



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán

“ Estructura Electrónica del Paladio Metálico ”

T E S I S

que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

JOSE MANUEL MARTINEZ MAGADAN

Director de Tesis:

Q. Alejandro Pisanty Baruch



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL PALADIO METALICO.

INTRODUCCION.

PARTE I. Descripción de la estructura electrónica y propiedades.

1. Cálculos de bandas de energía electrónica.
2. Susceptibilidad magnética y calor específico electrónico.
3. Fotoemisión y reflectividad.

PARTE II. Método de cálculo.

1. Método de cúmulos de dispersión múltiple.
2. Coeficientes de dispersión múltiple.

PARTE III. Cálculos y resultados.

PARTE IV. Conclusiones.

FIGURAS.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

El presente trabajo forma parte del proyecto PT/EN/NAL/79/0196 "Ciencia y Tecnología del Hidrógeno como combustible secundario" , del Departamento de Química Teórica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M. , en colaboración con el Consejo Nacional de Ciencia a Tecnología, bajo la dirección del Dr. Jaime Keller.

El trabajo es la primera parte del estudio de la estructura electrónica y propiedades electrónicas del sistema paladio-hidrógeno.

En la primera parte de este trabajo se hace una descripción breve de la estructura electrónica y propiedades electrónicas relacionadas del paladio metálico, obtenidas de los cálculos de bandas de energía electrónica y de distintas técnicas experimentales, reportados en la literatura. Se analiza la importancia de los efectos de muchos cuerpos en las propiedades electrónicas poco usuales del paladio; se analizan las propiedades magnéticas, espectroscópicas y térmicas, mostrando su relación con la estructura electrónica.

A continuación se presentan los resultados del cálculo de estructura electrónica utilizando el método de cúmulos de dispersión múltiple, del cual se da una breve descripción en la segunda parte, se ha calculado principalmente la densidad de estados $n(E)$, los coeficientes de dispersión múltiple $CDM(E)$, la energía de Fermi E_F y la densidad de estados al nivel de Fermi $n(E_F)$.

Se analiza el carácter poliatómico del enlace representado por los CDM(E) realizando cálculos con cúmulos de 2,3,4,6 y 9 dispersores, bajo la interpretación de dichos CDM(E).

PARTE I.

Descripción de la estructura electrónica y propiedades.

El estudio de la estructura electrónica del paladio ha resultado interesante debido a que este material presenta propiedades magnéticas, térmicas y catalíticas únicas. Además, el paladio es el material de estudio por excelencia de absorción de hidrógeno en metales, siendo el primer metal con el que se realizó este estudio (30); por ello un conocimiento de la estructura electrónica del paladio puro y la descripción de sus propiedades a través de dicha estructura, es el primer paso para el estudio del sistema paladio-hidrógeno. El paladio también presenta propiedades ópticas características pero éstas no son tan peculiares como las antes mencionadas.

1) Cálculos de bandas de energía electrónica.

El estudio de la estructura electrónica se ha realizado para el paladio utilizando principalmente métodos de cálculo de bandas de energía electrónica, en las cuales queda representada la estructura electrónica básica. Entre los métodos de cálculo de bandas de energía los más frecuentemente utilizados para el caso del paladio son: APW (ondas planas aumentadas), KKR (Korringa, Kohn, Rostoker), y sus versiones relativistas RAPW (APW relativista) y RKKR (KKR relativista); otros métodos menos utilizados son REI (esquemas de interpolación relativistas) y EPM (método de pseudopotenciales empíricos)⁺. Por otro lado también se

+ Para una revisión general de los métodos pueden consultarse las referencias (37,42).

han utilizado métodos OM-CLOA (25,35) (orbitales moleculares-combinación lineal de orbitales atómicos), para estudiar la estructura electrónica del paladio.

La estructura de las bandas de energía electrónica ha quedado bien establecida por los cálculos de métodos RAPW (13,16,24,34) y RKKR (33), donde se ha observado buena congruencia entre ambos tipos de cálculos, y dentro de RAPW entre los distintos cálculos. La estructura de las bandas de los cálculos no relativistas (6,14,15,18,20,21,32), se diferencian de las de cálculos relativistas en que al incluir los términos relativistas espín-órbita, masa-velocidad y el término de Darwin se producen en general corrimientos hacia baja energía en las bandas, ligeros ensanchamientos sólo en bandas más profundas y desdoblamientos de bandas degeneradas, esto último atribuido especialmente al término espín-órbita. Por otro lado MacDonald (34) et al. encontraron que las correcciones relativistas a nivel del potencial efectivo, incluidas en el funcional de densidad de energía, son despreciables en la estructura de bandas del paladio.

En la tabla I se presentan los cálculos realizados y los parámetros y propiedades resultantes para cada caso.

La densidad de estados $n(E)^{\dagger}$, obtenida a partir de las bandas de energía (37) se caracteriza por tres picos principales con una separación entre ellos de aproximadamente 0.15 Ry, y una anchura total de aproximadamente 0.4 Ry. La diferencia entre cálculos relativistas y no relativistas es que en los primeros los picos

+ Ver FIGURA 15.

TABLA I. CALCULOS DE BANDAS DE ENERGIA PARA PALADIO.

METODO	AÑO	AUTOR	POTENCIAL Y OCUPACION	E_F	$n(E_F)$	γ Exp. 9.4 (42)	V_{int}	Ref.
RAPW	1968	Andersen	HFS 4d ¹⁰	0.515	32.0	5.50	—	13
APW REI	1970	Mueller	HF 4d ¹⁰	0.5246				
			HFS 4d ⁹ 5s ¹		32.0	5.50	—	6, 15
			HFS 4d ¹⁰	0.5204				
RAPW	1970	Andersen	HFS 4d ¹⁰	0.6540	32.7	5.67	—	16
KKR	1970	Janak	HFS 4d ¹⁰	—	31.0	—	—	14
EPM	1974	Fong	—	—	—	—	—	21
REI	1974	Smith	4d ¹⁰	—	—	—	-0.8480	18, 20
RAPW	1976	Christensen	HFS 4d ¹⁰	0.5580	32.1	—	-1.0294	24
APW	1980	Tewari	HFS 4d ¹⁰	0.5400	35.0	—	—	32
RKKR	1980	Nazareno	HFS 4d ¹⁰	0.4650	—	—	-0.7590	33
RAPW-L	1981	MacDonald	HF	0.5410	35.3	—	—	34

HF: Hartree-Fock , HFS: Hartree-Fock-Slater, V_{int} : potencial intersticial (Ry).

E_F : energía de Fermi (Ry), $n(E_F)$: densidad de estados a la energía de Fermi (estados-Ry⁻¹-átomo⁻¹)

γ : coeficiente de calor específico electrónico (mJ-mol⁻¹-K⁻²).

son más pronunciados, manteniéndose la separación relativa y la anchura. El consenso de los cálculos da una densidad de estados al nivel de Fermi, $n(E_F) \approx 32$ (estados-Ry⁻¹-átomo⁻¹), siendo la energía del nivel de Fermi, $E_F \approx 0.53$ Ry. Se observa que el nivel de Fermi no es afectado considerablemente por las correcciones relativistas; sin embargo su determinación precisa es importante ya que se encuentra en un intervalo donde la derivada de $n(E)$ es grande, lo que afecta la determinación de $n(E_F)$. La alta densidad de estados al nivel de Fermi, una de las características más importantes del paladio, acarrea consecuencias importantes en sus propiedades electrónicas como se verá.

Traum (19) y Christensen (24) han llevado los cálculos a energía bastante arriba del nivel de Fermi (en el caso de Christensen hasta alrededor de 40 Ry), lo cual es útil en el análisis de resultados de fotoemisión y reflectividad.

Los cálculos de Fradin (17) de resistividad eléctrica $\rho(T)$ y susceptibilidad magnética $\chi(T)$, demuestran que la densidad de estados para el paladio obtenida del cálculo de Mueller (15) es representativa del material real: debido a que se obtiene buen acuerdo entre los resultados experimentales y los cálculos de $\rho(T)$ y de $\chi(T)$.

2) Susceptibilidad magnética y calor específico electrónico.

Con base en su susceptibilidad magnética, el paladio se clasifica como un sólido paramagnético con una susceptibilidad paramagnética $\chi_{20^\circ\text{C}} = 5.23 \times 10^{-6}$ (1); ésta es una de las susceptibi-

lidades más grandes para metales por lo que el paladio se encuentra cerca de tener orden magnético (23). Sin embargo, los estudios de difracción de neutrones (3,4) muestran que el paladio no lo presenta.

Dentro de las características peculiares del comportamiento magnético del paladio se tiene que, no siendo un metal antiferromagnético, presenta un máximo en la susceptibilidad $\chi(T)$ alrededor de 80K.

Por otro lado se ha encontrado que el exacerbamiento de la susceptibilidad de espín (de Pauli) (4,29) es bastante grande para el paladio. Doniach (10) reporta $\chi_{obs.}/\chi_{Pauli} = 6.3$. La teoría de gas de electrones interactuantes de Berk y Schrieffer (7,8,11), incluye además del exacerbamiento debido al intercambio, la parte debida a las interacciones electrón-paramagnón (o fluctuaciones en la densidad de espín) las cuales causan un aumento en la masa efectiva. Doniach considerando esta teoría, y a través de ⁺

$$\frac{\chi_{exp.}}{\chi_{Pauli}} = \frac{m}{m^*} \frac{1}{D}$$

(donde la masa efectiva es $m^* = d^2E/dk^2$) evalúa la relación m^*/m , obteniendo valores entre 2.2 y 8 dependiendo del valor que se tome para el factor de exacerbamiento de Stoner, D.

Del cálculo de bandas de energía de Muller (15) se encuentra $m^*/m = 2$. Es importante mencionar que en los cálculos de bandas no se consideran las interacciones de muchos cuerpos, como la electrón-paramagnón involucrada en la teoría de Berk y Schrieffer

⁺ χ_{Pauli} originalmente calculada a partir de mediciones de calor específico, por ejemplo, ver Shimizu (4).

citada, lo que es importante al comparar los cálculos contra resultados experimentales, ya que se ha encontrado que los efectos de muchos cuerpos son importantes en el paladio.

Debido a que el paladio es un metal difícil de purificar, la presencia de impurezas puede modificar su comportamiento magnético apreciablemente. Foner (12) encuentra que impurezas de fierro del orden de 3 ppm causan un aumento en la susceptibilidad $\chi(T)$ a temperaturas alrededor de 4K. Resulta notable el aumento al pasar de 1 ó 2 ppm (que es la concentración en el paladio más puro obtenible) a 3 ppm. Por otro lado Veal (5) mostró que aleaciones diluidas fierro-paladio son ferromagnéticas debido al gran momento magnético medio por ión de fierro que se presenta en el seno del paladio. Este problema de "momentos gigantes" ha sido ampliamente estudiado (43).

El paladio presenta uno de los calores específicos electrónicos más altos para metales (2,3,5), siendo el coeficiente de calor específico electrónico $\gamma = 9.42 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. El exacerbamiento encontrado en γ para el paladio se atribuye principalmente a interacciones de muchos cuerpos, tales como electrón-electrón, electrón-fonón y electrón-paramagnón. Mueller (15) a partir del cálculo de bandas de energía ha encontrado un factor de exacerbamiento de 1.66 y Andersen (16) de 1.6, dado por

$$R = \frac{\gamma_{\text{calc.}}}{\gamma_{\text{exp.}}}$$

El hecho de que el calor específico (3) $C_p(T)$ no presente ninguna discontinuidad en la región del máximo de la susceptibilidad $\chi(T)$, contribuye a clasificar al paladio como paramagnético y no como antiferromagnético.

3) Fotoemisión y reflectividad.

Las curvas de distribución de energía son las mediciones experimentales contra las cuales se puede comparar en forma más directa la estructura electrónica representada por las bandas de energía.

La estructura de las curvas de distribución de energía $D(E, \omega)$ para el paladio está establecida por las mediciones de Janak e Eastman (14), con radiación incidente de 11.6 eV. Se observan picos en $\sim 0.15, 1.2, 2.2$ y 3.5 eV abajo del nivel de Fermi; además las mediciones a 7.7 eV de radiación incidente son congruentes con otros resultados (9,19) a la misma energía, mostrando picos solo en ~ 0.15 y 1.2 eV.

Janak (14) calcula $D(E, \omega)$ a través de

$$D(E, \omega) = \sum_{nn'} \frac{d\lambda}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n \times \nabla_{\mathbf{k}} E_{n'}|}$$

donde se han supuesto transiciones interbanda directas (es decir con conservación de \mathbf{k}) (siendo E_n , la energía de una banda más arriba del cero de energía atómica⁺, o sea un estado no ligado, y $E_{n'}$

+ Aquí se observa la utilidad de cálculos de bandas a energías arriba del nivel de Fermi.

la energía de una banda abajo del nivel de Fermi, las dos a la misma \underline{k}). Los cálculos son congruentes con las mediciones a 7.7 y 8.6 eV de radiación incidente, mostrando picos en $\sim 0.1, 1.2, 2.2$ y 4 eV; pero cálculos a 11 eV de radiación incidente no muestra picos.

Por otro lado Chistensen (24) calcula $D(\underline{E}, \omega)$ como

$$D(\underline{E}, \omega) \propto c \sum_{i,f} \int d\underline{k} v_f(\underline{k}) \times \delta(E_f(\underline{k}) - E_i(\underline{k}) - \omega) \delta(E_i(\underline{k}) - E)$$

(donde $E_i(\underline{k}) \leq E_F$, $E_f(\underline{k}) \geq E_F$ y $v_f(\underline{k})$ es la velocidad de grupo de estado final) para energías de radiación incidente de 8 a 22 eV, obteniendo buena concordancia con las mediciones de Janak (14) en la posición de los picos ya que el cálculo muestra picos en $\sim 0.2, 1.2, 2.2$ y 3.6 eV.

Por otro lado se han utilizado resultados de fotoemisión con resolución angular (ARPES) (26,27,31,36), siendo la dirección (111) la más utilizada para calcular bandas de energía (26,31). Himpsel (26) obtiene curvas de distribución de energía de 9 hasta 30 eV de radiación incidente para paladio (111) caracterizadas por un pico en 1 eV y un hombro en 2.5 eV abajo del nivel de Fermi y obtiene concordancia entre las bandas de energía calculadas y las deducidas de $D(\underline{E}, \omega)$.

La reflectividad se distingue de la fotoemisión en que en la primera la radiación incidente solo produce excitación electrónica y no ionización como en la fotoemisión. La relación entre la

estructura electrónica y las mediciones de reflectividad se analiza a través de la parte imaginaria de la función dieléctrica, $\epsilon_2(\omega)$, que es la parte de la función dieléctrica que se relaciona con la absorción de radiación.*

La estructura de $\epsilon_2(\omega)$ de los resultados recopilados por Fong (21), Weaver (22) y Lafait (28) se caracteriza por una rápida disminución en el intervalo de ~ 4 a 8 eV, un mínimo en ~ 8 eV, un hombro en ~ 4 eV y un cambio de pendiente después de 8 eV. Las mediciones de reflectividad son muy sensibles a impurezas en el material.

Weaver (22) calcula $\epsilon_2(\omega)$ utilizando

$$\epsilon_2 \propto \sum_{i,f} \int d^3 \underline{k} \delta(E_f(\underline{k}) - E_i(\underline{k}) - \hbar\omega)$$

donde se ha considerado la probabilidad de transición constante (y conservación de \underline{k}) (siendo $E_f(\underline{k})$ la energía de estados entre el nivel de Fermi y el cero atómico, y $E_i(\underline{k})$ la energía abajo del nivel de Fermi), obteniendo buena concordancia con los resultados experimentales, notándose en el cálculo un pico en ~ 4 eV en lugar de un hombro.

El cálculo de Christensen (24) produce resultados similares. Sin embargo, debido a que la diferencia en la posición de las bandas entre un cálculo de bandas relativista y un no relativista es de 1 eV, las comparaciones entre el cálculo y los resultados experimentales deben hacerse incluyendo los efectos relativistas en el cálculo.

Fong (21) utiliza un método de pseudopotenciales empíricos

* Para la relación entre reflectividad $R(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega)$ se remite al lector a las referencias (38,40,41).

en el cálculo de bandas y después calcula $R(\omega)$ usando las funciones de onda obtenidas, sin considerar constante la probabilidad de transición. La concordancia entre $R(\omega)$ experimental y calculada es buena. La reflectividad presenta picos en ~ 1.3 y 3.6 eV, mientras que el cálculo da picos en ~ 1.5 y 3.3 eV.

Los cálculos de $\epsilon_1(\omega)$ (22,24) arriba de 30 eV, relacionados con transiciones a partir de los estados de "core", no tienen significado actual para el paladio, ya que estas transiciones aún no se han observado experimentalmente.

PARTE II.

Método de Cálculo.

1) Método de cúmulos de dispersión múltiple.

El cálculo de la estructura electrónica en el presente trabajo se realiza utilizando el método de cúmulos (40-45) basado en la teoría de dispersión múltiple. El método se basa en considerar que el sólido (en este caso) está representado por un cúmulo de átomos (dispersores) con las condiciones a la frontera apropiadas que representan a dicho cúmulo sumergido en el sólido.

Las características de la estructura electrónica que se calculan son: la densidad de estados $n(E)$, la energía de Fermi E_F , consecuentemente la densidad de estados al nivel de Fermi $n(E_F)$, y los coeficientes de dispersión múltiple $CDM(E)$ que se definen más abajo.

En primer lugar se calcula la densidad electrónica del átomo libre utilizando un programa de estructura atómica (47,48) (HEX) (en donde se utiliza el intercambio estadístico $X_{\alpha\beta}$, con $\alpha = 2/3$ y $\beta = 0.0025$) relativista. Con esta densidad electrónica se construye un potencial⁺ por átomo, generado por un número suficiente (típicamente 14) de capas de vecinos considerando las condiciones a la frontera impuestas a las regiones atómicas de la partición "muffin-tin" (esféricamente simétrica) en el que se ha dividido el espacio del cristal, para el sólido. Utilizando este potencial se calculan los corrimientos de fase, que es donde queda

+ Utilizando el método descrito en la referencia (46).

representado el efecto de dicho potencial sobre un átomo dado del sólido.

En ese nivel se puede realizar un proceso de autoconsistencia para la ocupación obtenida para la banda de valencia, con el cálculo anterior, y la dada originalmente en el cálculo de la densidad electrónica. Sin embargo en el presente trabajo la autoconsistencia se realiza en el siguiente nivel de cálculo.

Utilizando los corrimientos de fase y con la información de la estructura cristalina del cúmulo, la cual se elige con el máximo de simetría posible, se realiza el cálculo de dispersión múltiple del cual se obtiene la densidad local de estados (número de estados electrónicos permitidos por unidad de energía) a la energía E para el átomo i , y con carácter l , en el seno del sólido (donde $l=0,1,2,\dots$ representa los estados s,p,d,\dots), dado por

$$n_{i,l}(E) = - \frac{2}{\pi} \text{Im } G_{i,l,i,l}^+$$

donde G^+ es el propagador del cúmulo.

Dependiendo del cúmulo formado se toma como dispersor representativo de dicho cúmulo el átomo más embebido en él. Entonces se integra $n(E)$ total (suma de l) y $n(E)$ para cada l , obteniendo así la energía de Fermi, la densidad de estados al nivel de Fermi y la ocupación para la banda de valencia correspondiente al átomo formando en enlace metálico en el sólido.

2) Coeficientes de dispersión múltiple.

A partir del cálculo de dispersión múltiple se obtienen

los coeficientes de dispersión múltiple $CDM(E)$, definidos como:

$$CDM_{i,l}(E) = \frac{n_{i,l}(E)}{n_{i,l}^0(E)}$$

donde $n_{i,l}(E)$ se definió arriba, y $n_{i,l}^0(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im } g_{i,l}^+$ representa la densidad de estados del átomo i a la energía E , con carácter l , en la aproximación "single-site". Aquí se supone al sólido representado por un solo dispersor sumergido en el potencial representativo del potencial electrónico promedio en todo el sólido, siendo g^+ el propagador de dicho átomo.

Por otro lado $n_{i,l}^0(E)$ puede calcularse más exactamente

como

$$\sum_L \left\{ \frac{4\pi}{E^{3/2}} \int_0^{r_{ws}} j_l(kr) r^2 dr + \frac{2}{\pi} \frac{d\delta_l(E)}{dE} \right\}$$

donde $j_l(kr)$ es la función esférica de Bessel, y δ_l los corrimientos de fase para cada l .

Por tanto puede observarse que $n_{i,l}^0(E)$ está determinada exclusivamente por la naturaleza química del sólido, mientras que $n_{i,l}(E)$ contiene además información acerca de la estructura cristalina y los efectos de enlace químico correspondientes. Así los $CDM_l(E)$ separan de $n_{i,l}(E)$ los efectos de enlace, que ahora pueden estudiarse a través de dichos $CDM_l(E)$.

El análisis de los CDM se hace generalmente tomando en cuenta el hecho de que si un CDM vale uno se considera que no hay efectos de enlace a la energía en particular de que se trate, ya que ahí

$n_{i,1}(E)$ y $n_{i,1}^{\circ}(E)$ son iguales. Cuando un CDM de una cierta l es mayor que uno se entenderá que los efectos de estructura y enlace están induciendo la presencia de más estados de carácter l que los debidos a la sola naturaleza química del sólido. Cuando un CDM es menor que uno se entenderá lo contrario, es decir que los efectos de enlace resultan en la exclusión de estados de cierta l a la energía o intervalo de energía considerada.

PARTE III.

Cálculos y resultados.

El paladio es un sólido cristalino con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con una constante de malla $a=3.98\overset{\circ}{\text{Å}}(20^{\circ}\text{C})$ (39); presenta una configuración electrónica de átomo libre: $(\text{Kr})5s^24d^8$.

En primer lugar se realizó el cálculo utilizando la configuración electrónica de átomo libre para el cristal. El objeto de esto fue obtener una ocupación para la banda de valencia que represente a los átomos en el sólido y, además, una primera aproximación de la densidad de estados $n(E)$ y de los coeficientes de dispersión múltiple $\text{CDM}(E)$ (ver Tabla II), utilizando un cúmulo de nueve dispersores.

Después con una ocupación construida aproximadamente con el 80% de la ocupación obtenida del cálculo anterior y con el 20% de la ocupación original, se realizó el cálculo para cúmulos de 2,3,4,6 y 9 dispersores, con el objeto de observar la convergencia en el cálculo al aumentar el número de dispersores, a nivel tanto de la densidad de estados como de los coeficientes de dispersión múltiple. Se obtuvo una ocupación de la banda de valencia similar a la usada para iniciar el cálculo para el cúmulo de nueve dispersores que se supone el más representativo del sólido.

Por último se realizó un cálculo para cúmulos de 6 y 9 dispersores utilizando la ocupación de la banda de valencia $4d^{10}$, la cual es la más utilizada en los cálculos de bandas de energía, con el

objeto de hacer comparaciones con dichos cálculos.

TABLA II.

Ocupación inicial	Ocupación obtenida	E_F (Ry)	$n(E_F)$	V_{int} (Ry)
$5s^2 4d^8$	$5s^1 4d^8 5p^1$	-0.304	9.2	-1.334
$5s^{1.2} 4d^{8.3} 5p^{0.5}$	$5s^{0.95} 4d^{8.3} 5p^{0.75}$	-1.123	35.0	-1.903
$4d^{10}$	$5s^{0.8} 4d^{8.05} 5p^{1.15}$	-0.235	5.5	-1.315

$n(E_F)$: estados-Ry⁻¹-átomo⁻¹)

E_F dada a partir del cero atómico. P.I. = 0.408 Ry, para el paladio.

De la tabla II se observa que las tres ocupaciones iniciales tienden a dar, a través del cálculo una ocupación similar la cual se considera es la del paladio en el sólido. Es notable la ocupación que sufre el nivel 5p (originalmente vacío) a costa de la desocupación del nivel 5s. Por tanto se muestra la contribución del orbital 5p al enlace en el sólido, lo que se confirmará más adelante con los CDM.

Los resultados se dan como aproximados debido a que en el cálculo de $n_{i,1}(E)$ y $CDM_{i,1}(E)$ se tuvieron que interpolar estos valores para un cierto intervalo de energía (de aproximadamente 0.1Ry) distinto para cada caso, debido a que no se invertía la matriz

$(1 + G_0^+ k)$ (45,46). Por esto se produce la diferencia tan grande en E_F y $n(E_F)$; además debido a que E_F está en un intervalo donde la derivada de $n(E)$ es grande, lo que produce gran incertidum-

bre al determinar $n(E_F)$ si E_F no está determinada exactamente.

Con respecto al potencial intersticial se observa que los obtenidos con los cálculos realizados en este trabajo son más profundos que los obtenidos mediante cálculos de bandas de energía (ver Tabla I y II). Por otro lado $n(E_F)$ da un valor aproximado al de cálculos de bandas de energía, en el cálculo con la ocupación $5s^{1.2}4d^{8.3}5p^{0.5}$ (siendo este el más convergido) en donde sin embargo $|E_F|$ es mayor que el potencial de ionización (ver Tabla II).

La densidad de estados $n(E)$ (total) para el cúmulo de 9 dispersores con la ocupación $5s^{1.2}4d^{8.3}5p^{0.5}$ presenta picos en ~ 0.62 y 0.85 Ry^+ y un hombro en $\sim 0.55 \text{ Ry}$ y una anchura $\sim 0.55 \text{ Ry}$ (ver figura 5). Esta $n(E)$ se considera la representativa para el sólido. Sin embargo $n(E)$ para el cúmulo de 6 dispersores con la misma ocupación muestra los dos picos desdoblados cada uno en otros dos centrados en la misma posición que para el cúmulo de 9 dispersores, y el hombro también en $\sim 0.55 \text{ Ry}$ con una anchura de $\sim 0.4 \text{ Ry}$ (ver figura 4).

Para la ocupación de la banda de valencia $4d^{10}$ la estructura de la densidad de estados $n(E)$ para los cúmulos de 6 y 9 dispersores es similar a la de la ocupación $5s^{1.2}4d^{8.3}5p^{0.5}$ para los mismos cúmulos correspondientemente, solo que las curvas están corridas $\sim 0.03 \text{ Ry}$ hacia más alta energía (ver figuras 11 y 12).

Las densidades de estados $n(E)$ para los cúmulos de 2, 3 y 4 dispersores convergen gradualmente a las de los cúmulos de 6 y 9 dispersores. Todas muestran dos picos principales; la anchura y el

+ Se toma el cero en el V_{int} de aquí en adelante.

espaciamiento entre los picos va aumentando al aumentar el número de dispersores. La densidad de estados para el cúmulo de 2 dispersores es muy parecida a $n(E)$ para un dispersor, la cual es un pico centrado a la energía de resonancia (ver figuras 1-3).

Los coeficientes de dispersión múltiple $CDM_{i,1}(E)$ presentan aproximadamente las mismas características para todos los cúmulos estudiados y en las distintas ocupaciones; estas son: a) la formación de un estado enlazante y un antienlazante para cada l ; ambos estados para la banda d ocurren dentro de los picos enlazantes s y p siendo éstos los únicos que se observan en el intervalo de energía considerado; b) la presencia de los estados d , localizados y por tanto presentes en una banda estrecha en energía, divide a la región enlazante s a su vez en dos subregiones: a baja energía, los estados d inducen la presencia exacerbada de estados s (inducción espectral), y a alta energía (estados antienlazantes d) se presenta exclusión; c) la banda p presenta un fenómeno peculiar de exclusión espectral: presenta un pico de exacerbamiento p en la región semiprohibida d - s presente entre los estados d enlazantes y antienlazantes, y exclusión con los estados d que es casi total en el d antienlazante. Los exacerbamientos descritos deben entenderse como hibridación entre los estados correspondientes.

Los $CDM_{i,1}(E)$ para los cúmulos de 6 y 9 dispersores para las dos ocupaciones consideradas, de la banda de valencia, son bastante similares presentando también el corrimiento hacia más alta energía descrito para $n(E)$ de ~ 0.03 Ry (ver figuras 9,10,13,14).

Para el cúmulo de 9 dispersores con la ocupación $5s^{1.2} 4d^{8.3} 5p^{0.5}$ el pico enlazante d se encuentra como un pico desdoblado en ~ 0.55 Ry, y el pico antienlazante en 0.85 Ry con un hombro en ~ 0.9 Ry. Los estados s exacerbados (pico enlazante) se encuentra en 0.5 Ry. El pico exacerbado p (enlazante) se presenta en 0.68 Ry presentando un hombro en ~ 0.8 Ry (ver figura 10).

Al igual que en $n(E)$, los $CDM(E)$ para cúmulos de 2,3 y 4 dispersores muestran una convergencia gradual hacia los $CDM(E)$ de cúmulos de 6 y 9 dispersores. Siendo $CDM(E)$ para el cúmulo de dos dispersores similar al del átomo de paladio aislado en el potencial representativo del sólido (ver figuras 6-8). Esto muestra el carácter realmente poliatómico del enlace.

PARTE IV.

Conclusiones.

Las conclusiones que se obtienen del presente trabajo son las siguientes:

1) Se ha obtenido una convergencia, de los distintos cálculos realizados con los diferentes métodos, de la estructura de bandas de la energía electrónica. Por ello, la descripción de la estructura electrónica del paladio metálico representada por tales bandas de energía, puede considerarse ya establecida. Sin embargo, se ha observado que los efectos de muchos cuerpos son importantes para el paladio; dichos efectos no están considerados en los cálculos de bandas de energía, por lo que se ve la necesidad de incluirlos de alguna manera, en los cálculos, para obtener una descripción completa de la estructura electrónica del paladio.

2) Del cálculo realizado en el presente trabajo se ve la necesidad de bloquear la matriz $G_{\mathbf{k}}$ utilizando la simetría del cúmulo para evitar los problemas de inversión de la matriz $(I - G_{\mathbf{k}})$, y poder obtener mejores resultados. Además, esto permite usar cúmulos más grandes.

3) Se muestra el carácter realmente poliatómico del enlace metálico en el sólido de paladio con la convergencia de los cálculos de $n(E)$ y $CDM(E)$ hacia la estructura dada para un cúmulo de nueve átomos, al ir aumentando el número de átomos en el cúmulo.

4) Una característica importante del cálculo es que da la ocupación de la banda de valencia para los átomos de paladio en el

sólido, realizando un proceso autoconsistente partiendo de la ocupación de átomo libre.

5) Se observa la utilidad de los CDM(E) en la descripción del enlace químico, teniendo un comportamiento general independiente del cúmulo empleado para el cálculo.

6) Aunque las densidades de estados $n(E)$ no son comparables con las de otros cálculos, lo son en forma aproximada con resultados experimentales en la forma de la curva; la anchura y posición de los picos no es enteramente comparable.

7) Se debe recalcar que los efectos de muchos cuerpos deben ser considerados en la descripción de la estructura electrónica del paladio. El no considerarlos dificulta la comparación directa entre teoría y experimento.

Pd
2 dispersores

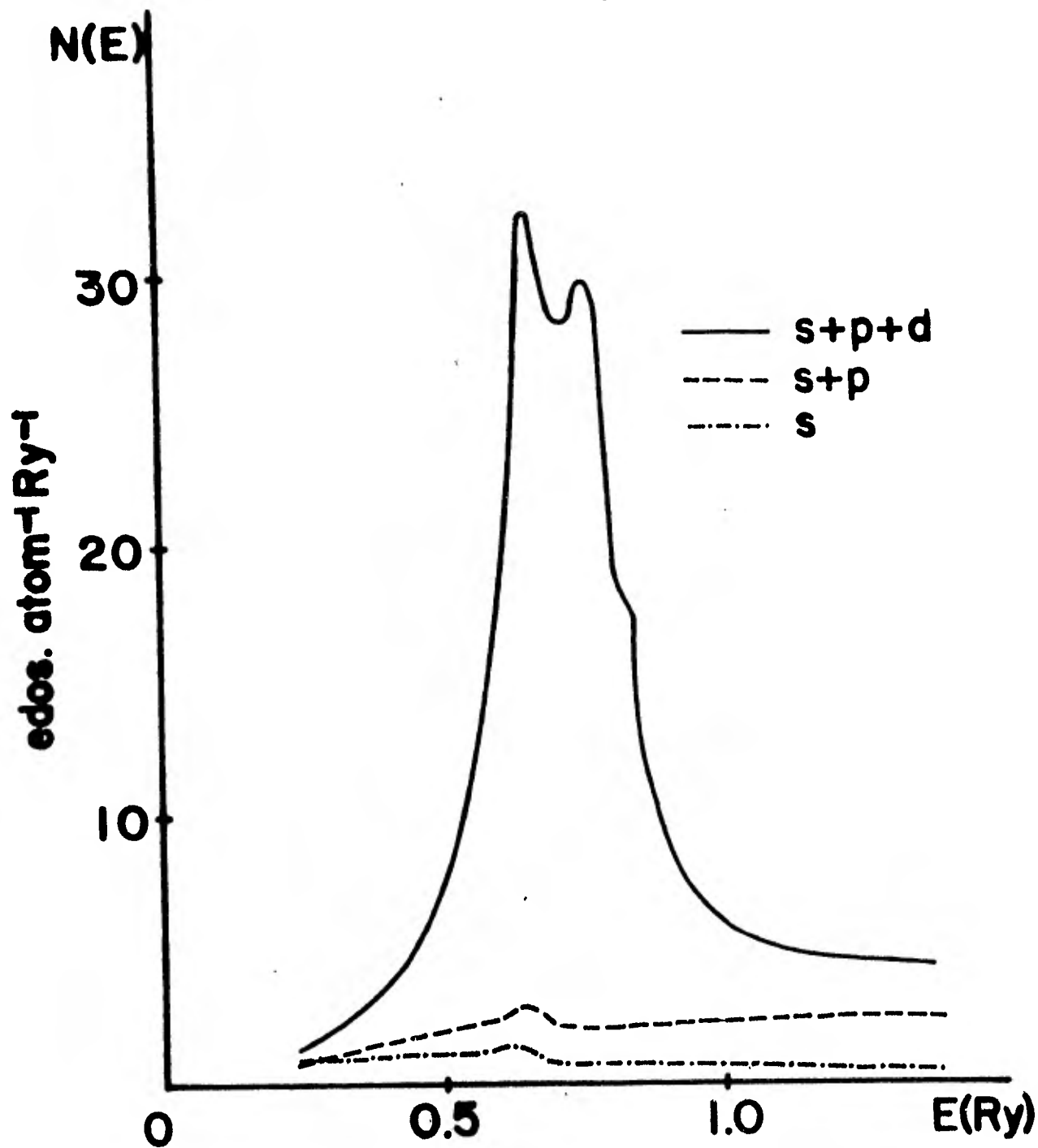


FIGURA 1

Pd

3 dispersores

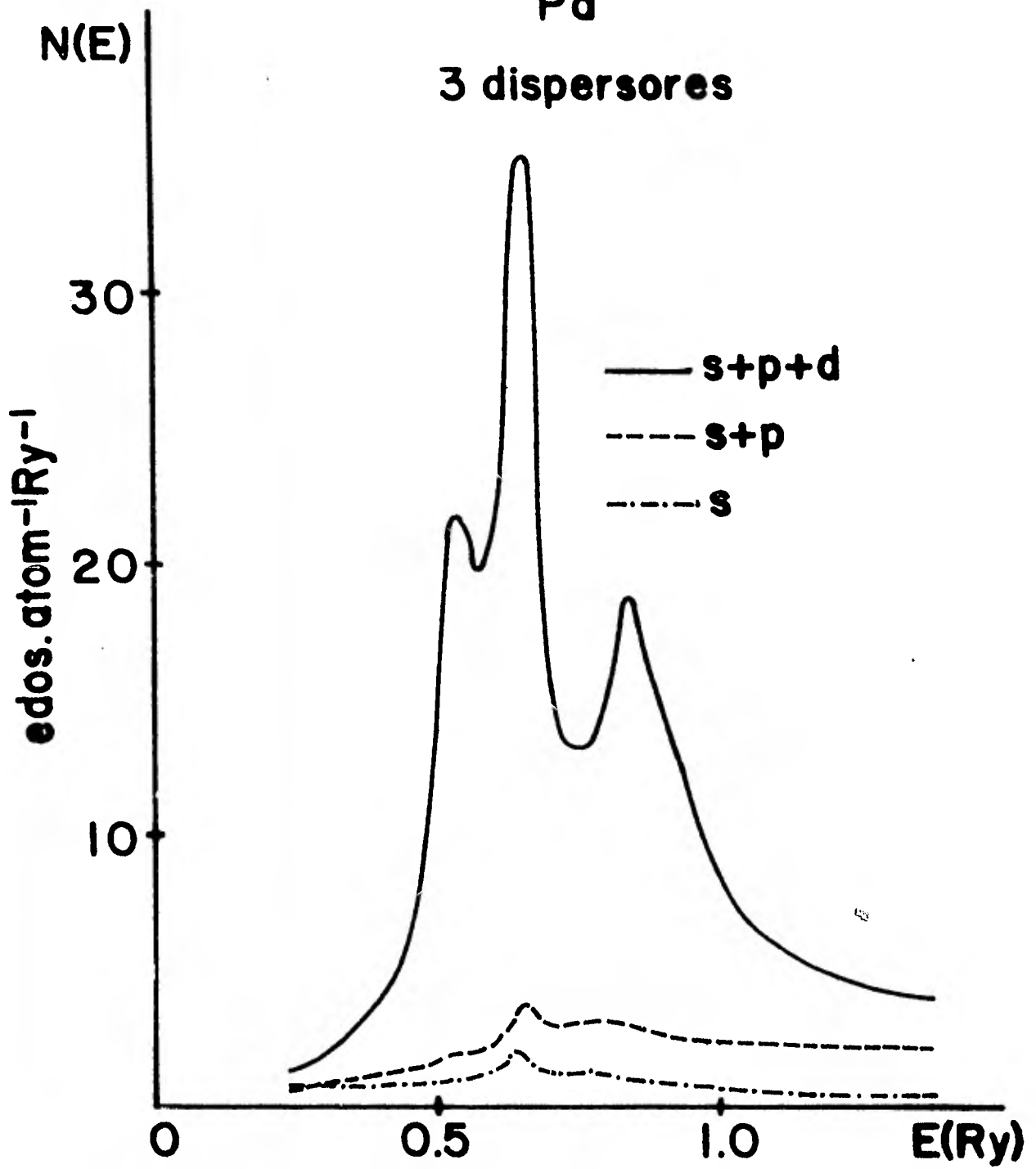


FIGURA 2

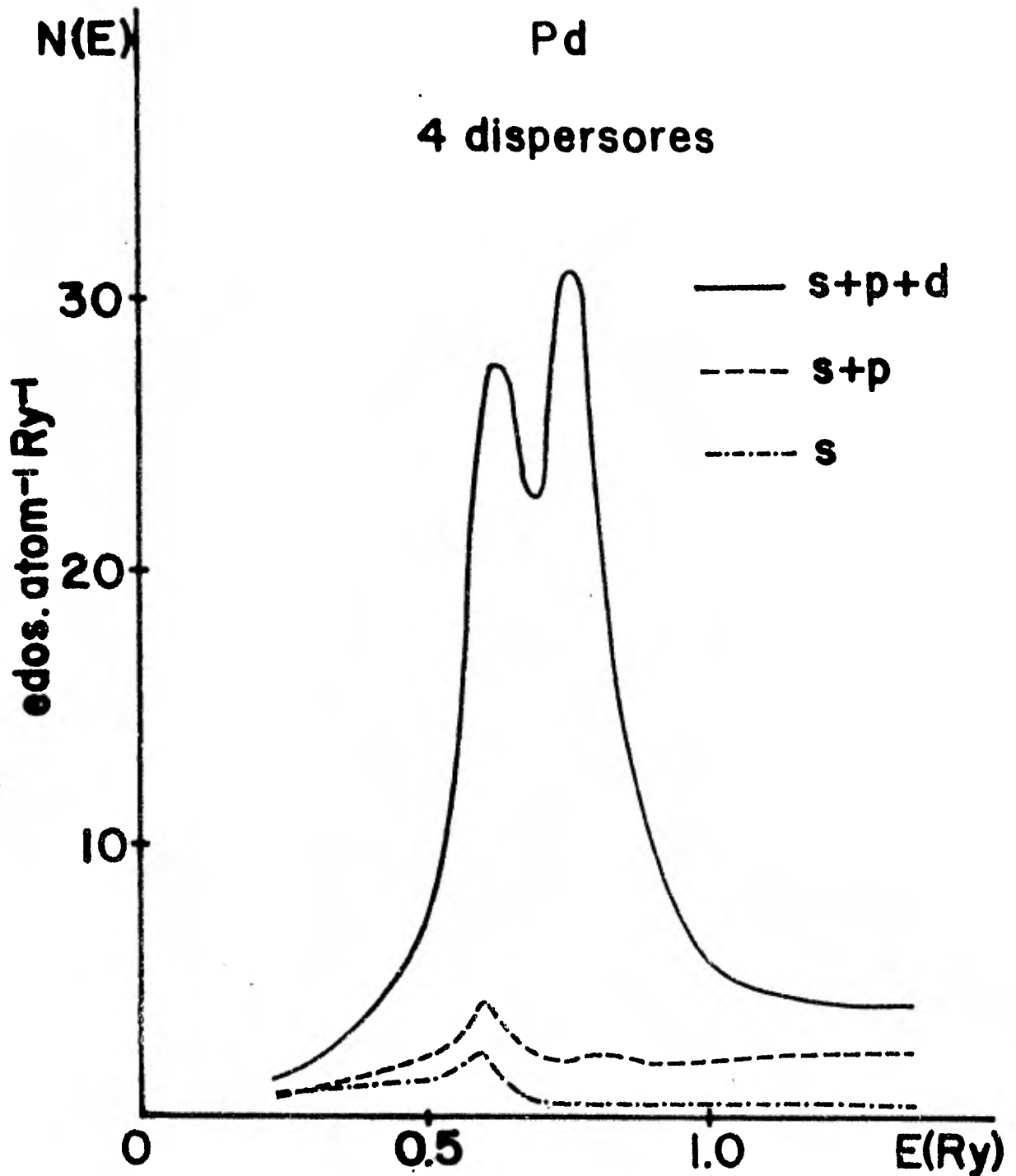


FIGURA 3

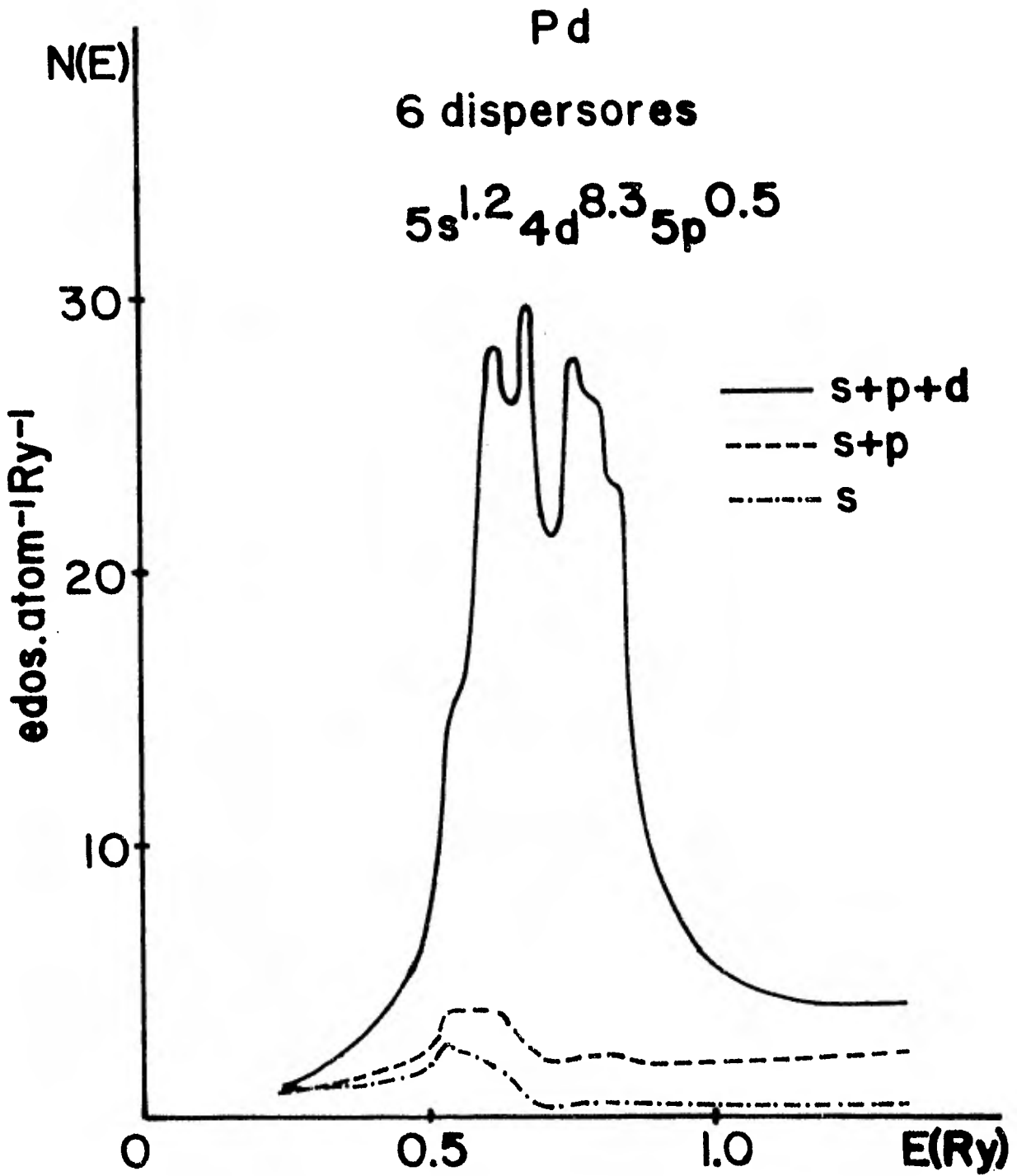
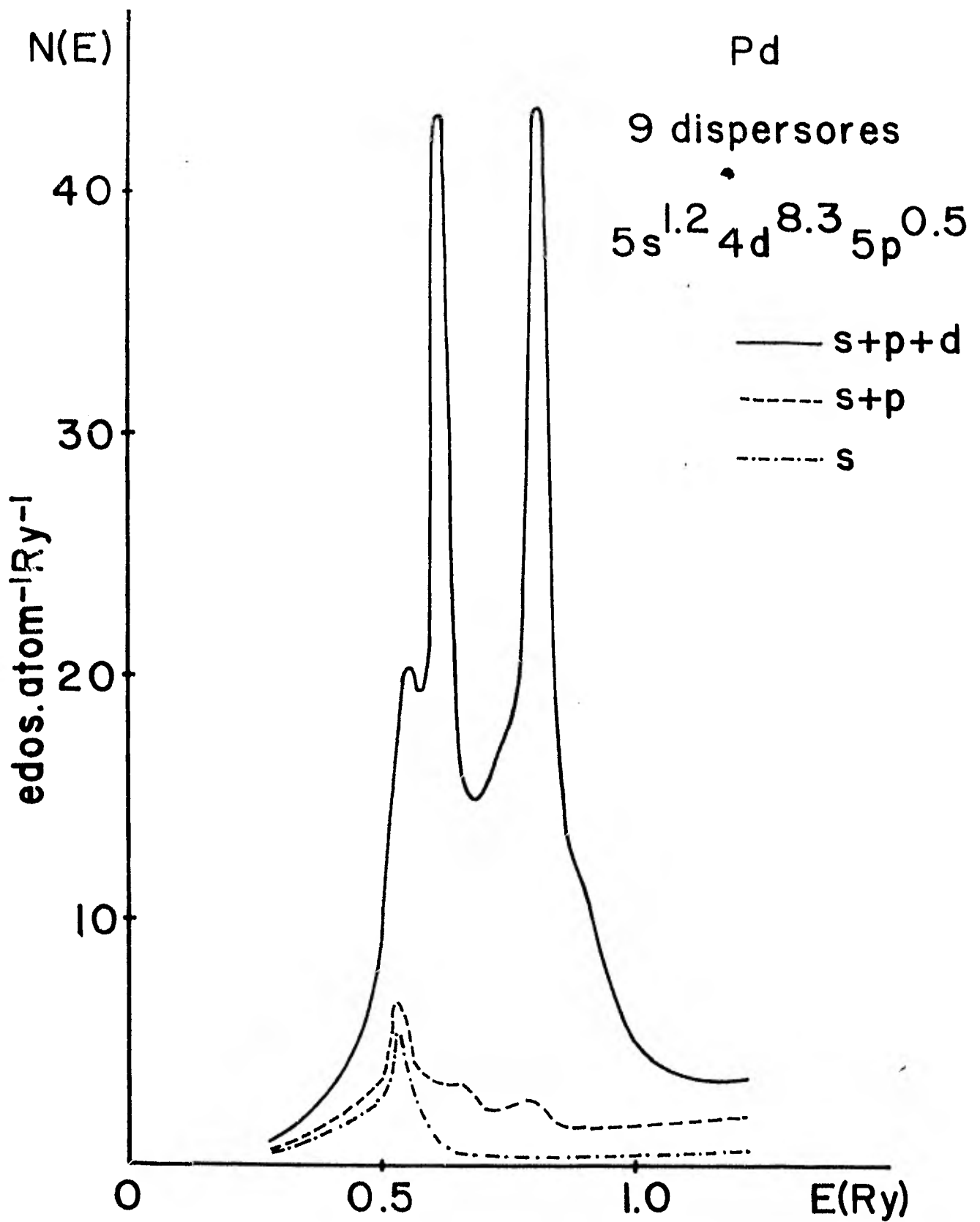


FIGURA 4



FIGURA, 5

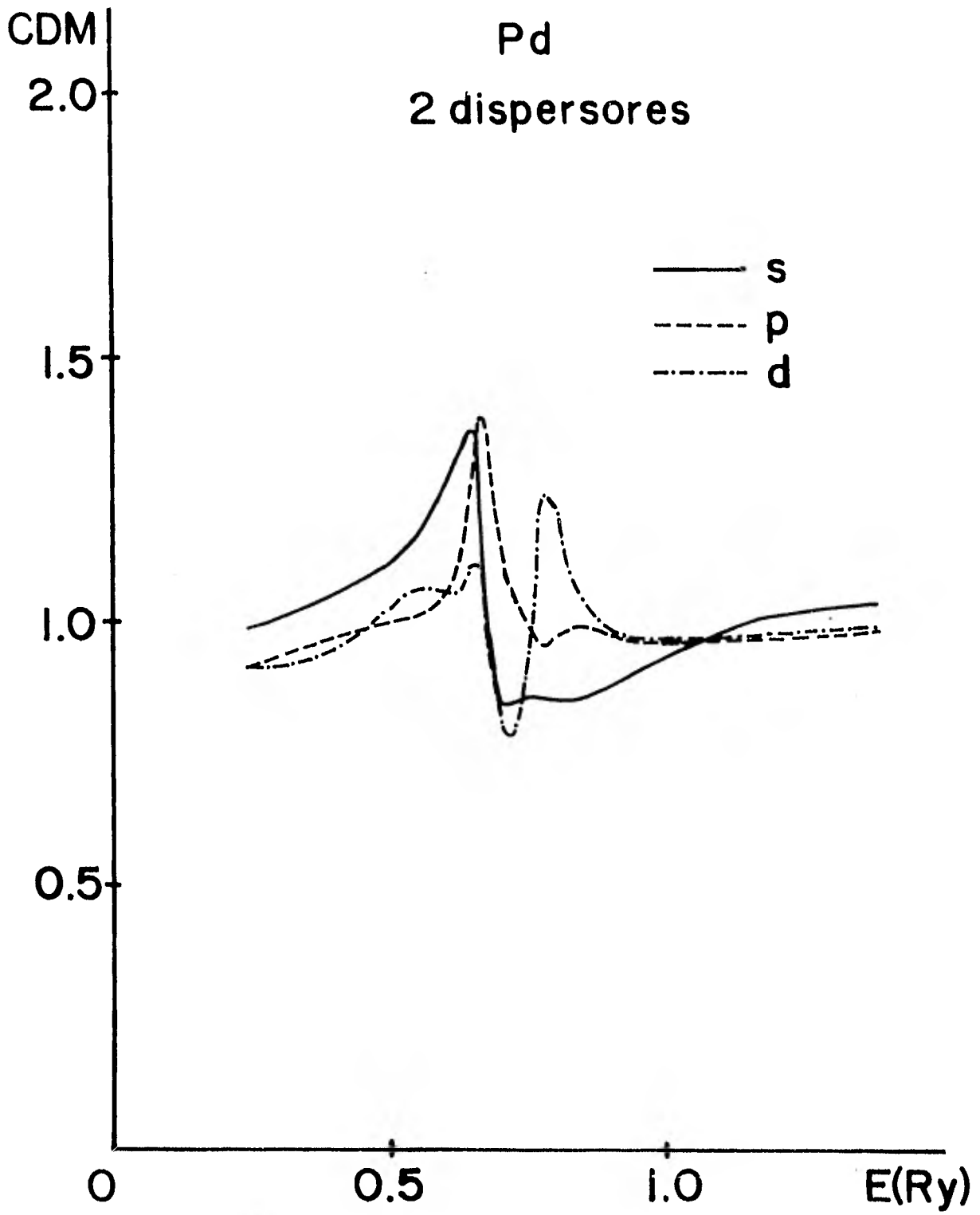


FIGURA 6

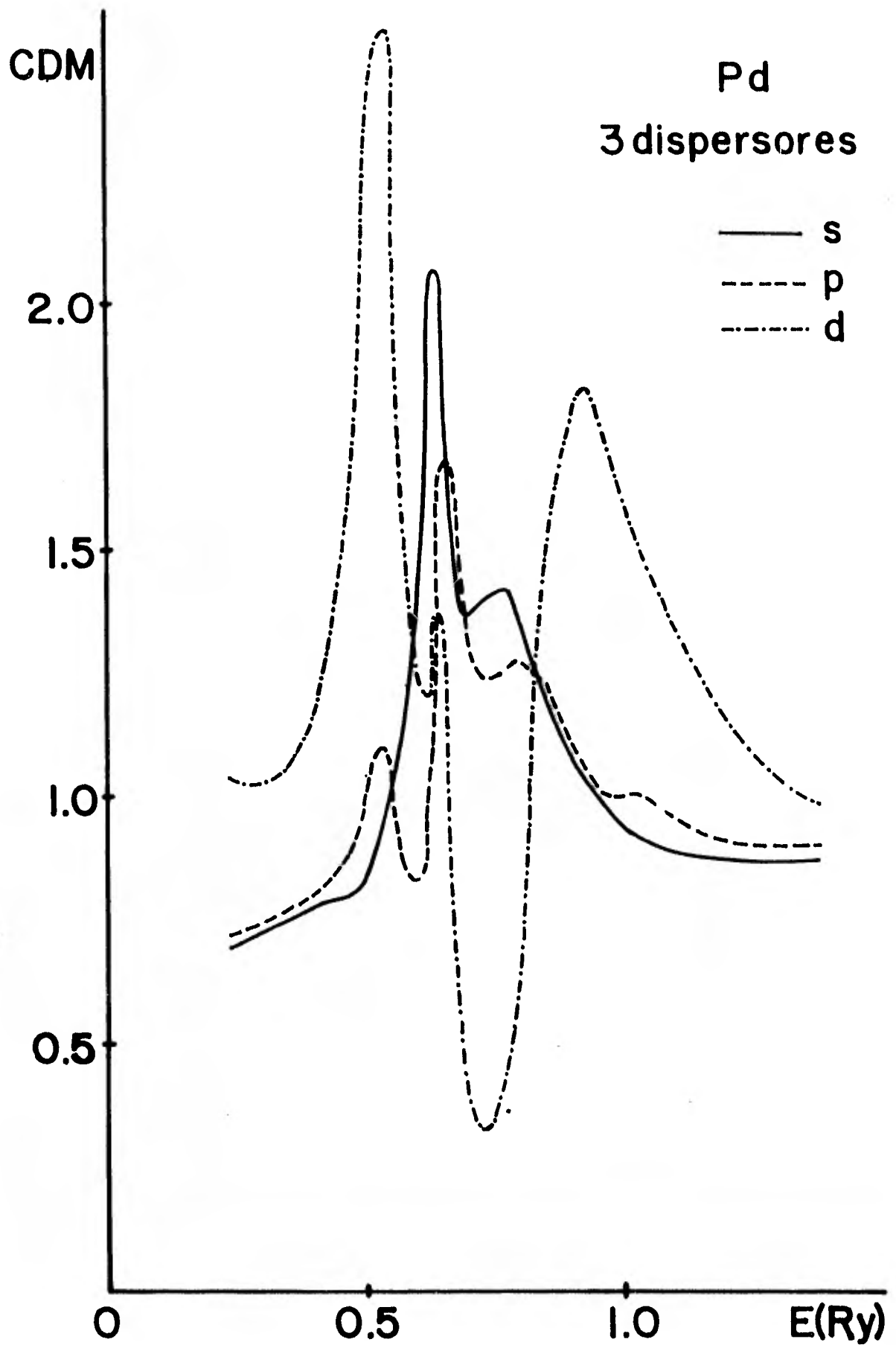


FIGURA 7

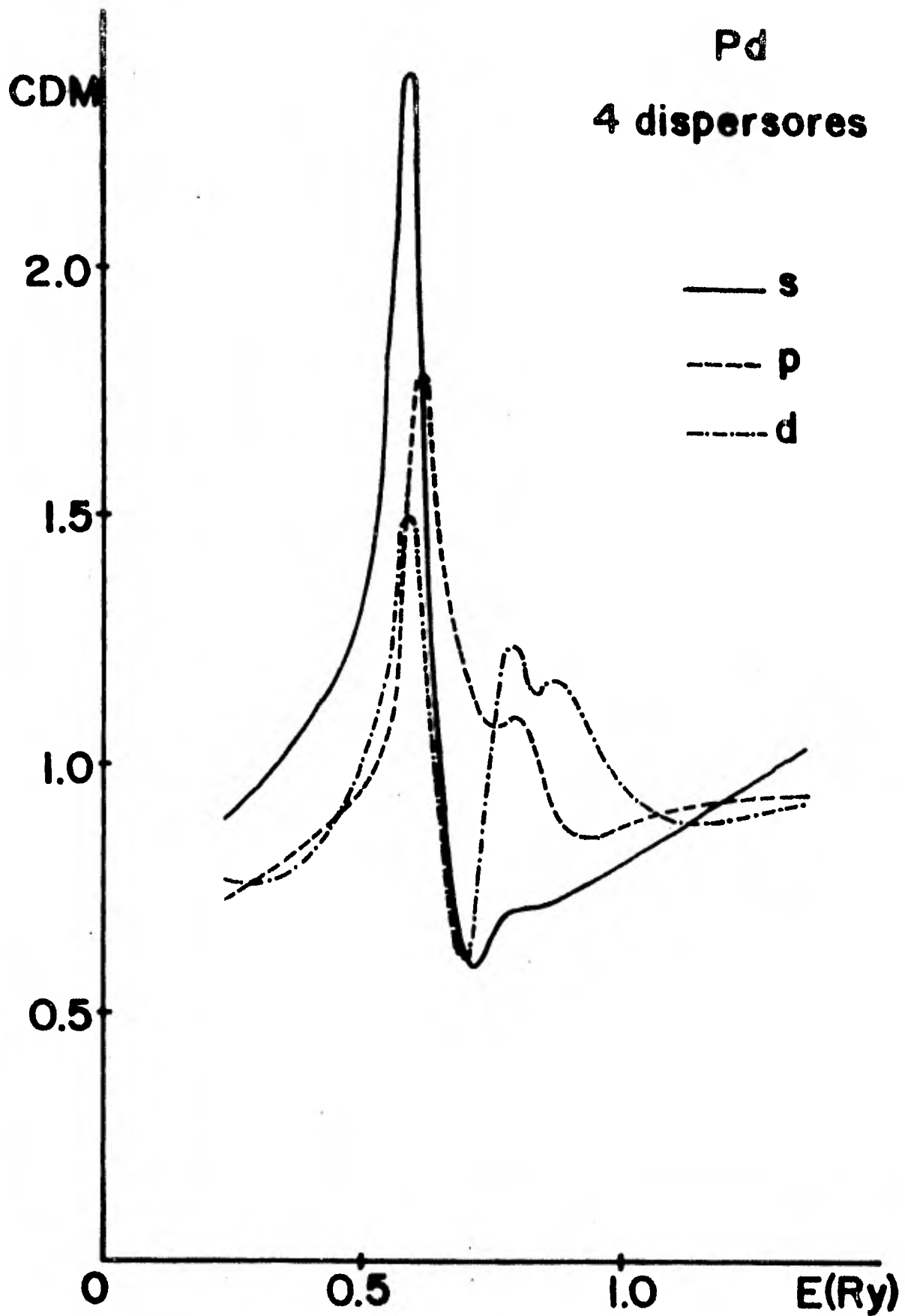


FIGURA 8

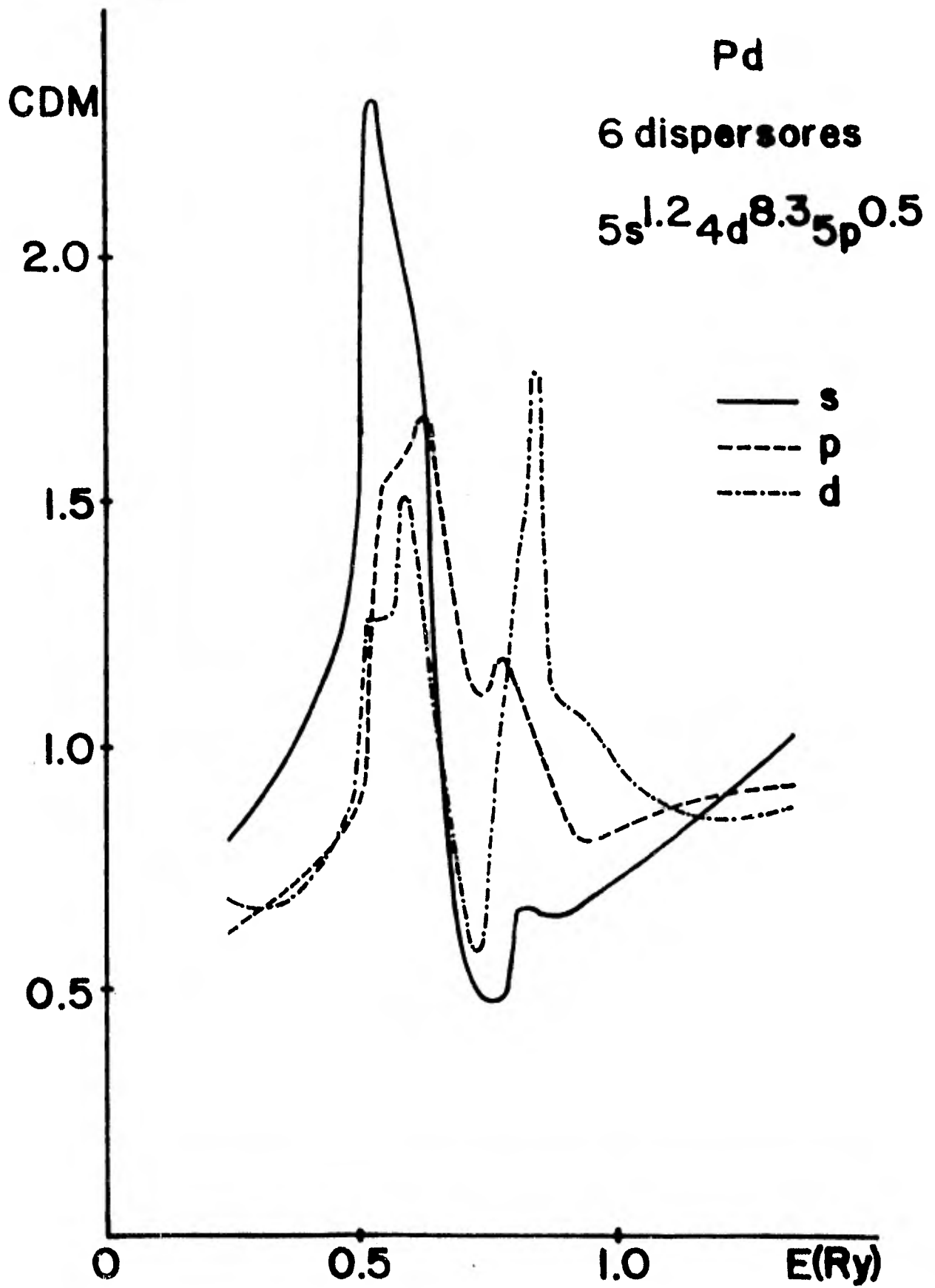


FIGURA 9

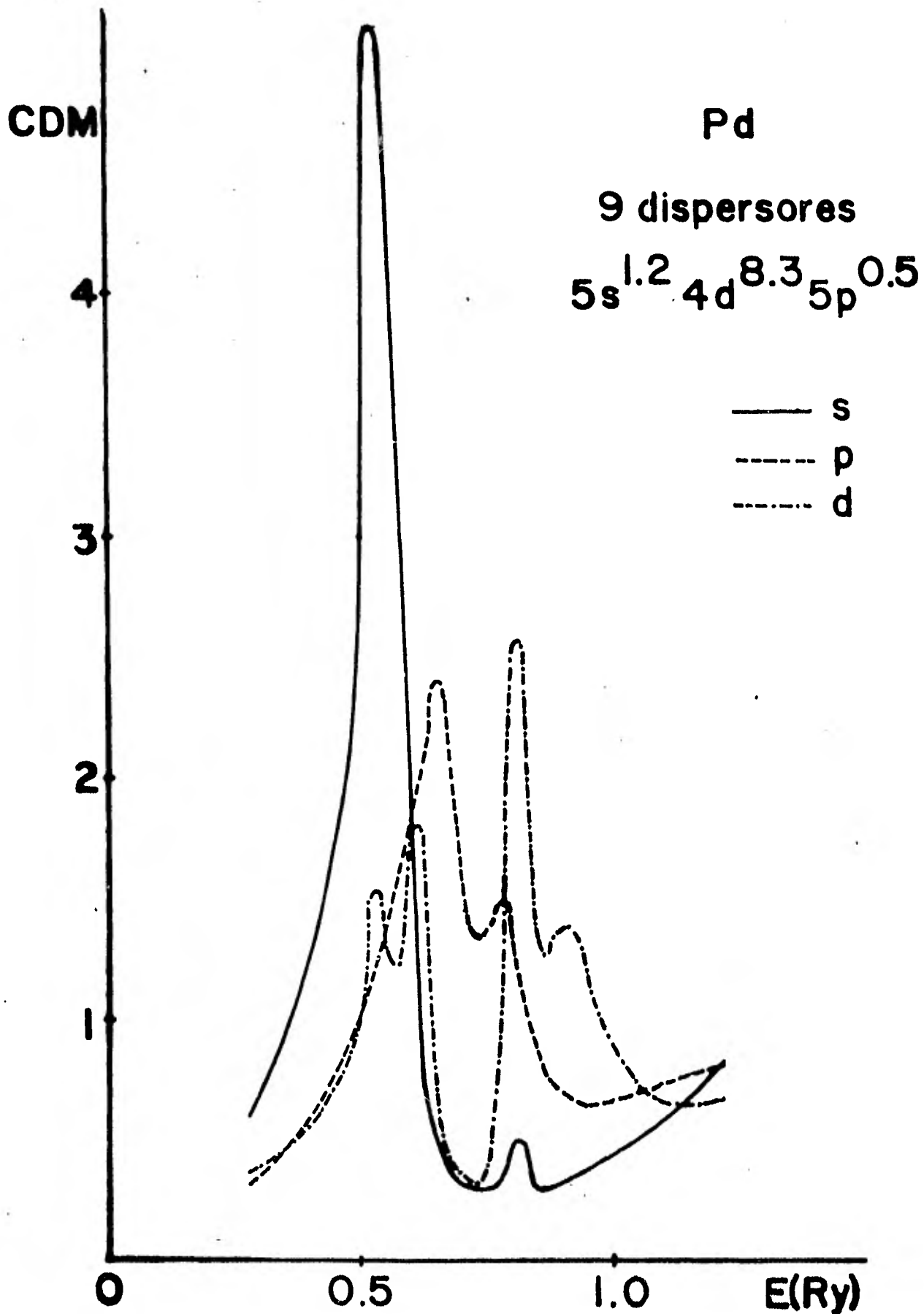


FIGURA 10

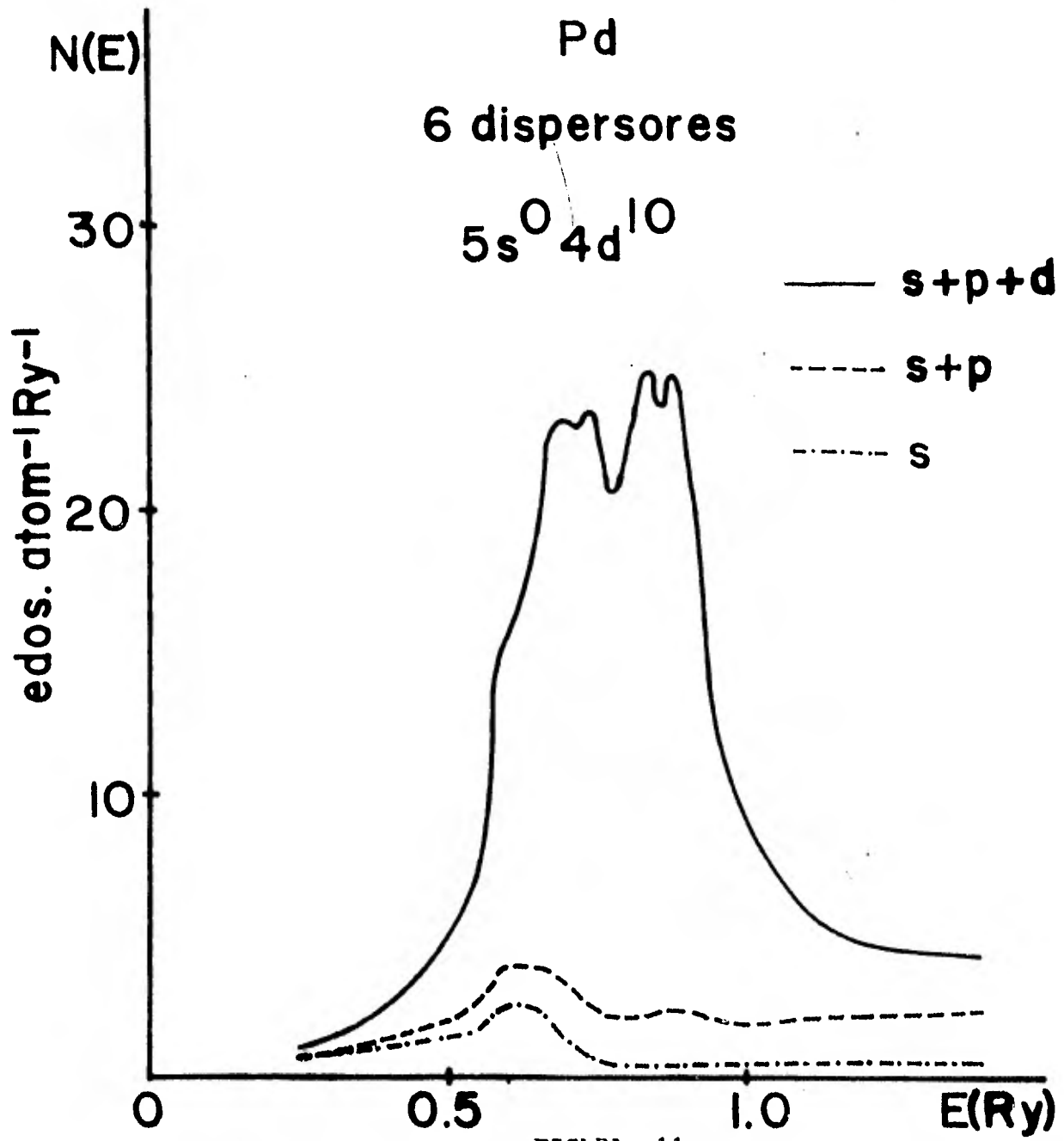


FIGURA 11

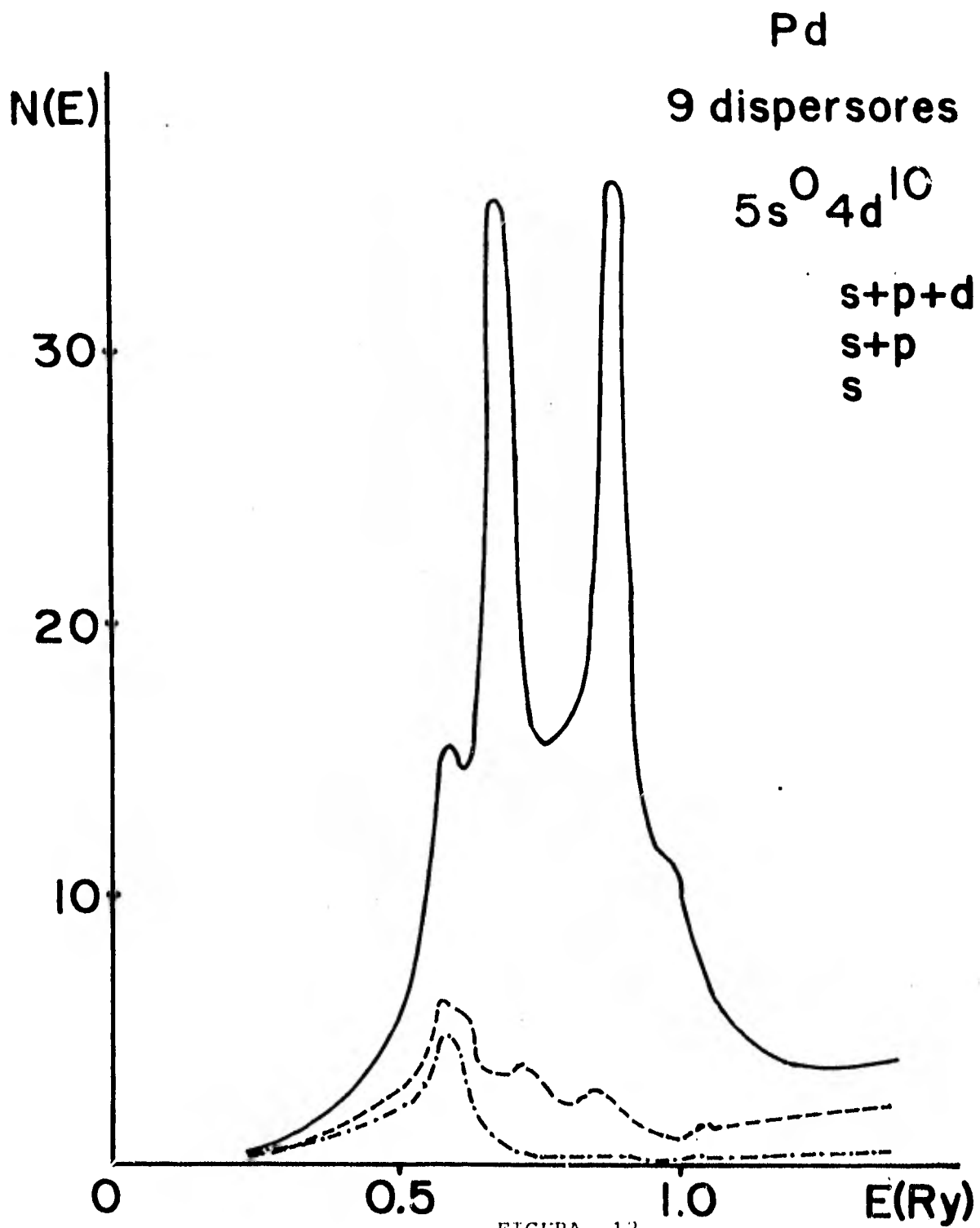


FIGURA 12

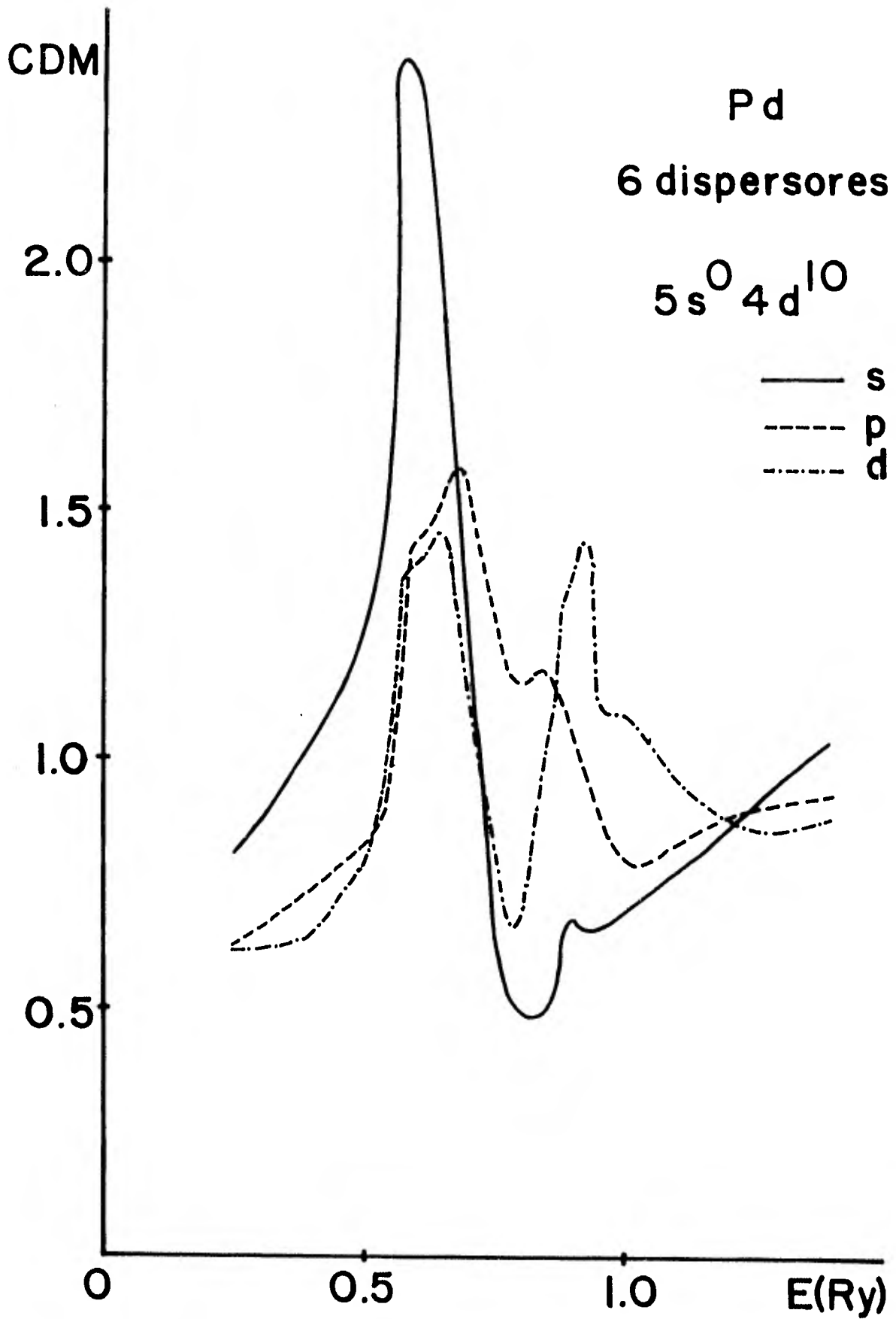


FIGURA 13

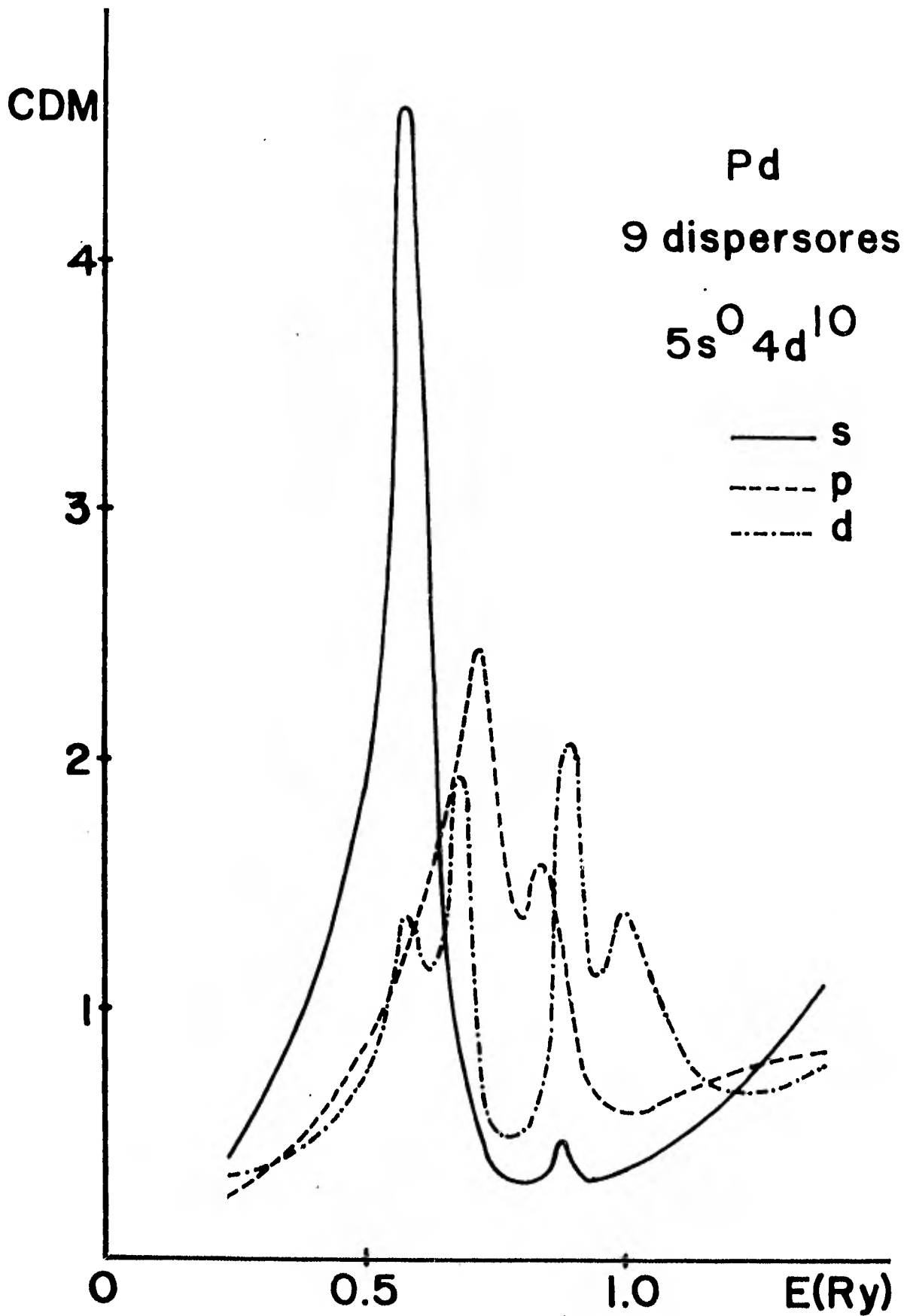


FIGURA 14

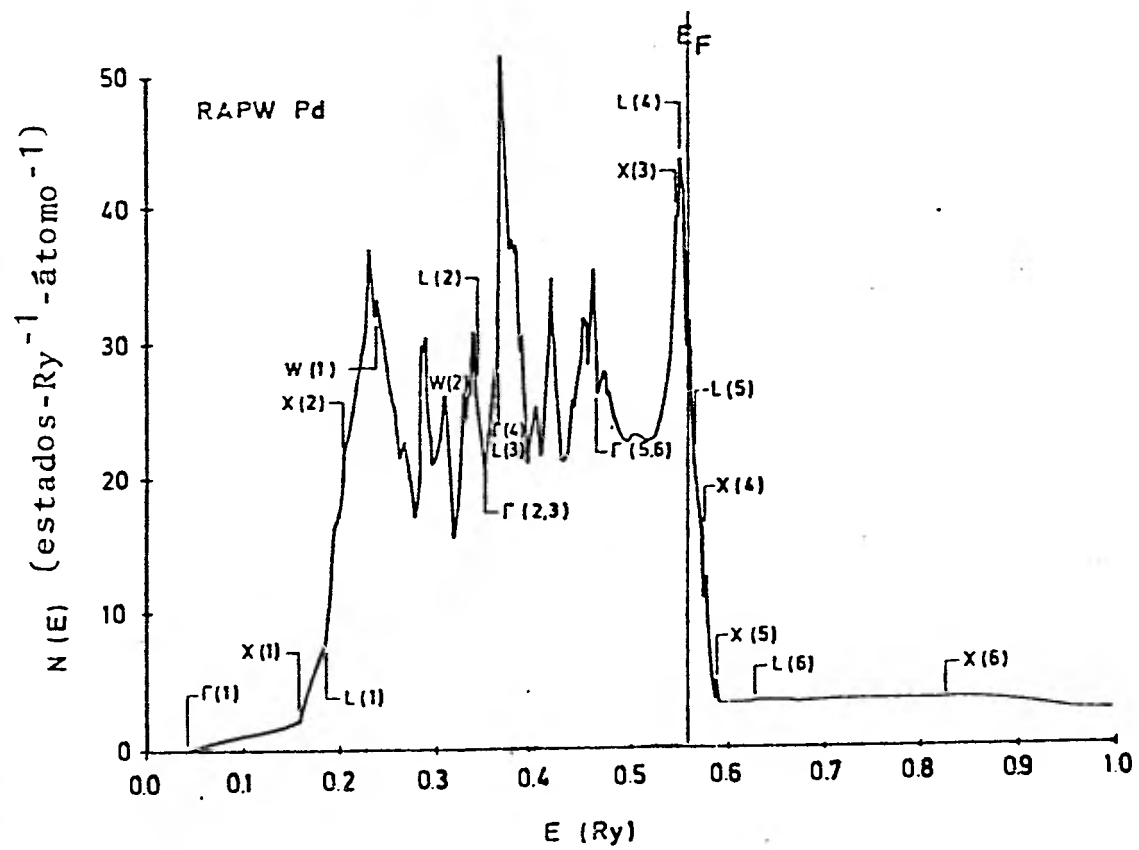


FIGURA 15.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Hoare F.E. y Matthews J.C., Proc.Roy.Soc. A212 ,137 (1952).
- (2) Hoare F.E. y Yates B., Proc.Roy.Soc. A204 ,42 (1957).
- (3) Crangle J. y Smith T.F., Phys.Rev.Lett. 9 , 86 (1962).
- (4) Shimizu M., Takahash T. y Katsuki A., J.Phys.Soc.Jap. 18 , 240 (1963).
- (5) Veal B.W. y Rayne J.A., Phys.Rev. A135 , 442 (1964).
- (6) Freeman A.J., Furdyna A.M. y Dimmock J.O., J.Appl.Phys. 37 , 1256 (1966).
- (7) Berk N.F. y Schrieffer J.R., Phys.Rev.Lett. 17 , 433 (1966).
- (8) Doniach S. y Engelsberg S., Phys.Rev.Lett. 17 , 750 (1966).
- (9) Yu A.Y.C. y Spicer W.E., Phys.Rev.Lett. 17, 1171 (1966).
- (10) Doniach S., Phys.Rev.Lett., 18, 554 (1967).
- (11) Schrieffer J.R., Phys.Rev.Lett., 19 , 644 (1967).
- (12) Foner S., Doclo R. y McNiff Jr.E.J., J.Appl.Phys. 39, 551(1968).
- (13) Andersen O.K. y Mackintosh A.R., Solid State Comm. 6 , 285 (1968)
- (14) Janak J.F., Eastman D.E. y Williams A.R., Solid Satate Comm. 8 , 271 (1970).
- (15) Mueller F.M., Freeman A.J., Dimmock J.O. y Furdyna A.M., Phys.Rev. B1 , 4617 (1970).
- (16) Andersen O.K., Phys.Rev. B2, 883 (1970).
- (17) Fradin F.Y., Phys.Rev.Lett. 33, 158 (1974).
- (18) Smith N.V. y Mattheiss L.F., Phys.Rev. B9 , 1341 (1974).
- (19) Traum M.M. y Smith N.V., Phys.Rev. B9 , 1353 (1974).
- (20) Smith N.V., Phys.Rev. B9 , 1365 (1974).
- (21) Fong C.Y., J.Phys.F Metal Phys., 4 , 775 (1974)

- (22) Weaver J.H., Phys.Rev , B11 1416 (1975).
- (23) Berger J.P., Senoussi S. y Soufache B., J.Less-Comm.Metals., 49, 213 (1976).
- (24) Christensen N.E., Phys.Rev. B14, 3446 (1976).
- (25) Messmer R.P., Knudsen S.K., Johnson K.H., Diamond J.B. y Yang C.Y., Phys.Rev., B13, 1396 (1976).
- (26) Himpfel F.J. y Eastman D.E., Phys.Rev. B18, 5236 (1978).
- (27) Louie S.G., Phys.Rev.Lett., 40, 1525 (1978).
- (28) Lafait J., Inst.Phys.Conf.Ser. No.39, 130 (1978).
- (29) Sanger W. y Voitlander., Z.Physik, B30, 13 (1978).
- (30) Wick E. Proc.Hydrogen in Metals., Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden Munster (1979).
- (31) Asonen H., Lindroos M., Pessa M. y Dahlbach N. Solid State Comm. 35, 69 (1980).
- (32) Tewari S. y Singru R.M., Solid State Comm., 36 , 725 (1980).
- (33) Nazareno H.N., Solid State Comm., 36, 301 (1980).
- (34) Mac.Donald A.H., Daams J.M., Vosko S.H. y Koelling D.D., Phys.Rev. B , 6377 (1981).
- (35) Greenside H.S. y Hamann D.R., Solid State Comm. 39 , 1129 (1981).
- (36) Nilsson P.O., Larsson C.G. y Eberhardt W., Phys Rev., B24, 1739 (1981).
- (37) Ziman, J.M. Principles of the Theory of Solids. 2a.Ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1972.
- (38) Kittel C., Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc.N.York. (1976).
- (39) Donohue J., The Structures of the Elements. John Wiley & Sons. N. York. (1974).
- (40) Wooten F , Optical Properties of Solids.Academic Press N York (1972)

- (41) Callaway J., Quantum Theory of the Solid State. Academic Press. N. York. (1974).
- (42) Harrison W.A.. Solid State Theory. Dover Publications Inc. N. York. (1979)
- (43) Rodriguez A y Keller J., L. Phys. F Metal Phys. 11 , 1423 (1981).
- (44) Lloyd P. y Smith P.V. Advan Phys. 21, 69 (1972)
- (45) a) Keller J. J.Phys. C Solid State Phys. 4. L85 (1971)..
b) Keller J. y Smith P.V. J.Phys.C Solid State 5 , 1109 (1972).
- (46) Keller J. Computational Methods for large Molecules and Localized States in Solids. F. Herman ed. Plenum Press (1973).
- (47) Keller J., J. of Quantum Chem., 9, 538 (1975).
- (48) Pisanty A. Tesis profesional. F.Q. UNAM. (1977).
- (49) Keller J., Varea C. y Pisanty A. Teoría de dispersión múltiple y sus aplicaciones al estudio de la materia condensada. Notas del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. San Miguel Regla. J. Keller ed. (1980).
- (50) de Teresa C. Tesis profesional. F.Q. UNAM. (1978).
- (51) Liberman D. , Waber J.T. y Cromer D.T. Phys.Rev. 137, A27 (1964)
- (52) Arango J. Tesis profesional. F.Q. UNAM. (1978).