

24/19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

**MAGNETIZACION SUPERFICIAL DE MATERIALES
FERROMAGNETICOS; Ni (100)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

Q U I M I C O

P R E S E N T A

VICTOR R. MAGALLANES ORDOÑEZ

MEXICO, D. F.

1986



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 está 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.

INTRODUCCION

El conocer las propiedades de los materiales ha sido una de las inquietudes del hombre, por eso, desde que se desarrollaron los primeros modelos atómicos, se trató a partir de estos, inferir la naturaleza de la materia; pero no fué sino hasta el descubrimiento de la estructura interna del átomo, que fué posible empezar a estudiar las propiedades de los materiales; sin embargo, fué necesario el desarrollo de las técnicas experimentales mas modernas, así como también el desarrollo de la tecnología computacional, para que fuera posible el estudio de moléculas, cúmulos y sistemas mas grandes.

Entre los materiales que han llamado más la atención están los metales debido a sus propiedades tan particulares; si bien, mucha de la investigación que se ha hecho es sobre las propiedades del bulto, recientemente se ha puesto mayor atención en las propiedades de la superficie, que reflejan muchas de las propiedades ya observadas en el bulto pero al mismo tiempo presentan diferencias importantes; entre los metales, existen los conocidos como metales ferromagnéticos (Fe, Co y Ni) y es precisamente un cúmulo de níquel el que se estudia en el presente trabajo y acerca del que se discutirán las propiedades de estructura electrónica y momentos magnéticos que se presentan en níquel metálico.

A continuación se hace una descripción del contenido de este trabajo. En la primera parte se hace un tratamiento acerca de lo que se entiende por un material ferromagnético, para lo

que se discute un poco sobre el fenómeno del magnetismo entre los elementos conocidos como metales de transición; se tratara también acerca de la magnetización superficial en estos mismos materiales y con esto, estaremos listos para introducir la forma en que, en este trabajo, se aborda el problema por medio de un ejemplo específico representativo de los diferentes tipos de fenómenos que estos materiales puedan suscitar. En la segunda parte, se hace primero la descripción del cúmulo de átomos de níquel que se ha escogido como ejemplo, se continúa con una breve descripción del método de cálculo utilizado, mas comúnmente conocido dentro del departamento de química teórica como método celular de dispersión múltiple $X\alpha\beta$, como se puede apreciar a partir del nombre del método, hay varias cosas que es necesario explicar; se pasa después a tratar algo sobre el grupo de simetría que resulta del ejemplo elegido y sobre las representaciones a que este grupo da lugar y cómo de aquí, se obtienen los diferentes estados que serán ocupados por los electrones del cúmulo. En la tercera parte, se presentan gráficas y dibujos de donde se expondra la forma en que se estructuró el trabajo y su desarrollo hasta los resultados obtenidos; esto se hace porque será una guía muy importante cuando posteriormente se estudien otros cúmulos con estas mismas técnicas, dado que este es uno de los primeros cúmulos con los que se esta calibrando el método. En la última parte, se discuten los resultados y se comparan con otros trabajos de investigación; de esta comparación se obtienen algunas

conclusiones y por último se discute sobre lo apropiado del método utilizado para tratar problemas de magnetización superficial en materiales ferromagnéticos; así como para el estudio de diversas propiedades de otros cúmulos.

GENERALIDADES

1.1.- Fenómenos magnéticos

Se hace ahora una revisión de los fenómenos magnéticos; para hacer esto es necesario que se observe la estructura del átomo o ión que constituya el material a estudiar y se tiene aquí que hay varias fuentes posibles de magnetización, se encuentra primero al electrón y su espín y resulta que este momento magnético propio del electrón es la fuente principal de magnetización en un material; se observa después el movimiento de este electrón en una órbita alrededor del núcleo y se tiene aquí que de este momento orbital resulta también una fuente importante de magnetización del material; se observa ahora el núcleo del átomo y los movimientos propios de éste y resulta que es posible también una contribución de estos momentos nucleares a la magnetización del material, y debido a que la magnitud de la contribución de estos momentos nucleares es muy pequeña en comparación con las contribuciones tanto del espín como del momento orbital del electrón, por lo que, en general no son tomados en cuenta.

Para discutir acerca del fenómeno del ferromagnetismo es necesario explicar y definir algunos términos que permitan estudiar el problema; términos como : Magnetización, susceptibilidad magnética y temperatura de Curie.

La magnetización de un material esta dada por el acoplamiento de los momentos magnéticos de los átomos que lo constituyen y en los átomos la magnetización proviene de las contribuciones

de los momentos de espín y orbital del electrón así como del momento del núcleo; sin embargo cuando se trata con átomos de capa cerrada, la contribución de los momentos de espín y orbitales es nula y se tiene entonces que, la magnetización se presenta en átomos con capas no completamente llenas, ya en esta parte es necesario referirse al principio de exclusión de Pauli para la ocupación de los orbitales y se tiene que, por ejemplo, al irse llenando la capa "3d" entra un electrón en cada orbital y se tiene aquí que al principio, el electrón entra con su espín antiparalelo al momento orbital cuando este existe; pero cuando la capa esta mas que medio llena, los momentos de espín y orbitales son paralelos.

Cuando se pasa de un átomo a sistemas mas grandes como cúmulos o materia condensada, diversas propiedades del átomo como la magnetización se transforman en propiedades periódicas del material debido al ordenamiento que es inducido por el gran número de partículas. Se tiene así, que la magnetización en un material esta definida como el momento magnético por unidad de volumen.

La susceptibilidad magnética se define como : $\chi = \frac{M}{B}$
esto es por unidad de volumen, donde M es la magnetización y B es la intensidad del campo magnético externo; entonces la susceptibilidad magnética relaciona el comportamiento de un material, al poner en contacto su magnetización propia con un campo magnético exterior, entonces, esto permite en primera instancia, hacer la distinción entre los materiales paramagnéticos y los diamagnéticos, siendo los paramagnéticos aquellos para los cuales la susceptibilidad magnética es

positiva y diamagnéticos aquellos para los que la susceptibilidad magnética es negativa.

El diamagnetismo en un material resulta de la tendencia que presentan las cargas a inducir una corriente ante la presencia de un campo magnético externo y esta corriente inducida produce un campo magnético que se opone al campo magnético externo; tenemos entonces que vamos a encontrar únicamente diamagnetismo en aquellos materiales que no tengan una magnetización propia debido a que el único momento magnético resultante será aquel provocado por la inducción de la corriente el cual es de signo opuesto al campo magnético externo y se considera un momento diamagnético; ahora bien, tenemos que en un metal normal, el cual presente o no una magnetización propia, observaremos también éste momento diamagnético que es ocasionado por la inducción de la corriente debida a los electrones de conducción del metal.

El paramagnetismo en un material resulta del hecho de que en el material se encuentren los átomos con una magnetización propia, aunque tomando el material como un todo, no se observe ningún tipo de fenómeno magnético. Sin embargo, cuando un material paramagnético se coloca en presencia de un campo magnético externo, éste tiende a ordenar los momentos magnéticos individuales; esto es, en cualquier material que tengamos momento angular orbital y/o momento angular de espín, aunque sea en alguno de sus átomos, este material ante un campo magnético externo sentirá una atracción hacia éste con una fuerza proporcional a la fuerza del campo y por esto

observamos que su susceptibilidad magnética resulta positiva. Cuando se grafica la variación de la susceptibilidad magnética contra la variación con la temperatura de un material paramagnético, lo que se observa es que, conforme vamos aumentando la temperatura, se hace más difícil el ordenamiento de los momentos magnéticos individuales de los átomos, esto quiere decir que se obtiene una disminución de la susceptibilidad magnética, si bien, no se observa un cambio de signo de ésta.

Se llega entonces a la ecuación: $\chi = M/B = C/T$

donde la C es una constante que se le conoce como constante de Curie.

A continuación se presentan tres gráficas en las que se ejemplifica el comportamiento paramagnético así como lo que se conoce como ferromagnetismo y antiferromagnetismo. La gráfica correspondiente al paramagnetismo, se trata de una curva suave sin discontinuidades donde se aprecia que se sigue la ley de Curie. En la curva de ferromagnetismo se observa una pequeña discontinuidad a una cierta temperatura misma que se conoce como temperatura de Curie y por encima de ésta el material sigue un comportamiento normal de la ley de Curie o sea, se comporta como un material paramagnético, lo que quiero decir que empieza a haber un desordenamiento gradual de los momentos magnéticos individuales de los átomos en el material al aumentar la temperatura. Por debajo de la temperatura de Curie (T_c) se observa que hay un resaca repentino de la susceptibilidad magnética lo que lleva a pensar que se entra en una fase donde el ordenamiento es

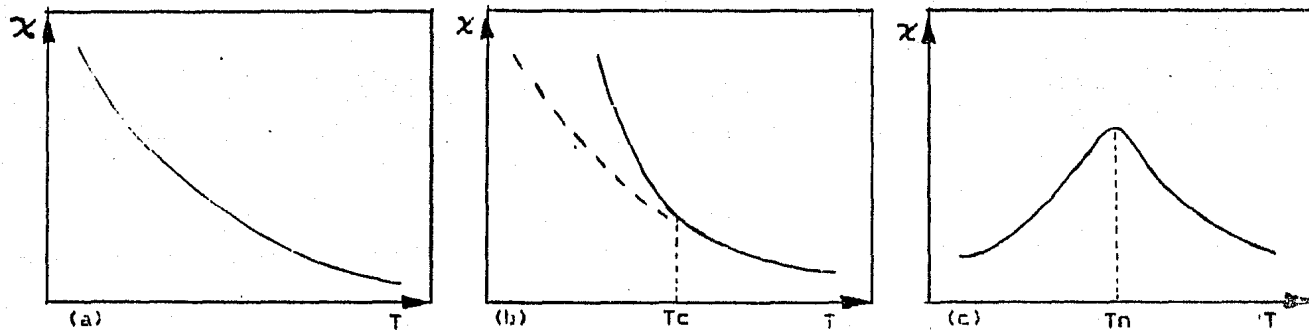


Figura 1.1.1.- Diagramas que indican la dependencia cualitativa de la susceptibilidad magnética con la temperatura para: (a) Paramagnetismo, (b) Ferromagnetismo y (c) Antiferromagnetismo.

mayor que el esperado para un material paramagnético, de donde se infiere que probablemente los momentos magnéticos individuales ya no se comportan tan independientemente. Para la gráfica de antiferromagnetismo se observa también una discontinuidad a una cierta temperatura misma que se conoce como temperatura de Néel; por encima de esta temperatura (T_N) se tiene que, el material se comporta como si se tratase de un material paramagnético, con un gradual desordenamiento de los momentos magnéticos individuales de los átomos, en cambio para temperaturas inferiores a T_N , se observa una caída brusca de los valores de la susceptibilidad magnética, como si pareciera que el material perdiera ordenamiento, se dice entonces, que se trata también de un ordenamiento muy especial de los momentos magnéticos que provoca el que se vayan cancelando unos a otros. Esto lleva a pensar en que hay ciertos materiales con momento magnético propio que poseen un cierto efecto orientador adicional y para aclarar un poco esto, se tratará algo más acerca del ferromagnetismo. De un material ferromagnético se dice, que posee un momento magnético espontáneo, aunque no esté en presencia de un campo magnético externo. Esto sugiere que tanto el momento de espín como el momento orbital se encuentran arreglados en forma más o menos regular. Para esto se postula la existencia de una interacción interna que tienda a alinear los momentos magnéticos paralelos unos a otros; a esta interacción interna se le llama campo de intercambio. Al efecto orientador del campo de intercambio se le opone el efecto desorientador de la temperatura y se tiene entonces que, para temperaturas

elevadas se destruye el ordenamiento de los momentos magnéticos. El campo de intercambio se toma como equivalente a un campo magnético B_e . Y se supone además que B_e es proporcional a la magnetización M . En la aproximación de campo promedio se supone que cada átomo con momento magnético experimenta un campo proporcional a la magnetización: $B_e = \lambda M$ en donde λ es una constante independiente de la temperatura; por lo tanto se tiene que, la temperatura de Curie (T_c) es la temperatura por encima de la cual se desvanece la magnetización espontánea. Así, de la ecuación

$$\chi = \frac{M}{B_e} = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (1.1)$$

y haciendo $T_c = C/\lambda$

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (1.2)$$

resulta que

De aquí que para la ecuación (1.1) la susceptibilidad tiene una singularidad a $T=T_c$. A esta temperatura y por debajo de ella existe una magnetización espontánea del material, ya que si χ tiende a infinito, se puede tener una magnetización M finita para un B_e igual a cero. La ecuación (1.2) describe bastante bien las variaciones observadas en la susceptibilidad magnética en la región correspondiente a un comportamiento paramagnético por encima del punto de T_c . El ferrimagnetismo es un fenómeno magnético relacionado con el ferromagnetismo en el sentido de que los momentos magnéticos que se observan presentan todos la misma dirección pero la magnitud del momento magnético por sitio atómico resulta ser diferente; sin embargo es posible seguir observando un comportamiento periódico de los momentos magnéticos. Se recomienda la referencia (1) para un mayor abundamiento acerca de la

magnetización en el estado sólido.

1.2.- Magnetización superficial

El hecho de que algunos metales presenten el fenómeno del ferromagnetismo y muy particularmente aquellos conocidos como ferrometálicos, ha motivado desde hace algún tiempo bastante investigación sobre todo acerca de la estructura electrónica de los átomos en el cristal y consecuentemente ésta ha dado lugar a un cierto número de teorías que tratan de explicar los diferentes tipos de fenómenos magnéticos y el panorama actual para el entendimiento del magnetismo en los metales de transición es bastante optimista. Sin embargo existe aún cierta controversia cuando estos mismos fenómenos magnéticos se tratan de estudiar en la superficie de los metales y esto se debe a que en la superficie del metal hay un cambio del comportamiento periódico de las propiedades de los átomos y esto es ocasionado por un relajamiento de la malla cristalina y una pérdida de la simetría.

Esto motivó el presente trabajo y nos abocamos al estudio del problema escogiendo para ello un cúmulo de átomos de níquel del que se pudiesen sacar algunas conclusiones; porque este método vía un cúmulo puede dar información acerca de la magnetización. A continuación se presenta un panorama del comportamiento magnético de los átomos de níquel en la superficie del metal y en las capas cercanas a la misma.

De los primeros estudios experimentales que se hicieron sobre la superficie del níquel (2), se obtuvieron datos que demuestran una pérdida de la magnetización a medida que se va

del seno del material hacia la superficie y en uno de los cálculos teóricos, Falicov (3) hablaba incluso de capas magnéticamente muertas cercanas a la superficie, otros investigadores teóricos (4) al tratar de explicar la magnitud de la inversión del espín del electrón saliente que se presentaba en algunos experimentos con la superficie de níquel (5), atribuían esta inversión a la presencia de un estado del espín mayoritario por sobre el nivel de Fermi y la presencia de este estado traía consecuentemente una disminución de la magnetización. Sin embargo estudios sobre otros cúmulos de níquel (6,7,8,9,10) mostraban siempre una magnetización de los átomos de níquel, en cualquier dirección y a cualquier profundidad que se estudiara el cristal. Entonces se llegó a la conclusión de que efectivamente, los átomos en la superficie del níquel metálico estaban magnetizados y eran además ferromagnéticos, la cuestión era entonces decidir si la magnetización de un átomo en el seno del material era mayor o menor que la magnetización de un átomo en la superficie del mismo; los últimos estudios experimentales (11,12,13,14) inclinan la balanza hacia un aumento de la magnetización de los átomos superficiales y una disminución continuada de ésta al irse adentrando de capa en capa hasta el seno del material. Este realce de la magnetización ya ha sido reportado por otros investigadores en cálculos de bandas (15,16) y han encontrado incluso una dependencia de la magnitud de este realce con la orientación del cristal. Para resultados experimentales se dan la siguientes referencias (2,11,12,13,17,19) y para estudios

teóricos se dan las siguientes referencias
(3,6,7,8,9,10,15,18).

METODOLOGIA

2.1.- Preparación del cúmulo.

En este capítulo se hace el planteamiento de la forma en que se va a tratar de obtener, algunos resultados que se puedan comparar con otros resultados tanto teóricos como experimentales.

Se empieza por hacer un cálculo atómico del níquel con el programa denominado HEX, para la configuración electrónica $4s^1, 3d^9$; se eligió esta configuración porque es la de ocupación entera más cercana a la que presenta el níquel en su estado metálico. Desde aquí se empieza a notar que de acuerdo con esta configuración, cuando mucho se puede esperar una magnetización por átomo de níquel de $1.0 \mu_B$; esto es porque no se espera una contribución importante a la magnetización por parte de los electrones de tipo "s" ni de la fracción de carga "s y d" que pasan a electrones de tipo "p". Se toma la misma configuración electrónica para los nueve átomos del cúmulo y se pasa al programa denominado MOLPOT. En el programa MOLPOT se introduce la geometría del problema que corresponde a la de la figura (2.1.1); la elección de las distancias se hizo con base en las observadas en el níquel metálico y se hace que los nueve átomos del cúmulo presenten su momento de espín apuntando en la misma dirección como se puede apreciar en la figura (2.1.2). Es necesario recordar que mediante este programa, partir de un cálculo de tipo atómico se obtiene un potencial de tipo molecular haciendo una superposición de los potenciales atómicos y se calcula además un potencial para lo que se

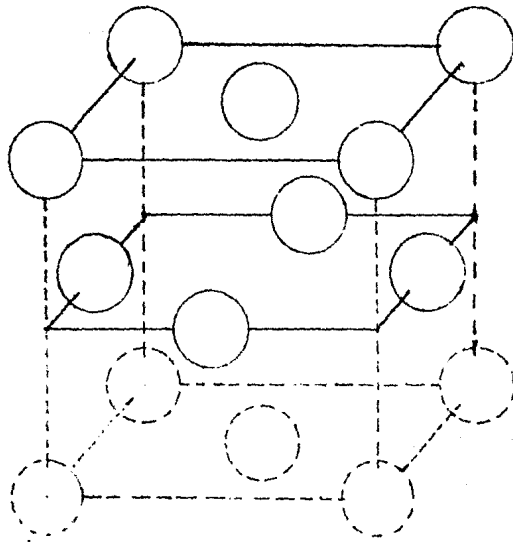


Figura 2.1.1.- Cúbulo con empaquetamiento fcc del que se toman los dos primeros planos (100).

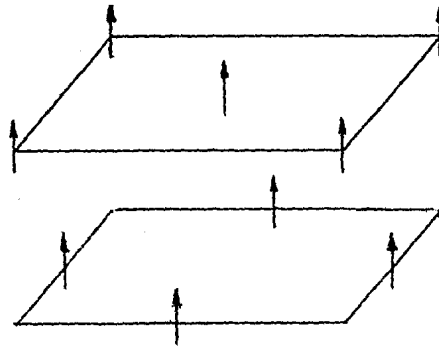


Figura 2.1.2.- Se muestran los momentos de espín con el acoplamiento impuesto al inicio del cálculo.

llama esfera exterior y con esto se está listo para entrar a lo que será propiamente el cálculo del cúmulo, utilizando el programa CELULAR.

Para hacer andar la maquinaria del CELULAR es necesario introducir los radios de los átomos así como el radio de la esfera exterior y también la simetría del cúmulo. Los radios de los átomos y de la esfera exterior se muestran en la tabla (2.1.1). La elección de los radios de los átomos se hizo tomando el siguiente criterio, el tamaño de las esferas atómicas debería ser lo más grande posible, esto garantizaría que dentro de las esferas atómicas quedara la mayor cantidad de carga de tipo "d" posible; como se puede apreciar de la figura (2.1.3) se alcanza un traslape del 15% aproximadamente entre las esferas; el traslape entre las esferas no puede ser mayor porque aparecerían traslapes entre tres o cuatro esferas y por razones del método de cálculo no se puede tener un punto en común con tres o más de las esferas. La elección del tamaño de la esfera exterior se hizo tomando en cuenta el cúmulo formado por las nueve esferas cuando estas están tangentes entre sí y se fija el radio de la esfera exterior sumando la distancia del centro del cúmulo al centro de las esferas del segundo plano con el radio de las esferas, quedando así la esfera exterior tangente a las esferas del segundo plano y cortando ligeramente a las del primer plano; se fija este radio para la esfera exterior y se aumentan los radios de las esferas atómicas, quedando listo el cúmulo para empezar el proceso de autoconsistencia con el método CELULAR.

Atomo	x	y	z	Radio
Esfera exterior	0.0	0.0	0.0	5.92
Niquel central	0.0	0.0	1.4744	2.7
Niquel 3	-3.3175	-3.3175	1.4744	2.7
Niquel 5	3.3175	-3.3175	1.4744	2.7
Niquel 6	3.3175	3.3175	1.4744	2.7
Niquel 7	-3.3175	3.3175	1.4744	2.7
Niquel 4	0.0	-3.3175	-1.8431	2.7
Niquel 8	3.3175	0.0	-1.8431	2.7
Niquel 9	0.0	3.3175	-1.8431	2.7
Niquel 10	-3.3175	0.0	-1.8431	2.7

Tabla 2.1.1.- Coordenadas y radios para el cúmulo de nueve átomos de niquel.

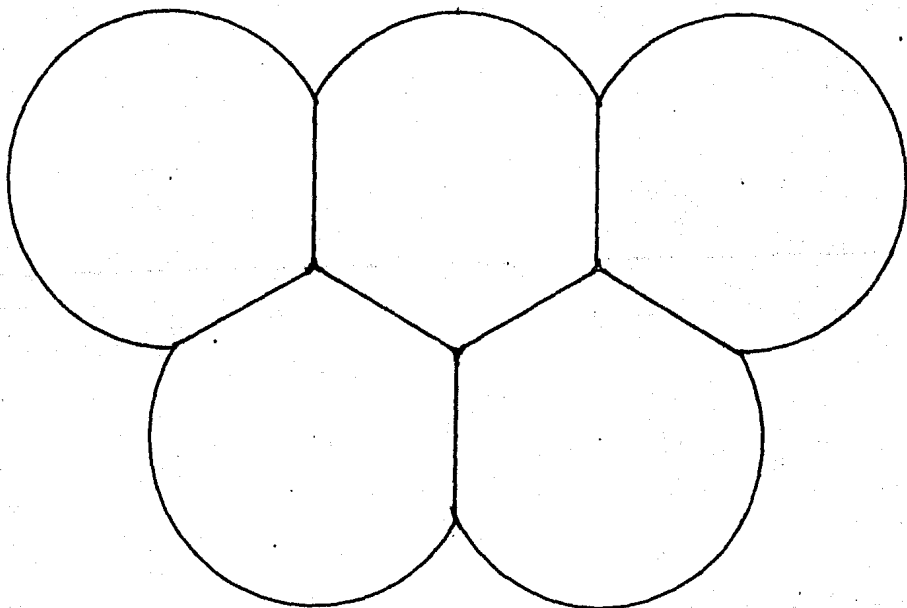


Figura 2.1.3.- Por medio de un plano (111) del cúmulo se muestran los traslapes de 15 % entre el átomo central con dos átomos del primer plano y dos átomos del segundo plano.

2.2. - El método celular de dispersión múltiple.

En todo sistema en donde se tenga la interacción de muchos átomos se van a tener varios problemas para hallar la solución a las ecuaciones de Hartree-Fock (20) que describan al sistema, por lo que es una práctica generalizada el hacer unas aproximaciones que llevan a otro conjunto de ecuaciones de solución más sencilla y que además respondan a una descripción realista del sistema que se trata.

El método que se ha utilizado en este trabajo es una aproximación estadística al potencial de intercambio y correlación conocida como $X\alpha\beta$ y este tipo de aproximaciones requiere de un funcional de la densidad electrónica para la descripción de la energía de los sistemas. En 1964 Hohenberg y Kohn (21) demostraron la existencia de un funcional de la densidad para la energía total en el estado basal para un átomo, molécula o un sólido. Es oportuno hacer notar que este funcional no es necesariamente válido para la superficie de un sólido; pero una de las intenciones de este trabajo es mostrar su aplicabilidad para estas situaciones. Algo más que hay que notar es que la forma exacta de este funcional de la densidad para la energía total del estado basal no se conoce explícitamente por lo que hay varias formas de aproximarlos, siendo las que se utilizan en este trabajo las de las referencias (23,24,25). -

Se necesita describir la densidad electrónica para cualquier sistema dado y se tiene entonces que, la densidad electrónica

para el caso de espín polarizado está dada por :

$$\rho^{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_j n_j^{\uparrow} \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (2.1)$$

donde \uparrow o \downarrow o sea que, se tiene un potencial molecular para cada espín y $\{\phi_j\}$ son los orbitales para cada espín y para las ocupaciones $\{n_j\}$.

Se sustituye esta densidad por el funcional de la densidad que describe mejor la energía total del sistema y se toma entonces la forma generalmente empleada en cálculos de dispersión múltiple para el caso de N átomos.

$$E_T(\rho) = \sum_{j=1}^N n_j \int \phi_j^*(\vec{r}) [-\nabla^2 \phi_j(\vec{r})] d\vec{r} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_{\alpha} Z_{\alpha}}{|\vec{r} - R_{\alpha}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{2 \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{-Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i,j=1}^N \int \rho(\vec{r}) U_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2)$$

En esta ecuación \vec{r} y \vec{r}' son vectores con respecto a un origen arbitrario, α y β son los núcleos de los átomos y R_{α} y R_{β} son los vectores de posición en relación a los núcleos. Resulta así que el primer término de la ecuación corresponde a la energía cinética, el segundo corresponde a la interacción coulombica del electrón con el núcleo, el tercero es la interacción coulombica electrón - electrón, la cuarta corresponde a la interacción coulombica núcleo - núcleo y el último término corresponde a la suma de energías de intercambio y correlación. En el método se hace una partición del espacio conocida como de esferas truncadas, ver figura (2.2.1) lo que lleva al cálculo de potenciales moleculares en tres tipos de regiones diferentes, las regiones I atómicas, las regiones II de esfera exterior y las regiones III de la zona intersticial; se tiene entonces que el sistema de ecuaciones monoelectrónicas :

$$V^{\uparrow}([P^{\uparrow}], \vec{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} V_i^{\uparrow}([P^{\uparrow}], \vec{r}) \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (2.3)$$

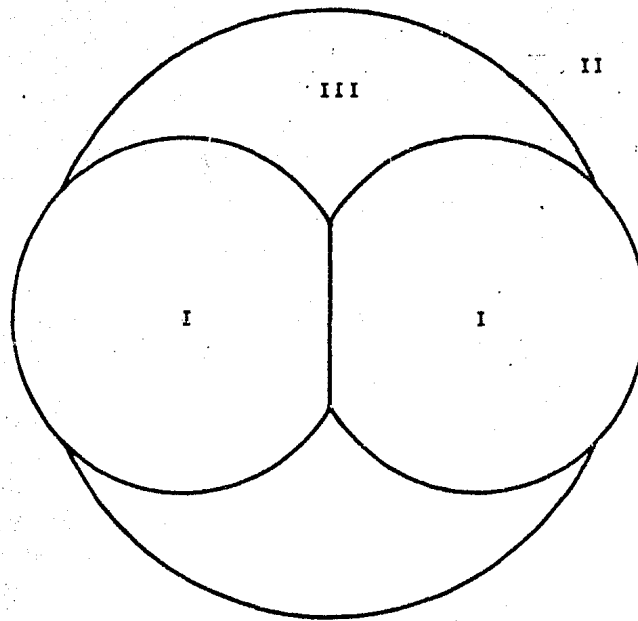


Figura 2.2.J.- Se muestran las regiones: I esferas atómicas, II esfera exterior y III zona intersticial; para la aproximación de esferas truncadas.

donde la suma se extiende sobre $N + 2$ términos, esto es, N regiones atómicas, para $i=0$ la región exterior y para $i=N+1$ la zona intersticial; \vec{r}_i es un vector con centro en la región i y Ω_i es una función escalón definida por :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r}_i \in R_i \\ 0 & \text{si } \vec{r}_i \notin R_i \end{cases} \quad (2.4)$$

que nos define la forma de la región i -ésima R_i la que se denomina celda. Resumiendo, el método consiste en hacer un desarrollo en armónicos esféricos para las regiones I atómicas y II exterior tomando únicamente la componente con simetría esférica tanto para el potencial como para la densidad electrónica y en caso de la región III se realiza un promedio volumétrico.

La solución del sistema de ecuaciones monoeléctricas (2.3) conduce a un sistema de ecuaciones lineales homogéneas que constituyen lo que se conoce como ecuaciones seculares de dispersión múltiple.

2.3.- De la simetría del cúmulo.

De la geometría del cúmulo y haciendo uso de la teoría de grupos para grupos puntuales, se identifica el cúmulo como de simetría C_{4v} ; lo que quiere decir que el cúmulo cuenta con dos ejes de rotación C_4 , un eje de rotación C_2 , dos planos σ_v y otros dos planos σ_v' , lo que para el grupo define las operaciones E , $C_4(2)$, C_2 , $\sigma_v(2)$ y $\sigma_v'(2)$; estas operaciones del grupo puntual actúan sobre las diferentes ecuaciones monoeléctricas definidas para cada orbital y aprovechando la propiedad de que las diferentes operaciones de un grupo se

pueden agrupar en representaciones, en donde cada una de estas representaciones agrupa a un cierto número de operaciones las que describen un conjunto específico de combinaciones de las diferentes funciones base; se tiene entonces que, en las cinco representaciones que resultan para el cúmulo, cada una de ellas define ciertas funciones base para el átomo de níquel central.

La representación A₁; define las siguientes funciones base para el átomo central:

$s(2)$; $p_z(2)$; $d_{z^2}(2)$.

La representación B₁; define las siguientes funciones base para el átomo central:

$d_{x^2-y^2}$.

La representación B₂; define las siguientes funciones base para el átomo central:

d_{xy} .

En la representación A₂; para el átomo central se tiene que hacer uso de una función de tipo "g" definida para:

$l=4$ y $m=-4$.

Y la representación E; define las siguientes funciones base para el átomo central:

p_y ; y d_{yz} .

En el apéndice A se dan completas las representaciones con las funciones base para cada uno de los diferentes tipos de átomos. El armado de la simetría se hace mediante un programa llamado GROUP THEORY el cuál da el grupo puntual del cúmulo y las funciones base; a continuación se presenta una figura

(2.3.1) con la que se puede identificar la posición de cada uno de los átomos en el cúmulo.

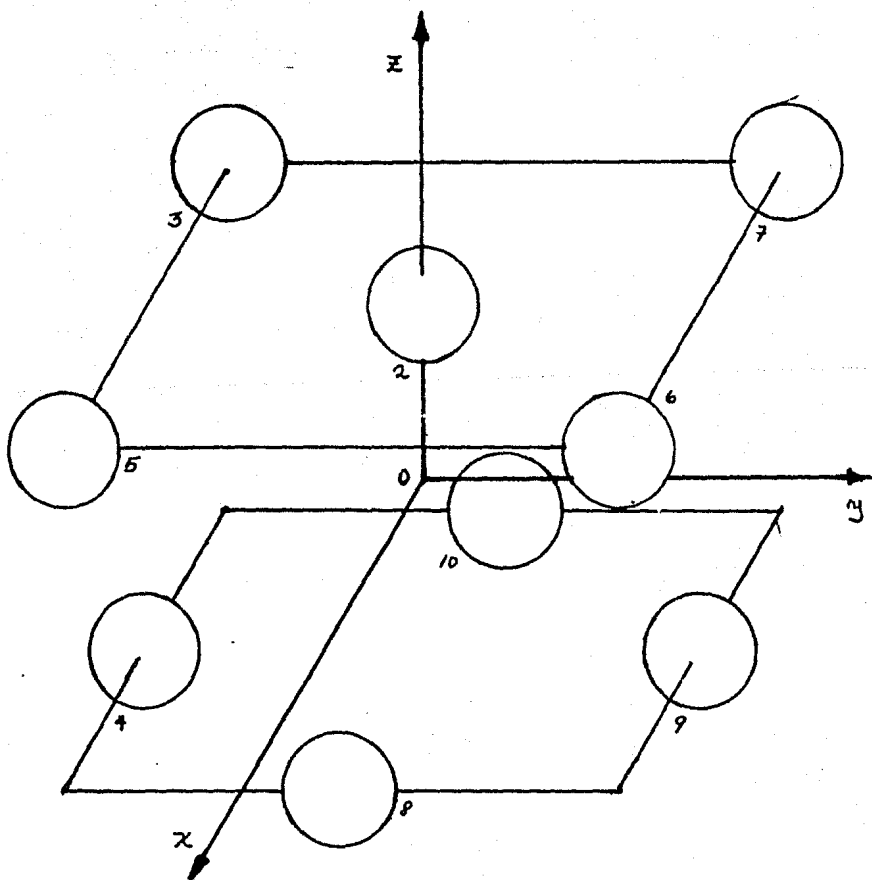
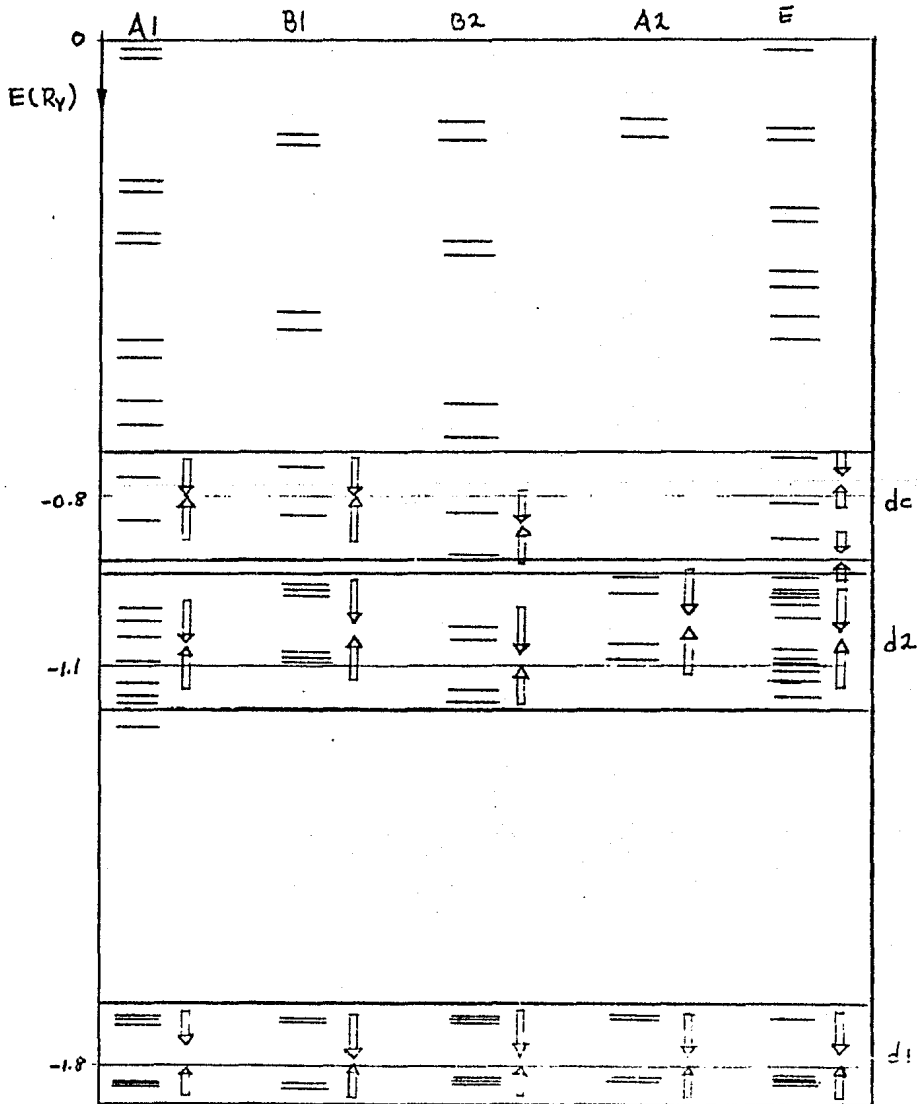


Figura 2.3.1.- Muestra el cúmulo utilizado, identificando cada átomo y el sistema de coordenadas; con lo que se puede hacer el análisis de la contribución a la formación de un orbital por parte de cada Atomo. Ver apéndice A.

RESULTADOS

3.1.- Estructuración de mapas de estados.

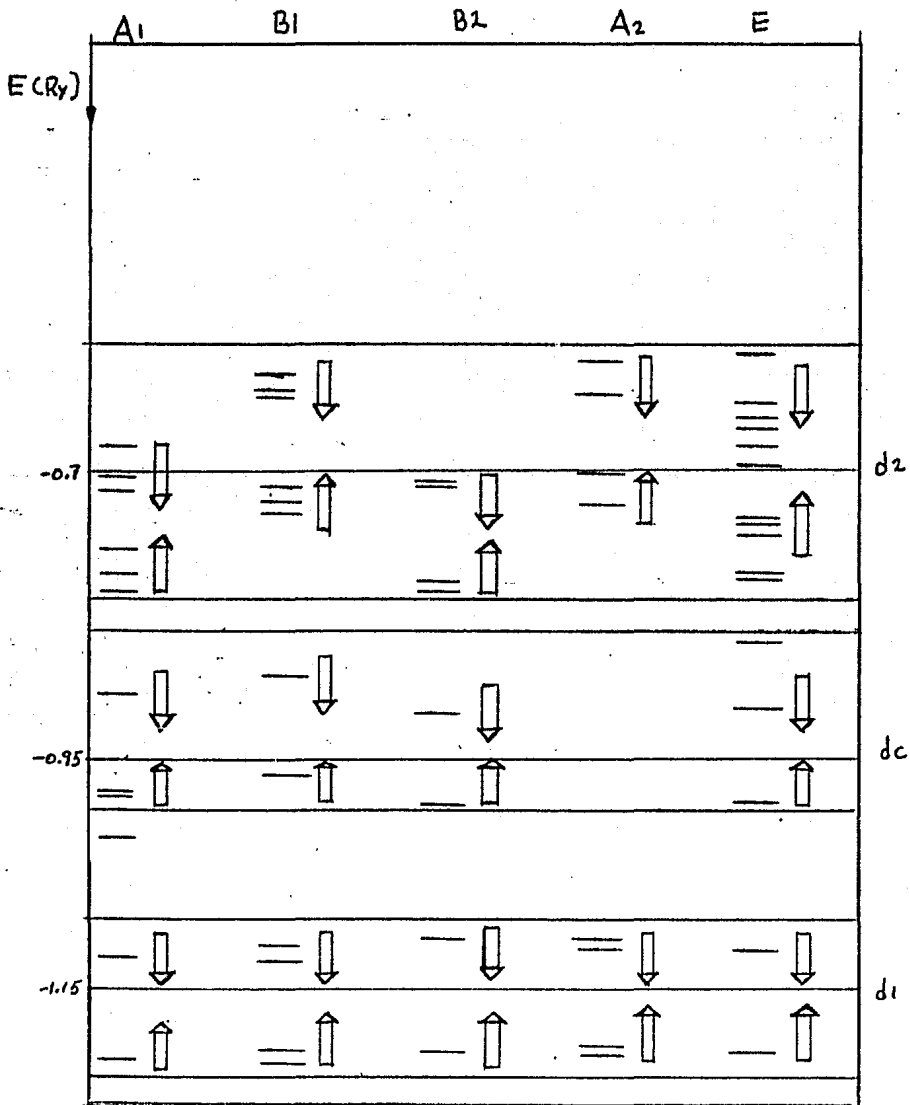
Como se vió en el capítulo de metodología, en el proceso de recopilación de los estados resultantes del potencial de MDL.POT y de los subsiguientes potenciales celulares, haciendo uso de las propiedades de simetría del cúmulo, el problema se simplifica bastante, así como también se simplifica el análisis de carga y de momentos magnéticos. Se procede entonces a correr el CELULAR para cada una de las representaciones resultantes del grupo puntual, obteniéndose el mapa de estados que se muestra (3.1.1); como se puede observar, el número de estados que se obtiene es bastante grande y está distribuido en un amplio intervalo de energías. Desde aquí, se pueden empezar a resaltar algunas estructuras notables en el mapa; se puede notar que a energías más profundas aparecen dos bandas bien definidas con estados casi degenerados en cada una de las representaciones y además estos estados se asocian como correspondientes a átomos del primer plano y se puede observar además un claro desdoblamiento de los estados para el espín. Alrededor de -1.0 Ry aparecen otras dos bandas de estados de espín minoritario y de espín mayoritario correspondientes a los átomos del segundo plano y a electrones de tipo "d", se puede ver que en estas bandas los estados ya no están tan fuertemente degenerados como los del primer plano, pero en cambio las bandas ya no aparecen a una misma altura. Entre -0.7 y -0.9 Ry se encuentran los estados que se identifican



Mapa 3.1.1.- Muestra la distribución de estados que se obtiene del potencial de MOLPOT.

como correspondientes al átomo central y con el mismo desdoblamiento de los espines minoritario y mayoritario para los electrones de tipo "d" que ya ha sido observado; debido a las propiedades del grupo puntual del cúmulo, la banda correspondiente al átomo central solo se presenta en cuatro de las cinco representaciones. De -0.7 Ry hacia el cero se encuentran una serie de estados que se pueden asociar como correspondientes al átomo central así como a los átomos del primer y segundo planos, así también como a combinaciones de electrones de tipo "s", "p" y algo de electrones de tipo "d". Por encima de -1.1 Ry solo se encuentran un par de estados asociados a electrones de tipo "s" y correspondientes al átomo central. Al obtener el mapa de los estados susceptibles de ocupación, el siguiente problema fué la distribución de los electrones y como en esta parte solo se tienen en cuenta los electrones de valencia, se cuenta con noventa electrones por distribuir; al hacer la distribución se ve que los estados que quedarán ocupados serán aquellos que estén a profundidades mayores de -0.8 Ry, pero debido a la alta degeneración que se observa, sobre todo entre los estados correspondientes a los átomos del primer plano, la ocupación en algunos casos será multielectrónica y en esta primera iteración lo único que se cuida es que las cargas efectivas que van a sentir los átomos no sea mayor de diez electrones. Ya con una ocupación dada, se corre una iteración y se obtiene así un nuevo potencial al cual se le corre una búsqueda de estados para cada una de las representaciones y

resulta el mapa de estados que se muestra (3.1.2). Al observar este mapa, se nota que se mantienen algunas estructuras generales, como son, bandas bien definidas tanto para los átomos del primer plano como para los del segundo, así como una banda para el átomo central, vuelven a aparecer ese par de estados asociados a electrones de tipo "s" en la representación A1 y aparece también el desdoblamiento entre las bandas asociado al espín. Se nota que la banda correspondiente a los átomos del primer plano sigue siendo la más profunda, si bien, aparece ahora alrededor de $-1.15 R_y$ o sea, unos $0.7 R_y$ menos profunda que en la iteración anterior, pero conservando aún una fuerte degeneración en sus estados. Se nota también que la banda correspondiente a los átomos del segundo plano baja un poco en relación a su posición en la iteración anterior, aunque conserva un cierto corrimiento en la banda de una representación a otra. Respecto a la banda del átomo central, se observa que esta se fue a profundidades mayores y queda ahora entre las bandas de los átomos del primer y segundo planos, se continúa conservando el desdoblamiento asociado a los espines, así como, un ligero corrimiento de la banda de una representación a otra. Con esto se puede generalizar respecto a la estructura del mapa y se tiene así que se conservan, la formación por bandas, el desdoblamiento del espín y el corrimiento de las bandas entre las representaciones y lo que cambia es el orden de distribución de las bandas, quedando ahora a menor profundidad la correspondiente a los átomos del segundo plano y es de notarse también un adelgazamiento en el



Mapa 3.1.2.- Muestra la distribución de estados que se obtiene del primer potencial celular y es además consecutivo al mapa 3.1.1; es posible apreciar una similitud en la estructura general.

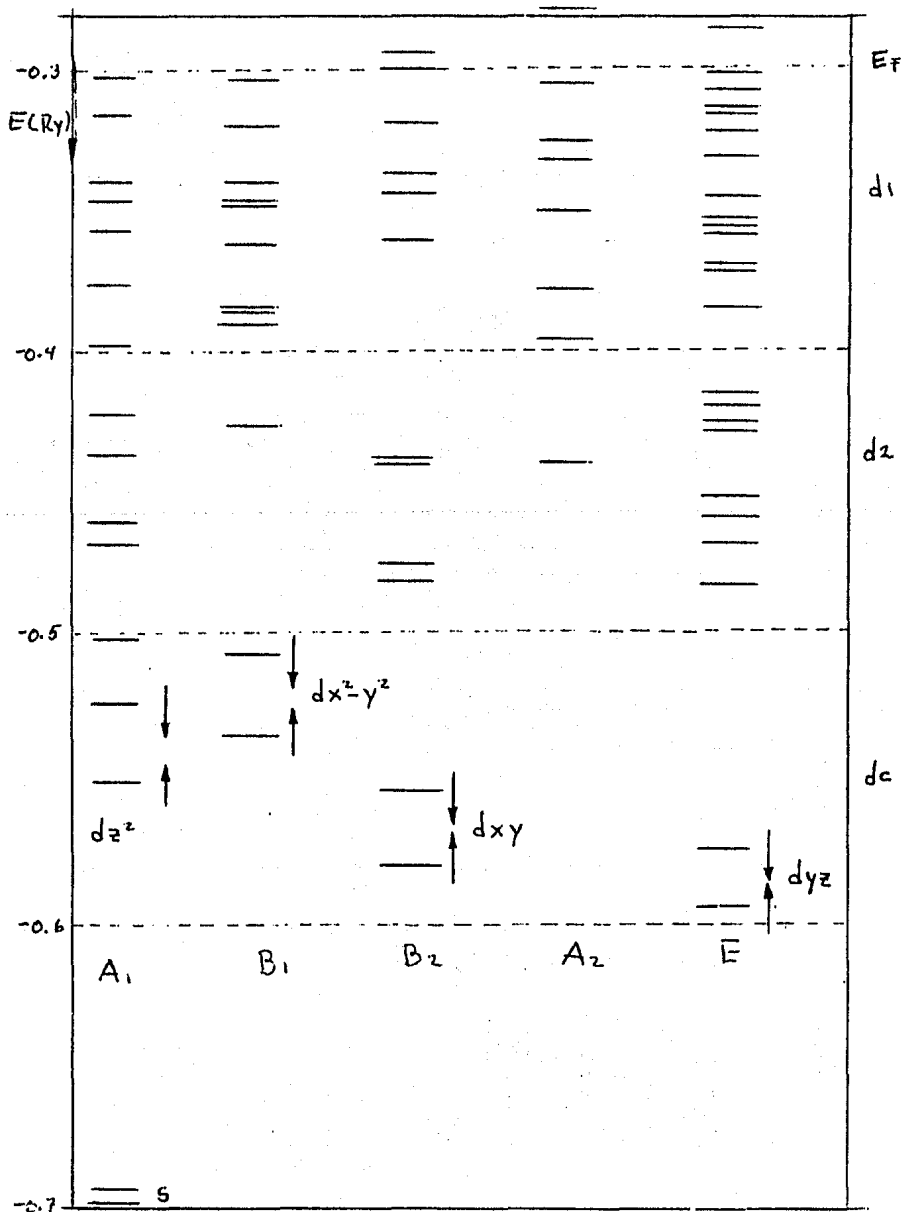
rango de distribución de las bandas.

A partir de estos dos ejemplos que se acaban de revisar, se puede apreciar que el desarrollo del cálculo no resulta nada fácil, debido a que no se conoce cual es la ocupación óptima y esto resulta de que al nivel de energía en donde están los últimos estados ocupados hay muchos estados y corresponden además a un mismo espín y a un mismo tipo de átomo, esto quiere decir que, al momento de hacer la ocupación, la banda del átomo que quede a menor profundidad resultaría muy descargada y las bandas de los otros tipos de átomos resultarían sobrecargadas y además, la diferencia entre la carga correspondiente a los espines minoritario y mayoritario en la banda menos profunda sería muy grande y esta misma diferencia para los otros tipos de átomos sería bastante menor, se llega así a la conclusión de que no es posible mantener una misma ocupación en todo el cálculo, sino que es necesario hacer ciertos cambios de ocupación para poder mantener un nivel de estabilidad en el cambio de las propiedades de la estructura electrónica del cúmulo, para esto se hizo necesario plantearse ciertos criterios para determinar una ocupación; y los criterios fueron los siguientes, para el espín mayoritario de los tres tipos de átomos, se fijó que la carga por átomo no fuera mayor de cinco electrones "d" y procurando dejar de ocupar los estados menos profundos, así, en cada iteración había que estar calculando las cargas para cada átomo y para cada espín por estado, para determinar la ocupación óptima y proceder a la

siguiente iteración, apéndice E. Finalmente se llega a un punto de estabilidad en el cálculo del cúmulo de donde se procedera a presentar los resultados de la última iteración, pero es necesario recordar que aún cuando la relación no es muy clara, muchas de las propiedades que buscamos en el cúmulo se quieren extrapolar a las propiedades que tendría un átomo superficial en níquel metálico.

3.2.- Análisis del mapa final.

Como se puede ver en el mapa (3.2.1), de los estados susceptibles de ocupación de esta última iteración, se sigue conservando una estructura de bandas para cada uno de los diferentes tipos de átomos y se nota que la banda más profunda corresponde ahora al átomo central, contando además esta banda con una alta localización de sus electrones de tipo "d", aún cuando esta localización se ha visto disminuida a través del cálculo, lo que quiere decir que parte de los electrones "d" del átomo central se encuentran mezclados en otros estados de los átomos del primer y segundo planos; le siguen en profundidad la banda de electrones "d" del segundo plano que muestran una mezcla significativa con el átomo central y también una fuerte dependencia de la simetría del cúmulo; la banda a menor profundidad es la que corresponde a los electrones "d" de los átomos del primer plano, la que muestra una distribución más o menos uniforme en las cinco representaciones y los estados menos profundos quedan en las representaciones E, A₂, B₂ y B₁, mostrando estos estados la mezcla más fuerte con los electrones de tipo "d" provenientes del primer y segundo planos, así como con los del átomo



Mapa 3.2.1.- Muestra la distribución de estados que se obtiene al final del cálculo; son notables la configuración por bandas para cada tipo de átomo y el desdoblamiento entre los estados de espín.

central; de forma, que al ser estos estados los que quedan desocupados logran la estabilidad en el cálculo del cúmulo. Se sigue observando un desdoblamiento debido al espín y se nota que este desdoblamiento es mas fuerte para los estados correspondientes al primer plano y son menores para los estados del átomo central, se observa que existe este desdoblamiento del espín para el estado en la representación A_1 correspondiente a los electrones de tipo "s" del átomo central, aún cuando aquí no es muy grande; se da a continuación una tabla (3.2.1) con la magnitud de estos desdoblamientos; se incluyen en la tabla los desdoblamientos del espín reportados por otros investigadores en estudios de átomos superficiales en níquel metálico. Se presenta otra tabla (3.2.2) con los desdoblamientos del espín para los estados de core porque se supone, que de la magnitud del desdoblamiento del espín en los estados de valencia, ya que son estos los que conforman las bandas, depende directamente la magnitud del desdoblamiento del espín para los estados de core, como es reportado por otros investigadores.

3.3.- Identificación de estados.

En esta parte del capítulo se revisan cada uno de los estados obtenidos en el mapa final y se relacionan de acuerdo con el orbital molecular que presente mayor contribución a la conformación del estado, sobre todo la contribución de tipo "d"; recordando que cada estado se forma a partir de la combinación de las diferentes funciones base en cada representación y resulta que cada estado presenta una o

Representación	A1	dz^2	0.027	Ry
"	B1	$dx^2 - y^2$	0.028	Ry
"	B2	dxy	0.027	Ry
"	E	dyz, dxz	0.021	Ry
Valor experimental			0.022	Ry
Anderson et al (7)			0.057	Ry
" "			0.064	Ry
Krakauer et al (16)			0.044	Ry
Wang y Callaway (18)			0.044	Ry

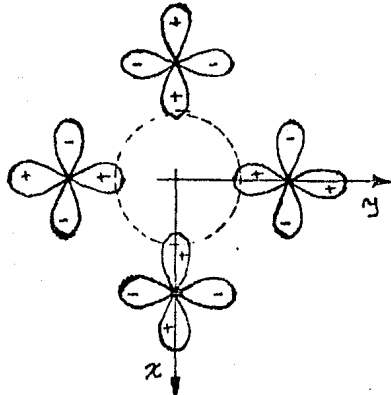
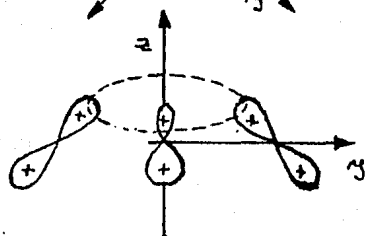
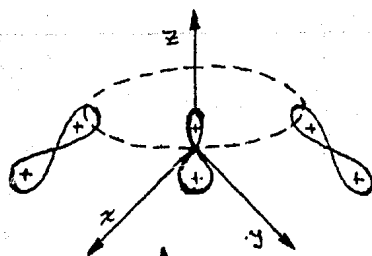
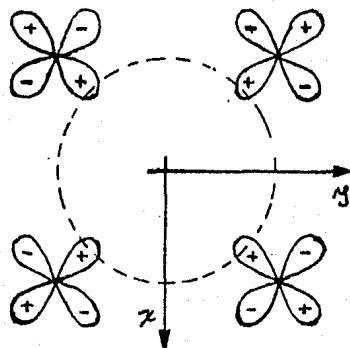
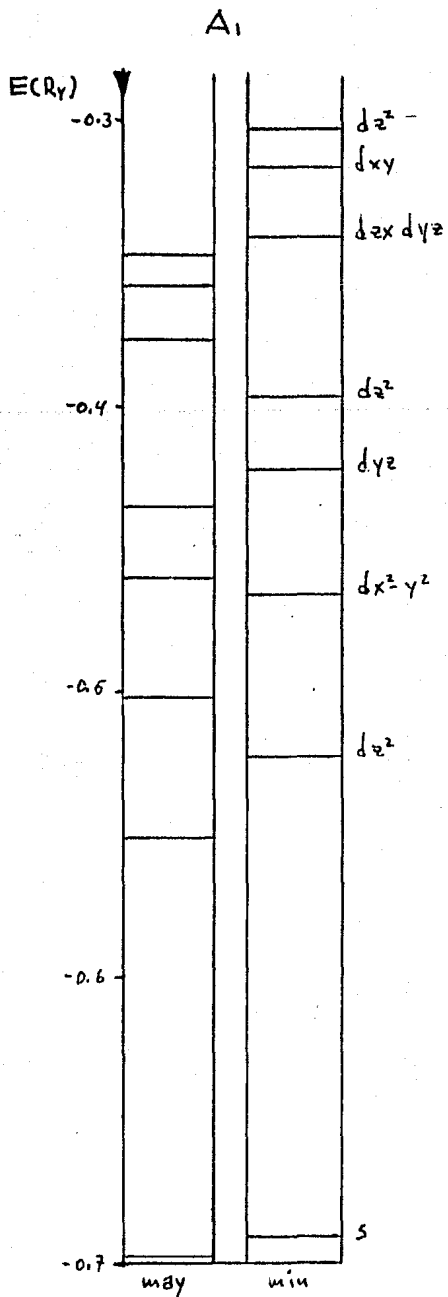
Tabla 3.2.1.- Valores reportados para el desdoblamiento de intercambio; los valores de las representaciones son para el átomo central y entre paréntesis las referencias a otros trabajos.

Estados de core

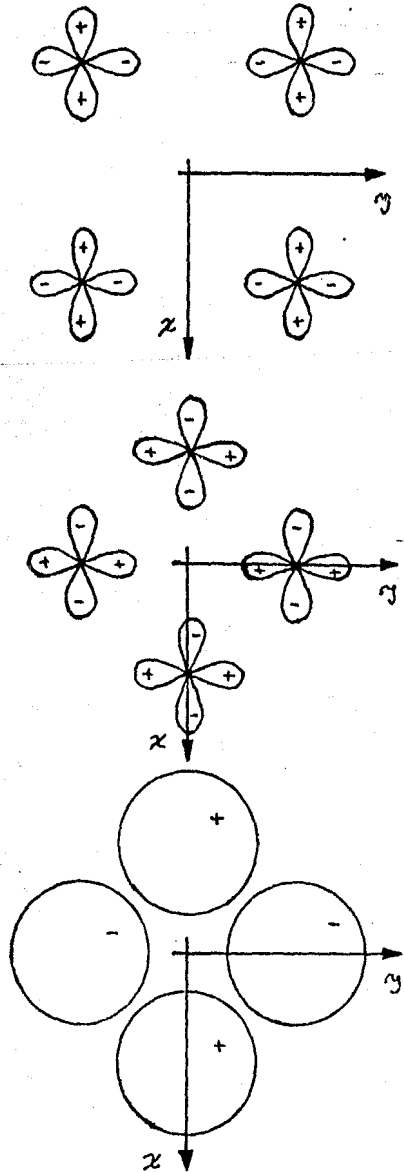
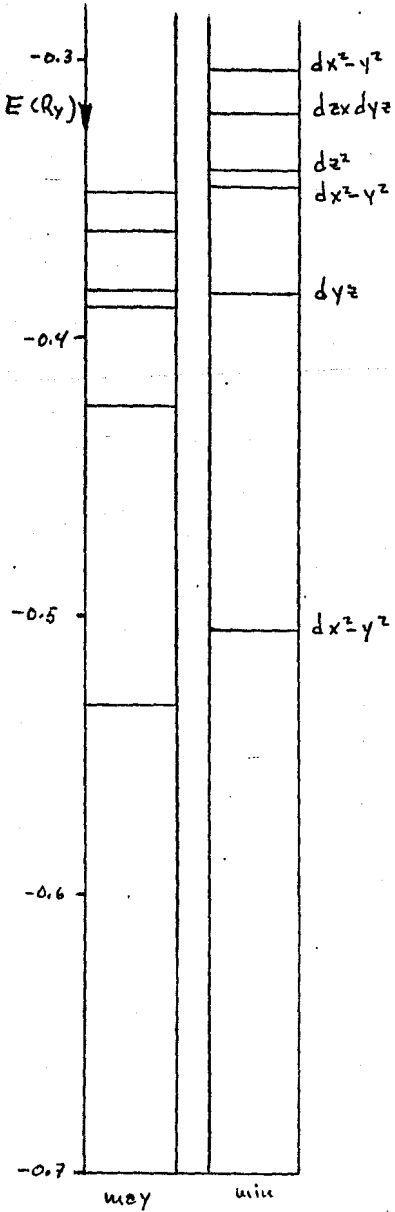
átomo central	3s	0.034	Ry
" "	3p	0.034	Ry
primer plano	3s	0.048	Ry
" "	3p	0.048	Ry
segundo plano	3s	0.120	Ry
" "	3p	0.120	Ry

Tabla 3.2.2.- Valores encontrados para el desdoblamiento de intercambio en los estados de core mas exteriores.

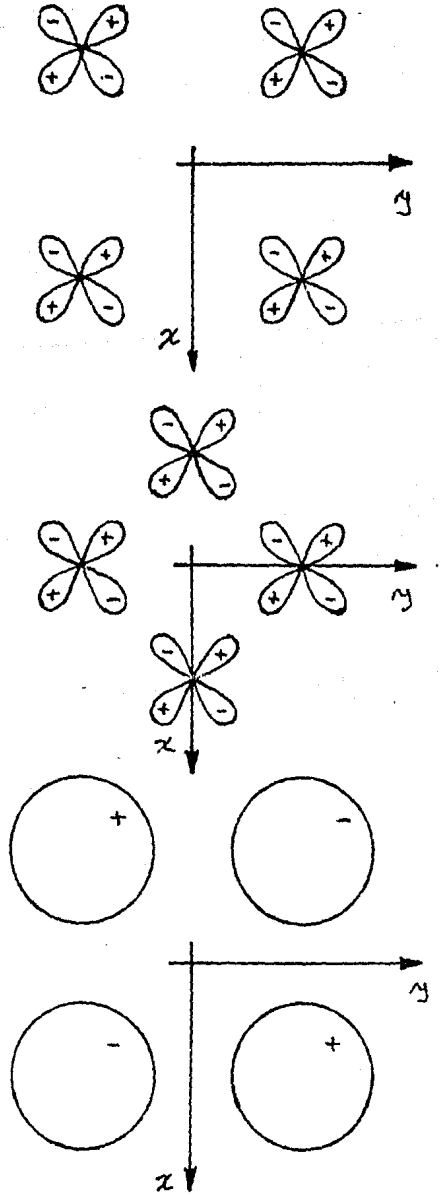
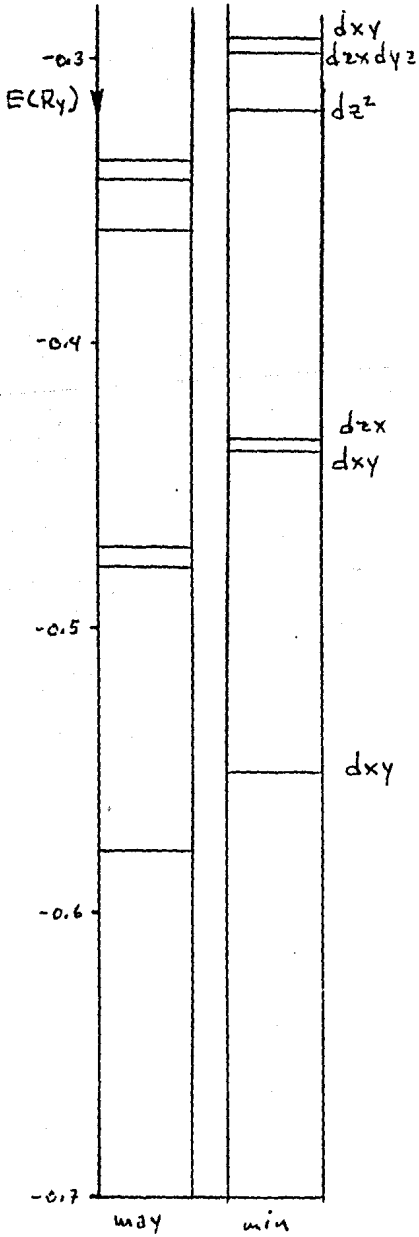
varias funciones base cuya contribución le es muy significativa, o lo que es lo mismo, identifica a ese estado en particular.

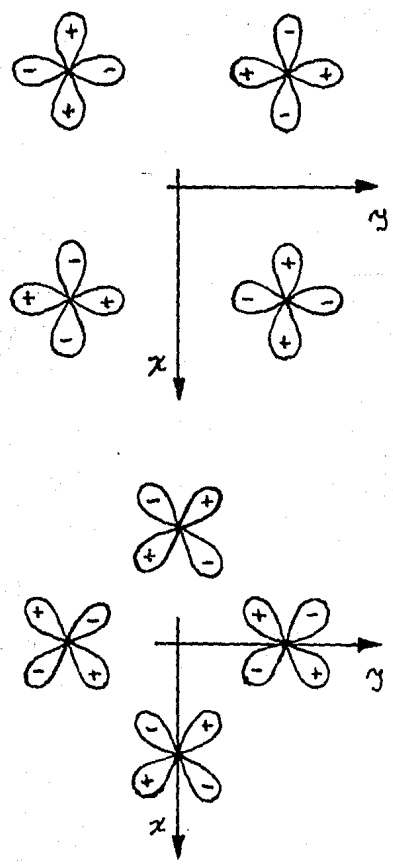
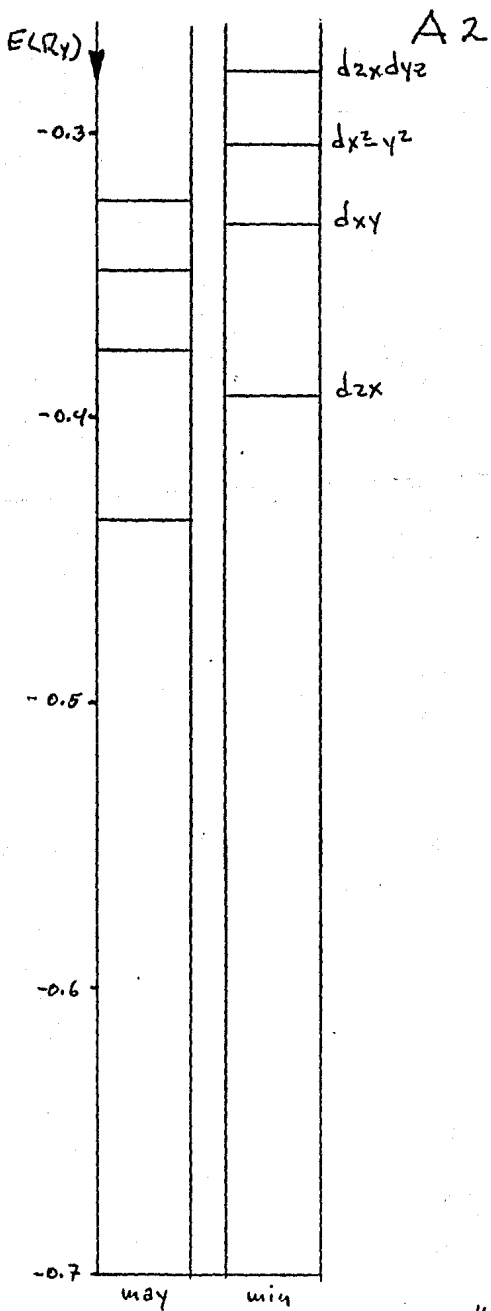


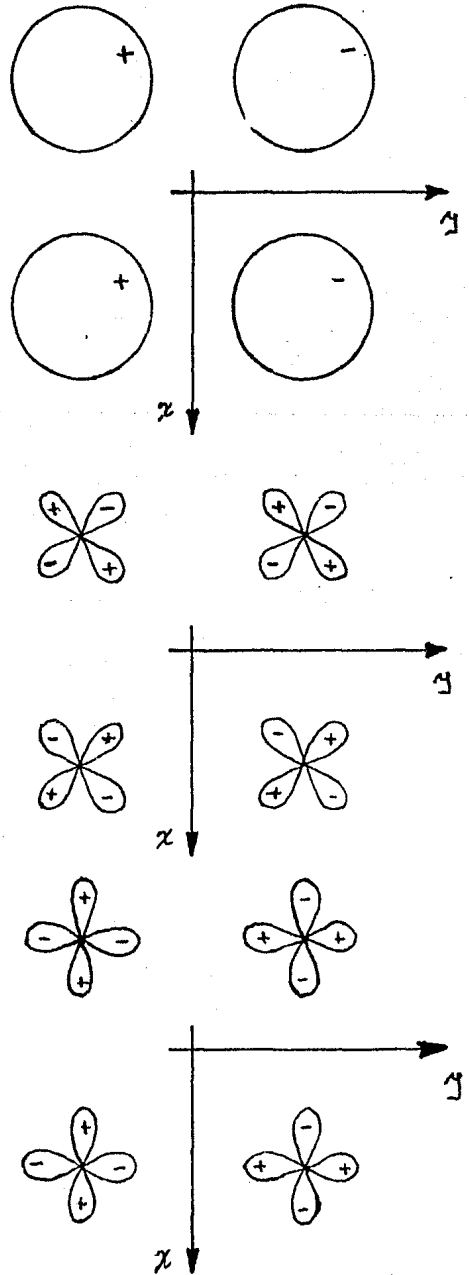
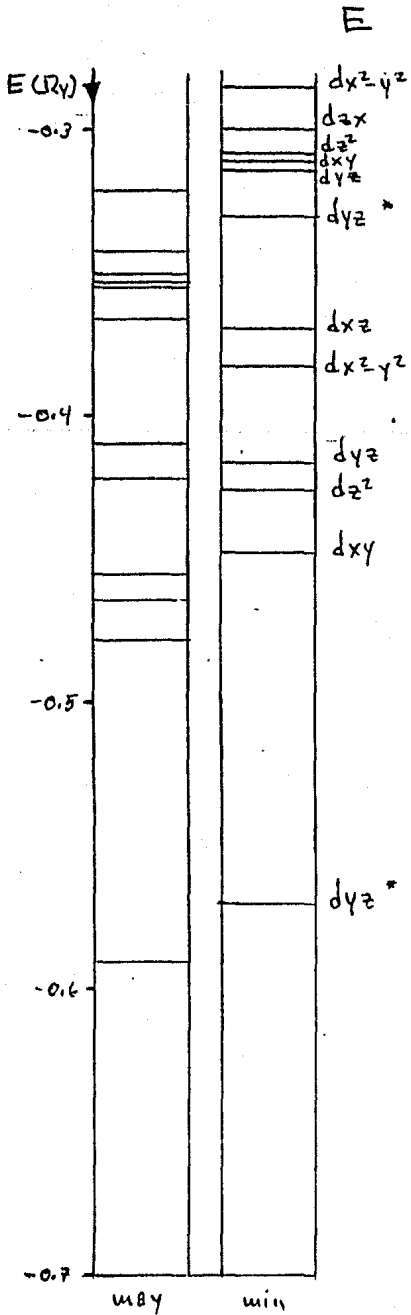
B1

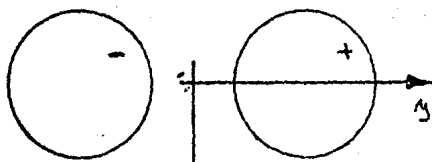


B2

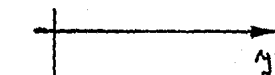
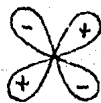




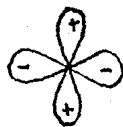




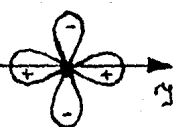
x



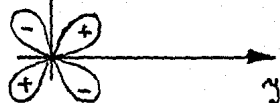
x



x



x



x

Para la representación A1 se identifican los orbitales moleculares tipo dz^2 , dxy y $dzxdyz$ para los átomos del primer plano; esta identificación es posible porque cada uno de los estados está formado por una combinación de todas las funciones base para cada representación y la función que se obtiene queda caracterizada para aquella función base que tenga una mayor contribución a su formación; se presentan en las figuras los orbitales moleculares dxy y $dzxdyz$ para los átomos del primer plano, en la primera figura que corresponde al orbital dxy se puede notar que, si se le aplica cualquiera de las operaciones de simetría del grupo puntual, esto es, un C_4 , un C_2 , un C_4^2 , cualquiera de las dos σ_v o de las dos σ_v' , la figura queda inalterada y es ésta precisamente la característica de la representación A1; se dice entonces que se tiene simetría esférica, lo que se ha hecho resaltar en las figuras con la línea punteada; los C_4 , C_2 y C_4^2 son ejes de rotación que coinciden con el eje z en las figuras, los σ_v son planos de reflexión que corresponden a los planos yz y xz de las figuras y los σ_v' son planos de reflexión ortogonales entre sí que hacen un ángulo de 45° con los planos yz y xz de las figuras; la segunda figura es la del estado $dzxdyz$ y es una proyección sobre un plano tipo σ_v' que pasa por los átomos 3 y 6, solo aparece la contribución en el plano y el átomo 5 que queda hacia fuera del plano y aparece deformado está sobre un plano perpendicular al plano de la figura; se puede notar que presenta también simetría esférica. La siguiente figura es para el estado dyz y corresponde a los

Átomos del segundo plano (4, 8, 9 y 10), aparece solo la contribución en el plano xz; en la última figura, que es una proyección en el plano xy para el orbital formado por la combinación de los $dx^2 - y^2$ de los átomos del segundo plano, se pueden notar otra vez las propiedades de la aplicación de las operaciones del grupo que caracterizan a la representación A_1 ; se suele decir que para esta representación se tiene siempre la formación de orbitales de enlace; aún cuando no aparecen dibujados, es claro que el orbital dz^2 para el átomo central y la suma de los orbitales de tipo "s" para todos los átomos del cúmulo, presentan simetría esférica.

Para la representación B_1 se tienen los estados identificados como $dx^2 - y^2$, $dxzdyz$ para los átomos del primer plano y los estados dz^2 , $dx^2 - y^2$ y dyz para los átomos del segundo plano, para el átomo central aparece el estado $dx^2 - y^2$; para esta representación, las operaciones de simetría del grupo que lo caracterizan son, la aplicación del C_2 y de los σ_v que dejan las figuras invariantes y en el caso de la primera figura que corresponde a los orbitales $dx^2 - y^2$ de los átomos del primer plano se puede hablar de formación de enlaces en los planos σ_v ; para la segunda figura que corresponde a los orbitales $dx^2 - y^2$ de los átomos del segundo plano, se nota la simetría en el plano σ_v y en los planos σ_v' que no operan en la representación se tiene la formación de antienlaces; en esta representación se encuentran los orbitales de antienlace para los orbitales "s" de los átomos del segundo plano; para el átomo central se tiene el orbital tipo $dx^2 - y^2$ que presenta

también invariancia ante las operaciones C_2 y σ_v características de la representación B1.

Para la representación B2 se tienen los estados identificados como d_{xy} , $d_{zx}d_{yz}$ y d_{z^2} para los átomos del primer plano y los estados d_{zx} y d_{xy} para los átomos del segundo plano, para el átomo central aparece el estado d_{xy} ; para ésta representación, las operaciones de simetría del grupo que la caracterizan son, la aplicación del C_2 y de los σ_v que dejan las figuras invariantes; para la primera figura que corresponde a los orbitales d_{xy} de los átomos del primer plano se nota la simetría en los planos σ_v y la posibilidad de formación de un orbital de enlace con el orbital d_{xy} del átomo central a lo largo de estos planos σ_v ; para la segunda figura que corresponde a los orbitales d_{xy} de los átomos del segundo plano se nota la posibilidad de formación de orbitales de enlace a través de los planos σ_v ; en la tercera figura se presentan los orbitales de tipo "s" para los átomos del primer plano que corresponden a una configuración de anti-enlace a través de los planos σ_v que no son operaciones de simetría de la representación; el estado d_{xy} para el átomo central cumple también con las operaciones de simetría para la representación B2.

Para la representación A2 se tienen los estados identificados como $d_{zx}d_{yz}$ y $d_{x^2-y^2}$ para los átomos del primer plano y los estados d_{xy} y d_{zx} para los átomos del segundo plano, en esta representación no hay contribución de electrones de tipo "d"

por parte del átomo central; las operaciones de simetría que caracterizan la representación son, la aplicación del C_4 , del C_2 y del C_4^3 ; para la primera figura que corresponde a los orbitales $dx^2 - y^2$ para los átomos del primer plano, se puede notar que cumple con las operaciones de simetría de la representación, así como la configuración de orbitales de antienlace a través de los planos σ_v ; para la siguiente figura que corresponde a los orbitales dxy para los átomos del segundo plano, se puede notar que cumple con las operaciones de simetría de la representación y se nota también la configuración de orbitales de antienlace a través de los planos σ_v' , que no corresponden a operaciones de simetría de la representación A_2 .

Para la representación E se tienen los estados identificados como $dx^2 - y^2$, dzx , dz^2 , dxy y dyz para los átomos del primer plano y los estados dzx , $dx^2 - y^2$, dyz , dz^2 y dxy para los átomos del segundo plano, se identifican dos estados dyz para el átomo central que provienen de diferentes combinaciones de las funciones base de la representación; en la primera figura se tiene la contribución de los orbitales "s" para los átomos del primer plano, en la segunda figura se tiene la contribución de los orbitales dxy para los mismos, en la tercera figura la contribución de los orbitales $dx^2 - y^2$ para los mismos, en la cuarta figura la contribución de los orbitales "s" de los átomos 4 y 9 que son del segundo plano, en las siguientes dos figuras se tienen las contribuciones de

los orbitales $dx^2 - y^2$ para los átomos 4 y 9 y la de los orbitales dxy para los átomos 8 y 10 del segundo plano y en la última figura proyectada en el plano yz , se presenta la figura del orbital d_{yz} para el átomo central; la única operación de simetría que es aplicable (como se puede apreciar en las figuras) en esta representación es una de las dos σ_v y en este caso es aquella que coincide con el plano yz del cúmulo, que da lugar a configuraciones de enlace y es esta propiedad la que caracteriza a la representación; en el otro plano σ_v que corresponde al plano xz del cúmulo se aprecian configuraciones de antienlace; esta representación es doblemente degenerada y esto resulta de que los orbitales d_{yz} y d_{zx} dan lugar a estados con la misma energía, por lo que solo se toman las combinaciones con uno de ellos y se da la ocupación doble.

CONCLUSIONES

4.1.- Análisis de resultados.

Del mapa (3.2.1) de la estructura de bandas que se observa para los átomos del primer y segundo planos así como del átomo central, como se puede notar, la banda en donde se encuentran todos los estados correspondientes a los átomos del primer plano es muy delgada y se localiza exactamente en el límite entre los estados ocupados y los desocupados, en lo que se le llama un nivel de Fermi; la banda en donde se encuentran los estados correspondientes a los átomos del segundo plano, es más ancha y sus estados presentan una mayor hibridación con los átomos del primer plano y del central; respecto a la banda del átomo central, se aprecia que es tan ancha como el ancho total de la banda del cúmulo y además, los electrones del átomo central, aún cuando se encuentran distribuidos por todos los estados, algunos inclusive en el nivel de Fermi, se encuentran también localizados en una banda discreta. Una de las razones que se arguyen para explicar esto, es la estructura del cúmulo, ya que el cúmulo está formado, por tres tipos de átomos; el central que presenta ocho primeros vecinos, los del primer plano que presentan tres primeros vecinos y los del segundo plano que presentan cinco primeros vecinos; se sabe que en níquel metálico, un átomo que se encuentre en el seno del material tendría doce primeros vecinos, un átomo de la subsuperficie tendría diez primeros vecinos y un átomo de la superficie tendría ocho primeros vecinos; de aquí que en el cúmulo se

cuenta con un solo átomo con las características de átomo superficial en níquel metálico y es de este átomo precisamente del único que se puede hablar en comparación con resultados de otras investigaciones; entonces, lo que se espera de los resultados para los átomos del primer plano, es un mayor desdoblamiento de su banda por espín y la banda misma mas delgada, o sea, un carácter mas atómico, un reflejo claro de esto se ve en la magnitud de la magnetización que presentan estos átomos como se aprecia de la tabla (4.1.1); siguiendo este mismo razonamiento, se encuentra que en los átomos del segundo plano, debido a su mayor número de primeros vecinos, hay una disminución del desdoblamiento del espín y además la banda se ensancha, esto describe un carácter mas molecular de los estados resultantes y de la magnitud de la magnetización por átomo.

Respecto del análisis de carga, como se puede apreciar, este se dificulta bastante, ya que al nivel de Fermi se encuentran muchos estados y todos ellos de un mismo espín; yendo por partes, del mapa de configuración electrónica que se obtiene para la iteración final (3.2.1), se nota que al nivel de Fermi todos los estados a permanecer desocupados se encuentran en la banda del espín minoritario de los átomos del primer plano; en la tabla (4.1.2) se presentan los resultados de la magnetización al mantener desocupados estos estados, de aquí se puede notar, que aún cuando se llegó a una etapa de estabilidad en el cálculo, no se puede afirmar el que esté terminado, porque para el cálculo de la

	Central	1er plano	2do plano
minoritario	0.2885087	0.2599434	0.2813615
mayoritario	0.2703539	0.2528362	0.2751187
suma	0.5589	0.5128	0.5565
resta	-0.0181	-0.0071	-0.0062
minoritario	0.3352705	0.0864330	0.1626970
mayoritario	0.3159092	0.0828166	0.1556534
suma	0.6512	0.1692	0.3184
resta	-0.0194	-0.0036	-0.0070
minoritario	4.4018558	4.1405163	4.1529497
mayoritario	4.6183215	4.7147610	4.5808031
suma	9.0202	8.8553	8.7338
resta	0.2165	0.5742	0.4279

s

p

d

Jepsen et al (15)	0.64 μ B
Krakauer et al (16)	0.86 μ B (a)
" " "	0.73 μ B
Anderson et al (7)	0.63 μ B
Wang y Callaway (18)	0.58 μ B
Este trabajo	0.44 μ B (b)
Valor experimental en el bulbo	0.56 μ B

Tabla 4.1.1.- Muestra el análisis de cargas para cada uno de los átomos, así como valores de la magnetización superficial reportados en la literatura; (a) valor para una monocapa de átomos de níquel; (b) valor global del cúmulo.

Sistema	Magnetización (epa)
Atomo libre	2.000
Ni2	1.000
Ni9 (global)	0.440
Ni9 (NC=3)	0.563
Ni7 (NC=5)	0.415
Ni7 (NC=8)	0.180
Ni (bulto)	0.580

Tabla 4.1.1'.- Muestra la magnetización para varios sistemas de átomos de níquel calculados todos con el mismo método excepto el átomo libre; NC es el número de coordinación de los átomos de níquel en el cúmulo de Ni9.

	Central	1er plano	2do plano
Mayoritario	5.2640707	5.0799228	5.2145322
Minoritario	5.1399653	4.0090017	4.2065528
suma	10.4040	9.0889	10.0866
resta	0.1241	1.0709	0.3425

Tabla 4.1.2.- Los estados para el espín mayoritario están completamente ocupados y se desocuparon los estados mas bajos para el espín minoritario.

	Central	1er plano	2do plano
Mayoritario	5.2640707	5.0799228	5.2145322
Minoritario	4.8839851	4.2992623	4.6421308
suma	10.1481	9.3792	9.8567
resta	0.3801	0.7807	0.5724

Tabla 4.1.3.- Los estados para el espín mayoritario están completamente ocupados y se desocuparon los estados mas bajos excepto uno correspondiente a un átomo del segundo plano.

magnetización por átomo y otras propiedades que se mencionan mas adelante, es necesario un mayor grado de convergencia del potencial celular. No obstante, modificando un poco la ocupación, esto es, desocupando un estado perteneciente al espín minoritario de la banda de los átomos del segundo plano, se obtienen otros valores para la magnetización por átomo, tabla (4.1.3) donde se puede observar que la magnitud de estas magnetizaciones para los átomos del primer y segundo planos, se mantienen bastante altas, con valores muy por encima de los que se esperan para un átomo de níquel metálico. La modificación de lo que se podría llamar la ocupación fundamental no presenta un problema muy grave debido a que simultaneamente se logra un balance en las cargas por átomo y sobre todo para la carga de tipo "d" para el espín mayoritario; es posible entonces, plantearse la factibilidad de hacer varias modificaciones a la ocupación base manteniendo los criterios de carga por átomo por espín. De las diferentes tablas que se presentan acerca de la magnetización de los diferentes tipos de átomos, se ve que los valores mas bajos corresponden al átomo de níquel central; si bien, los valores finales son los de la tabla (4.1.1) que son los que se obtuvieron manteniendo una misma ocupación durante las iteraciones finales. De acuerdo con esta magnetización del átomo central se tiene que, efectivamente en el modelo se obtiene una magnetización menor a la de un átomo de níquel en el seno del material, sin embargo, queda sin posibilidad de cuantificarse que tanta carga de tipo "d" para el átomo de níquel central se pierde

en la zona intersticial, porque hay que apreciar, que es el átomo de níquel central el que cede más de su carga a esta zona y que, además, en esta misma zona se tiene una baja sensible de la magnetización por efecto de polarización de las cargas y también por la forma en que se calcula el potencial para esta región.

Respecto al desdoblamiento observado para los estados de espín minoritario y mayoritario, resulta que es una de las cantidades que están bien definidas y de la que se puede obtener información más confiable; se tiene que para el desdoblamiento en los estados del átomo de níquel central, en lo que se ha identificado como una banda de tipo "d", el desdoblamiento medido es ligeramente mayor que el que se tiene en los estados con un buen porcentaje de carga de tipo "d" del átomo de níquel central y que se encuentran cercanos al nivel de Fermi; esta disminución se atribuye a que se pasa de estados más localizados en el átomo, que son los que conforman la banda, a estados menos localizados que son los que se encuentran al nivel de Fermi.

A continuación se analiza la distribución de los estados del átomo de níquel central. Directamente del mapa final se puede observar que todos los estados del espín mayoritario se encuentran corridos respecto de los estados de espín minoritario y la forma en que se distribuyen los estados en cada potencial es muy parecida. El ancho de la banda es otra cantidad que ya en estas últimas iteraciones se ha mantenido constante, por lo que sirve una buena medida de comparación

con otros cálculos, sin embargo, desafortunadamente la cantidad obtenida es mayor de lo deseado y esto es debido a que, los átomos del primer y segundo planos exhiben un carácter atómico que provoca un efecto de enmascaramiento de lo que sería el ancho de la banda para el átomo de níquel central.

Todavía queda por discutir algo acerca de los resultados que se obtuvieron para las diferentes estructuras de cada una de las representaciones, pero estas se verán en un análisis global que se presentara al final de este capítulo. Y como se ve de los dibujos que se presentan al final del capítulo de resultados.

Se presentan ahora unos cuantos cálculos extras que se hicieron con la idea de profundizar algo más acerca de las propiedades del cúmulo. Se hicieron tres cálculos con la reducción de las esferas atómicas y se dejó fijo el radio de la esfera exterior; en el cálculo original se tiene un traslape entre las esferas de 15 % y de este se pasa a traslapes de 10 %, 5 % y casi 0 %; es necesario aclarar que estos cálculos no se llevaron a convergencia, se puede notar que se mantiene la estructura general ya discutida con las excepciones del ancho de la banda, en donde se encuentra que hay un adelgazamiento notable de ésta al ir disminuyendo los radios de las esferas y también una deshibridación de los estados para los diferentes tipos de átomos; el adelgazamiento de las bandas está relacionada a una mayor localización de los electrones de tipo "d" y si a esto se le agrega el efecto de la deshibridación resulta que parecería

que se está tratando con un cúmulo de carácter atómico y esto lleva necesariamente a observar un mayor momento magnético por átomo, donde no sería imposible que llegara a ser mayor que el observado para un átomo de níquel en el seno del material.

Pasando a otro par de cálculos que se realizaron con el fin de determinar el carácter ferromagnético o antiferromagnético del cúmulo; lo que se hizo fue, tomar el último potencial del celular y como este está dado por tipo de átomo y por espín, se intercambiaron los potenciales correspondientes al espín minoritario y mayoritario para el átomo central, ver figura (4.1.1); además se hizo el intercambio de los potenciales correspondientes a los espines minoritario y mayoritario de los átomos del primer plano, ver figura (4.1.2). Solo se describen los resultados obtenidos porque no son lo concluyentes que se hubiera querido; es necesario recordar que el potencial celular del que se parte no está lo convergido que debiera para poder hacer un análisis, y así, se observa que en el primer caso, se obtiene un ordenamiento antiferromagnético del átomo central respecto de sus átomos vecinos y se observa también una desmagnetización del átomo central aún cuando los átomos del primer y segundo planos continúan manteniendo su magnetización; respecto del ancho de la banda, ésta se conserva bastante bien, no obstante un adelgazamiento de la banda de los estados del átomo de níquel central, que se puede atribuir a la pérdida del desdoblamiento de los espines. En el segundo cálculo, entre

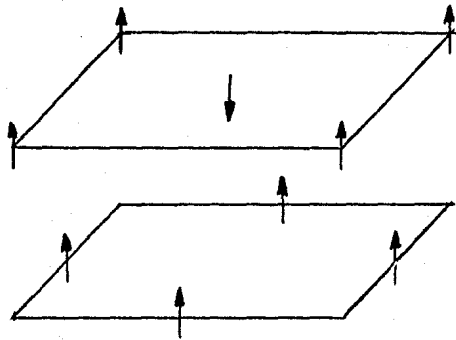


Figura 4.1.1.- Se muestran las posiciones relativas al hacer el cambio en el potencial para el átomo central en la iteración final.

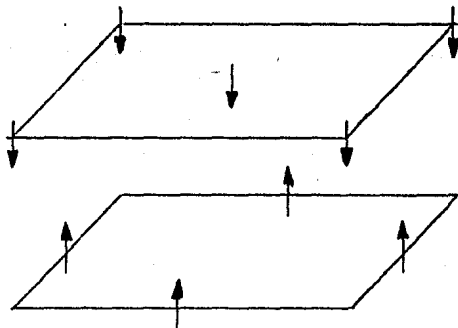


Figura 4.1.2.- Se muestran las posiciones relativas al hacer el cambio de el potencial para el átomo central y el potencial para los átomos del primer plano.

los cambios que se dan en la estructura de las bandas, se puede decir que hay una disminución del espectro total y del ancho particular de cada uno de los tres tipos de átomos, y dándose además un cambio en la magnetización de los átomos; esto se atribuye a que hay una gran pérdida del desdoblamiento entre los estados de espín minoritario y mayoritario; dándose incluso un cambio en la relación entre estos; sin embargo como se aprecia por la diferencia entre las energías totales obtenidas, este caso en particular no se ve favorecido, si bien, solo hay que hacer notar el hecho de que este potencial daría la posibilidad de observar experimentalmente capas magneticamente muertas, posibilidad que ya había sido manejada por algunos autores. La discusión continúa solo para el potencial original y el potencial con el átomo central cambiado y los resultados favorecen a este último.

4.2.- Conclusiones.

La estructura mas notable en el mapa final es el desdoblamiento entre los estados de espín mayoritario y los de espín minoritario; como ya se menciona antes, la magnitud del desdoblamiento se ha mantenido constante durante las últimas iteraciones por lo que se tomará como estructura base; se tiene así que el desdoblamiento en los espines es mayor para los estados que se encuentran mas localizados por lo que se les caracteriza como mas atómicos y a los estados que se encuentran mas cercanos al nivel de Fermi son los menos localizados y que se consideran de un carácter mas molecular; esto es mas exacto para los átomos del primer y

segundo planos porque todos sus estados se encuentran en bandas muy delgadas; en cambio el átomo central aún cuando posea también una banda, bastantes de sus electrones se encuentran en la banda donde se localiza el nivel de Fermi por lo que se dice que este átomo exhibe un carácter metálico.

Ahora bien, si se nos preguntara de acuerdo con este trabajo si la magnetización de un átomo de níquel es mayor o menor que la se observa para el seno del material, de las tablas de magnetización se diría que es menor, pero sería necesario decir también que de acuerdo con la forma en que se armó el modelo, se provocó una disminución de la magnetización del átomo central y esto resulta de haber llevado el traslape entre las esferas atómicas hasta un 15 %; con este traslape lo que se quiso fué garantizar el que el átomo central no quedara como un átomo aislado, y así, al hacer el cálculo con un traslape del 15 % se puso en competencia el enlace de tipo molecular que se favorece con el traslape de las esferas con el carácter magnético que se favorece con esferas tangentes; es por esto que si se hubiese hecho el cálculo con esferas tangentes se hubiera encontrado un realce de la magnetización del átomo de níquel central.

Se varían ahora algunas propiedades de la estructura electrónica del átomo central basandose en la estructura que exhiben las diferentes representaciones; para la representación A1 se tiene que, hay aquí unos estados de tipo "s" con un desdoblamiento por el espín muy pequeño y es de

estos estados y de los estados con orbitales tipo dz^2 del átomo central de los que se esperan cambios representativos cuando entren en contacto por ejemplo, con átomos de hidrógeno. Resulta que las representaciones que quedan con orbitales desocupados son, la E doblemente degenerada y cuyos estados desocupados son de tipo dyz , dxz y la A_2 y B_2 con estados desocupados pero la carga de los mismos en el plano xy , se tiene así, que la magnetización que se observa se va a poder descomponer en: la que se localiza en el plano xy , que corresponde al plano en donde se encuentran los átomos del primer plano y la magnetización hacia fuera de este plano, sobre todo en los planos yz y xz que resultan de la representación E, como una observación, los orbitales dz^2 no contribuyen a la magnetización. Es natural pensar que al poner en contacto nuestra superficie con alguna molécula, ésta se va a orientar de forma de que se forme un enlace o se de una transferencia de carga, en donde se tiene que los enlaces van a favorecerse entre los orbitales de la representación A_1 pero las transferencias de carga se van a realizar a través de los estados desocupados principalmente los de los planos yz y xz y cuando menos se puede decir que se va a dar una orientación dirigida por estos mismos estados. Tal vez parezca que se desaprovecha el conocimiento de una estructura electrónica bien definida por orbitales moleculares, lo que sucede es que su verdadero valor se evidencia cuando se ve la modificación que induce y que le inducen la presencia de otros átomos o moléculas.

Resumiendo lo realizado, el cálculo en sí es muy bueno y

completo, lo que sucede es que, el número de variables que se estuvieron manejando fue muy grande y por esto es necesario que se le impongan algunas restricciones extras que hagan el cálculo mas manuable y es indudable que no se puede armar el cúmulo y ponerse a llenar los estados solo con el criterio de mayor profundidad; respecto a los resultados obtenidos , son bastante buenos por lo que se recomendaría el que el modelo aquí utilizado se probara en cúmulos de otros metales incluso no ferromagnéticos, sin embargo debe complementarse con otros cálculos tanto de cúmulos mas pequeños como también mas grandes, sobre todo algun cálculo en donde se tuvieran átomos con sus doce vecinos y otros con sus ocho vecinos, porque es mediante estas comparaciones que se obtiene una idea mas clara de la diferencia entre el comportamiento atómico, molecular o metálico de los átomos que constituyen un material y las propiedades que estos comportamientos le imparten.

APENDICE 6

Conformación de las representaciones:

En la representación A1, para el Atomo central se tienen las siguientes funciones base.

$$s(2); p_x(2); dz^2(2).$$

Para los átomos del primer plano.

$$\begin{aligned} & s(3)+s(5)+s(6)+s(7); \\ & p_z(3)+p_z(5)+p_z(6)+p_z(7); \\ & (p_x+p_y)(3)-(p_x+p_y)(5)-(p_x-p_y)(6)+(p_x-p_y)(7); \\ & dz^2(3)+dz^2(5)+dz^2(6)+dz^2(7); \\ & (dz_x+dy_x)(3)-(dz_x+dy_x)(5)-(dz_x-dy_x)(6)+(dz_x-dy_x)(7); \\ & dx_y(3)-dx_y(5)+dx_y(6)-dx_y(7). \end{aligned}$$

Para los átomos del segundo plano.

$$\begin{aligned} & s(4)+s(8)+s(7)+s(10); \\ & p_x(4)+p_x(8)+p_x(7)+p_x(10); \\ & p_y(4)+p_y(8)+p_y(7)+p_y(10); \\ & dz^2(4)+dz^2(8)+dz^2(7)+dz^2(10); \\ & dy_x(4)+dy_x(8)+dy_x(7)+dy_x(10); \\ & (dx^2-y^2)(4)-(dx^2-y^2)(8)+(dx^2-y^2)(9)-(dx^2-y^2)(10). \end{aligned}$$

Para la representación E1, la conformación de sus funciones base es la siguiente:

Para el Atomo central.

$$dx^2-y^2.$$

Para los átomos del primer plano.

$$\begin{aligned} & (p_x+p_y)(3)-(p_x+p_y)(5)+(p_x-p_y)(6)-(p_x-p_y)(7); \\ & (dx^2-y^2)(3)+(dx^2-y^2)(5)+(dx^2-y^2)(6)+(dx^2-y^2)(7); \\ & (-dx_x+dy_x)(3)+(dx_x+dy_x)(5)+(dx_x-dy_x)(6)+(-dx_x-dy_x)(7). \end{aligned}$$

Para los átomos del segundo plano.

$$\begin{aligned} & (-s(4)+s(8)+s(7)+s(10)); \\ & (p_x)(4)+(-p_x)(8)+p_z(7)+(-p_x)(10); \\ & (p_y)(4)+p_y(8)+p_y(7)+(-p_y)(10); \\ & (dz^2)(4)+(dz^2)(8)+(dz^2)(9)+(-dz^2)(10); \\ & (dy_x)(4)+(-dy_x)(8)+(-dy_x)(9)+(-dz_x)(10); \\ & (dx^2-y^2)(4)+(dx^2-y^2)(8)+(dx^2-y^2)(9)+(dx^2-y^2)(10). \end{aligned}$$

Para la representación E2, la conformación de sus funciones base es la siguiente:

Para el Atomo central.

$$dx_y.$$

Para los átomos del primer plano.

$$\begin{aligned} & (s) (3) + (-s) (5) + (s) (6) + (-s) (7); \\ & (pz) (3) + (-pz) (5) + (pz) (6) + (-pz) (7); \\ & (px+py) (3) + (px-py) (5) + (-px-py) (6) + (-px+py) (7); \\ & (dz^2) (3) + (-dz^2) (5) + (dz^2) (6) + (-dz^2) (7); \\ & (d_{xz}+d_{yz}) (3) + (d_{xz}-d_{yz}) (5) + (-d_{xz}-d_{yz}) (6) + (-d_{xz}+d_{yz}) (7); \\ & (d_{xy}) (3) + (d_{xy}) (5) + (d_{xy}) (6) + (d_{xy}) (7). \end{aligned}$$

Para los átomos del segundo plano.

$$\begin{aligned} & (px) (4) + (-py) (8) + (-px) (9) + (py) (10); \\ & (d_{zx}) (4) + (-d_{yz}) (8) + (-d_{zx}) (9) + (d_{yz}) (10); \\ & (d_{xy}) (4) + (d_{xy}) (8) + (d_{xy}) (9) + (d_{xy}) (10). \end{aligned}$$

Para la representación A₂, la conformación de las funciones base es la siguiente:

Para el átomo central se tiene que hacer uso de una función base de tipo "g" definida para:

$$l=4 \text{ y } m=7.$$

Para los átomos del primer plano.

$$\begin{aligned} & (px+py) (3) + (-px-py) (5) + (px-py) (6) + (px+py) (7); \\ & (-d_{zx}+d_{yz}) (3) + (-d_{zx}-d_{yz}) (5) + (d_{zx}-d_{yz}) (6) + (d_{zx}+d_{yz}) (7); \\ & (dx^2-y^2) (3) + (-dx^2-y^2) (5) + (dx^2-y^2) (6) + (-dx^2-y^2) (7). \end{aligned}$$

Para los átomos del segundo plano.

$$\begin{aligned} & (px) (4) + (py) (8) + (-px) (9) + (-py) (10); \\ & (d_{zx}) (4) + (d_{yz}) (8) + (-d_{zx}) (9) + (-d_{yz}) (10); \\ & (d_{xy}) (4) + (-d_{xy}) (8) + (d_{xy}) (9) + (-d_{xy}) (10). \end{aligned}$$

Para la representación E, la conformación de sus funciones base es la siguiente:

Para el átomo central.

$$py; \text{ d}_{yz}.$$

Para los átomos del primer plano.

$$\begin{aligned} & (s) (3) + (s) (5) + (-s) (6) + (-s) (7); \\ & (pz) (3) + (pz) (5) + (-pz) (6) + (-pz) (7); \\ & (py) (3) + (py) (5) + (py) (6) + (py) (7); \\ & (px) (3) + (-px) (5) + (px) (6) + (-px) (7); \\ & (dz^2) (3) + (dz^2) (5) + (-dz^2) (6) + (-dz^2) (7); \\ & (d_{zx}) (3) + (-d_{zx}) (5) + (d_{zx}) (6) + (-d_{zx}) (7); \\ & (d_{yz}) (3) + (d_{yz}) (5) + (d_{yz}) (6) + (d_{yz}) (7); \\ & (dx^2-y^2) (3) + (dx^2-y^2) (5) + (-dx^2-y^2) (6) + (-dx^2-y^2) (7); \\ & (d_{xy}) (3) + (-d_{xy}) (5) + (-d_{xy}) (6) + (d_{xy}) (7). \end{aligned}$$

Para los átomos del segundo plano.

$(-a) (8) + (b) (9);$
 $(p_x) (4) + (p_y) (7);$
 $(p_y) (4) + (p_x) (7);$
 $(p_y) (8) + (p_x) (10);$
 $(dz^2) (4) + (-dx^2) (7);$
 $(d_{xy}) (4) + (d_{yz}) (7);$
 $(d_{yz}) (8) + (d_{xy}) (10);$
 $(d_{x^2-y^2}) (6) + (-dx^2-y^2) (7);$
 $(d_{xy}) (8) + (-d_{xy}) (10).$

APENDICE B

Tabla de cargas por átomo, para cada estado, agrupados por representación y por espín.

Representación A1.
Espín minoritario

Estado	Central	1er plano	2do plano
-0.3011	0.0362093	0.1916440	0.0423841
-0.3144	0.0059221	0.1980102	0.0362992
-0.3370	0.1149685	0.1876123	0.0157348
-0.3943	0.2458316	0.0268975	0.1548553
-0.4193	0.0626910	0.0149539	0.2065239
-0.4643	0.0379661	0.0441713	0.1891138
-0.5209	0.5793651	0.0205086	0.0810346
-0.6916	0.2399218	0.0527191	0.1065610

Espín mayoritario

-0.3549	0.0031685	0.2080287	0.0291351
-0.3440	0.0404410	0.1959207	0.0378682
-0.3732	0.1118712	0.1940623	0.0146454
-0.4330	0.2438421	0.0282260	0.1551333
-0.4569	0.0640935	0.0128539	0.2094444
-0.4984	0.0296154	0.0433623	0.1937557
-0.5485	0.5633463	0.0187303	0.0869828
-0.6970	0.2369899	0.0533396	0.1065990

Representación B1.
Espín minoritario

-0.3012	0.0483521	0.1614260	0.0719513
-0.3172	0.0002383	0.1503884	0.0901612
-0.3369	0.0341963	0.0381673	0.1997194
-0.3434	0.0888134	0.0061040	0.2166231
-0.3818	0.0968215	0.0776684	0.1452760
-0.5034	0.7065410	0.0344895	0.0361473

Espín mayoritario

-0.3449	0.0569105	0.1677031	0.0640627
-0.3596	0.0000129	0.1674080	0.0745649
-0.3816	0.0576127	0.0295125	0.2029584
-0.4223	0.0887170	0.0705471	0.1549349
-0.3874	0.0774925	0.0027682	0.2236526
-0.3317	0.6960293	0.0353854	0.0383424

Representación B2.
Espín minoritario

-0.2920	0.0839641	0.1953145	0.0280595
-0.2972	0.0024949	0.2184208	0.0256455
-0.3160	0.0021148	0.2295205	0.0105638
-0.4341	0.2419668	0.0615191	0.1226779
-0.4574	0.0359133	0.0050371	0.2325157
-0.5500	0.4811580	0.0448665	0.0645752

Espín mayoritario

-0.3344	0.0983672	0.1965462	0.0240324
-0.3410	0.0018163	0.2171966	0.0276088
-0.3575	0.0018995	0.2351406	0.0069375
-0.4712	0.2679764	0.0598085	0.1186178
-0.4776	0.0227696	0.0049948	0.2363378
-0.5773	0.4690647	0.0436282	0.0700734

Representación A2.
Espín minoritario

-0.2759		0.1527179	0.0931913
-0.3022		0.1898557	0.0560792
-0.3301		0.0594984	0.1841138
-0.3919		0.0892250	0.1602253

Espín mayoritario

-0.3216		0.1568752	0.0894702
-0.3466		0.1985621	0.0470050
-0.3744		0.0506833	0.1937338
-0.4341		0.0852753	0.1639911

Representación E.
Espín minoritario

-0.2824	0.0128244	0.1505801	0.0772176
-0.2974	0.0166610	0.2008819	0.0390094
-0.3042	0.0050453	0.1805563	0.0588556
-0.3111	0.0456661	0.1758971	0.0361339
-0.3268	0.0114634	0.1079625	0.1199257
-0.3667	0.0169446	0.0357088	0.2033241
-0.3505	0.1146511	0.0557566	0.1539600
-0.5593	0.3082417	0.0477495	0.1016933
-0.4238	0.0344202	0.0273044	0.2110799
-0.3086	0.0066634	0.2063089	0.0339863
-0.4149	0.0136313	0.0729533	0.1693815
-0.4471	0.1550390	0.0332681	0.0936905

Espin mayoritario

-0.5879	0.3253930	0.0448759	0.1019321
-0.3182	0.0213199	0.1362931	0.0613627
-0.3409	0.0217497	0.2076329	0.0313829
-0.3645	0.0100081	0.1371971	0.0957714
-0.4201	0.1690129	0.0522569	0.1514434
-0.4076	0.0301352	0.0355547	0.2015073
-0.4626	0.0567777	0.0263152	0.2026297
-0.4535	0.0155466	0.0713034	0.1703836
-0.5481	0.0042764	0.1850827	0.0558188
-0.3311	0.0048435	0.1933206	0.0490886
-0.4769	0.3466341	0.0272282	0.1310182
-0.3337	0.0491633	0.1826230	0.0499838

APENDICE C

	Central	1er plano	2do plano
minoritario	0.2885 A1	0.0599 A1	0.1070 A1
		0.0312 B2	0.0177 B1
		0.1689 E	0.1566 E
		0.2600	0.2813
mayoritario	0.2704 A1	0.0557 A1	0.1030 A1
		0.0276 B2	0.0158 B1
		0.1694 E	0.1564 E
		0.2527	0.2752
	0.5589	0.5127	0.5565
minoritario	0.0685 A1 0.2668 E 0.3353	0.0218 A1	0.0397 A1
		0.0063 B1	0.0077 B1
		0.0119 B2	0.0206 B2
		0.0021 A2	0.0056 A2
		0.0443 E	0.0891 E
		0.0864	0.1627
mayoritario	0.0585 A1 0.2574 E 0.3159 0.6512	0.0205 A1	0.0357 A1
		0.0055 B1	0.0077 B1
		0.0115 B2	0.0206 B2
		0.0030 A2	0.0053 A2
		0.0423 E	0.0847 E
		0.0828	0.1556
	0.6512	0.1692	0.3183
minoritario	0.7657 A1 0.8076 B1 0.7686 B2 1.8596 E 4.4019	0.6548 A1	0.6859 A1
		0.2562 B1	0.2451 B1
		0.5163 B2	0.4354 B2
		0.3365 A2	0.3948 A2
		2.3767 E	2.3908 E
		4.1405	4.1530

S

P

mayoritario	0.9645 A1	0.6783 A1	0.6949 A1
	0.9192 B1	0.4383 D1	0.5305 B1
	0.8619 B2	0.7182 B2	0.4630 B2
	1.8727 E	0.4884 A2	0.4889 A2
	4.6183	2.3916 E	2.4036 E
		4.7148	4.5809
	9.0202	8.8553	8.7339

4s(0.56) 4p(0.65) 3d(9.02) para el central.

4s(0.51) 4p(0.17) 3d(8.86) para el primer plano.

4s(0.56) 4p(0.32) 3d(8.73) para el segundo plano.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- C.Kittel Introduction to solid state physics 5a. Ed. 1976 John Wiley and sons Inc.
- 2.- W. Eib and S.F.Alvarado, Phys. Rev. Lett. 37, 444 (1976).
- 3.- J.Tersoff and L.M.Falicov, Phys. Rev. B 26, 1058 (1982).
- 4.- D.G.Dempsey and L.Kleinman, Phys. Rev. Lett. 39, 1297 (1977).
- 5.- E.W.Plummer and W.Eberhardt, Phys. Rev. B 20, 1444 (1979).
- 6.- C.S.Wang and A.J.Freeman, Phys. Rev. B 21, 4585 (1980).
- 7.- J.R.Anderson, D.A.Papaconstantopoulos, L.L.Boyer, and J.E.Schirber, Phys. Rev. B 20, 3172 (1979).
- 8.- P.Fulde, A.Luther and R.E.Watson, Phys. Rev. B 8, 440 (1973).
- 9.- C.Fei-Lin, D.E.Ellis and A.J.Freeman, Phys. Rev. B 25, 2124 (1982).
- 10.- H.Takayama, K.P.Bohnen and P.Fulde, Phys. Rev. B 14, 2287 (1976).
- 11.- D.E.Eastman, F.J.Himpsel and J.A.Knapp, Phys. Rev. Lett. 44, 95 (1980).
- 12.- F.J.Himpsel, J.A.Knapp and D.E.Eastman, Phys. Rev. B 19, 2919 (1979).
- 13.- W.Eberhardt and E.W.Plummer, Phys. Rev. B 21, 3245 (1980).
- 14.- F.J.Himpsel, J.A.Knapp and D.E.Eastman, Phys. Rev. B 19, 2872 (1979).
- 15.- O.Jepsen, J.Madsen and D.K.Andersen, Phys. Rev. B 26, 2790 (1982).
- 16.- H.Krakauer, A.J.Freeman and E.Wimmer, Phys. Rev. B 28, 610 (1983).
- 17.- M.Landolt and M.Campagna, Phys. Rev. Lett. 38, 663 (1977).
- 18.- C.S.Wang and J.Callaway, Phys. Rev. B 15, 298 (1977).
- 19.- W.Eberhardt, E.W.Plummer, K.Horn and J.Erskine, Phys. Rev. Lett. 45, 273 (1980).
- 20.- V.Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
- 21.- P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).

- 22.- W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 23.- A.Garritz, J.L.Gázquez, M.Castro and J.Keller, Int. J. of Quantum Chem. 15, 731 (1979).
- 24.- J.Keller, Int. J. of Quantum Chem. 9, 583 (1975).
- 25.- J.Keller, J.Phys. C, Solid State Physics, 4, 3143 (1971).
- 26.- J.L.Gázquez, E.Ortiz and J.Keller, Int. J. of Quantum Chem. Symp. 13, 377 (1979).
- 27.- J.Keller and A.Garritz, Nota Técnica número 6. Dpto. de Química Teórica (1978).
- 28.- F.A.Cotton and G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry 3a. Ed. 1979 John Wiley and sons Inc.
- 29.- M.C.Desjonquères, F.Cyrot-Lackmann, et al, Journal de Physique. Lettres 36, L45 (1975).
- 30.- K.Terakura and I.Terakura, J. Phys. Soc. Jap. 39, 356 (1975).
- 31.- F.J.Arlinghaus, J.G.Gay and J.R.Smith, Phys. Rev. B 23, 5152 (1981).
- 32.- B.Lindgren and D.E.Ellis, Phys. Rev. B 26, 636 (1982).
- 33.- D.Tománek, S.Mukherjee and K.H.Bennemann, Phys. Rev. B 28, 665 (1983).
- 34.- J.Keller, M.Castro and A.L.de Paoli, J. Appl. Phys. 8850 (1982).
- 35.- M.Castro, J.Keller and V.R.Magallanes to be published.