. Al irse llenando la capa, el momento magnético decrece por $1 \mu_B$ por electrón up. Si consideramos, en lugar de estados atómicos, bandas de energía, el concepto es el mismo. En general tendremos bandas parcialmente llenas y desocupadas, las cuales permiten que la absorción de rayos X sea dependiente de la diferencia entre estados up y down.

Con el propósito de calcular el espectro XMCD, se consideran las partes angulares de los elementos de matriz al cuadrado, de las transiciones electrónicas de los estados $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$ a los estados desocupados de la capa d (el acoplamiento espín-órbita entre los electrones d es débil comparado al de los electrones p , por lo que no se toma en cuenta) (7). Las funciones de onda para los estados $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$, en las bases $|l = 1, m_l, s, m_s\rangle$, son reportadas en la tabla (2.3), mientras que se utilizan los cinco orbitales d , con espín $|\chi^+\rangle = |m_s = +1/2\rangle$, para los agujeros up. Los orbitales d son combinaciones lineales de las funciones de base $|l = 2, m_l, s, m_s\rangle$, por lo que todos los elementos de matriz pueden ser calculados (40, 7, 41). Las transiciones están dadas por

2. MARCO TEÓRICO

$$|\langle d_n, \chi^+ | \frac{P^q}{r} | p_j, m_j \rangle|^2, \quad (2.34)$$

donde los índices van de $n = 1, \dots, 5$, $j = 3/2, 1/2$, $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$ y $q = 0, \pm 1$. En la figura (2.2) se muestran los cuadrados de los elementos de matriz. De la definición de dicroísmo (2.33) y sumando las intensidades y diferencias apropiadas se obtienen los dos bordes absorción L_3 y L_2 , bajo la suposición de conservación de espín.

$$\Delta I_{L_3} = CR^2 \sum_{n, m_j} |\langle d_n, \chi^+ | C_{-1}^{(1)} | p_{3/2}, m_j \rangle|^2 - |\langle d_n, \chi^+ | C_{+1}^{(1)} | p_{3/2}, m_j \rangle|^2, \quad (2.35)$$

$$\Delta I_{L_2} = CR^2 \sum_{n, m_j} |\langle d_n, \chi^+ | C_{-1}^{(1)} | p_{1/2}, m_j \rangle|^2 - |\langle d_n, \chi^+ | C_{+1}^{(1)} | p_{1/2}, m_j \rangle|^2. \quad (2.36)$$

Las intensidades que se obtienen para los bordes L_3 y L_2 son $-2/9 CR^2$ y $+2/9 CR^2$, respectivamente. La magnitud de estas intensidades es la misma para los dos bordes, pero de signo contrario. En el borde L_3 , los rayos X con polarización positiva $q = 1$ excitan a más electrones con espín up que los rayos con polarización negativa $q = -1$, mientras que sucede lo contrario para el borde L_2 . Una manera equivalente para calcular el XMCD es mantener fija la polarización de los rayos X y cambiar la dirección de la magnetización (42). Debido a las reglas de selección, las transiciones $p \rightarrow s$ también están permitidas, pero éstas son aproximadamente veinte veces menos intensas que las las transiciones $p \rightarrow d$, por lo que las últimas dominan el espectro de XMCD (43).

El XMCD se puede visualizar como un proceso que sucede en dos pasos. En el primero se da la absorción de los rayos X, en la cual por conservación del momento angular, se transfiere el momento de los rayos incidentes polarizados circularmente a los electrones excitados, y si éstos provienen de un nivel separado por el acoplamiento espín-órbita (como los estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$), una parte del momento angular se transfiere al espín por el

Tabla 2.3: Funciones de onda monoeléctricas de espín-órbita para electrones s , p y d . Las funciones de onda del espín electrónico son $\chi^+ = |s, 1/2\rangle = \alpha$ y $\chi^- = |s, -1/2\rangle = \beta$. El etiquetado en los niveles aplica tanto para electrones como para agujeros (7).

Etiqueta electrón	Etiqueta config.	Base $ l, s, j, m_j\rangle$	Base $ l, m_l, s, m_s\rangle$
l_j	$^{2S+1}L_j$	j, m_j	$Y_{l, m_l} \chi^\pm$
$s_{1/2}$	$^2S_{1/2}$	$1/2, +1/2$ $-1/2$	$Y_{0,0} \alpha$ $Y_{0,0} \beta$
$p_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$1/2, +1/2$ $-1/2$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(-Y_{1,0} \alpha + \sqrt{2}Y_{1,+1}\beta)$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(-\sqrt{2}Y_{1,-1} \alpha + Y_{1,0}\beta)$
$p_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	$3/2, +3/2$ $+1/2$ $-1/2$ $-3/2$	$Y_{1,+1} \alpha$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}Y_{1,0} \alpha + Y_{1,+1}\beta)$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{1,-1} \alpha + \sqrt{2}Y_{1,0}\beta)$ $Y_{1,-1} \beta$
$d_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	$3/2, +3/2$ $+1/2$ $-1/2$ $-3/2$	$\frac{1}{\sqrt{5}}(-Y_{2,+1} \alpha + 2Y_{2,+2} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(-\sqrt{2}Y_{2,0} \alpha + \sqrt{3}Y_{2,+1} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(-\sqrt{3}Y_{2,-1} \alpha + \sqrt{2}Y_{2,0} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(-2Y_{2,-2} \alpha + Y_{2,-1} \beta)$
$d_{5/2}$	$^2D_{5/2}$	$5/2, +5/2$ $+3/2$ $+1/2$ $-1/2$ $-3/2$ $-5/2$	$Y_{2,+2} \alpha$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(2Y_{2,+1} \alpha + Y_{2,+2} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(\sqrt{3}Y_{2,0} \alpha + \sqrt{2}Y_{2,+1} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(\sqrt{2}Y_{2,-1} \alpha + \sqrt{3}Y_{2,0} \beta)$ $\frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{2,-2} \alpha + 2Y_{2,-1} \beta)$ $Y_{2,-2} \beta$

2. MARCO TEÓRICO

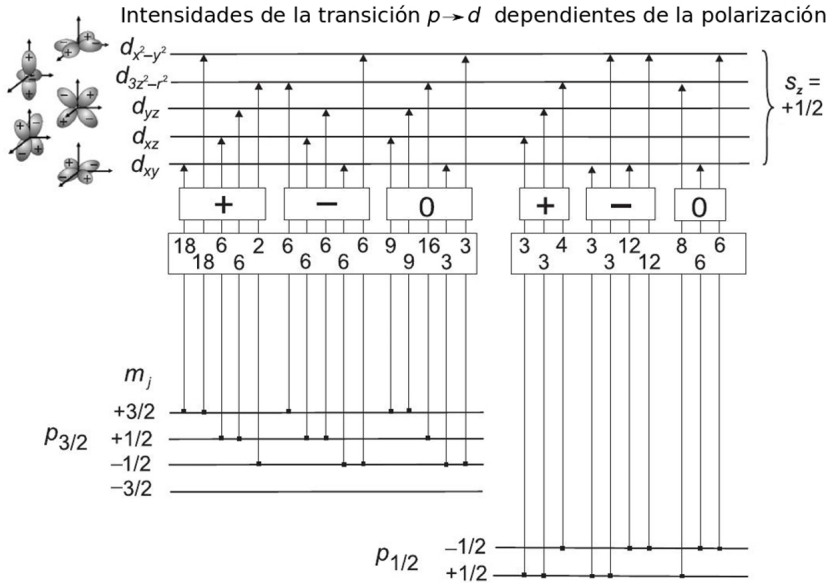


Figura 2.2: Intensidades dependientes de la polarización para la transición monoeléctronica de estados electrónicos p internos, separados por espín-órbita, a orbitales d up de valencia. Con el fin de obtener los valores en términos de CR^2 es necesario dividir las intensidades entre 90. El eje de cuantización para el espín es el z y las transiciones son para polarización circular con $\mathbf{k} \parallel z$ y momento angular $q = +1$ y $q = -1$; para la polarización lineal $q = 0$. Se supone la separación de los estados p debido al intercambio, lo que cambia la degeneración en los estados m_j , y produce un ordenamiento opuesto para los estados $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$, debido a los signos opuestos de s (7).

este acoplamiento y los electrones excitados son polarizados de espín. La polarización de espín es la opuesta para los rayos con espín positivo ($+\hbar$) y negativo ($-\hbar$). Debido a que el acoplamiento espín-órbita es el opuesto para los estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ ($l+s$ y $l-s$, respectivamente) la polarización de espín de estos estados será la opuesta. El eje de cuantización del espín de los electrones es paralelo o antiparalelo a la dirección de propagación de los rayos X. En el segundo paso, la capa de valencia separada por el intercambio, con una población diferente de estados up y down, actúa como un “detector” del espín de los electrones excitados. Si el eje de cuantización del espín de los electrones excitados está alineado con el eje de cuantización de la capa de valencia, la detección es óptima.

En el caso de los electrones del nivel $2p$, sólo pueden ser excitados a la capa de valencia $3d$ aquellos que tengan su espín up, debido a que el operador dipolar no tiene efecto sobre el espín y por lo tanto no permite cambios en él durante la excitación. En el borde L_3 , los rayos X con polarización positiva excitan al 62.5% de los electrones con espín up y los de polarización negativa al 37.5%; en el borde L_2 los electrones excitados son el 25% y el 75%, respectivamente. Considerando que la población del estado $2p_{3/2}$ es dos veces más grande con respecto al estado $2p_{1/2}$, se obtiene por medio de las ecuaciones (2.36) y (2.35) que las intensidades de absorción para los bordes son iguales en magnitud pero de signo opuesto. En el caso de que las transiciones sean de estados con espín down, el porcentaje de electrones que se excitan es el mismo que con espín up, solo que los porcentajes se intercambian con respecto a la polarización $q = +1$ y $q = -1$.

El momento angular que tiene el fotón, el cual puede ser $\pm\hbar$, no se convierte completamente en el momento de espín del electrón excitado, sino que una parte se transfiere como un momento orbital para éste. Esto es importante para las excitaciones en la capa K , en donde se necesita que la capa de valencia tenga un momento orbital, para que pueda detectar al momento orbital del electrón (7).

La intensidad en el espectro de XMCD depende de tres parámetros:

- El grado de polarización circular de los rayos X (P_{circ}).
- El valor esperado del momento magnético de la capa d , $\langle \mathbf{m} \rangle$.

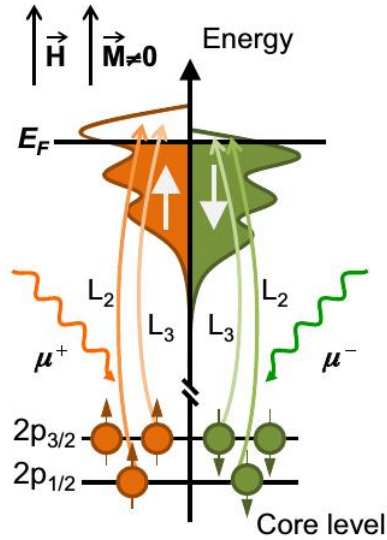


Figura 2.3: Diagrama para la obtención del espectro de XMCD. En el primer paso, el fotón polarizado circularmente excita a un electrón interno, el cual está separado por el acoplamiento espín-órbita. Del nivel $2p_{3/2}$, rayos X con polarización positiva ($q=+1$) excitan 62.5% de los electrones con espín up, mientras que los de polarización negativa ($q=-1$) al 37.5% de los electrones con espín up. Para el nivel $2p_{1/2}$, $q = +1$ y $q = -1$ excitan al 25% y al 75% de los electrones con espín up. En el diagrama se observa que la dirección de espín down (up de agujeros) coincide con la dirección de la muestra. En el segundo paso, los electrones con espín up excitados pasan a la banda desocupada $3d$ up (8).

- El ángulo entre el momento angular del fotón, \mathbf{L}_{ph} , y \mathbf{m} .

$$I_{\text{XMCD}} \propto P_{\text{circ}} \mathbf{m} \cdot \mathbf{L}_{\text{ph}}, \quad (2.37)$$

en donde el grado de polarización es $P_{\text{circ}} = 1$.

2.1.4. Reglas de suma del XMCD

Las reglas de suma, propuestas por Thole, Carra y Van der Laan (23, 24), permiten relacionar las intensidades de absorción del espectro de XMCD y los valores esperados del momento angular orbital y de espín. De acuerdo a estas reglas, los momentos orbitales y de espín para un metal d pueden ser determinados a través de las intensidades integradas, μ , sobre los bordes L_2 y L_3 por medio de las siguientes ecuaciones (3, 8):

$$\frac{\mu_{L_3}^1 + \mu_{L_2}^1}{\mu_{L_3}^0 + \mu_{L_2}^0} = \frac{1}{2} \frac{\langle L_z \rangle}{N_h}, \quad (2.38)$$

$$\frac{\mu_{L_3}^1 - 2\mu_{L_2}^1}{\mu_{L_3}^0 + \mu_{L_2}^0} = \frac{2}{3} \frac{\langle S_{z,\text{eff}} \rangle}{N_h} = \frac{2}{3} \frac{\langle S_z \rangle}{N_h} + \frac{7}{3} \frac{\langle T_z \rangle}{N_h}, \quad (2.39)$$

donde las intensidades integradas son $\mu^0 = \mu_{-1} + \mu_0 + \mu_1$ y $\mu^1 = \mu_{-1} - \mu_1$ del espectro XAS y del XMCD, respectivamente, sobre los bordes L_2 y L_3 . El valor esperado del momento magnético orbital es $\langle L_z \rangle$. El término $\langle T_z \rangle$ es el operador dipolar magnético, el cual se define como

$$T_z = \left[\sum_i \mathbf{s}_i - 3\mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i) \right]_z. \quad (2.40)$$

Si los momentos de espín y orbital están desacoplados, el término $\langle T_z \rangle$ es cero; de otra manera se obtiene un momento de espín efectivo,

$$\langle S_{z,\text{eff}} \rangle = \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle, \quad (2.41)$$

como sucede con sistemas que no presentan una simetría cúbica y para metales $4f$ y $5f$, en donde la contribución de $\langle T_z \rangle$ es más grande que $\langle S_z \rangle$ (23, 8, 44).

2. MARCO TEÓRICO

El número de agujeros, N_h , es determinado por medio de cálculos de estructura de bandas. Esta cantidad puede ser cancelada si se utiliza el cociente del momento orbital y el de espín,

$$\frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_{z,\text{eff}} \rangle} = \frac{4 \mu_{L_3}^1 + \mu_{L_2}^1}{3 \mu_{L_3}^1 - 2 \mu_{L_2}^1}. \quad (2.42)$$

Si se introduce la notación de Chen (3), $m_L = -\langle L_z \rangle$, $m_{S_{\text{eff}}} = -2\langle S_{z,\text{eff}} \rangle$, $p = \mu_{L_3}^1$, $q = \mu_{L_3}^1 + \mu_{L_2}^1$, y $r = \mu_{-1} + \mu_{+1} \approx (2/3)\mu^0$, las reglas de suma se reescriben como

$$m_L = -\frac{4q}{3r}n_h, \quad (2.43)$$

$$m_{S_{\text{eff}}} = -\frac{6p - 4q}{r}n_h, \quad (2.44)$$

$$\frac{m_L}{m_{S_{\text{eff}}}} = \frac{1}{(9/2)(p/q) - 3}. \quad (2.45)$$

En la última ecuación, el cociente entre el momento orbital y el de espín está expresado en función de p/q del espectro de XMCD (8). Finalmente con esta relación y el momento total de espín, m_j , se pueden obtener los momentos magnéticos de m_L y $m_{S_{\text{eff}}}$. En la derivación de las reglas de suma se han hecho varias aproximaciones. Las reglas fueron derivadas a partir de considerar un solo núcleo en un campo cristalino, por lo que en sistemas que presentan un alto grado de hibridización, pueden presentar problemas. El principal problema es la energía de corte para la integración en el número de agujeros, con el fin de sólo considerar bandas d (45). En otra de las aproximaciones, sólo se consideran las transiciones $p \rightarrow d$, mientras que en algunos sistemas pueden estar presentes las transiciones $p \rightarrow s$ (25).

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Las moléculas y los sólidos están conformados por dos tipos de partículas: núcleos, que tienen una carga positiva, y electrones, los cuales son mucho más ligeros que los núcleos y están cargados negativamente. Si se tienen N núcleos con carga Z , el problema a resolver será de $N + ZN$ partículas que interactúan electrostáticamente. Este es un problema cuántico de muchas partículas. El hamiltoniano que describe al sistema es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.46)$$

donde M_i es la masa del núcleo i en \mathbf{R}_i , m_e la masa del electrón situado en \mathbf{r}_i y Z_i la carga del núcleo i . El primer término hace referencia al operador de energía cinética para el núcleo y el segundo al de los electrones. Los últimos tres términos indican la interacción de Coulomb entre los electrones y el núcleo, entre dos electrones y entre los núcleos. Este hamiltoniano de muchas partículas interactuantes no puede resolverse de manera exacta. Para poder simplificarlo, se necesitan hacer una serie de aproximaciones. Una de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.2.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

El movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones, debido a que son partículas más pesadas. Por lo tanto, podemos asumir que los núcleos se encuentran en posiciones fijas, con los electrones en un equilibrio instantáneo con ellos. Al desacoplar los movimientos electrónicos de los nucleares, los núcleos solo son considerados como cargas positivas externas a la nube electrónica. Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, en donde se reduce el problema de $N + ZN$ a sólo ZN partículas de carga negativa, es decir, sólo se considera el movimiento de los electrones bajo el efecto de un potencial (externo) ejercido por los núcleos. El hamiltoniano de este sistema ahora se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.47)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.48)$$

donde $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e}$ es la energía cinética de los electrones, $\hat{V} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ el potencial electrón-electrón y $\hat{V}_{ext} = -\sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ es el potencial externo. La energía cinética \hat{T} y el potencial electrón-electrón \hat{V} de la ecuación (2.48) solamente dependen del número de electrones del sistema, sin importar el número de núcleos. El potencial externo \hat{V}_{ext} nos brinda la información específica del sistema, como ¿cuáles son los núcleos y sus respectivas posiciones? (46).

2.2.2. Teorema de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) expresa la energía del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Esta teoría tiene sus orígenes en el modelo de Thomas-Fermi (47), en donde se propone una forma funcional para la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes bajo un potencial externo como función de su densidad electrónica. El formalismo teórico en el que actualmente se basa DFT fue establecido por Hohenberg y Kohn en 1964 (48) y generalizado más tarde por Levy (49). Hohenberg y Kohn propusieron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.50)$$

Además comprobaron que:

1. En un sistema de N electrones, $F[\rho]$ es el único funcional de la densidad, es decir, no existen dos funciones de onda del estado basal $\Psi_1 \neq \Psi_2$ (potenciales $\nu_1 \neq \nu_2$) que resulten en la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$.

2.

$$E_{HK}[\rho] \geq E_{GS}. \quad (2.51)$$

El funcional de la energía E_{HK} sigue el principio variacional, lo que implica que las energías resultantes siempre serán mayores o iguales a la energía del estado fundamental E_{GS} .

3.

$$E_{HK}[\rho_{GS}] = E_{GS}. \quad (2.52)$$

El funcional de la energía E_{HK} alcanza la energía del estado fundamental con la densidad del estado fundamental ρ_{GS} .

2.2.3. Método de Kohn-Sham

Con el teorema de Hohenberg-Kohn (HK) se propone la construcción de un funcional de la energía que solamente depende de la densidad electrónica, pero no se da una expresión concreta para este funcional $F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$. Kohn y Sham (50) propusieron en 1965 una aproximación para el funcional $F[\rho]$, en la cual se transforma el problema de un sistema de muchas partículas interactuantes a uno de electrones independientes con la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ y que se mueven bajo un potencial local efectivo, el cual simula las interacciones con los otros electrones. La energía de este sistema se expresa como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho], \quad (2.53)$$

$$E_{xc}[\rho] = \langle \Psi_{MB} | \hat{T} | \Psi_{MB} \rangle - T_s[\rho] + \langle \Psi_{MB} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{MB} \rangle - E_H[\rho]. \quad (2.54)$$

2. MARCO TEÓRICO

La función de onda del sistema interactuante se denomina Ψ_{MB} , mientras que la función de onda del sistema de partículas independientes es un determinante de Slater, construido a partir de las funciones de onda monoeléctricas $\{\psi_n\}$. De este modo la energía cinética de las partículas independientes $T_s[\rho] = -\hbar^2/2m \sum_{n(occ)} \langle \psi_n | \nabla^2 | \psi_n \rangle$ depende sólo de la densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n(occ)} |\psi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (2.55)$$

Introduciendo el potencial de Hartree

$$\nu_H[\rho](\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.56)$$

y la densidad de energía por partícula $\mu_{xc}[\rho](\mathbf{r})$, la energía se expresa de la siguiente manera:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \underbrace{\left[\frac{1}{2}\nu_H[\rho](\mathbf{r}) + \mu_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r}) \right]}_{\nu_{KS}[\rho](\mathbf{r})}. \quad (2.57)$$

Minimizando la ecuación (2.57) con respecto a la densidad $\rho(\mathbf{r})$ o resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham se puede obtener la energía del estado fundamental E_{GS} :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \nu_{KS}[\rho](\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{\partial \nu_{KS}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}')} \right) \psi_n &= \epsilon_n \psi_n \\ \Downarrow & \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{\nu_H[\rho](\mathbf{r}) + \nu_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r})}_{\nu_{eff}[\rho](\mathbf{r})} \right) \psi_n &= \epsilon_n \psi_n, \end{aligned} \quad (2.58)$$

donde el potencial de intercambio-correlación $\nu_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ está definido como:

$$\nu_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.59)$$

Debido a la dependencia entre el hamiltoniano de Kohn-Sham con la densidad y por lo tanto con la función de onda, la ecuación (2.58) debe

resolverse de manera autoconsistente. Mediante la introducción de una función de ocupación f_n ,

$$f_n = \begin{cases} 1 & \text{si el estado } n \text{ está ocupado} \\ 0 & \text{si el estado } n \text{ está desocupado,} \end{cases} \quad (2.60)$$

la energía del estado basal queda expresada como:

$$E[\rho] = 2 \sum_n f_n \epsilon_n - E_H[\rho_{GS}] - \int d^3\mathbf{r} \rho_{GS}(\mathbf{r}) \rho_{xc}[n_{GS}](\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_{GS}], \quad (2.61)$$

con la densidad del estado basal como:

$$\rho_{GS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (2.62)$$

la cual se obtiene por medio las funciones de onda que son solución de la ecuación (2.58).

La teoría del funcional de la densidad, bajo el método de Kohn-Sham permite calcular la energía del estado fundamental, así como su densidad, resolviendo un conjunto de ecuaciones monoeléctricas de Schrödinger. Sin embargo, es necesario aproximar el funcional de intercambio-correlación. La primera aproximación que se realizó para obtener este funcional fue la de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) (50). LDA consiste en asumir que la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ puede ser localmente representada como la densidad de energía de intercambio-correlación de un gas homogéneo de electrones $\epsilon_{xc}^{unif}[\rho]$ (energía por partícula):

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{unif}[\rho]. \quad (2.63)$$

La aproximación LDA supone que la energía de intercambio-correlación de un sistema heterogéneo puede ser calculada en cada punto a partir de la energía de un gas de electrones homogéneo. Si se considera la polarización de espín, se mejora la descripción por parte de LDA. Esta aproximación se conoce como densidad de espín local (LSDA, por sus siglas en inglés). La teoría de DFT es generalizada para sistemas con espín polarizado. En ellos, la densidad de carga se descompone en dos densidades de espín, $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. En términos de estas densidades, la energía del estado basal se expresa como:

2. MARCO TEÓRICO

$$E = E^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]. \quad (2.64)$$

Aplicando los teoremas de Hohenberg-Kohn, las ecuaciones de Kohn-Sham se expresan en términos del espín como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \nu_H[\rho](\mathbf{r}) + \nu_{xc,\sigma}[\rho](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r})\psi_{n,\sigma} = \epsilon_n^{\sigma}\psi_{n,\sigma}, \quad (2.65)$$

donde σ es el índice de espín y la densidad total del sistema $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

En la aproximación del gradiente generalizado (GGA) no sólo se considera la densidad, sino que también la variación de ésta (el gradiente de la densidad) para el cálculo de la energía de intercambio-correlación:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} f(\rho, \nabla\rho). \quad (2.66)$$

Los funcionales GGA pueden ser construidos de manera que cumplan condiciones exactas, o bien ajustándose a energías calculadas con un nivel superior de teoría o con valores experimentales.

2.3. Teoría de Dispersión Múltiple

La teoría MST es una de las metodologías usadas para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón en un potencial. Para simplificar la notación en las ecuaciones y no tomar en cuenta al espín electrónico, se va a considerar el caso no magnético, en donde la densidad de estados electrónicos con espín up es igual a la densidad de estados con espín down. Para esta teoría es necesario obtener la matriz de transmisión $\tau_{l,m}^{l'm';(j)}(E)$, la cual es la matriz de amplitud de dispersión múltiple. Ésta es calculada para cada uno de los átomos dispersados y es proyectada en base de los armónicos esféricos. La función completa de Green está relacionada con esta matriz por medio de la siguiente ecuación:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{l,l'} \sum_{m,m'} \Psi_{l',m'}^*(\mathbf{r}'; E) \tau_{l,m}^{l'm';(j)}(E) \Psi_{l,m}(\mathbf{r}; E). \quad (2.67)$$

Esta ecuación solo es válida para el interior de la esfera del átomo j dispersado, donde las funciones de onda que describen a los estados finales pueden ser desarrolladas en términos de los armónicos esféricos:

$$\Psi_f(\mathbf{r}; E) = \sum_{l,m} a_{l,m}^f(E) b_l(\mathbf{r}, E) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.68)$$

donde $Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$ son los armónicos esféricos y las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger son $\phi_l(\mathbf{r}; E) = \mathbf{r} b_l(\mathbf{r}, E)$ para la energía E . Con el fin de asegurar la continuidad de la solución en las esferas de los átomos con la función de onda del espacio intersticial, se seleccionan las amplitudes $a_{l,m}^f$, las cuales dependen de la energía E . Debido a que las funciones de onda del espacio intersticial están normalizadas con respecto a la densidad de estados del continuo, las funciones $\Psi_f(\mathbf{r}; E)$ también están normalizadas. En la práctica, la expansión de las funciones de los estados finales se corta a un valor máximo de $l_{max} + 1$ del valor del número cuántico l . El máximo depende con la energía como:

$$\sqrt{l_{max}(l_{max} + 1)} = \sqrt{E} r_{MT}, \quad (2.69)$$

donde E y el radio de la esfera están expresados en unidades atómicas.

2. MARCO TEÓRICO

El mecanismo de dispersión múltiple consiste en que el átomo que absorbe reciba la onda entrante Ψ_0 , la cual puede ser un término de la expansión (2.68) y aquellas ondas dispersadas por los átomos vecinos. La dependencia de la dispersión con respecto a la energía está dada por el estado final Ψ_f , ya que el estado que describe al electrón interno está fijo en energía. Para poder tener una adecuada representación del estado final, es necesario tener un radio para el cúmulo lo suficientemente grande.

El operador densidad lo podemos representar en términos del estado final como

$$\hat{\rho} = \int_{-\infty}^{E_F} dE \sum_f |\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|, \quad (2.70)$$

donde E_F es la energía de Fermi.

Las amplitudes de dispersión están relacionadas con la matriz de dispersión por medio del teorema óptico, el cual es una ley general en la teoría de dispersión de ondas, en la cual las amplitudes se vinculan con la sección transversal del dispersor. Cuando el potencial es real, el teorema óptico se expresa de la siguiente forma

$$\left| \sum_f a_{l',m'}^{f*}(E) a_{l,m}^f(E) \right| = -\text{Im}(\tau_{l,m}^{l'm'}(E)), \quad (2.71)$$

en donde los estados finales f tienen la misma energía E .

Las cantidades relacionadas con la densidad, como la densidad de estados $\delta(E)$, densidad de partículas $\rho(\mathbf{r})$, y números de ocupación N se obtienen a través del teorema óptico, el cual las pone en términos de los elementos de matriz MST, $\tau_{l,m}^{l'm'}(E)$, y las soluciones radiales $b_{l,m}(\mathbf{r}, E)$.

El operador de matriz de densidad para un átomo, en la representación de los armónicos esféricos, se obtiene utilizando las ecuaciones (2.68) y (2.70) y se expresa como

$$\frac{d}{dE} \rho_{l,m}^{l'm'}(\mathbf{r}, E) = b_{l'}^*(\mathbf{r}, E) b_l(\mathbf{r}, E) \sum_f a_{l',m'}^{f*}(E) a_{l,m}^f(E), \quad (2.72)$$

integrando desde ∞ hasta la energía de Fermi E_F se obtiene que

$$\rho_{l,m}^{l'm'}(\mathbf{r}) = -\text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE b_{l'}(\mathbf{r}, E) \tau_{l,m}^{l'm'}(E) b_l(\mathbf{r}, E), \quad (2.73)$$

donde f son los estados finales de la misma energía E .

La densidad de estados $\delta(E)$ se obtiene como

$$\delta(E) = -\text{Im} \int d^3\mathbf{r} \sum_{l,m} b_l(\mathbf{r}, E) \tau_{l,m}^{lm}(E) b_l(\mathbf{r}, E). \quad (2.74)$$

Finalmente el valor esperado del número de ocupación se obtiene como

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} dE \delta(E) = \int d^3\mathbf{r} \sum_{l,m} \rho_{l,m}^{lm}(\mathbf{r}). \quad (2.75)$$

Hasta este punto, no se ha considerado la autoconsistencia en las cantidades obtenidas. Con la metodología de dispersión múltiple es posible conseguir esta autoconsistencia en las soluciones, realizando un primer cálculo para obtener una densidad de carga y a partir de ésta, derivar un potencial que pueda utilizarse en la siguiente iteración. La densidad de carga inicial se construye a partir de la superposición de las densidades atómicas que conforman el cúmulo, y resolviendo la ecuación de Poisson para esta densidad se obtiene el potencial de Coulomb V_c . Con el fin de mejorar el potencial se considera al intercambio y la correlación electrónica a través de los potenciales de Perdew-Wang (51) y Hedin-Lundquist (52, 53). Una vez construido el potencial, se resuelve la ecuación de Schrödinger para cada esfera y se obtienen los estados finales con la ecuación (2.68), lo que permite obtener las demás cantidades relacionadas con la densidad. La energía total del cúmulo \mathcal{E} se calcula integrando todas las cantidades obtenidas con MST en la ecuación de Kohn-Sham (50):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_{\text{átomos}} \int dE E \delta(E) + \sum_{\text{átomos}} \sum_{g \in \text{elec. int.}} \epsilon_g - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_c(\rho(\mathbf{r})) \\ & + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \end{aligned} \quad (2.76)$$

2. MARCO TEÓRICO

El primer término de la ecuación considera a todos los valores propios de los orbitales de valencia ocupados, que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger. El segundo término, el cual no se calcula explícitamente, es la energía de los electrones internos (elec. int.). Ésta se define como una constante aditiva, ya que solo se cuantifica la variación de esta energía con respecto a la primera iteración, bajo la suposición de que esta diferencia se debe al cambio de potencial y que la función de onda que describe al electrón interno es la atómica (4). V_{xc} y ϵ_{xc} representan al potencial y la energía de intercambio-correlación. Estas cantidades se definen por medio del funcional de la densidad utilizado (Hedin-Lundquist (52, 53) o Perdew-Wang (51)). V_C es el potencial de Coulomb.

El proceso es llevado a cabo tantas veces como sean necesarias hasta alcanzar un criterio de convergencia, el cual es la variación de la energía total de una iteración con relación a la siguiente. Esta variación debe de ser menor a un valor predeterminado. Una vez que se alcanza la convergencia, se realiza una última iteración con la que se calcula el espectro de absorción. El radio del cúmulo de absorción en la última iteración no necesariamente es el mismo que el utilizado para obtener la densidad convergida, lo que permite utilizar un radio mayor para evaluar el espectro.

Para obtener el espectro de absorción se supone una configuración electrónica excitada en el átomo que absorbe, es decir, se sitúa un electrón interno en el primer nivel disponible desocupado. La sección transversal de absorción $\sigma(\omega)$ se evalúa como:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_j \sum_{f,g} |\langle \Psi_f | \hat{\mathcal{O}} | \Psi_g^j \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E - E_g^j)), \quad (2.77)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía de la radiación, α la constante de estructura fina, $\delta(E)$ la densidad de estados, E_F la energía de Fermi, E_g y E la energía del estado fundamental Ψ_g^j y del estado foto-excitado Ψ_f , respectivamente. El índice j describe a un estado electrónico interno localizado. En la espectroscopía de rayos X se requiere a este estado como el estado fundamental. La suma sobre todas las j toman en cuenta las demás contribuciones de los átomos que conforman la celda. Como el estado final Ψ_f está en el continuo, se omite su índice j . El operador \mathcal{O} describe la interacción fotón-electrón. Debido a las

energías de los rayos X, la parte magnética del operador puede despreciarse y solo se considera a la parte eléctrica, la cual es descrita por los primeros dos términos de una expansión multipolar. Estos términos corresponden a las excitaciones de dipolos y cuadrupolos eléctricos. La forma del operador es la siguiente:

$$\hat{O} = \epsilon \cdot \mathbf{r} \left(1 + \frac{i}{2} \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} \right), \quad (2.78)$$

donde \mathbf{r} es la posición del átomo que absorbe, ϵ la polarización del fotón y $\boldsymbol{\kappa}$ su vector de onda.

El espectro que se obtiene de la ecuación (2.77) se convoluciona por medio de una Lorentziana, la cual tiene un ancho $\Gamma_f(\omega)$ que depende de la energía. $\Gamma_f(\omega)$ tiene la finalidad de considerar el ensanchamiento de la transición debido al ancho de par core-hole Γ_{hole} y el ancho espectral $\gamma(\omega)$ del estado final. El espectro convolucionado se calcula como:

$$\sigma^{\text{conv}}(\omega) = \int_{E_F}^{\infty} dE \sigma^{\text{noconv}}(E) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_f(\omega)}{\Gamma_f(\omega)^2 + (\hbar\omega - E)^2}. \quad (2.79)$$

$\sigma^{\text{conv}}(\omega)$ y $\sigma^{\text{noconv}}(\omega)$ son los espectros convolucionados y sin convolucionar, respectivamente. Γ_f depende del valor de Γ_{hole} y del ancho espectral $\gamma(\omega)$:

$$\Gamma_f(\omega) = \Gamma_{\text{hole}} + \gamma(\omega). \quad (2.80)$$

Los valores de Γ_{hole} dependen del borde de absorción, son independientes de la energía y se encuentran reportados en tablas (54); γ está relacionado con la dispersión inelástica de electrones y se computa por medio del formalismo de Seah-Dench (4, 55):

$$\Gamma_f(E - E_f) = \Gamma_{\text{hole}} + \Gamma_{\text{max}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi \Gamma_{\text{max}}}{3 E_l} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right), \quad (2.81)$$

$$e = \frac{E - E_F}{E_{\text{ctr}}},$$

donde $\Gamma_{\text{max}} = 15$ eV es la altura total, el punto de inflexión $E_{\text{ctr}} - E_F = 30$ eV y la inclinación de la arcotangente $E_l = 30$ eV. Durante todos los cálculos

realizados en este trabajo, estos parámetros no fueron cambiados. La energía en el espectro convolucionado está escalada con respecto al nivel de Fermi E_F , por lo que es necesario sumar la energía del borde si se quiere obtenerla en términos de la energía del fotón. El cero hace referencia a la energía del vacío.

2.4. Programa Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES)

El programa FDMNES es un código *ab-initio* de acceso libre para el cálculo del espectro de absorción de rayos X de diferentes espectroscopías, como la absorción de rayos X cerca de la estructura de borde (XANES, por sus siglas en inglés), la dispersión resonante de rayos X (RXS, por sus siglas en inglés) y XMCD (4).

FDMNES es un código que utiliza una discretización en el espacio real para llevar a cabo cálculos DFT bajo la aproximación de la densidad de espín local, LSDA. Con este programa se pueden estudiar sistemas periódicos y moleculares. Para efectuar el cálculo, FDMNES construye un cúmulo alrededor del átomo que absorbe la radiación. El radio de este cúmulo debe ser lo suficientemente grande para alcanzar la convergencia con respecto al cálculo de los estados finales. El programa está simetrizado, de manera que las operaciones de simetría se calculan de forma automática. Además el programa está paralelizado bajo la interfaz de paso de mensajes (MPI, por sus siglas en inglés) (56)

El código utiliza dos técnicas para resolver la ecuación de Schrödinger y obtener los estados finales $\Psi_f(\mathbf{r})$: el método de las diferencias finitas (FDM, por sus siglas en inglés) y la teoría de dispersión múltiple, MST, bajo la aproximación del potencial de muffin-tin (MT, por sus siglas en inglés). De manera general, la teoría MST considera al potencial cristalino como simétricamente esférico alrededor de los átomos. El espacio intersticial que existe entre estas esferas se considera como constante, y dentro de cada una ellas se resuelve la ecuación radial de Schrödinger. En la figura (2.4) se representa al potencial.

2.4 Programa Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES)

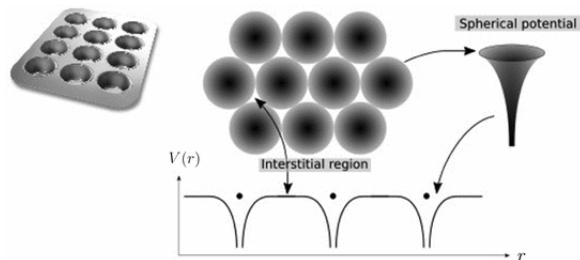


Figura 2.4: Representación del potencial de muffin-tin (9).

Con el método de diferencias finitas FDM, el potencial no es aproximado y se considera como completo, en el sentido de que toma en cuenta todo el espacio que involucra el sólido o la molécula. Para esto se construye una malla en el espacio y la ecuación de Schrödinger es discretizada en los puntos de la malla. Como FDM no aproxima la forma del potencial, los resultados pueden ser más precisos que los obtenidos con MST, pero computacionalmente es un método más caro y demanda mayor tiempo de cómputo (4). En esta tesis, los cálculos se realizaron con la teoría MST.

Propiedades estructurales y espectroscópicas (XAS y XMCD) de Pt₁₃.

En este capítulo se presentan los espectros simulados de XMCD para las estructuras de los mínimos locales y globales de Pt₁₃. Las geometrías de estos mínimos fueron extraídas del trabajo realizado por HCO (Huidobro, Castillo y Orgaz) (1), en donde se efectuó una búsqueda por medio de optimizaciones de geometría sin restricciones de simetría, a nivel de DFT. Los cálculos se llevaron a cabo en el programa Gaussian16 (57), bajo la aproximación del gradiente generalizado para el funcional de intercambio y correlación (PBE) (58). Los pseudopotenciales empleados en los cálculos fueron el MDF60/cc-pPVDZ-PP (MDF) (59) y el SBK-JC (60) con su respectiva base doble z. Adicionalmente, para evaluar las energías relativas obtenidas en ciertas geometrías, se realizaron cálculos de un solo punto con los funcionales TPSS (61), MN15 (62) y ω B97x-D (63) y los pseudopotenciales MDF y SBK-JC.

Las estructuras optimizadas para el cúmulo de Pt₁₃, en los estados M3, M5 y M7 están reportadas en la fig.(3.1). En los resultados no se encontraron diferencias significativas entre las metodologías empleadas

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE PT_{13} .

(1), por lo que sólo se van a considerar los resultados obtenidos con el funcional PBE (58) en conjunto con el pseudopotencial SBK-JC (60). Las energías relativas para las estructuras son mostradas en la tabla (3.1). Las estructuras encontradas presentan tres tipos de simetría: C_1 y C_s , las cuales ya han sido reportadas anteriormente (32), y una nueva geometría $\approx C_{2v}$.

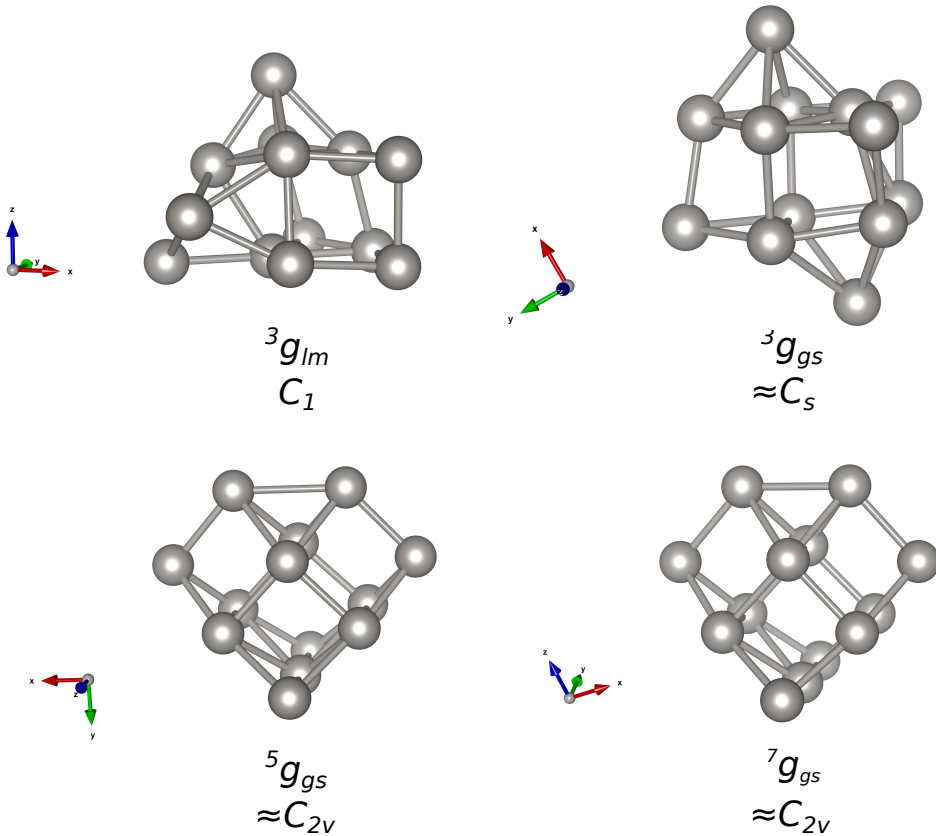


Figura 3.1: Estructuras de los mínimos globales y locales obtenidos a través de las optimizaciones con DFT, a nivel de teoría PBE/SBK-JC. Los superíndices indican la multiplicidad en la cual fue realizada la optimización. En cada una de las estructuras es mostrado el grupo puntual aproximado.

La estructura C_1 es similar a un prisma pentagonal deslizado, el cual está deformado por la adición de dos átomos, uno en la cara lateral y el otro en la cara superior del prisma. Esta estructura es la que está presente en la geometría ${}^3g_{lm}$. La estructura C_s tiene un átomo de más en una de las caras del prisma pentagonal deslizado, por lo que la estructura muestra la cara superior de seis átomos y la inferior de cinco. Adicionalmente la estructura exhibe dos átomos en posiciones opuestas que coronan las caras del prisma. La estructura está presente en la geometría ${}^3g_{gs}$. Ambas estructuras C_1 y C_s tienen una preferencia por las multiplicidades bajas (M1 y M3) (1). La geometría de más baja energía es la que tiene una estructura que se aproxima a un C_{2v} . La estructura presenta una forma similar a un corazón y está presente en las geometrías ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$. La estructura se favorece a altas multiplicidades de espín (M5 y M7).

Tabla 3.1: Energías relativas en kcal/mol para las geometrías encontradas del estado basal y sus respectivos cálculos en las diferentes multiplicidades, a un nivel de teoría PBE/SBK-JC. Los superíndices denotan la multiplicidad en la cual fue llevada a cabo la optimización. Los subíndices gs y lm indican si la estructura es el estado basal o un mínimo local, respectivamente. Todas las energías están referenciadas al estado M5 de la geometría ${}^5g_{gs}$. Las energías para los estados fundamentales están indicadas con letras negritas, mientras que las de los mínimos locales están subrayadas.

Geometry	M1	M3	M5	M7	M9
${}^3g_{gs}$	3.98	1.23	7.41	14.80	23.69
${}^5g_{gs}$	11.64	5.04	0.00	2.13	9.20
${}^7g_{gs}$	8.80	5.75	0.35	1.35	9.14
${}^3g_{lm}$	7.29	<u>2.13</u>	7.01	15.10	22.77

Con la búsqueda realizada, se determinó que las estructuras de más baja energía para el cúmulo de Pt_{13} son ${}^3g_{lm}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{lm}$ y ${}^7g_{gs}$ (1). El espectro de XMCD se simuló para estas geometrías por medio de cálculos

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt₁₃.

en espacio real de la absorción de rayos X, en los bordes L_{2,3} de Pt, con el programa FDMNES (4). La estructura electrónica alrededor de los átomos absorbentes de la radiación es calculada de manera autoconsistente usando la teoría de dispersión múltiple, bajo la aproximación de *muffin-tin*.

En la metodología de este trabajo se unen los resultados obtenidos a partir de los cálculos DFT de las estructuras electrónicas y las optimizaciones de geometría de las estructuras de Pt₁₃, con la teoría de dispersión múltiple en espacio real para evaluar la absorción de rayos X y la señal magnética dicroica. Por un lado, los cálculos DFT son más precisos para obtener las propiedades electrónicas y estructurales de los mínimos locales y globales de Pt₁₃, sin embargo, no hay una metodología disponible para calcular la absorción de rayos X en los bordes L_{2,3} (64, 65). En cambio, la teoría de dispersión múltiple en espacio real si puede realizar estos cálculos, con la desventaja de que las propiedades del estado fundamental, por ejemplo la precisión en el valor de la energía total es pobremente descrita, por lo que esta teoría no se puede utilizar para llevar a cabo optimizaciones estructurales (5, 66).

La teoría de dispersión múltiple incluye la interacción espín-órbita y efectos relativistas escalares (67). El ciclo autoconsistente se llevó a cabo con una polarización constante de espín, la cual se fijó con respecto a la multiplicidad de la estructura de Pt₁₃ utilizada. Para todos los átomos en Pt₁₃, se fijó el mismo radio de *muffin-tin* de 1.45 Å. En los cálculos se utilizó el potencial de intercambio-correlación bajo la parametrización de Hedin-Lundqvist (52, 53). Se realizó una convolución al espectro de XMCD por medio de una función Lorentziana con un ancho dependiente de la energía (5.86 y 5.31 eV para los bordes de absorción L₂ y L₃, respectivamente) para tomar en cuenta las vidas medias de los estados de core y final (68, 54). Con el fin de evaluar el cociente $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ se realizó el análisis de reglas de suma desarrollado por Chen et al. (3). Los cálculos se llevaron a cabo con diferentes radios de absorción del cúmulo para comparar la evolución del cociente $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ con respecto a éstos. Con el radio de 7 Å se encontró la convergencia en el cociente $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$.

3.1. Espectro de absorción de rayos X en Pt₁₃.

Los espectros de absorción XAS son comparados contra el espectro experimental en la fig.(3.2). El espectro experimental consiste en cúmulos de Pt₁₃ dispersados de forma aleatoria en una matriz de zeolita NaY, por lo que la señal del espectro está promediada espacialmente (2). Los espectros teóricos fueron desplazados en energía para poder ser ajustados con respecto a las energías de los bordes L_{2,3} experimentales. En el caso del borde L₃, la línea blanca de absorción es subestimada por 7.1 eV aproximadamente para todas las estructuras, mientras que en el borde L₂ es sobrestimada por 9.6 eV. Estos desplazamientos en energía representan un error porcentual con respecto al experimento menor al 0.1% (2). Los espectros simulados se escalaron por un factor de dos para poder ser comparados con los experimentales.

En todos los espectros fue observada una subestimación en la altura de los bordes L_{2,3}, la cual ya se ha reportado anteriormente (5, 69) y se atribuye al apantallamiento electrónico. La subestimación en la altura de los bordes de absorción es un efecto core-agujero (5). En la metodología utilizada para obtener los espectros teóricos, este efecto no es considerado en los cálculos debido a que el apantallamiento electrónico se considera de manera estática. El efecto core-agujero idealmente debe considerarse de manera dinámica (pero no hay metodología disponible en el nivel de teoría utilizado) (5). Esta diferencia entre las intensidades de los espectros puede mejorarse si se desplaza la energía de corte en el borde L₃ con respecto al borde L₂. Sin embargo, se ha reportado que este cambio en las energías puede afectar la relación de las intensidades de los bordes en el espectro de XMCD (5), por lo que no se llevó a cabo.

Las oscilaciones en los espectros XAS de las estructuras presentan cualitativamente el mismo comportamiento que los datos experimentales, en donde el mayor acuerdo se logra para el borde L₂. En ambos bordes de absorción, las oscilaciones del espectro XAS se encuentran desplazadas hacia mayores valores de energía, con respecto a los datos experimentales. Estos desplazamientos en energía nos indican que las estructuras analizadas no corresponden a las que están presentes de manera mayoritaria en el

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

experimento.

Al igual que los desplazamientos en energía, la baja resolución en las oscilaciones del espectro se atribuye a que no son compatibles las estructuras. Se ha reportado que en el espectro XAS experimental, la mayor parte de los cúmulos de Pt_{13} que se encuentran dispersados en la zeolita corresponden a estructuras con carácter no magnético, como la geometría FCC (5, 2)(3.3). Las estructuras de estos cúmulos presentan geometrías más compactas y simétricas (3.3), las cuales pueden estar favorecidas por el ambiente dentro de los poros de la zeolita (2, 5), en donde no hay presente un eje preferencial de crecimiento y por lo tanto las partículas crecen de forma simétrica. En cambio, en fase gas, las estructuras más estables presentan geometrías más dispersas (3.1), como las que se encuentran reportadas en este trabajo.

3.1 Espectro de absorción de rayos X en Pt_{13} .

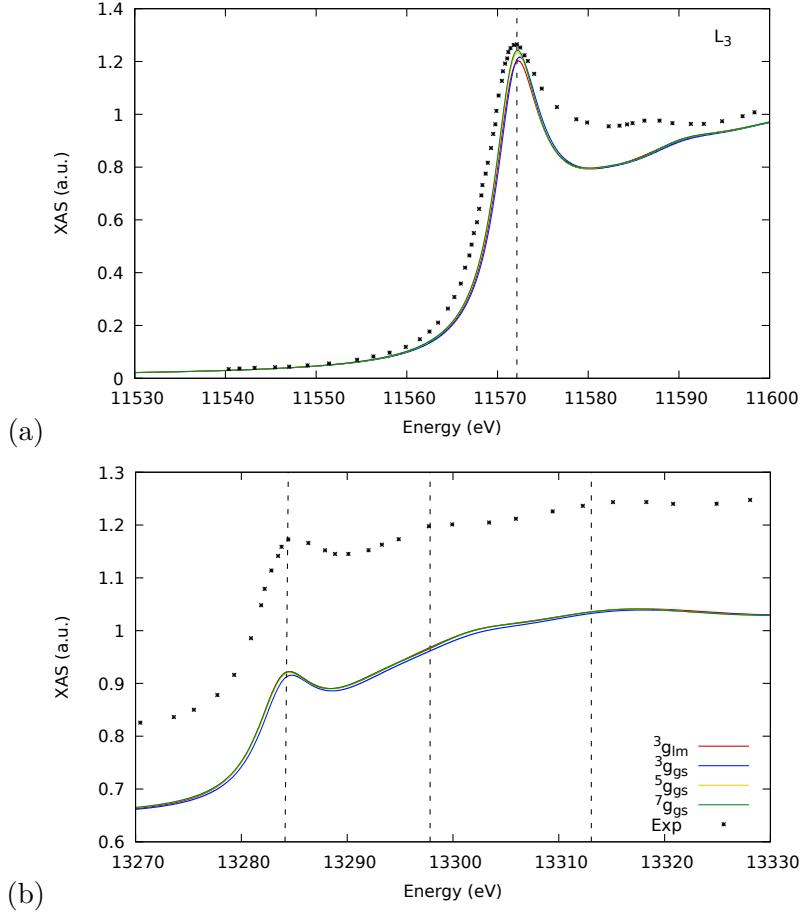


Figura 3.2: Espectro de XAS en los bordes (a) L_3 y (b) L_2 de Pt para las estructuras ${}^3g_{lm}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$, con respecto a los datos experimentales (cuadrados) (2). Los cálculos de XAS fueron desplazados en energía (9.6 y 7.1 eV para L_2 y L_3 , respectivamente) en los dos bordes para ajustarlos a los datos experimentales. El espectro experimental fue desplazado verticalmente por visibilidad. El espectro XAS fue calculado a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{\text{S}_{\text{eff}}}$.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

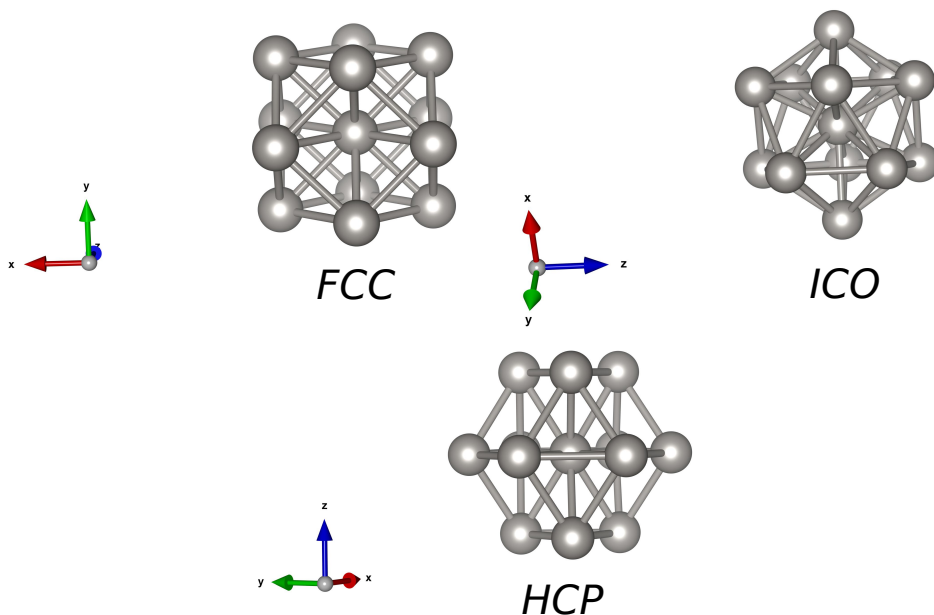


Figura 3.3: Isómeros de Pt_{13} con estructuras compactas (5).

En la simulación de los espectros XAS se utilizaron diferentes radios de absorción para los isómeros, encontrando la convergencia, con respecto a la similitud en las oscilaciones, a partir del radio de 7 Å en todas las estructuras. Los espectros XAS simulados para cada radio de absorción se muestran para cada estructura en las Figs.(3.4-3.7). El hecho de que el radio de absorción óptimo sea el mismo para todas las geometrías nos indica las similitudes estructurales que se presentan en los isómeros. En general se observa que entre menor sea el radio de absorción, menor es la resolución en las oscilaciones del espectro XAS. En cada una de las geometrías, el espectro con la menor resolución se obtuvo utilizando el radio de 3 Å, mientras que la mayor resolución se alcanzó a partir de 7 Å. Esto es debido a que el radio de absorción determina el número de interacciones que se toman en cuenta en el cúmulo, las cuales aumentan al ser mayor el radio y mejora la huella del espectro cercana al borde de absorción.

Asimismo, la altura de los bordes dependen del radio del cúmulo de

absorción. Para las estructuras ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$, en las cuales el espectro XAS es muy semejante debido a lo parecido que son las estructuras, se observan las mismas tendencias con respecto a la altura de los bordes de absorción, en donde el valor final de la altura se sitúa entre las alturas que provocan los radios de 3 y 5 Å, y la altura no cambia a partir del radio de 7 Å. Este mismo comportamiento es observado para la estructura ${}^3g_{lm}$. En el isómero ${}^3g_{gs}$, la altura del borde es subestimada para radios menores a 7 Å. En todos los isómeros estudiados se observa un desplazamiento del borde a mayores energías cuando el radio es menor a 7 Å. Este desplazamiento en energía es pequeño y afecta limitadamente el borde de absorción, sin embargo, como se ha mencionado antes, el uso de un radio menor de absorción afecta considerablemente la huella del espectro XAS.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

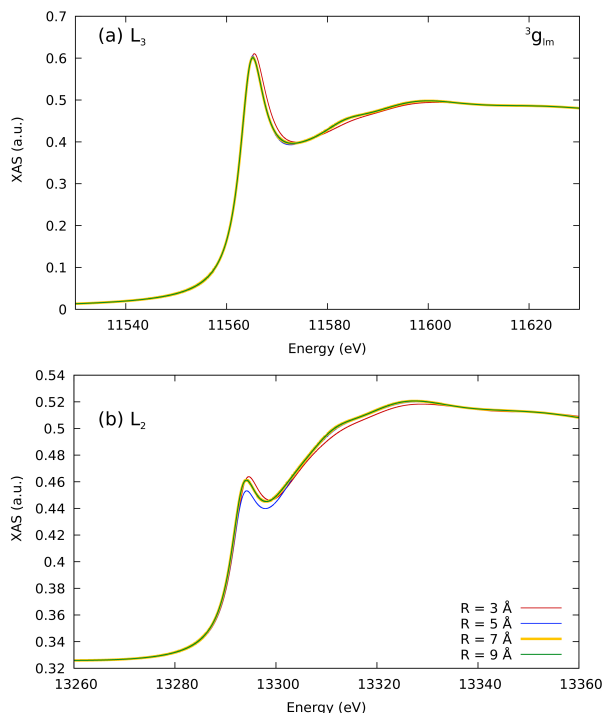


Figura 3.4: Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^3g_{1m}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

3.2. Espectro de XMCD para Pt_{13}

Los espectros de XMCD calculados y el experimental son mostrados en la fig. (3.8). Con el fin de poder comparar ambos espectros, los bordes $L_{2,3}$ fueron desplazados en energía (5.0 y 11.5 eV para L_2 y L_3 , respectivamente). En general, el espectro experimental y los espectros calculados presentan una buena correspondencia con respecto a las energías de los bordes $L_{2,3}$ y la relación entre sus alturas. Los bordes de absorción presentan un error porcentual menor al 0.1%, con respecto a los datos experimentales. Asimismo, las formas de los espectros son muy parecidas

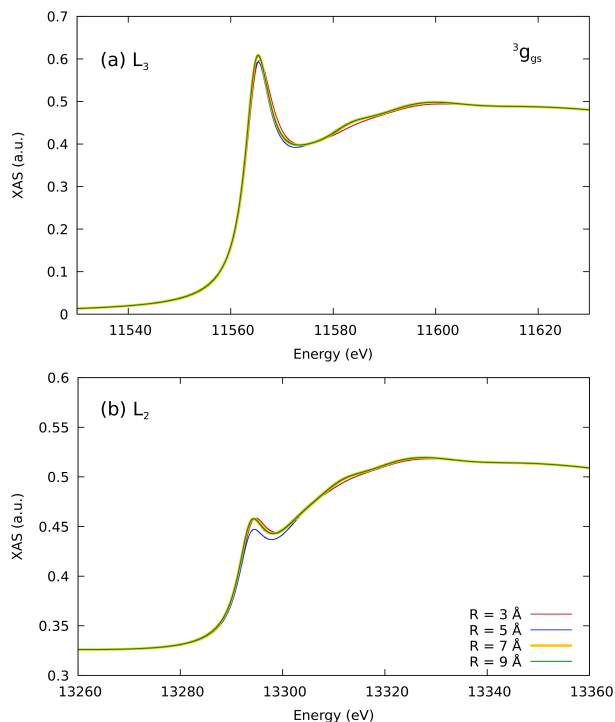


Figura 3.5: Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^3g_{9s}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

entre sí.

La convolución de los bordes $L_{2,3}$, tanto para el espectro XAS como para el espectro XMCD, es llevada a cabo para simular las condiciones experimentales, en donde el agujero del core y el electrón fotoexcitado formados en ambos procesos tienen una vida media finita. Esto implica que el agujero del core decaiga por medio de procesos radiativos o transiciones electrónicas tipo Auger, mientras que el electrón excitado lo haga emitiendo plasmones o creando pares acoplados electrón-agujero. Si los tiempos de vida media del agujero del core y del electrón excitado fueran infinitos, las energías iniciales y finales de las transiciones serían muy intensas,

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

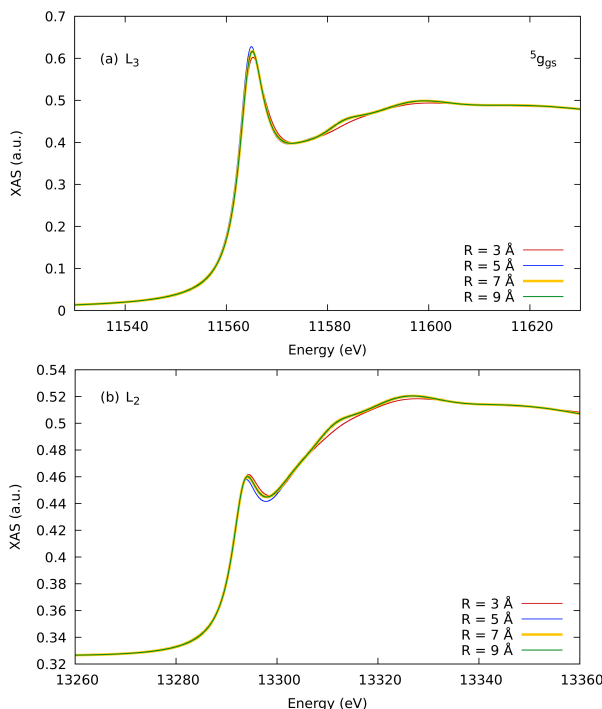


Figura 3.6: Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^5g_{gs}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

lo que llevaría a un espectro que cambia rápidamente. Los espectros convolucionados presentan una forma Lorentziana, en la cual los bordes de absorción $L_{2,3}$ del espectro son ensanchados y están dados por Eq. (2.79).

Con el fin de modelar correctamente la forma de los bordes L_2 y L_3 es necesario considerar el acoplamiento espín-órbita que está presente en los estados $5d$. Debido a las reglas de selección dipolares eléctricas, los estados $5d_{3/2}$ y $5d_{5/2}$ pueden ser detectados en el borde L_3 , mientras que en el borde L_2 solo es detectado el estado $5d_{5/2}$. Esto genera que las alturas de ambos bordes sean diferentes. Además, la altura de los bordes depende del momento magnético total presente en el cúmulo. Se observa que entre mayor sea el

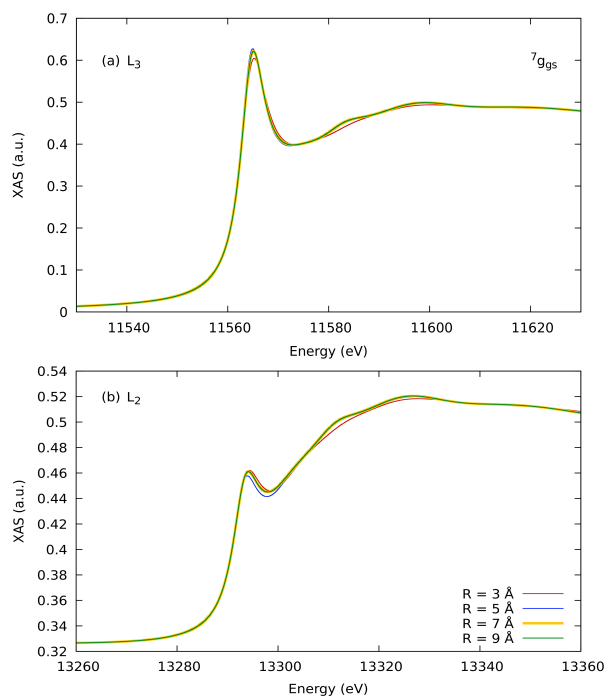


Figura 3.7: Espectro de XAS para los bordes de absorción (a) L₃ y (b) L₂ de Pt en la estructura ${}^7g_{gs}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

momento magnético, mayor es la intensidad de absorción en los bordes. Por lo tanto, la mayor intensidad de absorción se obtuvo para el isómero ${}^7g_{gs}$, tanto para el borde L₂, como para el borde L₃. Es importante considerar que las estructuras ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$ presentan geometrías muy similares y la diferencia entre ambas está en el momento magnético que tiene cada de ellas.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

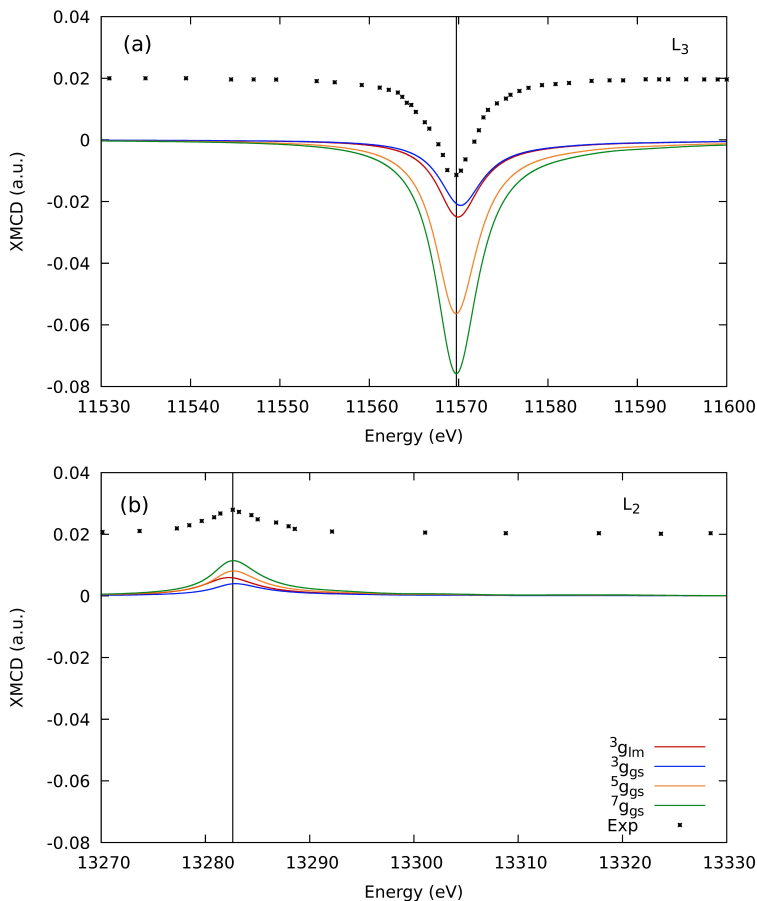


Figura 3.8: Espectro de XMCD en los bordes (a) L_3 y (b) L_2 edges de Pt para las estructuras ${}^3g_{lm}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$ con respecto a los datos experimentales (cuadrados) a 7 K (2). Los cálculos de XMCD fueron desplazados en energía (5.0 y 11.5 eV para L_2 y L_3 , respectivamente) en los dos bordes para ajustarlos a los datos experimentales. El espectro experimental fue escalado y desplazado verticalmente por visibilidad. El espectro de XMCD fue calculado a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{S_{eff}}$ (radio de 7 Å).

Como fue observado con los espectros XAS, la intensidad en los bordes de absorción es subestimada cuando es utilizada la aproximación de *muffin-tin*. Sin embargo, debido a que la subestimación aplica de igual forma para ambos bordes de absorción, se espera que se induzca un error sistemático en los cálculos y no se afecte la relación entre los bordes de absorción L₂/L₃.

En la tabla (3.2) se muestra la relación entre las intensidades de los bordes L₂/L₃. La relación es de 0.24 para la estructura ³*g_{lm}*, 0.19 para ³*g_{gs}*, 0.14 para ⁵*g_{gs}* y 0.15 para ⁷*g_{gs}*; mientras que para el espectro experimental es de 0.25. Podemos notar que los cocientes L₂/L₃ dependen de la estructura que se esté analizando y no de su momento magnético, ya que para los isómeros ⁵*g_{gs}* y ⁷*g_{gs}* el cociente es prácticamente el mismo, en cambio, para las estructuras ³*g_{gs}* y ³*g_{lm}* la relación L₂/L₃ es diferente. Además, esta relación depende del radio de absorción utilizado en el cálculo del espectro. Se observa que para los radios de 7 y 9 Å, la relación entre las intensidades permanece constante, no así para los radios de 3 y 5 Å, en donde hay un aumento en el valor del cociente, el cual está relacionado con la mayor intensidad de los bordes.

Tabla 3.2: Intensidad de absorción en los bordes L₂ y L₃ y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.

Estructura	E_{L_3} (eV)	I_{L_3} (a.u.)	E_{L_2} (eV)	I_{L_2} (a.u.)	$ I_{L_2}/I_{L_3} $
³ <i>g_{lm}</i>	11564.83	-0.0250	13293.76	0.0059	0.24
³ <i>g_{gs}</i>	11565.12	-0.0212	13294.38	0.0040	0.19
⁵ <i>g_{gs}</i>	11564.62	-0.0563	13294.19	0.0081	0.14
⁷ <i>g_{gs}</i>	11564.65	-0.0758	13294.18	0.0114	0.15

De la misma forma que con el espectro XAS, la convergencia del espectro XMCD con respecto al radio de absorción se alcanzó a partir del radio de 7 Å. En las Figs. (3.11-3.14) se muestran los espectros XMCD calculados con diferentes radios de absorción para cada una de las estructuras de Pt₁₃.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

En las tablas (A.2-A.4) se muestran las intensidades de absorción para cada borde, así como las energías de los máximos del espectro XMCD, calculados para los diferentes radios de absorción. Los máximos de ambos bordes presentan un desplazamiento hacia menores valores de energía conforme disminuye el radio de absorción. Sin embargo, este cambio en la posición del máximo no es tan significativo como las diferencias que se presentan entre las intensidades del espectro XMCD calculadas a los diferentes radios. Las energías experimentales de los máximos en cada borde son 11569.748 y 13282.619 eV para L_3 y L_2 , respectivamente (2). La línea blanca de absorción del borde L_3 es sobrestimada para cada estructura por aproximadamente 5.0 eV mientras que para el borde L_2 , la línea es subestimada por 11.5 eV. Estos desplazamientos de la línea blanca son semejantes a los observados en el espectro XAS simulado. De las estructuras investigadas, el espectro simulado que mejor se ajusta al experimental es el que presenta la geometría $^5g_{gs}$ y $^7g_{gs}$.

Las integrales sobre el borde L_2 , $p = \mu_{L_3}^1$, y sobre ambos bordes $L_{2,3}$, $q = \mu_{L_2}^1 + \mu_{L_3}^1$, son mostradas en la tabla (3.3). En el cálculo de las intensidades integradas se utilizó un programa desarrollado en Python 3.5. El programa es mostrado en el apéndice B. Las integrales p y q están relacionadas con los momentos orbitales y de espín por medio de las reglas de suma, establecidas por Chen et al. (3) (Eq. 2.43-2.45).

Tabla 3.3: Parámetros p y q determinados a partir de las integrales sobre los bordes de absorción del espectro XMCD. Las energías de corte que se utilizaron para las integrales, p y q , fueron de 12000 y 13600 eV, respectivamente. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.

Estructura	p (a.u.)	q (a.u.)	p/q
$^3g_{lm}$	-10.21	-7.58	1.35
$^3g_{gs}$	-10.41	-8.36	1.24
$^5g_{gs}$	-10.02	-8.53	1.18
$^7g_{gs}$	-10.05	-8.48	1.19

A partir de las integrales p y q y su relación de ramificación, p/q , se determinó el cociente entre el momento orbital y el momento de espín $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. Para comparar con los datos experimentales disponibles, es preferible elegir la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ que los momentos orbitales y de espín aislados, ya que estos dependen del número de agujeros en la banda $5d$ y estos no son directamente extraídos del experimento (5, 2, 8). En la tablas (3.3 y 3.4) son mostradas las relaciones de ramificación p/q así como $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ para cada una de las estructuras de más baja energía en Pt₁₃.

Tabla 3.4: Valores de m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ calculados para las estructuras de más baja energía de Pt₁₃. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 7 Å.

Estructura	$m_L(\mu_B)$	$m_{S_{\text{eff}}}(\mu_B)$	$m_L/m_{S_{\text{eff}}}$
$^3g_{lm}$	0.636	1.947	0.327
$^3g_{gs}$	0.718	1.865	0.385
$^5g_{gs}$	1.357	3.105	0.437
$^7g_{gs}$	1.901	4.440	0.428

La relación de ramificación p/q cambia ligeramente entre cada una de las estructuras investigadas, teniendo su valor más grande para la estructura $^3g_{lm}$ y el más pequeño para $^5g_{gs}$ y $^7g_{gs}$, en donde se observa que esta relación depende de la estructura y no de la magnetización presente. Se encontró un buen acuerdo con respecto a los datos experimentales, en donde se ha reportado que esta relación es de 1.36 (u.a.) (2).

La energía de corte utilizada en las integrales fue determinada con respecto al cambio en la relación p/q , en donde la convergencia fue encontrada para valores de 12000 y 13600 eV, en los bordes L₃ y L₂ respectivamente. Debido a la convolución que se lleva a cabo con el espectro XMCD y considerando que ésta depende de los tiempos de vida media asignados a cada borde, la elección de la energía de corte puede ser variable para cada estructura (25), por lo que se eligió la misma energía para todas las estructuras, además de que se comprobó la convergencia en el valor p/q .

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE PT_{13} .

En la fig. (3.9) se presentan las reglas de suma para cada una de las estructuras estudiadas, así como las energías en donde se realizó el corte de la integral p y q . Se observa que las curvas tienen la misma forma para todas las estructuras, en donde el valor de las integrales es en esencia el mismo para las geometrías ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$, mientras que es diferente para las demás, lo cual nos puede indicar que las integrales dependen solamente de propiedades estructurales y no electrónicas.

De igual manera, la relación p/q es prácticamente la misma para las geometrías ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$, y diferente en las demás. Los valores de p/q son inversamente proporcionales a la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, por lo que el valor de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ más grande se obtuvo para las geometrías ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$.

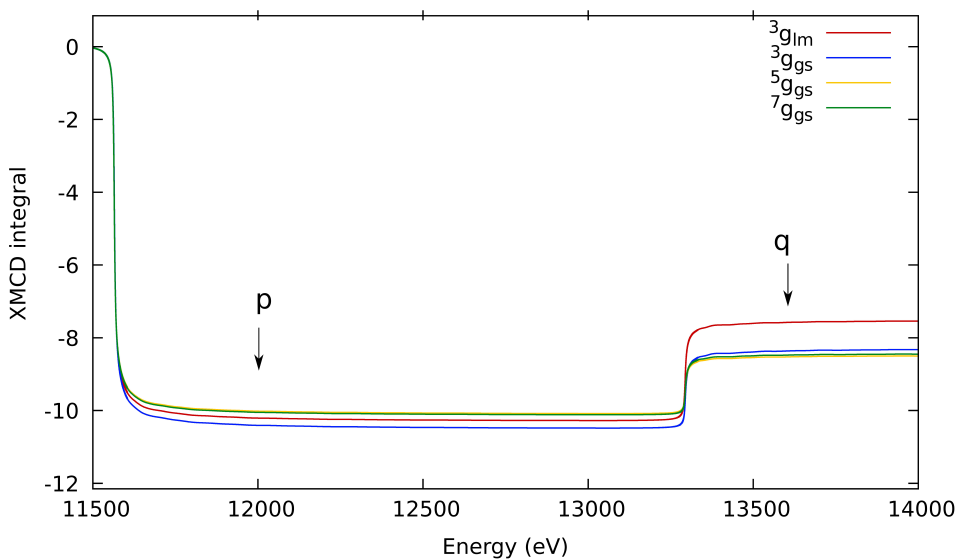


Figura 3.9: Integral del espectro de XMCD para las estructuras ${}^3g_{Im}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$.

Los resultados obtenidos son congruentes con los datos experimentales, en donde se determina que la contribución orbital con respecto a la de espín es aproximadamente un tercio, y con los resultados teóricos reportados anteriormente, en los que un primer estudio sugiere un amplio intervalo, el cual abarca desde 0.12 a 0.72, dependiendo de la estructura del cúmulo (70); y el último estudio teórico determinó que $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ abarca el intervalo de 0.304 a 0.328 (5). En nuestro caso, al igual que en el primer estudio, las diferencias con respecto a la última metodología utilizada están relacionadas con el promedio espacial que se realiza con el objetivo de imitar un polvo, además que se consideran solamente una fracción de los cúmulos como magnéticos y está es considerada al momento de escalar la señal del espectro XMCD (5).

En el espectro XMCD experimental, Bartolomé et al. (2) reportaron un momento magnético total de $3.7 \pm 0.4 \mu_B$ para los cúmulos de Pt₁₃ dispersados en la zeolita, a 7 K. Además, ellos encontraron que la contribución orbital en el momento magnético total es del 68 %, lo que nos lleva a un 32 % aproximadamente de momento magnético de espín, que sería $2.5 \pm 0.4 \mu_B$. Como es demostrado por HCO (1), las estructuras de más baja energía $^3g_{lm}$, $^3g_{gs}$, $^5g_{gs}$, $^7g_{gs}$ del cúmulo de Pt₁₃ están en un equilibrio dinámico de espín, el cual es explicado por medio de cruces entre sistemas (ISC, por sus siglas en inglés), que son asistidos por medio de contribuciones de tunelaje y probabilidades de transición de acoplamiento débil, además de bajas energías de activación que pueden ser alcanzadas por medio de vibraciones a 0 K. La mezcla de estados con diferente multiplicidad que se presentan en estas condiciones, llevan a un momento magnético de espín de $2.57 \mu_B$, el cual está en excelente acuerdo con los resultados experimentales llevados a cabo por Bartolomé et al. (2).

Asimismo, Liu et al. (6) reportaron un momento magnético de $5.9 \mu_B$ por cúmulo de Pt₁₃, en la temperatura del nitrógeno líquido. En esas condiciones, HCO (1) además demostró que el estado quintuplete es el predominante. Los resultados que obtuvimos con respecto a la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, la cual está entre el 33 % y el 44 %, la contribución orbital implica un momento magnético de espín de aproximadamente $4 \mu_B$, la cual está en excelente acuerdo con un estado quintuplete. Debido a estos resultados y considerando que la forma de los espectros XMCD y las

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

cantidades obtenidas a partir de ellos están en excelente acuerdo con los datos reportados experimentalmente, podemos inferir que la aplicación de las reglas de suma para los bordes $L_{2,3}$ de Pt en este sistema es válida.

Los espectros XMCD calculados con los diferentes radios de absorción para cada estructura, así como el análisis de reglas de suma asociado a cada espectro, son mostrados en las Figs. (3.11-3.14). La intensidad de absorción en los bordes presenta una dependencia con el radio utilizado, en la cual de manera general se observa una mayor intensidad para radios menores. En el caso de las estructuras ${}^3g_{lm}$ y ${}^3g_{gs}$, se encontró esta tendencia, en donde la mayor absorción es obtenida para el radio de 3 Å. Para la estructura ${}^5g_{gs}$, la mayor intensidad se obtuvo con el radio de 5 Å en el borde L_2 y con el radio de 3 Å, en el borde L_3 . Por último, en la estructura ${}^7g_{gs}$ se encontró que la mayor intensidad de absorción en ambos bordes sucede para el radio de 5 Å. Con respecto a las reglas de suma, los valores de p son más negativos al aumentar el radio de absorción, en tanto, para q es notada la misma tendencia, con excepción del radio de 5 Å.

En la fig. (3.10) se muestra la dependencia de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ con relación a los diferentes radios de absorción utilizados en el cálculo. Al igual que las demás cantidades obtenidas del espectro XMCD, la convergencia en el valor de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ se obtuvo a partir de un radio de absorción de 7 Å. Los momentos orbitales y de espín para cada uno de los radios utilizados son presentados en las tablas (A.7-A.5). El radio de absorción determina el número de átomos del cúmulo considerados en el cálculo, por lo que si las estructuras son muy parecidas, se espera las mismas tendencias para las propiedades calculadas. Esto mismo fue encontrado para la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, en las geometrías ${}^5g_{gs}$ y ${}^7g_{gs}$, la cual es muy cercana para ambas estructuras, en todos los radios calculados. Debido a su relación con $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, el cociente p/q presenta el mismo comportamiento para ambas estructuras. A pesar de que los momentos de espín y orbitales no son similares en ambas estructuras, la relación entre ellos sí, con lo que se comprueba de nueva cuenta que esta relación no depende de los momentos totales y sí de los parámetros estructurales de las geometrías.

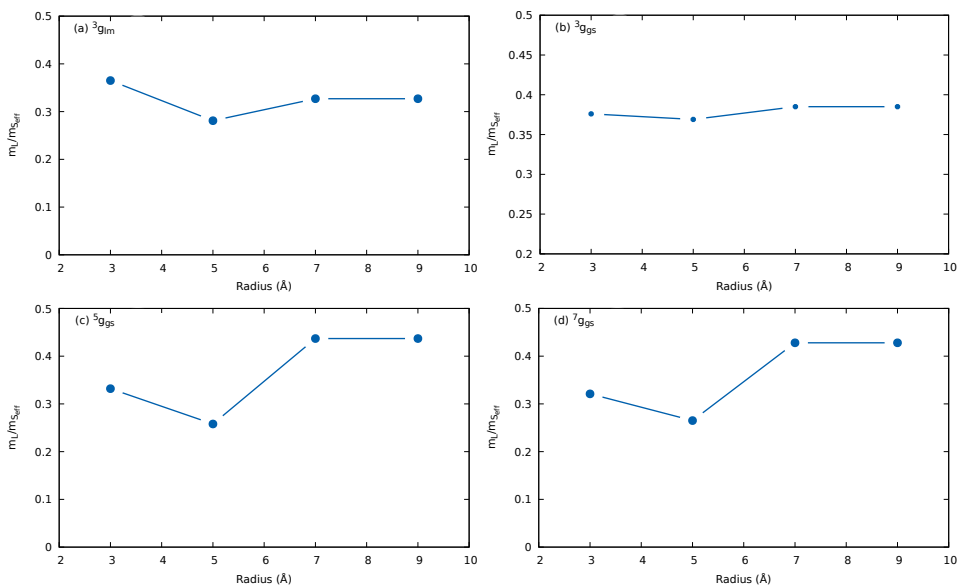


Figura 3.10: Evolución de la relación $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ con respecto al radio de absorción para el cúmulo. Las estructuras (a) ${}^3g_{lm}$, (b) ${}^3g_{gs}$, (c) ${}^5g_{gs}$ (d) ${}^7g_{gs}$ son mostradas.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

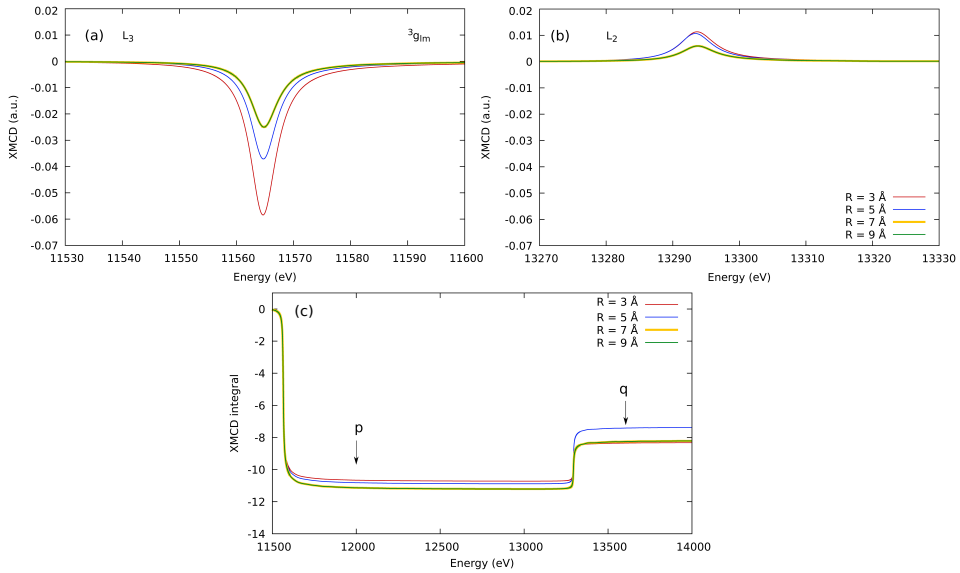


Figura 3.11: Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^3g_{1m}$. (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados para el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

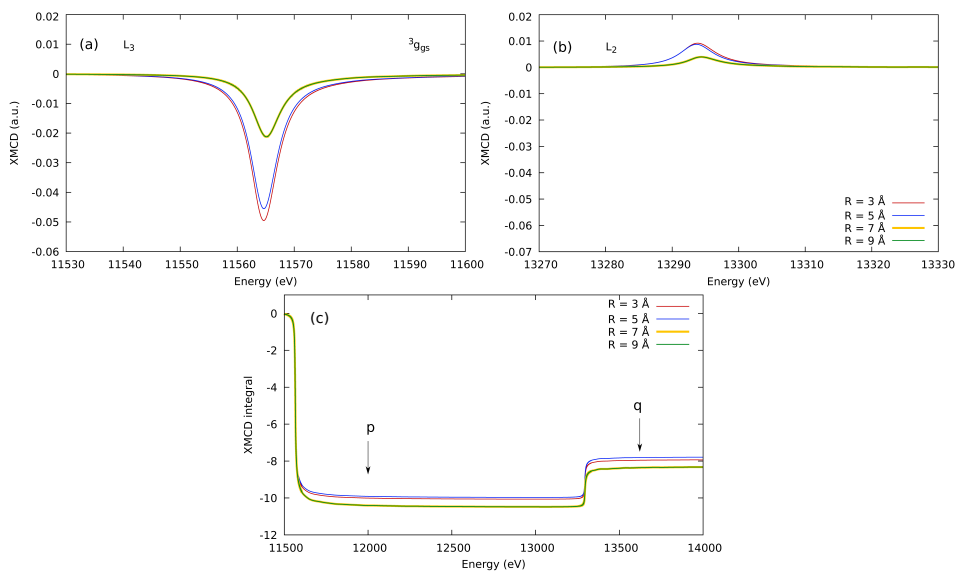


Figura 3.12: Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L₃ y (b) L₂ de Pt en la estructura ${}^3g_{gs}$. (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{eff}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS (XAS Y XMCD) DE Pt_{13} .

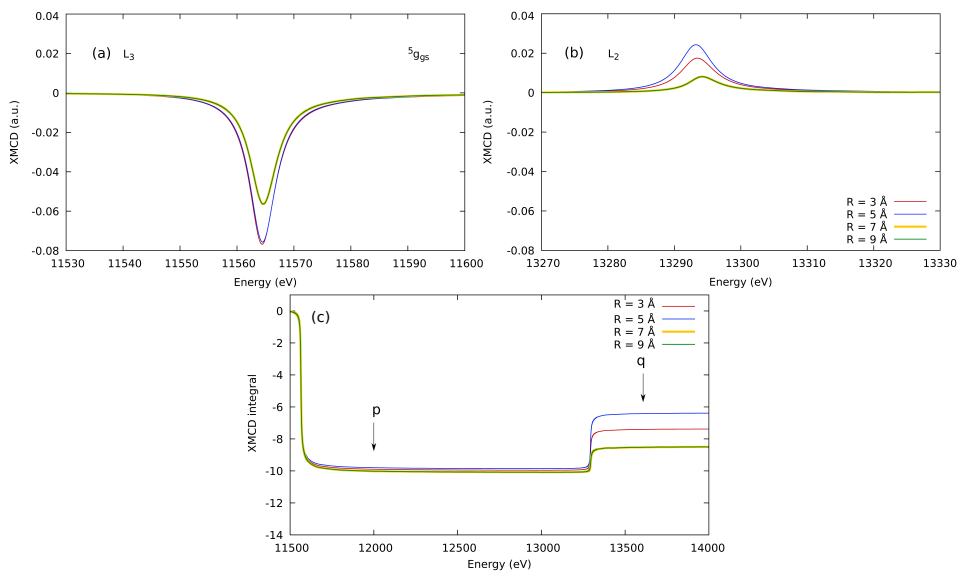


Figura 3.13: Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura ${}^5g_{gs}$. (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

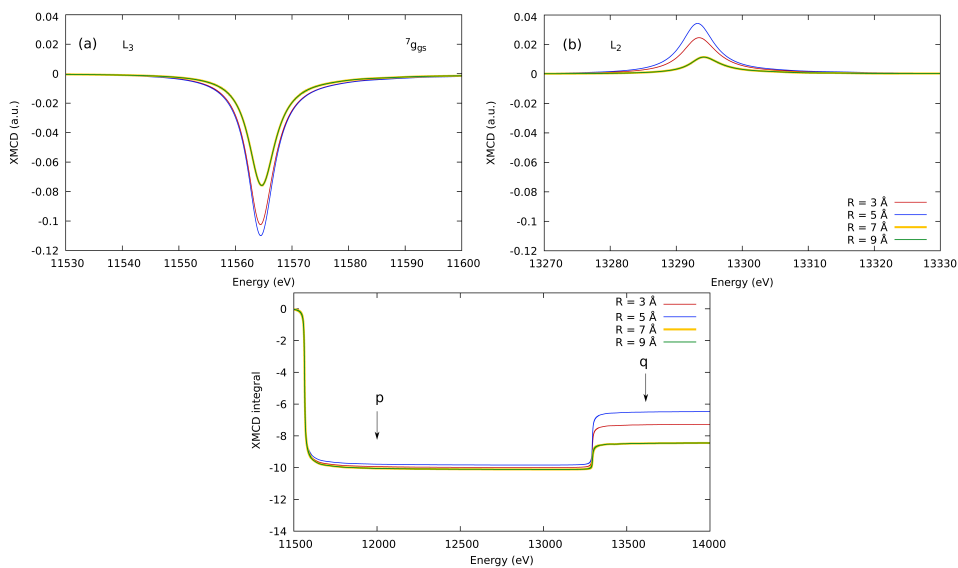


Figura 3.14: Espectro de XMCD para los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 de Pt en la estructura $7g_{gs}$. (c) Integral del espectro de XMCD. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{eff}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción para el cúmulo.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se realizaron cálculos en espacio real de la absorción de rayos X, en los bordes $L_{2,3}$ de Pt, de las estructuras de más baja energía del cúmulo de Pt_{13} . Los cálculos se llevaron a cabo por medio de la teoría de la dispersión múltiple (MST), implementada en el programa FDMNES (4), con la que se obtuvieron los espectros XAS y XMCD de los mínimos locales y globales. Estos mínimos fueron determinados por HCO (1), en donde se reportaron las estructuras de más baja energía, las cuales presentan las geometrías de ${}^3g_{lm}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{lm}$ y ${}^7g_{gs}$. En estas estructuras se encuentra una nueva geometría como estado fundamental, la cual presenta una simetría C_{2v} , además de las anteriormente reportadas C_1 y C_s .

Los espectros XAS obtenidos para las estructuras muestran cualitativamente el mismo comportamiento que los datos experimentales, en donde las oscilaciones del espectro están desplazadas hacia mayores valores de energía para estructuras magnéticas, mientras que para las no magnéticas si concuerdan. Esto implica las estructuras estudiadas no corresponden con las que están presentes mayoritariamente en el experimento XAS realizado por Bartolomé et al. (2). Ellos encontraron que las señales en el espectro XAS se deben principalmente por estructuras no magnéticas en estado singulete, las cuales presentan geometrías más compactas, como la FCC, HPC y ICO. Sin embargo, se piensa que esto sucede dentro de la zeolita, donde la falta de una dirección de crecimiento preferencial puede influenciar el crecimiento de partículas lo más simétricas posibles (5). Para los cúmulos libres, la situación es diferente, ya que estos

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

pueden adquirir configuraciones más abiertas. En este caso los cúmulos libres son responsables del magnetismo reportado en Pt₁₃.

Se obtuvieron las relaciones de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ y p/q , a partir de los espectros simulados de XMCD, las cuales mostraron un excelente acuerdo con los datos experimentales (2). Los porcentajes $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ no cambian de forma considerable entre las estructuras reportadas, además que no dependen de los momentos magnéticos totales. Para las estructuras $^3g_{lm}$, $^3g_{gs}$, $^5g_{lm}$ y $^7g_{gs}$, los valores de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ están entre el 33 y el 44%, lo cual demuestra la extraordinaria contribución orbital al momento magnético total, que es la más alta conocida para un compuesto de Pt (5). Con estos porcentajes y considerando resultados previos (2, 1), en donde el momento total y de espín reportados experimentalmente a 7 K son de 3.7 y $2.5 \pm 0.4 \mu_B$, respectivamente, obtenemos un momento de espín de 2.8 - 2.6 μ_B . Además se comprueba que en las mediciones magnéticas realizadas por Liu et al. (6) a 63-77 K, el momento magnético de espín es $\approx 4 \mu_B$, lo que corresponde a un estado quintuplete.

Las formas de los espectros XAS y XMCD, así como las cantidades obtenidas a través de ellos (p , q y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$) dependen del radio de absorción utilizado en los cálculos, en donde el radio óptimo se obtuvo a partir de 7 Å. Se hace notar que es importante llevar a cabo la convergencia con respecto al radio de absorción, para evitar errores en los resultados.

El hecho de que las relaciones $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ y la correcta forma del espectro XMCD estén en buen acuerdo con los datos experimentales, demuestra que la aplicación del análisis de reglas de suma, para los bordes de absorción L_{2,3} en Pt es válida, a pesar de que el sistema presente estados deslocalizados.

Se espera que este trabajo sea de ayuda para entender el origen y significado del momento magnético en cúmulos pequeños de metales, nanopartículas, además de motivar las nuevas investigaciones teóricas así como experimentales en el origen de este comportamiento magnético en los sistemas. Con el objetivo de mejorar el acuerdo entre los datos experimentales y los espectros calculados, es necesario desarrollar una metodología en la cual no se subestime las líneas blancas de absorción en XMCD y XAS, efecto debido a que el par core-agujero es tratado de manera

estática. Sin embargo, para considerar este efecto de manera dinámica, es necesario utilizar la teoría completa de muchos cuerpos y en estos momentos no está implementada para el cálculo del espectro de absorción de rayos X.

Apéndices

A.1. Apéndice A

A.1.1. Calibración del método. Espectro XAS y XMCD de Fe.

Con el objetivo de calibrar el método utilizado en esta tesis, se muestran los resultados obtenidos de los espectros XAS y XMCD para Fe *bcc*. En los cálculos se utilizó el potencial de intercambio-correlación bajo la parametrización de Hedin-Lundqvist (52, 53). Los espectros XAS y XMCD fueron convolucionados por medio de una función lorentziana, con un ancho dependiente de la energía (1.8 y 0.6 eV para los bordes L₃ y L₂, respectivamente). Estos valores son similares a los reportados en la literatura (71, 72). El parámetro de red que se utilizó es de 2.91 Å(73). El ciclo autoconsistente se llevo a cabo con una polarización constante de espín. El cociente $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ se determinó por medio de la aplicación de las reglas de suma desarrolladas por Chen et al. (3). Los cálculos se llevaron a cabo con diferentes radios de absorción, para comparar la evolución del cociente con respecto a éstos.

El espectro XAS y XMCD son mostrados en la Fig.(A.1). Se observa un buen acuerdo en las formas de los espectros calculados y los reportados experimentalmente (3). Las principales diferencias en ambos espectros están

presentes en la región entre los bordes de absorción, en donde se observa un pico de absorción y el cual aparece a radios mayores de 5 Å. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que este pico de absorción está relacionado con la hibridación entre los estados s y d (25). Las energías de los máximos en los bordes de absorción corresponden con las energías experimentales, mostrando una diferencia de aproximadamente 1 eV. La intensidad de absorción en el borde L_3 calculado, con respecto al experimental, muestra una subestimación de en la altura, la cual puede deberse al tratamiento estático del par core-agujero (2).

Las integrales del espectro XMCD se muestran en la Fig.(A.2) y los momentos magnéticos obtenidos a partir de ellas en la tabla (A.1). Las energías de corte en las integrales se fijaron a 716 y 760 eV, para p y q respectivamente. En este caso, la saturación que se alcanza en la integral de q permite que ésta sea calculada con una menor incertidumbre que la integral p , en donde la señal del borde L_3 puede traslaparse con el borde L_3 . Sin embargo, la incertidumbre en el valor de p no afectará el valor del cociente $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$, debido a que p es más grande que q . Los cocientes $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos muestran un excelente acuerdo con los reportados por Chen et al. (3), en donde se determinó experimentalmente un valor de 0.043 por átomo de Fe. Nuestros resultados están entre el 0.042 y 0.040 por átomo. Podemos observar que los cocientes determinados no cambian considerablemente conforme se modifica el radio de absorción, sin embargo es importante considerar radios mayores a 5 Å como los óptimos, debido al pico de absorción que se presenta entre ambos bordes L_2 y L_3 .

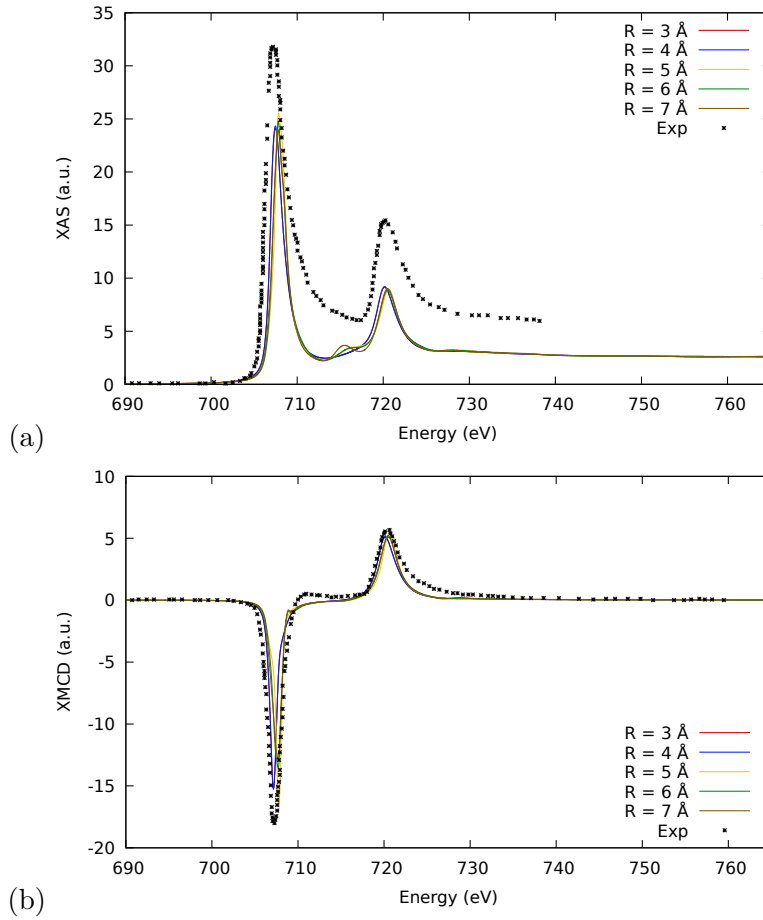


Figura A.1: (a) Espectro XAS y (b) XMCD en los bordes L_3 y L_2 de Fe en la estructura bcc , con respecto a los datos experimentales (cuadrados) (3). Los espectros experimentales fueron reescalados con respecto a los calculados, para poder compararlos. Los espectros XAS y XMCD fueron calculados a diversos radios del cúmulo de absorción, hasta alcanzar la convergencia en el cociente de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$.

A. APÉNDICES

Tabla A.1: Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para Fe-*bcc*. Se muestran los resultados obtenidos para los diferentes radios de absorción utilizados.

Radio (Å)	p (a.u.)	q (a.u.)	p/q	$m_L(\mu_B)$	$m_{S_{\text{eff}}}(\mu_B)$	$m_L/m_{S_{\text{eff}}}$
3	-1.44	-0.24	5.92	0.090	2.139	0.042
4	-1.43	-0.24	5.91	0.091	2.138	0.042
5	-1.25	-0.21	6.04	0.089	2.140	0.041
6	-1.57	-0.25	6.28	0.085	2.144	0.040
7	-1.69	-0.27	6.17	0.086	2.143	0.040

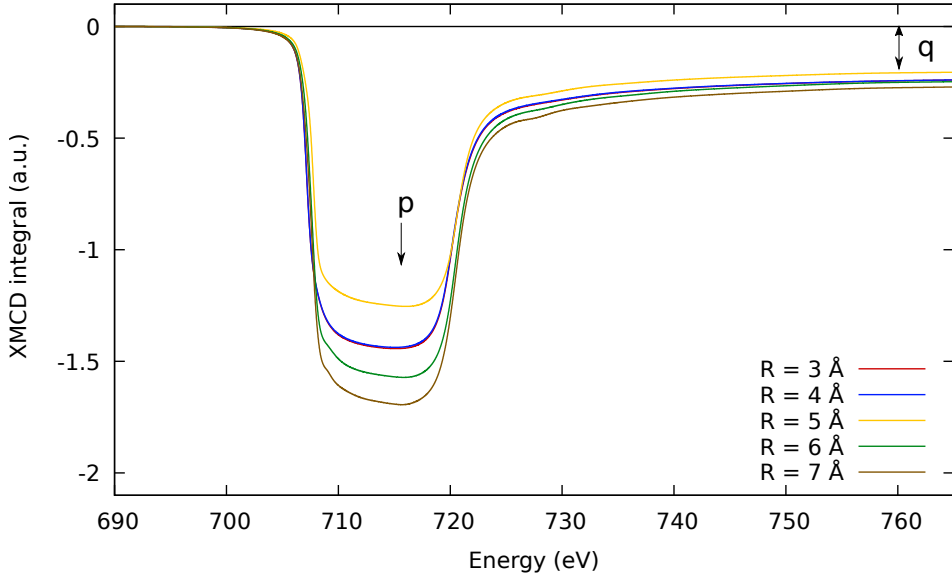


Figura A.2: Integral del espectro de XMCD de Fe-*bcc*. Las flechas indican los valores de las integrales de p y q usados en el cálculo de $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$. El cálculo se realizó a diferentes radios de absorción.

A.2. Apéndice B

A.2.1. Geometría de los cúmulos de Pt₁₃.

${}^3g_{lm}$			
Pt	0.322532	-1.517165	1.255403
Pt	-1.735202	-2.600735	-0.143173
Pt	-0.549151	0.379684	3.007628
Pt	0.500085	-1.903402	-1.276449
Pt	1.188377	0.977447	1.086879
Pt	2.884295	-0.972397	1.138626
Pt	-0.633979	0.396370	-1.424780
Pt	-1.959576	-0.108363	0.832726
Pt	-2.961083	-0.748780	-1.487948
Pt	2.809477	-0.748836	-1.421460
Pt	-0.968280	2.294554	1.129666
Pt	1.644509	1.552405	-1.367935
Pt	-0.542004	2.999218	-1.329185
${}^3g_{gs}$			
Pt	3.160976	-0.743012	0.332603
Pt	1.207379	0.456621	1.751421
Pt	-3.311882	0.663476	-0.251441
Pt	0.090571	-1.688126	2.773905
Pt	-1.855932	-1.338684	-1.191615
Pt	2.195882	1.679959	-0.280794
Pt	0.578102	-1.437200	0.191646
Pt	-1.025234	1.609470	1.146994
Pt	-1.936209	-0.790799	1.462100
Pt	0.214056	-2.525006	-2.175211
Pt	-0.865580	1.022517	-1.367400
Pt	0.180116	3.265314	-0.509525
Pt	1.367754	-0.174528	-1.882684

A. APÉNDICES

${}^5g_{gs}$				${}^7g_{gs}$			
Pt	1.78562	0.71877	1.44483	Pt	1.358507	1.024633	-1.655461
Pt	1.50643	-2.79452	-0.00334	Pt	2.204032	0.906603	2.126175
Pt	-0.01149	2.21444	2.56819	Pt	-0.845001	1.668599	-2.859129
Pt	3.24339	-0.84953	-0.00081	Pt	3.282588	0.177923	-0.168058
Pt	-0.01231	2.26931	-0.00009	Pt	-0.693634	-0.781010	-2.081651
Pt	1.78382	0.72091	-1.44167	Pt	1.551380	-1.648011	-0.716545
Pt	-1.79154	0.69175	-1.44834	Pt	-1.792994	-1.514995	0.349258
Pt	0.01209	-1.10479	1.30352	Pt	0.247802	1.601770	0.576713
Pt	-1.47674	-2.78707	0.00001	Pt	-0.500584	1.012781	2.985406
Pt	0.00981	-1.10344	-1.30455	Pt	0.424938	-0.845696	1.436789
Pt	-1.79119	0.68791	1.45162	Pt	-1.986583	1.156757	-0.589160
Pt	-0.01178	2.21579	-2.56904	Pt	-0.495119	-3.176037	-1.158824
Pt	-3.24612	-0.87952	-0.00034	Pt	-2.755333	0.416682	1.754487
HPC				FCC			
Pt	0.0	0.0	0.0	Pt	0.0	0.0	0.0
Pt	2.6444	0.0404	0.0	Pt	1.8623	1.8623	0.
Pt	-2.6444	0.0404	0.0	Pt	-1.8623	1.8623	0.
Pt	1.3573	2.2697	0.0	Pt	1.8623	-1.8623	0.
Pt	-1.3573	2.2697	0.0	Pt	-1.8623	-1.8623	0.
Pt	1.2871	-2.3102	0.0	Pt	1.8623	0.	1.8623
Pt	-1.2871	-2.3103	0.0	Pt	-1.8623	0.	1.8623
Pt	0.0	1.5093	2.1304	Pt	1.8623	0.	-1.8623
Pt	-1.3071	-0.7546	2.1306	Pt	-1.8623	0.	-1.8623
Pt	1.3071	-0.7546	2.1306	Pt	0.	1.8623	1.8623
Pt	0.0	1.5093	-2.1304	Pt	0.	-1.8623	1.8623
Pt	-1.3071	-0.7546	-2.1306	Pt	0.	1.8623	-1.8623
Pt	1.3071	-0.7546	-2.1306	Pt	0.	-1.8623	-1.8623

ICO			
Pt	0.0	0.0	0.0
Pt	2.2216	1.3726	0.0
Pt	-2.2216	-1.3726	0.0
Pt	-2.2216	1.3726	0.0
Pt	2.2216	-1.3726	0.0
Pt	0.0	2.2011	1.3506
Pt	0.0	-2.2011	-1.3506
Pt	0.0	-2.2011	1.3507
Pt	0.0	2.2011	-1.3507
Pt	1.3607	0.0	2.1590
Pt	-1.3607	0.0	-2.1590
Pt	1.3607	0.0	-2.1590
Pt	-1.3607	0.0	2.1590

A.3. Apéndice C

A.3.1. Programa para calcular los valores de p y q a partir de las reglas de suma.

```
##### Program to calculate absorption integrals used in the sum rules analysis, at
the edges of the XMCD spectrum. The numerical integration was performed using the
trapezoidal method. The program requires the use of python3.5. JMCR
#####
import io
import matplotlib.lines as lines
from matplotlib import pyplot as plt
import operator
import numpy as np
import csv
import pandas
from scipy import integrate
##### Read xmcd file
#####
df = pandas.read_csv("Pt13-Cs_conv.txt",delim_whitespace=True) # read file
df1 = df.iloc[:,0] # select column 1
df2 = df.iloc[:,1] # select column 2
df3 = df.iloc[:,2] # select column 2
energy = df1.values
xas = df2.values
xmcd = df3.values
##### Auxiliary lists and arrangements
#####
d = np.arange(0,16344,dtype=int) #Number of lines in the fdmnes's file
a = [] # Auxiliary list a (energies)
b = [] # Auxiliary list b (normalized xmcd spectrum)
c = [] # xmcd integral list
e = [] # Auxiliary list
temp = "Energy (eV)"
inte = "Integral XMCD"
##### integral by composite trapezoidal rule
#####
print ('\n %s %s' %(temp,inte), file=open("xmcd_integral.txt","a")) # xmcd integral
file
for j in d:
    en1 = energy[j]
    a.append(en1)
    xm = (1./1.9447764E-02)*xmcd[j] # xmcd normalization
    b.append(xm)
    if len(a) >= 2 and len(b) >= 2:
        integral_a = np.trapz(b,x=a) #numerical integration by trapezoidal
method
        c.append(integral_a)
        print (' %s %s' %(en1,integral_a),file=open("xmcd_integral.txt","a"))
print (len(a))
print (len(c))

##### Plots #####
plt.figure(1)
#plt.plot(a[1:18439],c,'y',a[1:18439],b[1:18439],'g')
plt.plot(a[1:16345],c,'b')
plt.xlabel('$Energy (eV)$')
plt.ylabel('$XMCD Integrals$')
plt.show()
```

A.4. Apéndice D

A.4.1. Tablas complementarias para los diferentes radios de absorción utilizados.

Tabla A.2: Intensidad de absorción en los bordes L_2 , L_3 y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 9 Å.

Estructura	E_{L_3} (eV)	I_{L_3} (a.u.)	E_{L_2} (eV)	I_{L_2} (a.u.)	$ I_{L_2}/I_{L_3} $
$^3g_{lm}$	11564.83	-0.0250	13293.76	0.0059	0.24
$^3g_{gs}$	11565.12	-0.0212	13294.38	0.0040	0.19
$^5g_{gs}$	11564.62	-0.0563	13294.19	0.0081	0.14
$^7g_{gs}$	11564.65	-0.0758	13294.18	0.0114	0.15

Tabla A.3: Intensidad de absorción en los bordes L_2 , L_3 y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 5 Å.

Estructura	E_{L_3} (eV)	I_{L_3} (a.u.)	E_{L_2} (eV)	I_{L_2} (a.u.)	$ I_{L_2}/I_{L_3} $
$^3g_{lm}$	11564.72	-0.0371	13293.40	0.0107	0.29
$^3g_{gs}$	11564.68	-0.0455	13293.64	0.0087	0.19
$^5g_{gs}$	11564.49	-0.0756	13293.24	0.0243	0.32
$^7g_{gs}$	11564.47	-0.1099	13293.23	0.0343	0.31

Tabla A.4: Intensidad de absorción en los bordes L_2 , L_3 y la relación entre sus respectivas alturas, así como las energías de resonancia de cada una de las estructuras. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 3 Å.

Estructura	E_{L_3} (eV)	I_{L_3} (a.u.)	E_{L_2} (eV)	I_{L_2} (a.u.)	$ I_{L_2}/I_{L_3} $
$^3g_{lm}$	11564.66	-0.0584	13293.65	0.0113	0.19
$^3g_{gs}$	11564.66	-0.0495	13293.84	0.0092	0.19
$^5g_{gs}$	11564.41	-0.0768	13293.47	0.0175	0.23
$^7g_{gs}$	11564.43	-0.1024	13293.45	0.0246	0.24

Tabla A.5: Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt_{13} . El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 9 Å.

Estructura	p (a.u.)	q (a.u.)	p/q	$m_L(\mu_B)$	$m_{S_{\text{eff}}}(\mu_B)$	$m_L/m_{S_{\text{eff}}}$
$^3g_{lm}$	-10.21	-7.58	1.35	0.636	1.947	0.327
$^3g_{gs}$	-10.41	-8.36	1.24	0.718	1.865	0.385
$^5g_{gs}$	-10.02	-8.53	1.18	1.357	3.105	0.437
$^7g_{gs}$	-10.05	-8.48	1.36	1.901	4.440	0.428

Tabla A.6: Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt₁₃. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 5 Å.

Estructura	p (a.u.)	q (a.u.)	p/q	$m_L(\mu_B)$	$m_{S_{\text{eff}}}(\mu_B)$	$m_L/m_{S_{\text{eff}}}$
$^3g_{lm}$	-9.89	-6.79	1.46	0.524	1.861	0.281
$^3g_{gs}$	-9.91	-7.81	1.27	0.482	1.307	0.369
$^5g_{gs}$	-9.80	-6.42	1.53	0.775	3.001	0.258
$^7g_{gs}$	-9.79	-6.50	1.50	1.125	4.242	0.265

Tabla A.7: Parámetros p , q , p/q , m_L , $m_{S_{\text{eff}}}$ y $m_L/m_{S_{\text{eff}}}$ obtenidos a partir del espectro simulado de XMCD para las estructuras de más baja energía de Pt₁₃. El radio de absorción utilizado en los cálculos fue de 3 Å.

Estructura	p (a.u.)	q (a.u.)	p/q	$m_L(\mu_B)$	$m_{S_{\text{eff}}}(\mu_B)$	$m_L/m_{S_{\text{eff}}}$
$^3g_{lm}$	-9.75	-7.64	1.28	0.372	1.020	0.365
$^3g_{gs}$	-10.01	-7.96	1.26	0.272	0.723	0.376
$^5g_{gs}$	-9.90	-7.41	1.34	0.513	1.546	0.332
$^7g_{gs}$	-9.94	-7.31	1.36	0.711	2.217	0.321

Bibliografía

- [1] Isaac L. Huidobro-Meezs, José M. Castillo-Robles, and Emilio Orgaz. Effect of tunneling-assisted intersystem crossing on the magnetic behavior of the pt₁₃ cluster. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(32):19887–19893, 2019. [v](#), [7](#), [45](#), [46](#), [47](#), [63](#), [71](#), [72](#)
- [2] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Magnetization of pt₁₃ clusters supported in a nay zeolite: A xanes and xmcx study. *Phys. Rev. B*, 80:014404, Jul 2009. [v](#), [v](#), [x](#), [xi](#), [7](#), [8](#), [49](#), [50](#), [51](#), [58](#), [60](#), [61](#), [63](#), [71](#), [72](#), [76](#)
- [3] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75:152–155, Jul 1995. [v](#), [xii](#), [29](#), [30](#), [48](#), [60](#), [75](#), [76](#), [77](#)
- [4] O Bunău and Y Joly. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34):345501, aug 2009. [v](#), [8](#), [40](#), [41](#), [42](#), [43](#), [48](#), [71](#)
- [5] O Bunău, J Bartolomé, F Bartolomé, and L-M Garcia. Large orbital magnetic moment in pt₁₃clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(19):196006, apr 2014. [v](#), [x](#), [1](#), [7](#), [8](#), [48](#), [49](#), [50](#), [52](#), [61](#), [63](#), [71](#), [72](#)
- [6] Xiong Liu, Matthias Bauer, Helmut Bertagnolli, Emil Roduner, Joris van Slageren, and Fritz Phillipp. Structure and magnetization of small monodisperse platinum clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 97:253401, Dec 2006. [v](#), [7](#), [8](#), [63](#), [72](#)

- [7] J. Stöhr, H.C.S. Joachim Stöhr, and H.C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 2006. [ix](#), [ix](#), [xiii](#), [xiii](#), [11](#), [12](#), [13](#), [14](#), [16](#), [17](#), [19](#), [21](#), [22](#), [23](#), [25](#), [26](#), [27](#)
- [8] Gerrit van der Laan and Adriana I. Figueroa. X-ray magnetic circular dichroism—a versatile tool to study magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, 277-278:95 – 129, 2014. Following Chemical Structures using Synchrotron Radiation. [x](#), [xiii](#), [1](#), [5](#), [6](#), [23](#), [28](#), [29](#), [30](#), [61](#)
- [9] D. Sébilleau, K. Hatada, and H. Ebert. *Multiple Scattering Theory for Spectroscopies: A Guide to Multiple Scattering Computer Codes – Dedicated to C. R. Natoli on the Occasion of his 75th Birthday*. Springer Proceedings in Physics. Springer International Publishing, 2018. [x](#), [43](#)
- [10] G Anjum and F H Bhat. Study of magneto capacitance effect, exchange bias, XMCD and XAS in $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3/\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ multiferroic thin film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(34):345001, jun 2019. [1](#)
- [11] J.J. Baldoví, S. Cardona-Serra, A. Gaita-Ariño, and E. Coronado. Chapter eight - design of magnetic polyoxometalates for molecular spintronics and as spin qubits. In Rudi van Eldik and Leroy Cronin, editors, *Polyoxometalate Chemistry*, volume 69 of *Advances in Inorganic Chemistry*, pages 213 – 249. Academic Press, 2017. [1](#)
- [12] D. M. Burn, L. B. Duffy, R. Fujita, S. L. Zhang, A. I. Figueroa, J. Herrero-Martin, G. van der Laan, and T. Hesjedal. Cr₂Te₃ thin films for integration in magnetic topological insulator heterostructures. *Scientific Reports*, 9(1):10793, 2019. [1](#)
- [13] M. Bowen. 13 - spintronics: An application of complex metal oxides. In G. Koster, M. Huijben, and G. Rijnders, editors, *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 365 – 395. Woodhead Publishing, 2015. [1](#)
- [14] J. B. S. Mendes, O. Alves Santos, T. Chagas, R. Magalhães Paniago, T. J. A. Mori, J. Holanda, L. M. Meireles, R. G. Lacerda, A. Azevedo,

- and S. M. Rezende. Direct detection of induced magnetic moment and efficient spin-to-charge conversion in graphene/ferromagnetic structures. *Phys. Rev. B*, 99:214446, Jun 2019. [1](#)
- [15] Kwanghyo Son, Gihun Ryu, Hyeon-Ho Jeong, Lukas Fink, Michael Merz, Peter Nagel, Stefan Schuppler, Gunther Richter, Eberhard Goering, and Gisela Schütz. Superior magnetic performance in fept 110 nanomaterials. *Small*, 15(34):1902353, 2019. [1](#)
- [16] James E. Penner-Hahn. X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192:1101 – 1123, 1999. [2](#)
- [17] G. Van Der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.-M. Esteva, R. Karnatak, J.P. Remeika, and H.A. Dabkowska. Experimental proof of magnetic x-ray dichroism. *Physical Review B*, 34(9):6529–6531, 1986. cited By 333. [2](#)
- [18] Fabrice Wilhelm. Magnetic materials probed with polarized x-ray spectroscopies. *Synchrotron Radiation News*, 26(6):2–5, 2013. [2](#)
- [19] F. De Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. Taylor & Francis Group, 2008. [2](#)
- [20] F. de Bergevin and M. Brunel. Diffraction of X-rays by magnetic materials. I. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds. *Acta Crystallographica Section A*, 37(3):314–324, May 1981. [4](#)
- [21] R.A.D. Patrick, G. van Der Laan, C.M.B. Henderson Michael B., P. Kuiper, E. Dudzik, and D.J. Vaughan. Cation site occupancy in spinel ferrites studied by x-ray magnetic circular dichroism: Developing a method for mineralogists. *European Journal of Mineralogy*, 14(6):1095–1102, 2002. cited By 114. [5](#)
- [22] G. Van Der Laan and B.T. Thole. Strong magnetic x-ray dichroism in 2p absorption spectra of 3d transition-metal ions. *Physical Review B*, 43(16):13401–13411, 1991. cited By 370. [6](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [23] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70:694–697, Feb 1993. [6](#), [29](#)
- [24] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1943–1946, Mar 1992. [6](#), [29](#)
- [25] Lorenzo Pardini. *Ab initio calculation of dichroic spectra*. PhD thesis, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Università Degli Studi di Modena e Reggio Emilia, November 2008. [6](#), [30](#), [61](#), [76](#)
- [26] J. Stöhr, H.A. Padmore, S. Anders, T. Stammler, and M.R. Scheinfein. Principles of x-ray magnetic dichroism spectromicroscopy. *Surface Review and Letters*, 5(6):1297–1308, 1998. cited By 150. [6](#)
- [27] Thomas A. Duckworth, Feodor Ogrin, Sarnjeet S. Dhesi, Sean Langridge, Amy Whiteside, Thomas Moore, Guillaume Beutier, and Gerrit van der Laan. Magnetic imaging by x-ray holography using extended references. *Opt. Express*, 19(17):16223–16228, Aug 2011. [6](#)
- [28] S. Eisebitt, J. Lüning, W. F. Schlotter, M. Lörger, O. Hellwig, W. Eberhardt, and J. Stöhr. Lensless imaging of magnetic nanostructures by x-ray spectro-holography. *Nature*, 432(7019):885–888, 2004. [6](#)
- [29] Gerrit van der Laan. Studying spintronics materials with soft x-ray resonant scattering. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10(2):120 – 127, 2006. [6](#)
- [30] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300(5622):1130–1133, 2003. [7](#)
- [31] Romain Gréget, Gareth L. Nealon, Bertrand Vilenon, Philippe Turek, Christian Mény, Frédéric Ott, Alain Derory, Emilie Voirin, Eric Rivière, Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, Loïc Joly, William Knafo, Géraldine Ballon, Emmanuel Terazzi, Jean-Paul Kappler, Bertrand Donnio, and Jean-Louis Gallani. Magnetic properties of gold nanoparticles: A

-
- room-temperature quantum effect. *ChemPhysChem*, 13(13):3092–3097, 2012. [7](#)
- [32] Maurício J. Piotrowski, Paulo Piquini, and Juarez L. F. Da Silva. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. *Phys. Rev. B*, 81:155446, Apr 2010. [7](#), [46](#)
- [33] Martin Richter, Philipp Marquetand, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Femtosecond intersystem crossing in the dna nucleobase cytosine. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(21):3090–3095, 2012. PMID: 26296011. [8](#)
- [34] Isaac L. Huidobro-Meezs and Emilio Orgaz. Investigation of the spin competition in the al6 cluster. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(21):11872–11879, 2017. [8](#)
- [35] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. [12](#)
- [36] Paul Adrien Maurice Dirac and Niels Henrik David Bohr. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 114(767):243–265, 1927. [13](#), [14](#)
- [37] J. Orear and E. Fermi. *Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, 1950. [14](#)
- [38] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 2000. [14](#)
- [39] R.D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981. [16](#)
- [40] E.U. Condon, E.U. Condon, G.H. Shortley, and Cambridge University Press. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge Univ.Pr.209. Cambridge University Press, 1951. [19](#), [23](#)
- [41] J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*. Number v. 2 in International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1960. [19](#), [21](#), [23](#)
-

- [42] A.S. Schlachter, F.J. Wuilleumier, and North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division. *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*. Geojournal Library. Kluwer Academic, 1994. [24](#)
- [43] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant, and A. Nilsson. L-edge x-ray absorption in fcc and bcc cu metal: Comparison of experimental and first-principles theoretical results. *Phys. Rev. B*, 53:16067–16073, Jun 1996. [24](#)
- [44] Ruqian Wu and A. J. Freeman. Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1994–1997, Oct 1994. [29](#)
- [45] Ruqian Wu, Dingsheng Wang, and A. J. Freeman. First principles investigation of the validity and range of applicability of the x-ray magnetic circular dichroism sum rule. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3581–3584, Nov 1993. [30](#)
- [46] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, Leuven, 2004. [32](#)
- [47] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Ni/Tio2 Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927. [32](#)
- [48] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964. [32](#)
- [49] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979. [32](#)
- [50] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. [33](#), [35](#), [39](#)

-
- [51] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992. [39](#), [40](#)
- [52] L Hedin and B I Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(14):2064–2083, oct 1971. [39](#), [40](#), [48](#), [75](#)
- [53] U von Barth and L Hedin. 5(13):1629–1642, jul 1972. [39](#), [40](#), [48](#), [75](#)
- [54] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic k and l levels, k x ray lines and several kll auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2):329–338, 1979. [41](#), [48](#)
- [55] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979. [41](#)
- [56] Sergey A. Guda, Alexander A. Guda, Mikhail A. Soldatov, Kirill A. Lomachenko, Aram L. Bugaev, Carlo Lamberti, Wojciech Gawelda, Christian Bressler, Grigory Smolentsev, Alexander V. Soldatov, and Yves Joly. Optimized finite difference method for the full-potential xanes simulations: Application to molecular adsorption geometries in mofs and metal–ligand intersystem crossing transients. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(9):4512–4521, 2015. PMID: 26575941. [42](#)
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C.
-

- Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. ~16 Revision B.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. [45](#)
- [58] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. [45](#), [46](#)
- [59] Detlev Figgen, Kirk A. Peterson, Michael Dolg, and Hermann Stoll. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements hf-pt. *The Journal of Chemical Physics*, 130(16):164108, 2009. [45](#)
- [60] Walter J. Stevens, Morris Krauss, Harold Basch, and Paul G. Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2):612–630, 1992. [45](#), [46](#)
- [61] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, Sep 2003. [45](#)
- [62] Haoyu S. Yu, Xiao He, Shaohong L. Li, and Donald G. Truhlar. Mn15: A kohn-sham global-hybrid exchange-correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions. *Chem. Sci.*, 7:5032–5051, 2016. [45](#)
- [63] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6615–6620, 2008. [45](#)
- [64] Oana Bunău and Matteo Calandra. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges. *Phys. Rev. B*, 87:205105, May 2013. [48](#)
- [65] Shang-Peng Gao, Chris J Pickard, Alexander Perlov, and Victor Milman. Core-level spectroscopy calculation and the plane wave pseudopotential method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(10):104203, feb 2009. [48](#)

- [66] N Papanikolaou, R Zeller, and P H Dederichs. Conceptual improvements of the KKR method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2799–2823, mar 2002. [48](#)
- [67] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63:125120, Mar 2001. [48](#)
- [68] Aline Y. Ramos, Hélio C. N. Tolentino, Márcio M. Soares, Stéphane Grenier, Oana Bunău, Yves Joly, Fran çois Baudelet, Fabrice Wilhelm, Andrei Rogalev, Raquel A. Souza, Narcizo M. Souza-Neto, Olivier Proux, Denis Testemale, and Alberto Caneiro. Emergence of ferromagnetism and jahn-teller distortion. *Phys. Rev. B*, 87:220404, Jun 2013. [48](#)
- [69] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, John J. Low, and Simon R. Bare. Sensitivity of pt x-ray absorption near edge structure to the morphology of small pt clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 116(5):1911–1919, 2002. [49](#)
- [70] Piotr Błoński and Jürgen Hafner. Magneto-structural properties and magnetic anisotropy of small transition-metal clusters: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(13):136001, mar 2011. [63](#)
- [71] M. Alouani, J. M. Wills, and J. W. Wilkins. Scaling of the $L_{2,3}$ circular magnetic x-ray dichroism of fe nitrides. *Phys. Rev. B*, 57:9502–9506, Apr 1998. [75](#)
- [72] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, and P. J. Durham. First-principles calculation of magnetic x-ray dichroism in fe and co multilayers. *Phys. Rev. B*, 50:3861–3868, Aug 1994. [75](#)
- [73] Hai Wang, Pui-Wai Ma, and C. H. Woo. Exchange interaction function for spin-lattice coupling in bcc iron. *Phys. Rev. B*, 82:144304, Oct 2010. [75](#)