

97  
29°

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



MAGNETISMO Y ENLACE QUIMICO EN UN  
CUMULO DE ATOMOS,  $Fe_9$ , INMERSO EN  
MATERIA CONDENSADA: UN ESTUDIO  
TEORICO A PRIMEROS PRINCIPIOS.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
VICENTE SORIA REYES



MEXICO, D. F.

1989

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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.

## I N D I C E

|   | página. |
|---|---------|
| Prefacio  | 1       |
| Capitulo I.   |         |
| I.1 Introducción  | 3       |
| I.2 Sustancias Magnéticas   | 3       |
| I.3 Aspectos microscópicos del magnetismo   | 7       |
| I.4 Resultados teóricos y experimentales<br>del ferromagnetismo en el hierro(bcc) | 15      |
| Capitulo II.  |         |
| II.1 Descripción del problema   | 19      |
| II.2 Metodología  | 19      |
| II.3 Resultados   | 35      |
| II.4 Conclusiones   | 51      |
| Apendices   | 53      |
| Bibliografía  | 76      |

## P R E F A C I O

El estudio del hierro se deriva de la necesidad de comprender lo mejor posible sus propiedades, particularmente aquéllas, que en última instancia dependen de su estructura electrónica. Dentro de éstas, las magnéticas, son de las que más han fascinado a la humanidad. Ha sido la magia de una simple brújula la que ha intrigado y motivado a las mentes más brillantes hacia el desarrollo de las teorías físicas de los fenómenos magnéticos.

El hierro es uno de los pocos elementos que presentan el fenómeno del ferromagnetismo en su estado normal de agregación. En la naturaleza, la gran mayoría de los compuestos que exhiben propiedades magnéticas, están constituidos a base de hierro, por ejemplo la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Por otra parte, teorías geológicas recientes, postulan que el campo magnético de nuestro planeta se debe al hierro que, en estado líquido, circula en el interior del núcleo de la tierra. Mediante la espectrometría de masas a altas temperaturas, se ha observado que en la fase vapor, la actividad catalítica de pequeños cúmulos de hierro se correlaciona fuertemente con sus actividad magnética. Entonces, en cualquier estado de agregación y en una gran diversidad de ambientes fisicoquímicos el hierro exhibe propiedades magnéticas ferromagnéticas.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en calcular, a primeros principios y de manera autoconsistente, la estructura electrónica local de un cúmulo magnético de nueve átomos de Hierro, en la geometría cúbica centrada en el cuerpo (bcc), embebido en el seno del cristal. Este último se modela mediante un entorno del tipo espín polarizado que corresponde a la superposición de los potenciales atómicos, coulómicos más intercambio-correlación, de los átomos que constituyen las "n" primeras capas más cercanas al cúmulo. En nuestro caso "n" fue igual a ocho. La etapa de autoconsistencia se lleva a cabo mediante el método celular de dispersión múltiple con intercambio estadístico  $\chi_{\alpha\beta}$  para los efectos de intercambio y parte de la

correlación electrónica, heurísticamente hemos encontrado que el esquema  $\alpha\beta$  reproduce aproximadamente un 10% de la correlación electrónica.

Anteriormente, se había calculado ya la estructura electrónica local autoconsistente de un solo átomo de hierro embebido en el cristal<sup>(8)</sup>, obteniéndose con este modelo tan sencillo una descripción razonable de algunas propiedades. El tipo de condiciones a la frontera impuestas, genera un número muy grande de resonancias confinadas en el sitio del átomo o cúmulo; en el caso particular de un solo átomo se obtuvieron en total 46 resonancias, correspondientes a la banda de conducción, de diferente componente de momento angular: "s", "p", "d", "f" y "g". Las energías y criterios de ocupación de estos valores propios, determinan si las condiciones a la frontera pueden o no inducir un momento magnético en el sitio atómico. La respuesta fue positiva y en razonable acuerdo con lo observado experimentalmente. Sin embargo, este modelo no permite un análisis de la naturaleza de las interacciones directas entre los momentos magnéticos inducidos en los sitios atómicos.

Pretendemos ahora obtener una mejor descripción del sistema al incluir explícitamente, en el proceso de la autoconsistencia, a los ocho primeros vecinos del átomo central; planteado así, este problema resulta formidable dado el inmenso número de estados generados por las condiciones a la frontera impuestas al cúmulo; esperamos que la estructura electrónica resultante sea lo suficientemente rica y completa para el análisis de las interacciones directas de los átomos de hierro en el cristal así como los efectos involucrados de enlace químico.

En la primera parte de este trabajo se describen los diferentes tipos de materiales magnéticos así como las teorías y métodos de cálculo que se han desarrollado para el estudio del ferromagnetismo. Finalmente, en la segunda parte describimos la metodología de cálculo empleada en este trabajo. A continuación presentamos los resultados teóricos obtenidos, la discusión de ellos, su comparación con los obtenidos mediante otras técnicas teóricas, y las conclusiones que de todo este trabajo se derivan.

## C A P I T U L O I

### I.1 Introducción.

Todas las sustancias presentan propiedades magnéticas y la naturaleza de éstas dependen en última instancia de las propiedades eléctricas de las partículas subatómicas: electrones y nucleones. En determinados ambientes químicos estos portadores dan lugar a diferentes efectos y ordenamientos magnéticos tales como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, etc. La naturaleza de estos fenómenos es enteramente cuántica y la explicación de ellos solo puede darse en el marco de dicha teoría.

A continuación expondremos, escuetamente, algunos aspectos fenomenológicos del magnetismo, lo que nos permitirá efectuar una clasificación de los diferentes comportamientos magnéticos. Mientras que en la sección I.3 tocaremos, también sucintamente, aspectos microscópicos de las sustancias magnéticas. Finalizaremos este capítulo, exponiendo algunos resultados tanto teóricos como experimentales del ferromagnetismo en hierro(bcc), ya que este es el tema central del presente trabajo.

### I.2 Sustancias Magnéticas.

Al pasar un haz de átomos por un campo magnético no uniforme, el haz se divide en dos. Cada uno de ellos es deflectado, en direcciones opuestas, como si cada átomo fuese un dipolo magnético de magnitud<sup>(1)</sup>

$$\mu_B = \frac{e h}{4 \pi m c} \quad , \quad (I.1)$$

siendo  $e$  la carga del electrón,  $h$  la constante de Planck,  $m$  la masa del electrón y  $c$  la velocidad de la luz. A esta unidad fundamental del momento magnético se le conoce como el magnetón de

Bohr. De la ecuación I.1 se observa que el momento magnético del protón es aproximadamente 1836 veces menor que el del electrón, de tal manera que los efectos magnéticos de los núcleos, en general, son mucho más pequeños que los debidos a los electrones, o sea que el comportamiento magnético de las sustancias, en cualquier estado de agregación, queda determinado, principalmente, por la naturaleza de la estructura electrónica del material.

La magnetización de una sustancia se define como el momento magnético por unidad de volumen y se le designa, usualmente, por la letra M.

Existen diferentes clases de materiales magnéticos. Una clasificación fenomenológica muy útil, se basa en el comportamiento de las sustancias en presencia de un campo magnético externo. La magnetización de una sustancia depende del campo externo. En un intervalo definido de campos y temperaturas, se encuentra, experimentalmente, que la magnetización, M, inducida por el campo, H, esta dada por la siguiente expresión

$$M = \chi H \quad , \quad (I.2)$$

en donde al factor de proporcionalidad  $\chi$  se le define como la susceptibilidad magnética, M es la magnetización del material y H el campo externo. El signo y magnitud de  $\chi$  permite clasificar, magnéticamente, a todas las sustancias.

a) Diamagnéticas.- estas sustancias son repelidas por el campo magnético externo. La repulsión es proporcional a dicho campo. Este tipo de comportamiento se debe a las corrientes eléctricas inducidas por el campo, las que a su vez generan los pequeños momentos magnéticos espontáneos que desaparecen cuando se suprime la fuente.

b) Paramagnéticas.- este tipo de sustancias experimentan una atracción hacia un campo magnético externo aplicado. La atracción es directamente proporcional a este campo. El paramagnetismo se debe a los momentos magnéticos de los electrones

desapareados que existen en los átomos, iones, moléculas o cristales. Estos momentos magnéticos se alinean en dirección paralela al campo aplicado de igual manera que los dipolos eléctricos se alinean en presencia de un campo eléctrico.

c) Ferromagnéticas.- además de los dos tipos de sustancias mencionadas, existe un tercero en el que la relación entre la magnetización y el campo magnético externo no es lineal, sino mucho más compleja. En estos materiales el valor de  $\chi$  es muy grande ( $10^5-10^6$ ). A este grupo de materiales se les conoce como ferromagnéticos o antiferromagnéticos y a él pertenecen metales como el hierro, cobalto, níquel y las tierras raras desde el gadolinio hasta el tulio así como compuestos de ellos y algunas aleaciones de cromo y manganeso.

| Tipo                 | Signo de $\chi_m$ | Magnitud de $\chi_m$ en cgs | Dependencia de $\chi_m$ sobre H | Origen  |
|----------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| Diamagnetismo        | -                 | $1-500 \times 10^{-6}$      | Indep.                          | Carga electrónica   |
| Paramagnetismo       | +                 | $0-10^{-2}$                 | Indep.                          | Movimiento espín-orbita de los elec. en at. individuales.                   |
| Ferromagnetismo      | +                 | $10^{-2}-10^6$              | Dependiente                     | Interacción de tipo cooperativo entre los momentos magnéticos individuales. |
| Anti-ferromagnetismo | +                 | $0-10^{-2}$                 | Puede ser Dependiente           |   |

Tabla I.1.- Principales tipos de comportamiento magnético.

El diamagnetismo es independiente de la temperatura mientras que para los casos paramagnético y ferromagnético la susceptibilidad exhibe los siguientes comportamientos.

a) En las sustancias paramagnéticas, la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura

$$\chi_m = C / T \quad , \quad (I.3)$$

en donde T es la temperatura absoluta y C es una constante, característica de cada sustancia, conocida como la constante de Curie. A la ecuación I.3 se le conoce como la ley de Curie y en una primera aproximación esta ley es extraordinariamente útil para cotejar los resultados experimentales<sup>(1,2)</sup>.

Si todas las sustancias paramagnéticas obedecieran la ley de Curie, al trazar el inverso de  $\chi$  vs T, la ordenada al origen de la recta resultante sería igual a cero. Sin embargo existen algunas sustancias cuya ordenada al origen se desvía del cero y puede ser tanto positiva como negativa. Este tipo de sustancias paramagnéticas quedan representadas por una ligera modificación a la ley de Curie

$$\chi_m = C / (T - \theta) \quad , \quad (I.4)$$

en donde  $\theta$  es la ordenada al origen. Esta ecuación es la ley de Curie-Weiss, a  $\theta$  también se le conoce como la constante de Weiss.

b) En las sustancias ferromagnéticas, la relación entre la susceptibilidad y la temperatura es más complicada. Al graficar el comportamiento de la susceptibilidad, en función de la temperatura, encontramos una discontinuidad en alguna temperatura,  $T_c$ , llamada temperatura de Curie. Arriba de la temperatura de Curie la sustancia sigue la ley de Curie o la de Curie-Weiss o sea que se comporta como una sustancia paramagnética. Sin embargo, abajo de la temperatura de Curie, la susceptibilidad de esta sustancia exhibe un comportamiento diferente al de las sustancias paramagnéticas. Abajo de  $T_c$  el valor de  $\chi$  es muy grande. Esto

lleva a postular que los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinean paralelamente unos a otros, vía alguna interacción. A una región del material ferromagnético en donde todos los espines apuntan en la misma dirección se le llama dominio magnético.

c) En las sustancias antiferromagnéticas existe, como en el caso anterior del ferromagnetismo, una temperatura característica,  $T_N$ , llamada temperatura de Néel. Arriba de  $T_N$  la sustancia tiene un comportamiento de una sustancia paramagnética, pero abajo de la temperatura de Néel la susceptibilidad cae con el decrecimiento de la temperatura.

### 1.3 Aspectos microscópicos del magnetismo.

La ecuación maestra para el estudio teórico de la susceptibilidad magnética de átomos, iones o moléculas, así como la de aquellos sólidos que pueden ser representados por una colección de iones ligeramente deformados (cristales moleculares, iónicos, aislantes, etc.) está dada por<sup>(5)</sup>

$$\Delta E_n = \mu_B H \cdot \langle n | L_z + g_0 S_z | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B H \cdot (L_x + g_0 S_x) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8\pi c^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle, \quad (I.5)$$

donde  $H$  es el campo magnético externo,  $\Delta E$  es la energía del sistema en presencia del campo,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, igual a  $0.927 \times 10^{-20}$  erg/G ó  $0.579 \times 10^{-8}$  eV/G,  $g_0$  es el factor  $g$  electrónico que para mediciones en sólidos es igual a 2,  $L$  es el momento angular orbital total en unidades de  $\hbar$ ,  $S = \sum s_i$  es el espín total del sistema y  $n$  es el  $n$ -ésimo estado estacionario del sistema.

Para iones de capa electrónica cerrada, tanto el espín total como el momentum angular total son iguales a cero, en el estado basal del sistema, por lo tanto solo el tercer término de la ecuación 1.5 contribuye al cambio de la energía del ión por el campo aplicado, en este caso la susceptibilidad esta dada por

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad , \quad (I.6)$$

esta expresión se conoce como la susceptibilidad de Larmor. El término diamagnético se aplica a todos los iones y átomos de capa cerrada como son los gases nobles, los iones alcalinos, etc. De la ecuación I.6 se infiere que la susceptibilidad en estas especies es negativa o sea que el momento magnético inducido esta en dirección opuesta al campo aplicado.

Las susceptibilidades estan reportadas, en la literatura como susceptibilidades molares, o sea la susceptibilidad dada por (I.6) multiplicada por el volumen en una mol de sustancia:

$$\chi^{\text{molar}} = -Z_1 N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_1 \left( \frac{e^2}{h c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \quad , \quad (I.7)$$

en donde  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ,  $e^2/hc = 1/137$ ,  $N_A =$  número de Avogadro y

$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$  esta definido como el promedio del cuadrado de los radios y  $Z_1$  es el número total de electrones por ión. Al sustituir todos estos valores en la ecuación anterior obtenemos que

$$\chi^{\text{molar}} = -0.79 Z_1 \times 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \quad \text{cm}^3/\text{mol} \quad , \quad (I.8)$$

pero como la cantidad  $\langle (r/a_0)^2 \rangle$  es del orden de la unidad se obtiene finalmente que las susceptibilidades son del orden de  $10^{-5} - 10^{-6}$ .

Para iones de capas parcialmente ocupadas existen dos casos de paramagnetismo.

a) Para iones de capa abierta y en el caso particular de aquellas especies que les falta un electrón para obtener la configuración de capa semillena se cumple que  $J = |L - S| = 0$ , el estado basal del sistema es no-degenerado, y por consideraciones de simetría, de los estados con  $J = 0$ , el término lineal en I.5 es igual a cero. Sin embargo, el segundo término en I.5 es diferente de cero y el corrimiento de la energía del estado basal del sistema, debido al campo  $H$ , está dado por

$$\Delta E = \frac{e^2}{8\pi c^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B H \cdot (L + g_0 S) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (I.9)$$

Cuando los sólidos contienen  $N/V$  de estos iones por unidad de volumen la susceptibilidad es

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = \frac{N}{V} \left[ \frac{e^2}{4\pi c^2} \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z + g_0 S_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right] \quad (I.10)$$

el primer término es justamente la susceptibilidad diamagnética de Larmor, pero el segundo término tiene el signo opuesto al primero ya que las energías de los estados excitados,  $E_n$ , necesariamente exceden a la del estado basal,  $E_0$ . Este término favorece el alineamiento de los momentos magnéticos de los iones en dirección paralela al campo; este es el origen del comportamiento paramagnético de las sustancias. Esta corrección a la

susceptibilidad diamagnética de Larmor es conocida como el paramagnetismo de Van Vleck. Resumiendo, el comportamiento magnético de los iones de capa abierta esta determinado por un balance entre el diamagnetismo de Larmor y el paramagnetismo de Van Vleck, pero dado que este último es más grande que el primero, el efecto paramagnético enmascara casi totalmente al diamagnético.

b) Para  $J \neq 0$ , el estado basal del sistema es  $(2J+1)$  degenerado, en este caso el primer término de la ecuación I.5 es diferente de cero y, además, es mucho mayor que los dos términos restantes. Para evaluar la energía libre del sistema, a una temperatura,  $T$ , dada y en un campo magnético aplicado, se tiene que efectuar el promedio sobre los  $2J+1$  estados; encontrándose que a altas temperaturas la susceptibilidad del sistema esta dada por

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} , \quad k_B T \gg g\mu_B H , \quad (I.11)$$

6

$$\chi^{\text{molar}} = N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} , \quad (I.12)$$

en donde  $g$  es el factor de Landé y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Pero esta expresión tiene la forma de la ley de Curie,  $\theta/T$ , encontrada experimentalmente. La ecuación I.12 permite obtener una expresión teórica para  $\theta$ . A la luz de estos resultados, la susceptibilidad magnética en estos sistemas se debe a la orientación de los momentos magnéticos permanentes de los iones por el campo magnético. A pesar de que se tiene la restricción  $k_B T \gg g\mu_B H$ , se encuentra que la ley de Curie, (I.12), se satisface para un intervalo grande de campos y temperaturas.

El cociente de la susceptibilidades paramagnéticas y diamagnéticas esta dado por

$$\frac{\chi_{\text{para}}}{\chi_{\text{dia}}} = - \frac{2J(J+1)}{Zk_B T} \frac{\hbar^2}{m \langle r^2 \rangle} \quad (I.13)$$

en donde todos los símbolos retienen el significado que se les ha asignado anteriormente, y al darles el valor estimado que les corresponde se encuentra que

$$\chi_{\text{para}} = 10^3 \chi_{\text{dia}} \quad (I.14)$$

Pero ya se había encontrado que  $\chi_{\text{dia}} \approx 10^5 - 10^6$ , de tal manera  $\chi_{\text{para}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ . Tambien en este caso el paramagnetismo enmascara al diamagnetismo.

La susceptibilidad en un metal se puede describir como una serie de contribuciones. Una de ellas es la de los iones libres paramagnéticos que obedecen la ley de Curie, (I.12), bastante bien. Esta situación se cumple en cristales aislantes constituidos de tierras raras, que tienen capas "f" parcialmente ocupadas. En este caso la ley de Curie se cumple de la siguiente forma:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (I.15)$$

en donde p es el magnetón de Bohr efectivo dado por

$$p = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (I.16)$$

Por otra parte, la aplicación de esta ley a cristales de elementos de transición da buenos resultados si se considera que  $J = L+S = S$ , como si el momento orbital total "L" se hubiese cancelado o suprimido (quenching).

Sin embargo, no hemos tocado la contribución de los electrones de conducción a la susceptibilidad total del sistema. Los electrones de conducción de un metal no están espacialmente localizados como los electrones en átomos libres. La  $\chi$  de los electrones de conducción se puede obtener, pero la deducción es muy complicada debido al movimiento orbital del electrón, si despreciamos la respuesta orbital, obtenemos que la susceptibilidad tiene la forma<sup>(5)</sup>

$$\chi = \mu_B^2 g(c_F) \quad (I.17)$$

donde  $g(c_F)$  es la densidad de niveles electrónicos a la energía de Fermi,  $c_F$ . A esta expresión se le conoce como la susceptibilidad magnética de Pauli. En contraste con la susceptibilidad de los iones paramagnéticos dada por la ley de Curie, la susceptibilidad de Pauli de los electrones de conducción es esencialmente independiente de la temperatura y muy pequeña, del orden de  $10^{-6}$ .

El movimiento electrónico orbital da lugar a efectos diamagnéticos de los electrones de conducción, esto es conocido como el diamagnetismo de Landau y se encuentra que<sup>(5)</sup>

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}} \quad (I.18)$$

Estas serían las principales fuentes del magnetismo en un metal normal dado. Pero en los materiales ferromagnéticos existe otra fuente de magnetismo extraña y diferente a las anteriores que produce una susceptibilidad,  $\chi$ , anormalmente grande. El tratamiento de  $\chi$  en estos sistemas es muy complicado y se puede decir que es un problema aún no resuelto<sup>(9)</sup>. El desarrollo de la mecánica cuántica explicó, al menos cualitativamente, la naturaleza de las interacciones que producen el estado magnético que presentan las sustancias ferromagnéticas. Para estas sustancias que tienen un momento magnético permanente, dicha teoría sugiere que los momentos magnéticos en los sitios atómicos

se encuentran arreglados de una forma regular, lo que lleve a postular la existencia de una interacción interna (interacción de intercambio) que tiende a alinear los momentos magnéticos atómicos paralelamente unos con otros, inicialmente a esta interacción se le denomina como el "campo molecular". Al efecto del campo molecular se le opone un efecto desorientador, causado por la temperatura, o sea que para altas temperaturas se destruye el ordenamiento de los momentos magnéticos.

La interacción de intercambio no ha sido fácil de tratar en los métodos teóricos, a primeros principios, aplicados a sistemas ferromagnéticos; las aproximaciones involucradas para el tratamiento del intercambio han dado lugar a dos modelos, en principio complementarios, que se exponen escuetamente a continuación.

1) el primero de ellos propone un modelo en donde se localiza enteramente al momento magnético en cada sitio atómico e interacciona con otros momentos magnéticos situados en otros sitios atómicos. La aportación de esta interacción al Hamiltoniano consiste en reemplazar por un potencial, dependiente del espín, la interacción electrón-electrón. El espín-Hamiltoniano resultante, conocido también como el Hamiltoniano de Heisenberg, tiene la forma

$$H_s = - \sum_{i,j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \quad (I.19)$$

al parámetro,  $J$ , se lo denomina la integral de intercambio, cuyo valor permite diferenciar entre el ferromagnetismo ( $J > 0$ ) y el antiferromagnetismo ( $J < 0$ ). Con este modelo fueron caracterizadas varias estructuras magnéticas tales como el antiferromagnetismo, el ferrimagnetismo, el helimagnetismo, etc (véase la figura I.1).

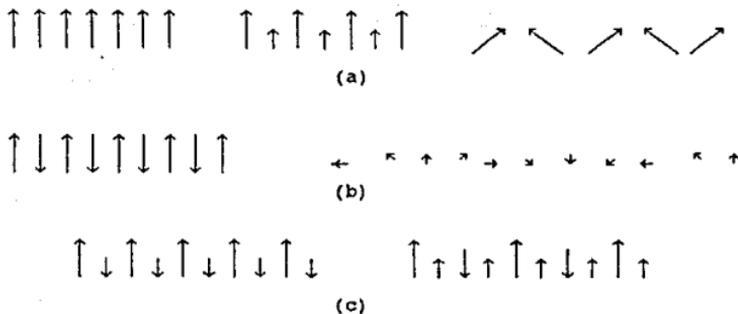


Figura I.1. Posibles arreglos lineales de espín ilustrando los ordenamientos: (a) ferromagnetismo, (b) anti-ferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo.

A pesar de esto existen resultados contradictorios en el cálculo de la integral de intercambio, sin despreciar la desventaja de que no puede ser derivable de las ecuaciones fundamentales.

2) Para los años 30 y antes de la segunda Guerra Mundial se terminó de elaborar la estructura del modelo de los electrones errantes o itinerantes (modelo colectivo), en la que se supone que los transportadores del magnetismo en un ferromagneto son los electrones deslocalizados. Stoner<sup>(52)</sup> supone en su modelo, que los electrones en un sistema ferromagnético son del tipo de electrones libres ó itinerantes y concluye que a baja temperatura y con fuertes interacciones de intercambio se obtendría un estado basal ferromagnético. En este modelo, el magnetismo, y con él los espines localizados desaparecen a la temperatura de Curie. La susceptibilidad en el modelo de Stoner esta dada por la siguiente expresión<sup>(12)</sup>

$$\chi = \frac{2\mu_B^2 N(\epsilon_F)}{1 - IN(\epsilon_F)} \quad (I.20)$$

en donde el término  $[1 - IN(\epsilon_F)]^{-1}$  se conoce como exacerbamiento,  $N(\epsilon_F)$  es la densidad de estados al nivel de Fermi e  $I$  es la integral de Stoner. En esta teoría el parámetro  $I$  juega un papel fundamental, ya que, en principio, contiene las interacciones de intercambio de los electrones itinerantes tipo "d".

Slater<sup>(15)</sup>, quien ha criticado acervamente a Heisenberg, ha sido otro de los defensores del empleo de la teoría de bandas. Para este autor la distancia internuclear es un parámetro básico en la determinación del ferromagnetismo, pues de ella dependería la anchura de la bandas para ambos espines, y con ello, la existencia o ausencia de una mayoría de electrones con un espín dado<sup>(11)</sup>.

Este modelo predice bien ciertas propiedades magnéticas como los desdoblamientos de las bandas, debido al intercambio, pero solo a la temperatura de 0°K, mientras que a temperaturas finitas ya no da bien estos desdoblamientos.

Actualmente existe todavía una diversidad de opiniones sobre cual de los dos métodos es el mejor. Las evidencias experimentales muestran que los electrones pueden estar descritos por los estados de banda deslocalizados (espectroscopia de fotoemisión), mientras que por otro lado se sugiere un modelo localizado (susceptibilidad, factores de forma magnéticos, etc.).

En los últimos años las investigaciones que se han llevado a cabo se enfocan a la unificación de ambos métodos.

#### I.4 Resultados teóricos y experimentales del ferromagnetismo en el hierro(bcc).

Estudiar a los materiales ferromagnéticos no fué tarea fácil, puesto que no se tenían las herramientas teóricas y computacionales con que hoy se cuentan. Antes de la segunda Guerra Mundial solo se pudo describir de una manera semicuantitativa lo que ocurre en los sistemas que presentan el fenómeno de

ferromagnetismo. Para empezar, se encontró que cuando se tomaba a la función de onda atómica con espín polarizado se tenía una energía total más profunda que cuando se tomaba a la función con espín restringido, esto sugería, fundamentalmente, que los cálculos en los materiales ferromagnéticos fueran del tipo espín polarizado. Slater propuso para el grupo del hierro (hierro, cobalto y níquel) la existencia de una alta densidad de estados, al nivel de Fermi, con bandas muy estrechas provenientes de los electrones "3d", en donde el nivel de Fermi quedaba dentro de las bandas "3d", o sea que estas bandas estaban parcialmente ocupadas. Este panorama explica la magnetización en estos materiales y sugiere una ocupación fraccional dentro de las esferas atómicas, así como la presencia de huecos en ambas bandas.

Después de la segunda Guerra Mundial se desató un avance científico muy fuerte debido a los desarrollos realizados en el terreno de la computación. Wood<sup>(27)</sup>, Mattheiss<sup>(28)</sup>, Hubbard<sup>(31)</sup>, empleando diferentes aproximaciones, comienzan a describir con cierto detalle a la densidad de estados. Se observa entre ellos cierta dificultad en la determinación de la configuración, así como en el valor del desdoblamiento de las bandas por efecto del término de intercambio-correlación.

El desarrollo de la espectroscopia de fotoemisión<sup>(46, 47, 48, 49)</sup>, ha impulsado más los estudios de la teoría de bandas ya que pueden obtener excelentes densidades de estados. Estos experimentos describen que existe una magnetización negativa de los electrones tipo "4s" y "4p", esta magnetización es muy pequeña comparada con la de los "3d".

Duff y Das<sup>(33)</sup> hacen un trabajo extenso en el calculo de diversas propiedades ferromagnéticas del hierro, incorporando ciertas aproximaciones al término de intercambio-correlación. Obtienen una magnetización en los "4s" positiva no concordante con los valores experimentales.

Un esquema que se empleó ampliamente para modelar los efectos de intercambio fué el  $\chi_\alpha$ . El valor del parámetro  $\alpha$  fué verificado por Connolly y el grupo de Japón que lo forman Wakoh y Yamashita<sup>(30)</sup> (WY) para las propiedades ferromagnéticas del hierro,

cobalto y níquel; sus resultados muestran que cuando el valor de  $\alpha$  es igual  $2/3$  se obtienen resultados que comparan mejor con el experimento que los obtenidos con  $\alpha = 1$ . Esta fué una de las primeras evidencias de que los valores de  $\alpha$  son menores que la unidad son preferidos en cálculos de bandas de energía, en sistemas ferromagnéticos. WY obtienen la configuración atómica  $3d^{7.1} 4s^{0.9}$  para el hierro ferromagnético (bcc).

El grupo de Callaway<sup>(34, 36)</sup> prueba distintos potenciales de intercambio con los cuales permite decidir cual es el que mejor describe las propiedades del hierro ferromagnético. Primero toma distintos valores de  $\alpha$  para el potencial de intercambio y luego prueba el potencial de intercambio de von Barth y Hedin. De los resultados que obtuvieron, el potencial de von Barth y Hedin produce una mejor descripción de las bandas, de la anchura de ésta, de sus desdoblamientos, de las magnetizaciones, de la configuración, etc. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Duff y Das, excepto en la magnetización de los "4s" y "4p". Callaway ya obtiene que las magnetizaciones de los "4s" y "4p" son negativas.

Otro avance científico es la espectroscopia de pequeños cúmulos o agregados de dos o más átomos, los cuales se pueden caracterizar y observar como cambian sus propiedades en función del tamaño del cúmulo. Algunas propiedades del cúmulo son similares a las del cristal. Estos cúmulos tienen una gran aplicabilidad en diversas áreas tanto científicas como tecnológicas. De aquí la motivación por los cálculos de cúmulos. Yang, et al.<sup>(37, 38)</sup> y el grupo de Callaway<sup>(40)</sup> han reportado estructuras electrónicas para cúmulos de hierro. Ellos concuerdan que al agregar más átomos al cúmulo se simula de mejor manera las propiedades del bulto. Calculan valores muy altos de la magnetización, así como un valor negativo y pequeño de esta para los "4s" y "4p", las anchuras de las bandas, la densidad de estados, la configuración electrónica así como sus desdoblamientos concuerdan con los obtenidos por teoría de bandas.

Los estudios más recientes<sup>(41,42,43,44)</sup> se enfocan más hacia la descripción de las distintas fases magnéticas en distintos empaquetamientos del hierro. Con el empleo de los métodos de teoría de bandas se encuentra un mínimo de energía con la variación del parámetro de malla el cual es menor que el experimental, así como una disminución del momento magnético al disminuir la constante de malla. Obtienen cierta regularidad en los desdoblamientos, anchura de las bandas, ubicación del nivel de Fermi así como gran similitud en la densidad de estados. Obtienen cierta concordancia con el experimento al calcular el módulo de bulto y la energía de cohesión. Encuentran que el Fe(bcc) exhibe, en el intervalo de volumen que estudian, una fase ferromagnética estable, pero para Fe(fcc) obtienen tres fases estables: una no magnética, una de espín bajo y otra de espín alto. Sin embargo aún no se ha podido modelar bien con teoría de bandas las propiedades a temperatura finita.

Por otro lado los primeros estudios de los efectos relativistas<sup>(45)</sup> a mayor profundidad en este sistema, parecen producir muy buenos resultados, por lo que todavía queda mucho por hacer en este campo.

## CAPITULO II.

### II.1. Descripción del problema.

Los elementos de transición que presentan el fenómeno del ferromagnetismo en sus estados normales de agregación son el hierro, cobalto y níquel. Existe una gran semejanza entre sus propiedades. Sin embargo, es el hierro, el que presenta la magnetización más alta de ellas, 2.22 spa; de donde se anticipa que al momento magnético presenta una alta localización en los sitios atómicos. Por esta razón este sistema es idóneo para un estudio mediante el método de cúmulos inmersos en materia condensada que expondremos en II.2.

Así, este trabajo es una continuación de la tesis doctoral de Garritz<sup>(11)</sup> en donde se calculó un sólo átomo de hierro dentro de un entorno cristalino polarizado. Y pretendemos remontar un peldaño más al calcular de manera autoconsistente, la estructura electrónica de un cúmulo de nueve átomos de hierro (central más sus primeros ocho vecinos dispuestos en el empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo (bcc), del cristal en la fase  $\alpha$ ), inmerso en el seno del bulto. Esperamos que la inclusión explícita de la primera capa de vecinos en el proceso autoconsistente nos permita analizar los efectos del enlace químico así como los momentos magnéticos mismos.

### II.2. Metodología.

El  $\alpha$ -hierro, en el empaquetamiento bcc, es una fase ferromagnética hasta  $T_c=1043^\circ\text{K}$ , en donde ocurre la transición a la fase  $\beta$  (fcc, cúbico centrado en las caras) paramagnética; para temperaturas mayores,  $1201^\circ\text{--}1803^\circ\text{K}$ , la fase estable es la  $\gamma$  de estructura bcc, que también es paramagnética.

En lo que resta de esta parte veremos la serie de pasos que dimos para la construcción del potencial del cúmulo y el de su entorno polarizado, así como el criterio elegido para la ocupación de los valores propios del espectro electrónico del cúmulo y la manera de llevar a la convergencia a este sistema.

### II.2.1 Densidades electrónicas atómicas.

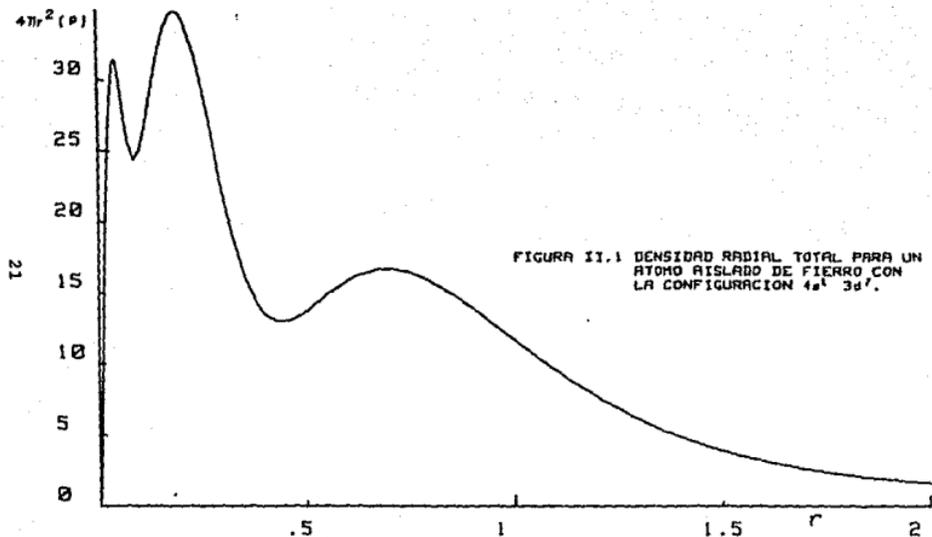
Realizamos un cálculo tipo espín polarizado para un solo átomo de hierro, en espacio libre, para generar la densidad electrónica correspondiente a una configuración dada, este cálculo se lleva a cabo con el programa para átomos e iones denominado HEX, que incluye los efectos de intercambio y parte de la correlación mediante el esquema  $\chi_{\alpha\beta}$ , con  $\alpha = 2/3$  y  $\beta = 0.0025$ , adicionalmente, también se incluyen efectos relativistas; la densidad total se obtiene a partir de funciones de onda monoeléctricas:

$$\rho_{at}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

donde  $\phi_j(\mathbf{r})$  es el  $j$ -ésimo espín orbital ocupado y  $\mathbf{r}$  es el conjunto de coordenadas del electrón correspondiente. Se empleó la configuración  $3d^7 4s^1$  con la que se obtuvo una densidad atómica de partida (véase la figura II.1). La elección de esta configuración es simplemente porque es una de las más cercanas a la configuración del átomo en el cristal. En efecto,  $3d^7 4s^1$  es una configuración ampliamente empleada en teoría de bandas.

De la densidad electrónica atómica se calculan los potenciales atómicos,  $V_{at}(\mathbf{r})$ , vía la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V_{at}(\mathbf{r}) = -\rho_{at}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.2})$$



## II.2.2 Potencial molecular.

a) Consideramos las  $n$  primeras capas de vecinos a un átomo central dado (las diferentes distancias y número de vecinos en cada una de ellas se muestran en la tabla II.1) para llevar a cabo la superposición de los potenciales atómicos; en la cual se toma sólo la parte esféricamente simétrica de cada uno de los átomos en las " $n$ " capas, referidos al átomo central. Es así como se obtiene la parte Coulómbica del potencial del "cristal".

b) De igual manera se superpone la parte esféricamente simétrica de las densidades atómicas para obtener una densidad total del cúmulo  $y$ , finalmente, a partir de esta última obtenemos el potencial de intercambio-correlación del sistema empleando la aproximación  $\alpha_{\alpha\beta}$ :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = [\alpha + \beta G(\rho)] V_{xc}(\rho) \quad , \quad (II.3)$$

en donde los parámetros " $\alpha$ " y " $\beta$ " toman los valores de  $\frac{2}{3}$  y 0.0025 respectivamente,

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{2\nabla^2 \rho}{\rho} \right] \quad , \quad (II.4)$$

y

$$V_{xc}(\rho) = -6 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad , \quad (II.5)$$

c) Con la suma de estos potenciales obtenemos el potencial molecular total de la forma:

$$V(\mathbf{r}) = V_c([\rho], \mathbf{r}_1) + V_{xc}([\rho], \mathbf{r}_1) \quad , \quad (II.6)$$

donde  $V_c([\rho], \mathbf{r}_1)$  es el potencial Coulómbico y  $V_{xc}([\rho], \mathbf{r}_1)$  es el potencial de intercambio y correlación (véase las figuras II.2 y II.3).

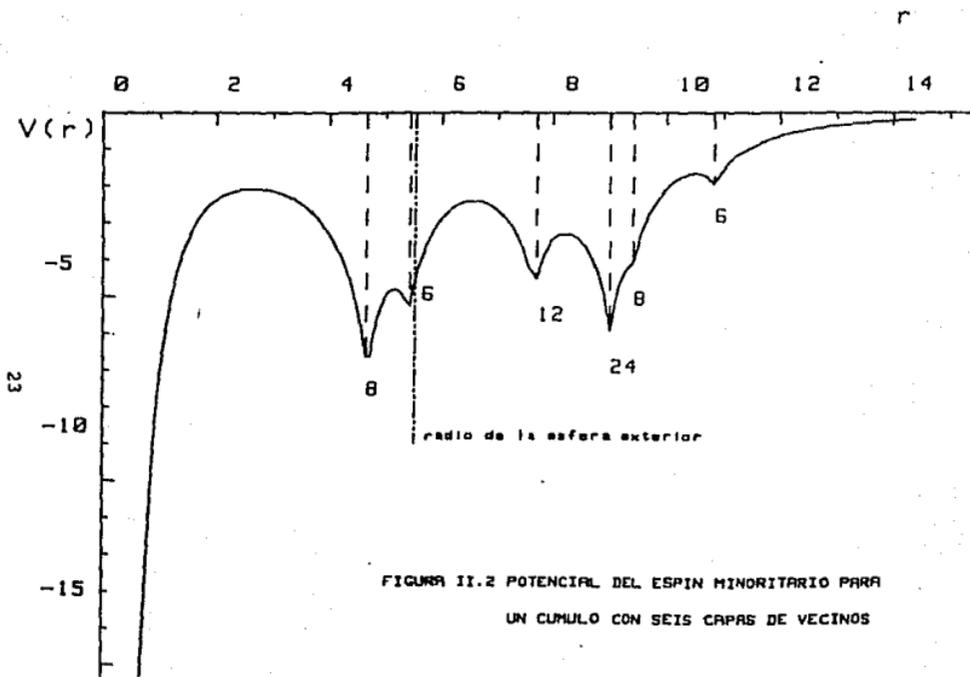


FIGURA II.2 POTENCIAL DEL ESPIN MINORITARIO PARA  
UN CUMULO CON SEIS CAPAS DE VECINOS

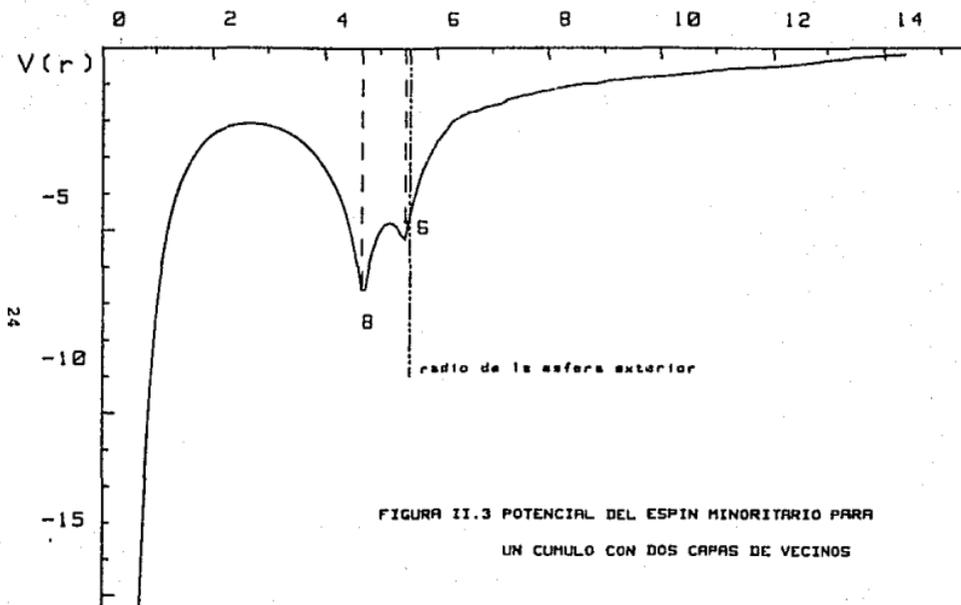


FIGURA II.3 POTENCIAL DEL ESPIN MINORITARIO PARA  
UN CUMULO CON DOS CAPAS DE VECINOS

| n°capa | n°vecinos | distancia (a.u.) |
|--------|-----------|------------------|
| 1      | 8         | 4.6911           |
| 2      | 6         | 5.4188           |
| 3      | 12        | 7.6605           |
| 4      | 24        | 8.9828           |
| 5      | 8         | 9.3822           |
| 6      | 6         | 10.8366          |

Tabla II.1. n° de capas y vecinos. Las distancias a un átomo central dado corresponden a las observadas experimentalmente.

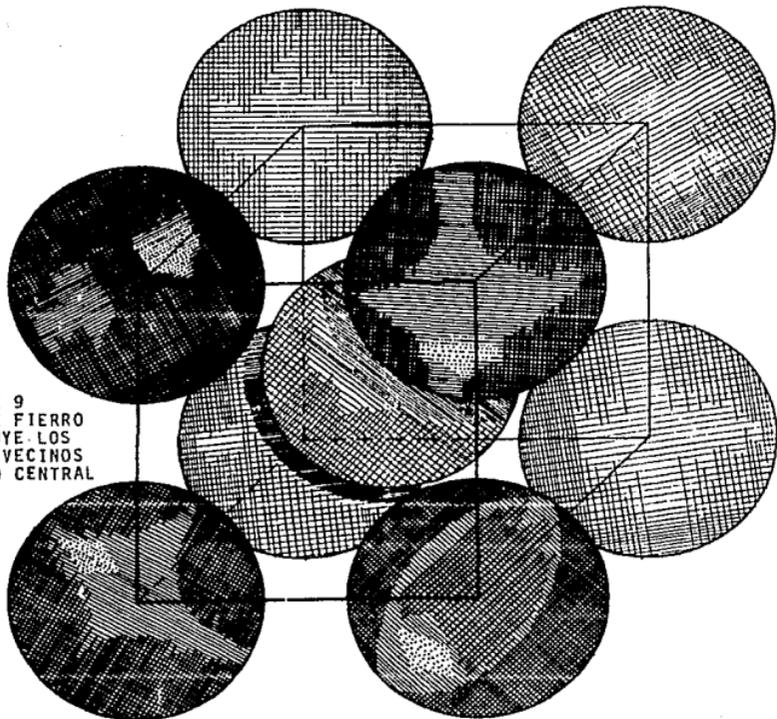
#### II.2.4 Radios y simetría del cúmulo.

A partir de este momento comenzaremos a modelar al cristal.

a) Los radios de las regiones atómicas y exterior del cúmulo.

El radio de la esfera exterior (5.5164 a.u.) que contiene al cúmulo corresponde al tamaño de una esfera de nueve veces el volumen por átomo ( $\rho_{Fe} = 7.86 \text{ gm/cm}^3$ ). En consecuencia el volumen de la esfera exterior sí tiene un significado físico. O sea que nuestra partición del sistema es en espacio real,  $r$ , igual que en teoría de bandas. Por otra parte, los radios de las esferas atómicas se podrían elegir siguiendo diferentes criterios que ya han sido establecidos dentro del contexto del método celular. En este caso elegimos la opción más sencilla que es la de asignar radios a las esferas atómicas que corresponden a la configuración muffin-tin (véase la tabla II.2 y la figura II.4).

FIGURA II.4 CUMULO DE 9  
ATOMOS DE FIERRO  
QUE INCLUYE LOS  
PRIMEROS VECINOS  
DEL ATOMO CENTRAL



| Atomo           | Coordenadas |         |         | radio<br>(u.a.) |
|-----------------|-------------|---------|---------|-----------------|
|                 | x           | y       | z       |                 |
| Esfera exterior | 0.0000      | 0.0000  | 0.0000  | 5.5164          |
| fierro central  | 0.0000      | 0.0000  | 0.0000  | 2.3455          |
| fierro 2        | 2.7084      | 2.7084  | 2.7084  | 2.3455          |
| fierro 3        | -2.7084     | 2.7084  | 2.7084  | 2.3455          |
| fierro 4        | -2.7084     | -2.7084 | 2.7084  | 2.3455          |
| fierro 5        | -2.7084     | -2.7084 | -2.7084 | 2.3455          |
| fierro 6        | 2.7084      | -2.7084 | 2.7084  | 2.3455          |
| fierro 7        | 2.7084      | -2.7084 | -2.7084 | 2.3455          |
| fierro 8        | 2.7084      | 2.7084  | -2.7084 | 2.3455          |
| fierro 9        | -2.7084     | 2.7084  | -2.7084 | 2.3455          |

Tabla II.2. Coordenadas y radios para el cúmulo de nueve átomos de fierro.

b) Simetría del cúmulo. Los nueve átomos del cúmulo están dispuestos en la simetría cúbica bcc del cristal. Dado que la función de onda total debe satisfacer los requerimientos de simetría del sistema, se obtuvo una base simetrizada, dentro del contexto de la combinación lineal de orbitales atómicos, CLOA, mediante un programa de grupos puntuales (Group Theory). La simetría del cúmulo es  $O_h$  y consta de ocho representaciones irreducibles.

#### II.2.5 Estructura electrónica de $Fe_9$ .

Se efectúa una búsqueda exhaustiva de los valores propios del sistema, contenidos dentro de la esfera exterior empleando el método celular de dispersión múltiple, esta es la etapa en donde se conjunta todo lo obtenido anteriormente. Durante todo el proceso iterativo mantuvimos el potencial exterior congelado para simular de esta manera la influencia que este potencial polarizado ejerce sobre la estructura electrónica local del cúmulo,  $Fe_9$ .

Para cada una de las representaciones obtenemos un conjunto de valores propios ( $\epsilon_i$ ) (véase la figura II.5). En este primer esquema podemos ver tres zonas bien definidas:

a) la parte más profunda que va desde  $-3.5$  hasta  $-2.93$  Ry, todos estos valores propios corresponden a la esfera exterior.

b) la parte intermedia que va de  $-2.93$  a  $-1.10$  Ry, es de carácter intersticial.

c) la zona menos profunda es en donde se describen con mayor definición las combinaciones lineales de los electrones asociados a los orbitales "d" y "s", tanto de los primeros vecinos como del átomo central, es entonces ésta la región de interés. En esta región, los primeros en aparecer, en orden de profundidad, son los correspondientes al enlace del átomo central con los primeros vecinos y entre los vecinos mismos. En esta primera descripción de niveles se encuentra que los valores propios para el átomo central caen en una región del espectro diferente a la región en donde ocurren los valores propios de los ocho primeros vecinos; esto se debe a que ambos tipos de átomos están representados por potenciales diferentes. Si mediante este cúmulo pretendemos describir al cristal, al final de la autoconsistencia ambos potenciales atómicos deberían de ser iguales. Los niveles que están un poco arriba de los anteriores, alrededor de  $-1.10$  a  $-0.20$  Ry, son de carácter "d" y "s" de la primera capa de vecinos; más arriba se sitúan los valores propios de tipo "d" y "s" del átomo central, estos últimos se encuentran en las primeras tres representaciones de simetría  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $T_{2g}$  debido a las propiedades del grupo puntual del cúmulo.

Notamos que el desdoblamiento de las bandas del espín mayoritario respecto al minoritario, debido al intercambio, van desde  $0.042$  hasta  $0.141$  Ry para los valores propios en la región de interés, y en promedio es de  $0.055$  Ry en la región más profunda. Estos desdoblamientos son altos pero, menores a los que ocurren en el átomo libre (véase la tabla II.3).

# NIVELES ENERGETICOS Fe-9

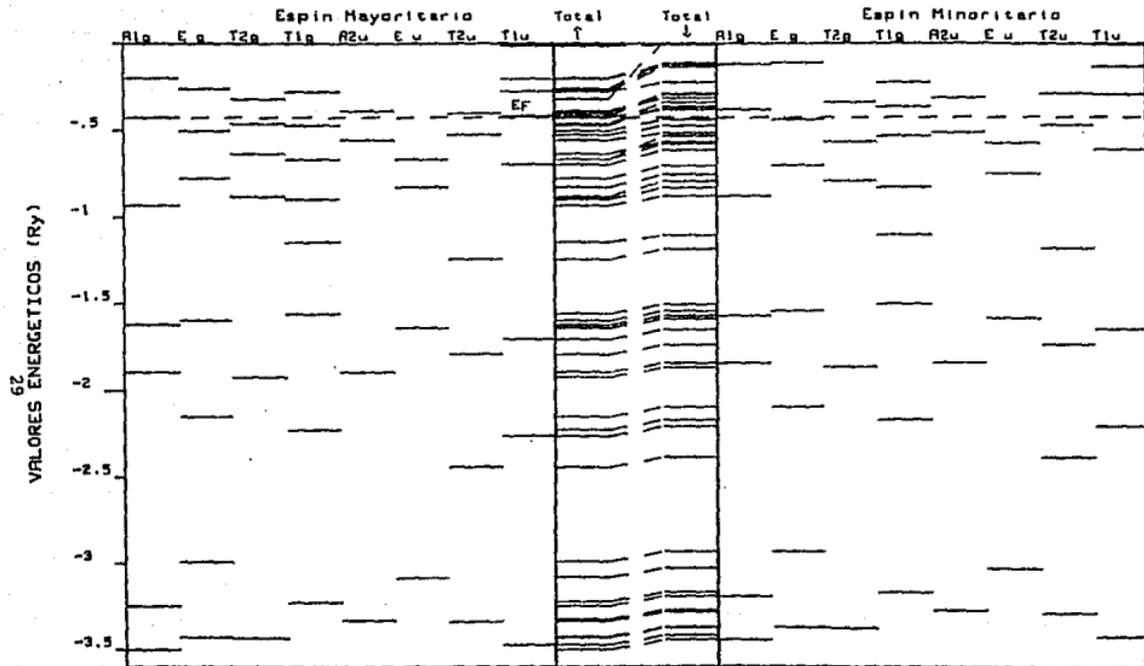


FIGURA II.5 DESCRIPCION DE LOS VALORES PROPIOS DE LA 1era. ITERACION

| Valor propio*   | Representaciones irreducibles |                |                 |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
|---|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|--|---|---|---|--|--|--|--|--|-------------------------------------|--------|--------|--------|--|--|--|--|--|--------------------|--------|--|--|--|--|--|--|--|
|   | A <sub>1g</sub>               | E <sub>g</sub> | T <sub>2g</sub> | T <sub>1g</sub> | A <sub>2u</sub> | E <sub>u</sub> | T <sub>2u</sub> | T <sub>1u</sub> |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 1   | 0.055                         | 0.055          | 0.055           | 0.055           | 0.055           | 0.055          | 0.055           | 0.055           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 2   | 0.057                         | 0.059          | 0.057           | 0.058           | 0.053           | 0.054          | 0.059           | 0.058           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 3   | 0.055                         | 0.057          | 0.089           | 0.055           | 0.042           | 0.074          | 0.057           | 0.057           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 4   | 0.055                         | 0.056          | 0.068           | 0.042           | 0.073           | 0.088          | 0.061           | 0.081           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 5   | 0.055                         | 0.074          | 0.121           | 0.068           |                 |                | 0.053           | 0.121           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 6   | 0.046                         | 0.065          |                 | 0.141           |                 |                | 0.109           | 0.137           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 7   | 0.076                         | 0.146          |                 | 0.105           |                 |                |                 | 0.068           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| 8   |                               |                |                 | 0.052           |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio  | 0.057                         | 0.073          | 0.078           | 0.072           | 0.056           | 0.068          | 0.066           | 0.073           |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio general (Fe <sub>9</sub> ) = 0.0678 Ry   |                               |                |                 |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| Atomo libre (Fe) d <sup>+</sup> - d <sup>+</sup> (HEX) = 0.1024 Ry  |                               |                |                 |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">s</td> <td style="text-align: center;">p</td> <td style="text-align: center;">d</td> <td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>Atomo en el cristal<sup>(11)</sup></td> <td style="text-align: center;">0.0754</td> <td style="text-align: center;">0.0793</td> <td style="text-align: center;">0.1061</td> <td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>Promedio general =</td> <td colspan="8" style="text-align: center;">0.0878</td> </tr> </table> |                               |                |                 |                 |                 |                |                 |                 |  | s | p | d |  |  |  |  |  | Atomo en el cristal <sup>(11)</sup> | 0.0754 | 0.0793 | 0.1061 |  |  |  |  |  | Promedio general = | 0.0878 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | s                             | p              | d               |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| Atomo en el cristal <sup>(11)</sup>   | 0.0754                        | 0.0793         | 0.1061          |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio general =  | 0.0878                        |                |                 |                 |                 |                |                 |                 |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                    |        |  |  |  |  |  |  |  |

\* El ordinal va en orden de profundidad de los valores propios.

Tabla II.3. Desdoblamientos debidos al intercambio para cada pareja de valores propios en cada representación irreducible de la primera iteración (en Rydberg).

Los valores propios que definen al core no se incluyen en la figura II.5, sin embargo, tales valores entran en el proceso de autoconsistencia bajo la aproximación de considerarlos atómicos.

## II.2.7 Ocupación.

Una vez encontrado el espectro de valores propios ( $\epsilon_i$ ) procedemos ahora a encontrar el conjunto de ocupaciones ( $n_i$ ) asociado a ( $\epsilon_i$ ). Los números de ocupación se obtuvieron tomando solamente la cantidad de carga que esta contenida dentro de la esfera exterior o sea

$$n_i = \int_0^{r_{out}} \psi^2 dv \quad (II.7)$$

Debido a que el número de valores propios es muy grande realizamos un programa para el microprocesador HP-200 (anexado en el apéndice A), que haga esto y nos de una primera ocupación, tomando el criterio de ocupar en orden ascendente de energía los valores propios más profundos y así hasta completar el total de los electrones de valencia del cúmulo.

Una vez elegido el criterio de ocupar los niveles energéticos hacemos la distribución de los 72 electrones de valencia para los nueve átomos. Se ocuparon aquellos niveles de energía que genuinamente pertenecen al cúmulo de Fe<sub>9</sub>, o sea aquellos niveles con una alta densidad de probabilidad contenida dentro de la esfera que contiene al cúmulo (mayor del 90%). Estas resonancias energéticas están compendidas desde -3.00 hasta -0.419 Ry; se cuidó que la carga efectiva contenida en cada átomo no fuese mayor de ocho electrones de valencia, esto nos garantiza la neutralidad eléctrica del sistema. De esta forma realizamos la primera iteración con la que obtuvimos un nuevo potencial.

Con ayuda del análisis de distribución de carga de Case and Karplus<sup>(26)</sup>, podemos hacer una primera observación respecto a los resultados obtenidos: el momento magnético por átomo es de 2.06  $\mu_B$ . Los resultados reportados en la literatura, donde calculan un cúmulo de quince átomos de hierro, Fe<sub>15</sub>, pero en espacio libre (también con técnicas de dispersión múltiple  $\chi_\alpha^{(36-40)}$ ) obtienen

los siguientes valores para la magnetización: 2.70 spa, 2.89 spa, 2.9 spa, mientras que con teoría de bandas dan el valor de 2.16 spa<sup>(36)</sup>, o sea que nuestro resultado teórico de 2.06 spa de esta prematura iteración es excelente; el valor experimental de esta propiedad es de 2.20 spa.

#### II.2.8 Convergencia del cálculo.

Con el nuevo potencial se realiza otra búsqueda del conjunto de valores propios para cada una de las representaciones; obtenemos así una diferente configuración como se muestra en la figura II.6. En general su estructura no cambia; pero como ahora se usa un mejor potencial molecular se observa que la cantidad de estos valores propios es más grande.

Hicimos de nuevo la ocupación del conjunto de valores propios siguiendo la misma secuencia que en el paso anterior:

a) ocupar en orden acendente de energía los valores propios más profundos.

b) desocupar aquellos que contribuyen con menos de 0.01 electrones en los sitios atómicos. Con ayuda del análisis de distribución de la carga<sup>(26)</sup> ocupamos los niveles energéticos cuya contribución de carga favoreciera a la neutralidad electrónica del átomo central así como a la de los primeros vecinos, cuidando de mantener un número razonable de electrones de tipo "s" y "d".

Por otro lado nos encontramos que la determinación del nivel de Fermi es muy complicada, de esta forma tenemos dos diferentes niveles de Fermi; el más profundo corresponde a los primeros vecinos y el más alto al central. Esto se debe a que el potencial del átomo central es diferente al de los primeros vecinos (véase las figuras II.11 y II.13); no obstante esperamos que a lo largo del proceso iterativo estos potenciales se igualen y de esta forma tener bien definido el nivel de Fermi.

# NIVELES ENERGETICOS Fe-9

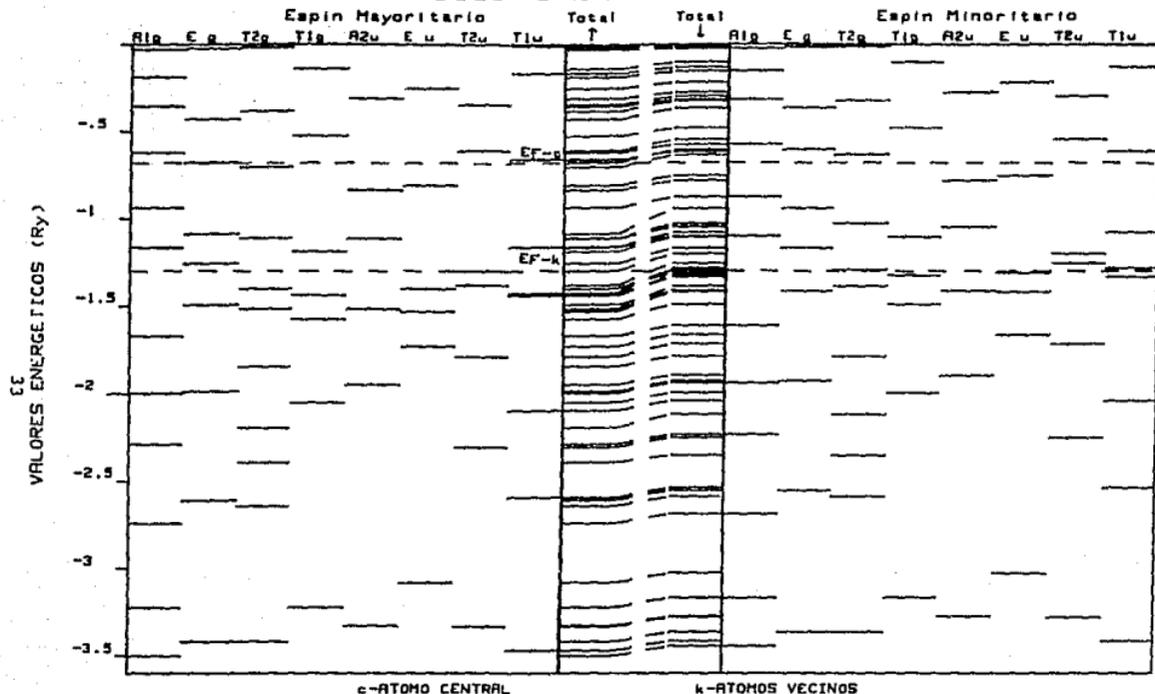


FIGURA II.6 DESCRIPCION DE LOS VALORES PROPIOS DE LA 2da. ITERACION

Al realizar la siguiente iteración y con la ayuda del análisis de distribución de carga, obtenemos un momento magnético muy cercano al experimental para el átomo central y un poco más grande para los primeros vecinos (véase el anexo B). También notamos la contribución de un momento magnético negativo de los electrones "s" del central.

Con lo expuesto anteriormente se puede observar que pretender llevar el cúmulo a la autoconsistencia sería sumamente difícil, dado que:

a) existe una gran cantidad de valores propios de carácter diferente, "s", "p" ó "d", ya sea del central o de los primeros vecinos.

b) no se puede mantener durante todo el proceso iterativo la misma ocupación ya que el carácter de la configuración cambia drásticamente de una iteración a otra.

Por lo tanto para tratar de elaborar una estrategia de cálculo tomamos los siguientes criterios en este trabajo:

a) ocupar en primera instancia en orden ascendente de energía el conjunto de valores propios encontrados (con el programa aquí anexado).

b) satisfacer la neutralidad electrónica del cúmulo (con la ayuda del análisis de distribución de la carga).

c) lograr en lo posible un balance razonable de los electrones del tipo "s" y "d" (sin dejar de cumplir b)

d) la autoconsistencia se logrará cuando los cambios que se tengan que hacer en el proceso iterativo de estos puntos sean mínimos.

### II.3. Resultados.

De esta forma realizamos las siguientes iteraciones cuyo análisis de distribución de cargas se reporta en el apéndice B. Es interesante observar la evolución de la estructura electrónica del cúmulo, donde notaremos la tendencia en las últimas iteraciones por mantener un momento magnético promedio muy cercano al valor experimental así como la neutralidad electrónica de los dos tipos de átomos (central y primeros vecinos); concluimos que, en estas últimas iteraciones las propiedades predichas son excelentes. Sin embargo, para corroborar la consistencia de los resultados obtenidos efectuamos otro tipo de análisis de distribución de carga (Garritz and Vela<sup>25</sup>) cuya renormalización se efectúa de otra manera, diferente al de Case and Karplus<sup>(26)</sup>. El resultado se muestra en el apéndice C.

De la comparación de los resultados obtenidos en las últimas iteraciones, a través de los análisis de la distribución de la carga<sup>(25,26)</sup>, vemos que la tendencia de las configuraciones electrónicas así como sus momentos magnéticos son muy parecidos.

Dado que las iteraciones finales del proceso de autoconsistencia, describen bien al sistema, decidimos analizar aquella cuyo balance de electrones de tipo "s", "p" y "d" se acercara más a "0.5", "0.5" y "7", respectivamente, o sea aproximadamente la configuración inicial (véase la tabla II.4). Considerando lo anterior tomamos la iteración 25.

### II.3.1 Descripción final de los niveles enérgicos del cúmulo de $Fe_9$ .

En la figura II.7 mostramos el espectro de los niveles del sistema. Notamos que la estructura electrónica final no ha variado mucho de los esquemas iniciales, sobre todo aquellas zonas que se obtuvieron y quedaron definidas ya en la primera iteración.

a) La banda más profunda que corresponde a los valores propios de la parte exterior e intersticial, va aproximadamente de -3.9 hasta -2.0 Ry.

b) El conjunto de niveles que va de -2.0 a -1.0 Ry contiene las interacciones entre el átomo central y sus primeros ocho vecinos. Estos niveles de energía son de carácter "d" y se encuentran altamente localizados en los átomos de la capa cúbica. La interacción de estos con el átomo central, de una manera cualitativa, es vía orbitales tipo "s" y "p", cuya carga se encuentra deslocalizada en todos los átomos del cúmulo.

c) De -1.0 a -0.8 Ry, aproximadamente, se define la banda "d" del espín mayoritario correspondiente a la capa de los primeros vecinos, y alrededor de -0.75 a -0.6 Ry se muestra la banda "d" del espín minoritario de los mismos. Los valores propios situados cerca de -0.59 Ry son de los electrones de tipo "d" del espín mayoritario del átomo central y aproximadamente a -0.45 Ry cae la banda "d" del espín minoritario.

El criterio cualitativo para establecer la existencia de un enlace es que la carga contenida en un orbital molecular se encuentra repartida en todos los átomos del cúmulo, por lo tanto, existen dos valores propios a -0.514 y -0.440 Ry, donde el enlace átomo central-primeros vecinos es muy fuerte y de carácter "s".

# NIVELES ENERGETICOS Fe-9

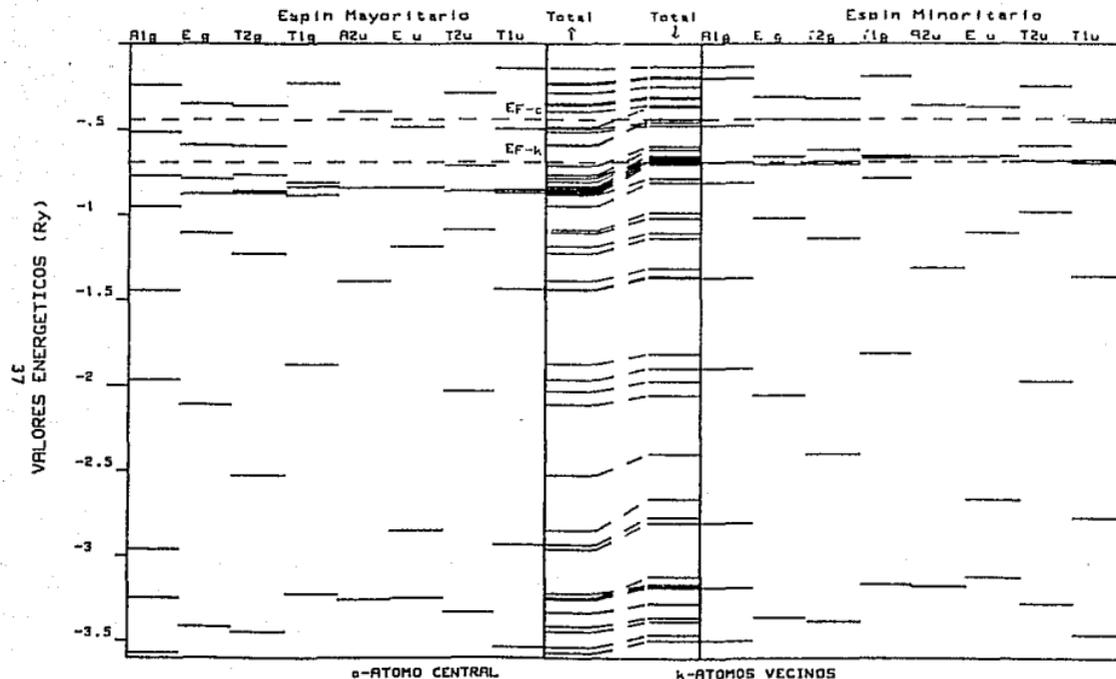


FIGURA II.7 DESCRIPCION DE LOS VALORES PROPIOS DE LA ULTIMA ITERACION

Este conjunto de niveles corresponde en su mayoría a las representaciones  $E_g$  y  $T_{2g}$ ; además tales estados son los responsables del carácter magnético del átomo central y de los primeros vecinos. Los valores propios antes mencionado que muestran el enlace más grande del átomo central con los primeros vecinos se ubica en la representación  $A_{1g}$ .

El desdoblamiento debido a la polarización del espín es comparativamente más pequeña para los niveles energéticos más profundos que para aquellos situados en la bandas de conducción (véase en la tabla II.5), o sea hasta la tercera pareja de valores propios para  $E_g$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1g}$  y  $A_{2u}$ , la cuarta para  $E_u$ ,  $T_{2u}$  y  $T_{1u}$ , y la quinta en la representación  $A_{1g}$ ; como es de esperarse los mayores desdoblamientos se deben al intercambio y se presentan en la última zona de la figura II.7 y en forma numérica en la continuación de la tabla II.5; lo anterior concuerda con lo obtenido por estudios teóricos y experimentales reportados en la literatura<sup>(30-44)</sup>.

En la misma figura II.7 mostramos que el átomo central tiene un nivel de Fermi más alto que al de sus primeros vecinos. Esta característica la retomaremos más tarde.

Tabla II.4. Análisis de la ocupación de la carga electrónica del orbital  $\text{Fe}g: \text{Fe}(C)-\text{Fe}(K)$  inserto en el seno del cristal (de las últimas iteraciones)

Análisis Case and Karplus (25)

|                 | Spin | s        | p        | d       | f       | configuración |       |       |       |
|-----------------|------|----------|----------|---------|---------|---------------|-------|-------|-------|
| 25a. iteración  |      |          |          |         |         |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑    | 0.32897  | 0.06408  | 4.41786 | 0.00352 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓    | 0.29331  | 0.07129  | 2.32930 | 0.00262 | s0.62         | p0.14 | d6.75 | f0.01 |
| Mag             |      | 0.03686  | -0.00721 | 2.08398 | 0.00130 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑    | 0.20327  | 0.24547  | 4.64482 | 0.00000 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓    | 0.20448  | 0.30230  | 2.47445 | 0.00000 | s0.41         | p0.55 | d7.12 | f0.00 |
| Mag             |      | -0.00119 | -0.05633 | 2.17017 | 0.00000 |               |       |       |       |
| 26a. iteración  |      |          |          |         |         |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑    | 0.29838  | 0.05807  | 4.44853 | 0.00389 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓    | 0.26438  | 0.06466  | 2.14844 | 0.00257 | s0.55         | p0.12 | d6.90 | f0.01 |
| Mag             |      | 0.04403  | -0.00649 | 2.09215 | 0.00132 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑    | 0.20856  | 0.26033  | 4.62483 | 0.00000 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓    | 0.20809  | 0.30274  | 2.46146 | 0.00000 | s0.41         | p0.57 | d7.00 | f0.00 |
| Mag             |      | -0.00251 | -0.03891 | 2.16338 | 0.00000 |               |       |       |       |
| 27a. iteración  |      |          |          |         |         |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑    | 0.26415  | 0.05259  | 4.46770 | 0.00388 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓    | 0.21702  | 0.05226  | 2.44939 | 0.00257 | s0.46         | p0.11 | d6.30 | f0.01 |
| Mag             |      | 0.04713  | -0.00563 | 2.01631 | 0.00131 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑    | 0.20611  | 0.23131  | 4.60918 | 0.00000 |               |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓    | 0.21052  | 0.30268  | 2.46463 | 0.00000 | s0.42         | p0.58 | d7.07 | f0.00 |
| Mag             |      | -0.00247 | -0.02107 | 2.14320 | 0.00000 |               |       |       |       |

Análisis Garritz and Vela (25)

|                 |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 25a. iteración  |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑ | 0.39323  | 0.09061  | 4.48822 | 0.00530 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓ | 0.33560  | 0.08859  | 2.40085 | 0.00350 | s0.70 | p0.17 | d6.55 | f0.01 |
| Mag             |   | 0.02793  | -0.00738 | 2.08727 | 0.00180 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑ | 0.19825  | 0.24126  | 4.63762 | 0.00000 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓ | 0.19968  | 0.29954  | 2.46549 | 0.00000 | s0.40 | p0.54 | d7.10 | f0.00 |
| Mag             |   | -0.00003 | -0.05826 | 2.17213 | 0.00000 |       |       |       |       |
| 26a. iteración  |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑ | 0.33523  | 0.07593  | 4.51523 | 0.00528 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓ | 0.28731  | 0.08009  | 2.51641 | 0.00345 | s0.63 | p0.15 | d7.03 | f0.01 |
| Mag             |   | 0.03852  | -0.00726 | 1.99852 | 0.00183 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑ | 0.20177  | 0.25973  | 4.61304 | 0.00000 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓ | 0.20333  | 0.30000  | 2.45280 | 0.00000 | s0.41 | p0.56 | d7.07 | f0.00 |
| Mag             |   | -0.00158 | -0.04021 | 2.18524 | 0.00000 |       |       |       |       |
| 27a. iteración  |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↑ | 0.30338  | 0.06585  | 4.51316 | 0.00528 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}(C)$  | ↓ | 0.25870  | 0.07223  | 2.50637 | 0.00347 | s0.56 | p0.14 | d7.02 | f0.01 |
| Mag             |   | 0.04468  | -0.00838 | 2.01179 | 0.00181 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↑ | 0.20423  | 0.27726  | 4.60191 | 0.00000 |       |       |       |       |
| $\text{Fe}g(K)$ | ↓ | 0.20600  | 0.30027  | 2.45631 | 0.00000 | s0.41 | p0.56 | d7.06 | f0.00 |
| Mag             |   | -0.00177 | -0.02219 | 2.14509 | 0.00000 |       |       |       |       |

| Valor propio*   | Representaciones irreducibles |        |          |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
|---|-------------------------------|--------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|--|---|---|---|--|--|--|--|--|-------------------------------------|--------|--------|--------|--|--|--|--|--|------------------|----------|--|--|--|--|--|--|--|
|   | $A_{1g}$                      | $E_g$  | $T_{2g}$ | $T_{1g}$ | $A_{2u}$ | $E_u$ | $T_{2u}$ | $T_{1u}$ |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 1   | 0.075                         | 0.055  | 0.063    | 0.056    | 0.080    | 0.128 | 0.055    | 0.075    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 2   | 0.063                         | 0.057  | 0.127    | 0.061    | 0.075    | 0.186 | 0.061    | 0.162    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 3   | 0.156                         | 0.087  | 0.091    | 0.098    | 0.179    | 0.082 | 0.103    | 0.077    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 4   | 0.070                         | 0.171  | 0.171    | 0.165    | 0.036    | 0.179 | 0.174    | 0.172    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 5   | 0.074                         | 0.129  | 0.175    | 0.153    |          | 0.116 | 0.115    | 0.174    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 6   | 0.139                         | 0.151  | 0.147    | 0.037    |          |       | 0.039    | 0.174    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 7   | 0.078                         | 0.040  | 0.154    |          |          |       |          | 0.039    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 8   | 0.038                         |        | 0.043    |          |          |       |          | 0.039    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| 9   | 0.037                         |        |          |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio  | 0.081                         | 0.099  | 0.121    | 0.095    | 0.093    | 0.138 | 0.091    | 0.125    |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio general ( $Fe_9$ ) = 0.1053 Ry   |                               |        |          |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| Atomo libre (Fe) $d^{\uparrow} - d^{\downarrow}$ (HEX) = 0.1024 Ry  |                               |        |          |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">s</td> <td style="text-align: center;">p</td> <td style="text-align: center;">d</td> <td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>Atomo en el cristal<sup>(11)</sup></td> <td style="text-align: center;">0.0754</td> <td style="text-align: center;">0.0793</td> <td style="text-align: center;">0.1061</td> <td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>Promedio general</td> <td colspan="8" style="text-align: center;">= 0.0878</td> </tr> </table> |                               |        |          |          |          |       |          |          |  | s | p | d |  |  |  |  |  | Atomo en el cristal <sup>(11)</sup> | 0.0754 | 0.0793 | 0.1061 |  |  |  |  |  | Promedio general | = 0.0878 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | s                             | p      | d        |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| Atomo en el cristal <sup>(11)</sup>   | 0.0754                        | 0.0793 | 0.1061   |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |
| Promedio general  | = 0.0878                      |        |          |          |          |       |          |          |  |   |   |   |  |  |  |  |  |                                     |        |        |        |  |  |  |  |  |                  |          |  |  |  |  |  |  |  |

\* El ordinal va en orden de profundidad de los valores propios.

Tabla II.5. Desdoblamientos debidos al intercambio para cada pareja de valores propios en cada representación irreducible de la iteración final ( en Rydberg).

### II.3.2 Descripción de la densidad de estados del cúmulo de $Fe_9$ .

Para generar la densidad de estados se le ajustan una función de tipo Gaussiano<sup>(40)</sup> a cada valor propio.

La densidad de estados de la figura II.8 muestra aquel conjunto de valores propios cuya característica es la de mayor contribución al enlace del átomo central con sus primeros vecinos, así como el conjunto de valores propios que aportan con más electrones a la banda de conducción del átomo central y de sus ocho primeros vecinos. Vemos que la banda de enlace se ubica alrededor de  $-0.6$  a  $-0.4$  Ry, el enlace es, como ya mencionamos, de tipo "s". Por otro lado podemos ver los grandes desdoblamientos, debido a efectos de intercambio, tanto en las bandas de conducción del átomo central así como en las bandas de la primera capa. También se ubica el nivel de Fermi ( $\epsilon_f$ ) del átomo central y el  $\epsilon_f$  de los primeros vecinos. La ubicación del  $\epsilon_f$  esquematiza que las bandas de conducción para el espín minoritario de ambos tipos de átomos están llenas a casi la mitad de la banda; mostrando por ende la localización del momento magnético que presenta este material ferromagnético.

La densidad de estados presentada en la figura II.9 muestra, de una forma completa, el desdoblamiento, por efecto de la interacción de intercambio, del espectro total de valores propios del sistema. La forma de esta densidad de estados es semejante a las reportadas en la literatura<sup>(37-40)</sup>. En esta figura se puede observar más claramente que la banda de espín minoritario en ambos tipos de átomos, está ocupada hasta aproximadamente la mitad de la banda; esto esquematiza el origen de su momento magnético así como la localización de éste sobre los niveles correspondientes a electrones de tipo "d".

En la figura II.10 mostramos la densidad total de estados con la ubicación del nivel de Fermi del átomo central y sus vecinos, reforzando lo mencionado arriba y cuya forma también es muy parecida a las reportadas en la literatura<sup>(30-44)</sup>.

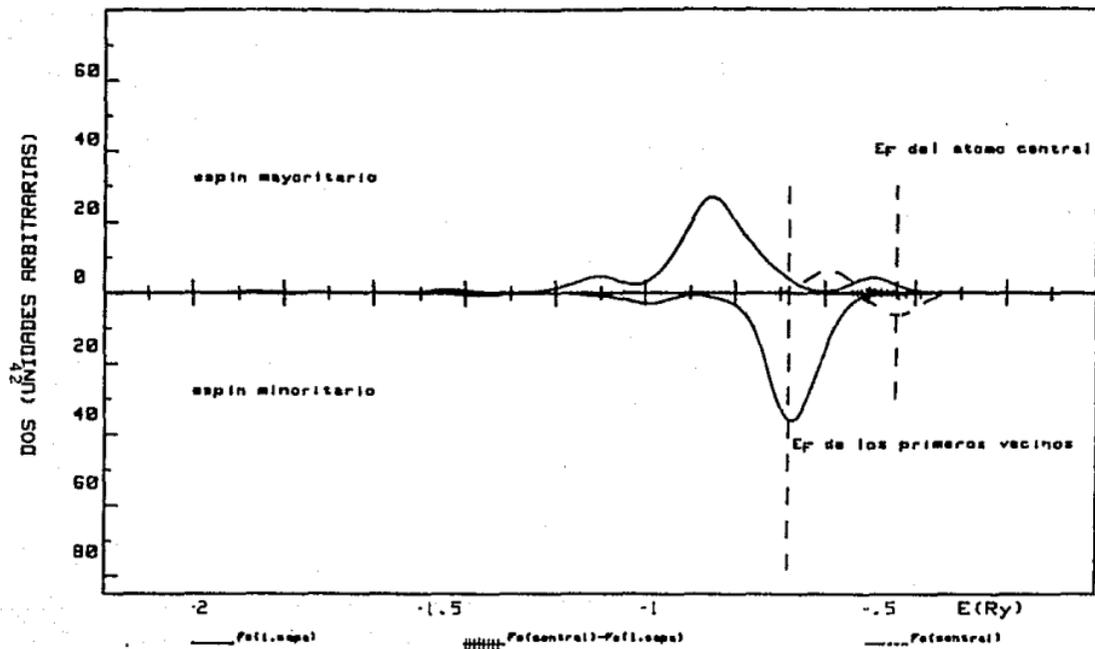


FIGURA II.8 CONTRIBUCION DE LOS ESTADOS ENLAZANTES Y DE CONDUCCION A LA DENSIDAD DE ESTADOS (POR ESPIN Y POR ATOMO) EN EL CUMULO DE  $Fe_8$

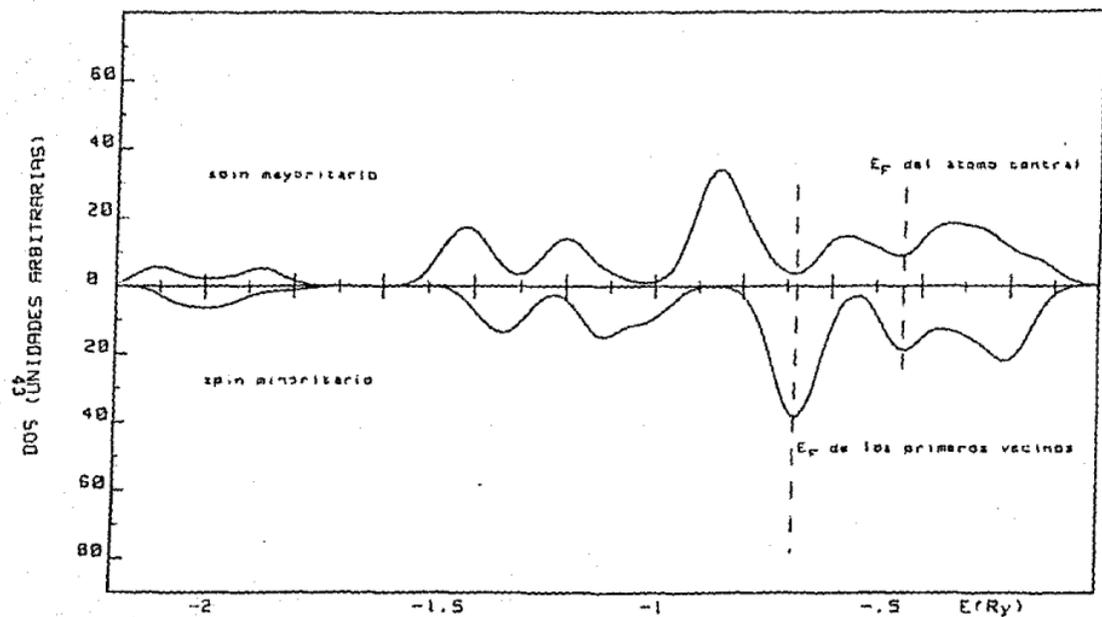


FIGURA 11.9 DENSIDAD DE ESTADOS (POR ESPIN Y POR ATOMO) EN EL CUMULO DE Fe<sub>3</sub>

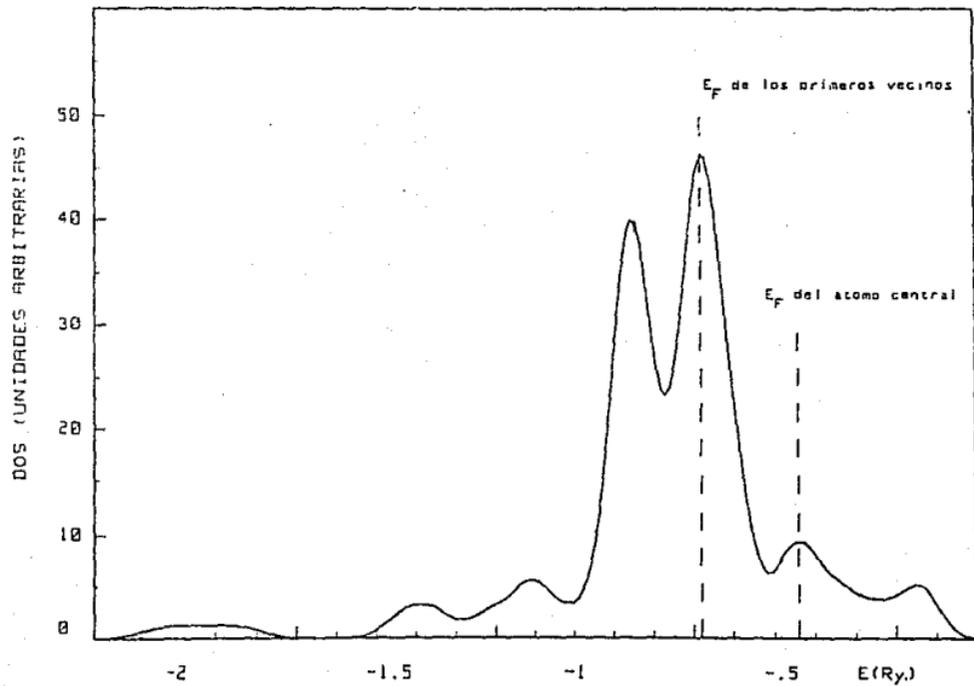


FIGURA II.18 DENSIDAD TOTAL DE ESTADOS (POR ATOMO) PARA EL CUMULO  $F_2$

### II.3.3 El momento magnético.

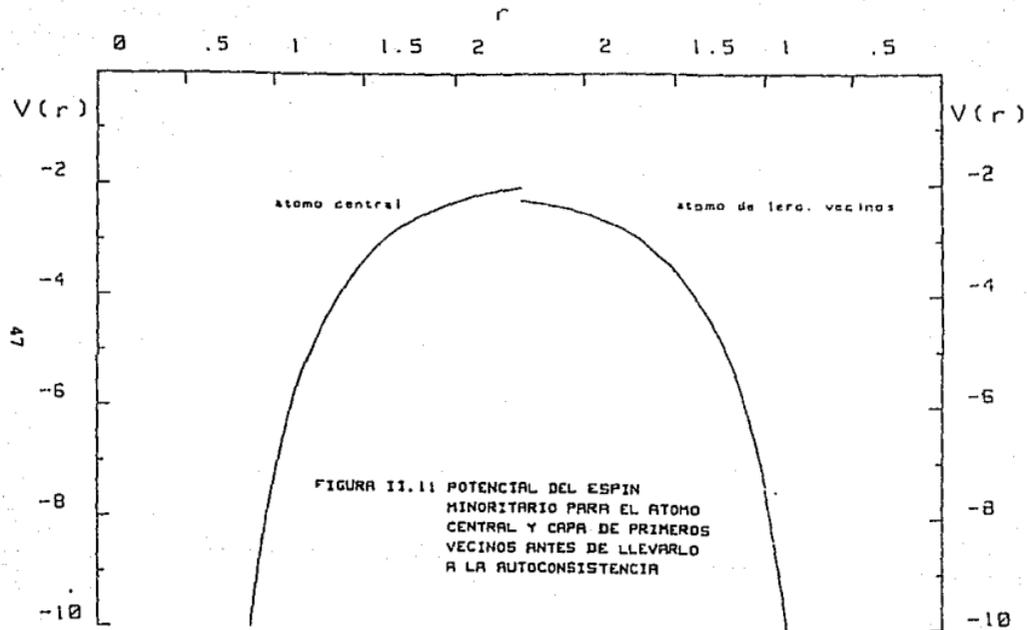
Por las características de la distribución electrónica descrita líneas arriba se puede concluir que en este sistema un gran número de orbitales son de carácter "d", lo que produce una alta localización de la carga electrónica y en consecuencia un momento magnético resultante del cúmulo, debido a la desigual ocupación de las bandas mayoritaria y minoritaria. También notamos que los orbitales de tipo "s" y "p" contribuyen con un momento magnético pequeño y negativo (aproximadamente -0.02) a la magnetización total del sistema en congruencia con lo reportado por otros investigadores<sup>(30-44)</sup>, esto es debido a las propiedades de simetría del sistema. Por otra parte mostramos que con nuestro método, el momento magnético obtenido es casi igual al valor experimental (el error relativo es del 3%), y que al comparar con otros resultados reportados<sup>(30-44)</sup>, nosotros obtenemos un mejor valor (véase la tabla II.6), en consecuencia podemos decir que hemos modelado de mejor forma este sistema, al menos en esta propiedad.

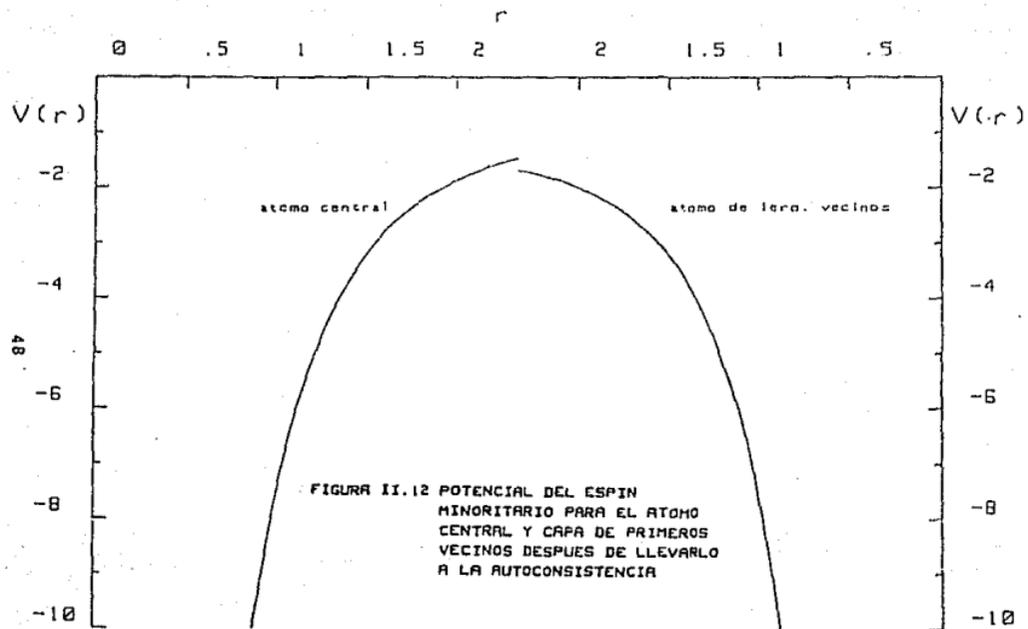
|                               | Fe <sub>9</sub> | Fe <sub>15</sub> | Bulto o seno del material |
|-------------------------------|-----------------|------------------|---------------------------|
| Yang-Messmer <sup>(37)</sup>  | 2.9             | 2.7              |                           |
| Keeyung <sup>(40)</sup>       | 2.89            | 2.93             |                           |
| Kaspar <sup>(38)</sup>        |                 | 2.7              |                           |
| Wang-Callaway <sup>(36)</sup> |                 |                  | 2.16                      |
| Esta tesis                    | 2.11            |                  |                           |
| Valor experimental            |                 |                  | 2.2                       |

Tabla II.6. Comparación de los momentos magnético en spa de cúmulos de hierro en espacio libre y embebidos en el seno del cristal.

#### II.3.4 Los potenciales moleculares.

A lo largo del proceso iterativo y sobre todo al final de éste observamos que el potencial del átomo central y el de los primeros vecinos, no son iguales, (figuras II.11-II.14,). Donde se refleja esta pequeña diferencia es en el desdoblamiento que presentan a altas energías, arriba de la energía de Fermi. A pesar de esto, vemos que la tendencia del proceso fue igualar estos potenciales, lo que ocasionó algunas variaciones en la estructura electrónica.





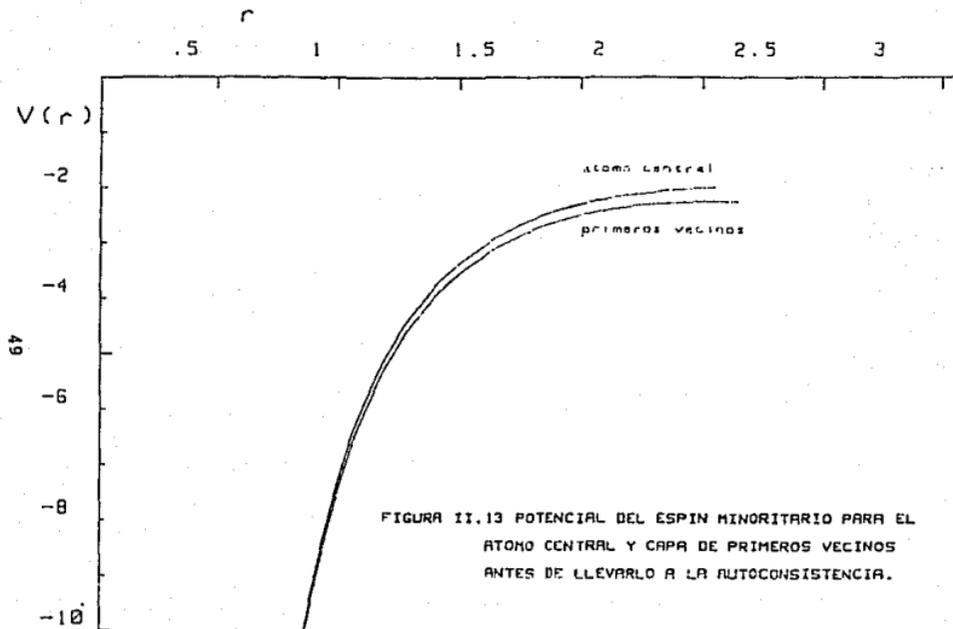


FIGURA II.13 POTENCIAL DEL ESPIN MINORITARIO PARA EL ATOMO CENTRAL Y CAPA DE PRIMEROS VECINOS ANTES DE LLEVARLO A LA AUTOCONSISTENCIA.

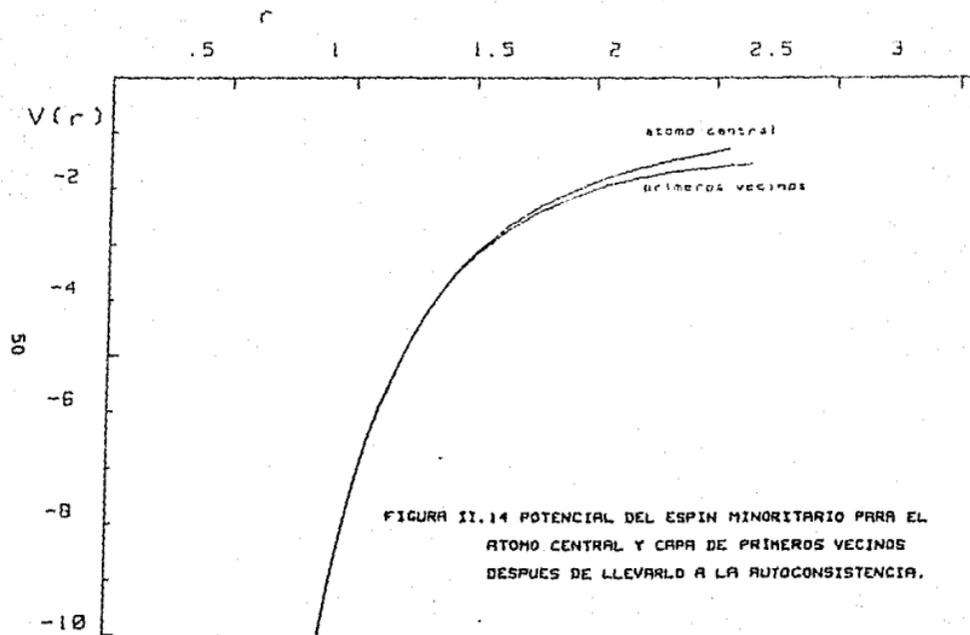


FIGURA II.14 POTENCIAL DEL ESPIN MINORITARIO PARA EL ATOMO CENTRAL Y CAPA DE PRIMEROS VECINOS DESPUES DE LLEVARLO A LA AUTOCONSISTENCIA.

#### II.4. Conclusiones.

Con las técnicas de dispersión múltiple  $\chi_{\alpha\beta}$  es imposible llevar a autoconsistencia un cúmulo inmerso en materia condensada, cuando dicho cúmulo consta de dos o más átomos no equivalentes geoméricamente.

En nuestro caso particular, el cúmulo cúbico de Fe, consta de dos átomos distintos: i) el átomo central y ii) los átomos de la primera capa. Esto produce que los dos tipos de átomos queden representados de manera desigual en las diferentes representaciones irreducibles del cúmulo. En consecuencia los dos tipos de átomos quedan representados finalmente por potenciales diferentes; caso contrario al de un cristal real. De la experiencia obtenida de este trabajo sugerimos fuertemente que:

i) Para el estudio de la estructura electrónica local en materia condensada se empleen cúmulos en donde todos los átomos sean geoméricamente equivalentes, por ejemplo, tetrahedros u octahedros. En efecto, el empleo de un cúmulo de este tipo dio excelentes resultados en el estudio del ferromagnetismo en níquel (fcc) <sup>(24,50)</sup>.

ii) En el caso de aquellos cristales en donde inevitablemente se tenga que emplear cúmulos de dos o más átomos, geoméricamente diferentes, se recomienda efectuar el análisis solo de la primera iteración. En efecto, los resultados de las "n" iteraciones siguientes, aunque mejores, no son radicalmente diferentes a las de la iteración inicial.

Sin embargo, con la metodología empleada en este trabajo, los resultados obtenidos en la primera iteración son los suficientemente ricos y completos para realizar un análisis exhaustivo de la estructura electrónica local en materiales ferromagnéticos. El momento magnético de 2.06  $\mu_B$ , obtenido en la primera iteración, no es drásticamente diferente del de 2.11  $\mu_B$ , obtenido en la iteración veinticinco y ambos valores comparan mejor con el resultado experimental (2.20  $\mu_B$ ) que el obtenido con nuestras técnicas cuando se calculó un solo centro<sup>(11)</sup>, 2.85  $\mu_B$ , o sea que al incluir explícitamente a la primera capa de vecinos, aunque sea en un solo evento, si se toman en cuenta los efectos de enlace químico. En efecto, cálculos recientes en Co(hcp), Co(bcc) y Ni(fcc)<sup>(51)</sup> demuestran que sistemáticamente se obtienen momentos magnéticos más altos que los experimentales cuando se emplea la aproximación de un solo centro.

A P E N D I C E S .



500 Data9  
610 REPEAT

```
620 PRINT CHR$(12)
630 PRINT
640 PRINT
650 PRINT CHR$(172):" SELECCIONA TIPO DE ANALISIS "
660 PRINT
670 PRINT
680 PRINT " 1. Por carga exterior"
690 PRINT
700 PRINT
710 PRINT " 2. Por carga atomica"
720 PRINT
730 PRINT
740 PRINT " 3. Por ocupacion"
750 PRINT
760 PRINT
770 PRINT " 4. Salida"
780 PRINT
790 PRINT
800 PRINT INPUT$(50,10);CHR$(129):"De tu seleccion [ 1=>4 ] ingresa: ";
810 INPUT A
820 CASE 1
830 CALL Exterior
840 CASE 2
850 CALL Cade
860 CASE 3
870 CALL Ocupacion
880 CASE 4
890 PRINT "Fin de datos"
900 CASE ELSE
910 PRINT CHR$(12)
920 PRINT INPUT$(50,10);CHR$(129):"Compite un error vuelve a intentar"
930 PRINT INPUT$(50,10);"Para continuar oprima (ENTR)":CHR$(129)
940 GOTO 620
950 PRINT
960 PRINT
970 PRINT
980 PRINT
990 PRINT
1000 PRINT
1010 PRINT
1020 END SELECT
1030 UNTIL Error1
1040 Acomodar: 1
1050 Data9
1060 Z-SUM(11)
1070 ALLOCATE Vecocp(2)
1080 NEXT
1090 PRINT CHR$(12)
1100 PRINT
1110 PRINT
1120 PRINT INPUT$(50,10);CHR$(129):"SELECCIONA LA PRESENTACION FINAL DE DATOS Y RES
ULTADOS"
1130 PRINT
1140 PRINT
1150 PRINT
1160 PRINT " 1. Resumido de carga de acuerdo a la energia"
1170 PRINT
1180 PRINT
1190 PRINT
1200 PRINT " 2. Graficacion"
1210 PRINT
1220 PRINT
1230 PRINT
1240 PRINT " 3. Las dos opciones"
1250 PRINT
1260 PRINT
1270 PRINT
1280 PRINT " 4. Salida"
1290 PRINT INPUT$(50,20);CHR$(129):" De tu seleccion [ 1=>4)";CHR$(129)
1300 INPUT A
```

```

1550 SUB Muestr: Base 1
1560 OPTION BASE 1
1570 COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,C1,11(20),D(20),Nelect,M(20)151,B#C2
1580
1590 COM Ocup(20,20)
1600 PRINT CHR$(12)
1610 INPUT "Nombre de la molécula o átomo",B1
1620 INPUT "No. total de electrones",Nelect
1630 INPUT "No. de simetrías",N1
1640 J1=N1/2
1650 FOR J1 TO J1
1660 INPUT "Nombre de la simetría",MF(J)
1670 INPUT "Estados encontrados",I1(J)
1680 INPUT "No. de degeneración",D1(J)
1690 FOR I1=1 TO I1(J)
1700 DISP "Carga":J1,"":I1
1710 INPUT C(J,I)
1720 DISP "Energía":J1,"":I1
1730 INPUT E(J,I)
1740 NEXT I
1750 NEXT J
1760 CALL Ver
1770 Muestra: "Quieres cambiar algun valor (S/N)?"C#
1780 IF C#="S" AND C#="N" THEN CALL Muestra
1790 IF C#="S" AND C#="N" THEN Muestra
1800 IF C#="S" THEN CALL Cambios
1810 IF C#="S" THEN CALL Ver
1820 Muestra 1:
1830 INPUT "Quieres guardarles en el disco (S/N)?"L1
1840 IF C#="S" AND C#="N" THEN CALL Muestra
1850 IF C#="S" AND C#="N" THEN Muestra_1
1860 IF C#="S" THEN CALL Graba
1870 SUBEND
1880 SUB Disco
1890 OPTION BASE 1
1900 COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,C1,11(20),D(20),Nelect,M(20)151,B#C5
1910
1920 COM Ocup(20,20)
1930 INPUT "Nombre de archivo",Salv#
1940 ASSIGN CEntr# TO Salv#
1950 ALLOCATE X(3,V),Y(2,J1),Z(J1)151
1960 ENTER CEntr#;Z1(*),Y(*),X(*)
1970 ASSIGN CEntr# TO *
1980 FOR K=1 TO J1
1990 I1(K)=Y(1,K)
2000 D(K)=Y(2,K)
2010 M(K)=Z1(K)
2020 NEXT K
2030 V=0
2040 FOR J=1 TO J1
2050 FOR I=1 TO I1(J)
2060 V=V+1
2070 C(J,I)=X(1,V)
2080 E(J,I)=X(2,V)
2090 Ocup(J,I)=X(3,V)
2100 NEXT I
2110 NEXT J
2120 CALL Ver
2130 SUBEND
2140 SUB Graba
2150 OPTION BASE 1
2160 COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,C1,11(20),D(20),Nelect,M(20)151,B#C5
2170
2180 COM Ocup(20,20)
2190 ALLOCATE Y(2,J1),Z#(J1)151
2200 V=0
2210 A=0
2220 FOR K=1 TO J1
2230 A=A+11(K)
2240 Y(1,K)=11(K)
2250 Y(2,K)=D(K)
2260 Z#(K)=M(K)
2270 NEXT K
2280 ALLOCATE X(3,A)
2290 FOR J=1 TO J1
2300 FOR I=1 TO I1(J)

```

```

2300      V=V1
2310      X1(V)=C(J,I)
2320      X2(V)=E(J,I)
2330      C(C,V)=ocup(J,I)
2340      NEXT I
2350      NEXT J
2360      A=(a*3+J1+2*J)*B+((J1-1)*10)
2370      INPUT "Numero del archivo",Salef
2380      LIBRARY BDA1 Salef.1.a
2390      ASSIGN @Sale TO Salef
2400      OUTPUT @Sale;V,Nelect,J1,B4,Z1(*),Y(*),Y(*)
2410      ASSIGN @Sale TO *
2420      SUBEND
2430      SUB Mistake
2440      PRINT CHR$(132); "Comando equivocado"
2450      RETURN
2460      PRINT CHR$(12)
2470      SUBEND
2480      SUB Cambios
2490      OPTION BASE 1
2500      DIM C(20,20),Cl(20,20),E(20,20),J1,Cl,Il(20),D(20),Nelect,M4(20){5},Br{5}
2510      DIM ocup(20,20)
2520      Ban=1
2530      REPEAT
2540      PRINT CHR$(12)
2550      PRINT CHR$(132); "SELECCIONA UNA OPCION"
2560      PRINT " 1. Carga"
2570      PRINT " 2. Energia"
2580      PRINT " 3. Degeneracion"
2590      PRINT " 4. Nombre de la simetria"
2600      PRINT " 5. Nombre de la molecula o atomo"
2610      PRINT " 6. Numero de electrones"
2620      PRINT " 7. Salida"
2630      PRINT TABXY(50,25);CHR$(135); "Da tu eleccion (1 ==> 7)";CHR$(128)
2640      INPUT Er
2650      SELECT Er
2660      CASE 1
2670      INPUT "Cual carga [J,I]";J,I
2680      DISP "Da la carga";J,"";I;
2690      INPUT C(J,I)
2700      CASE 2
2710      INPUT "Cual energia [J,I]";J,I
2720      DISP "Da la energia";J,"";I;
2730      INPUT E(J,I)
2740      CASE 3
2750      INPUT "Cual degeneracion";J
2760      DISP "Da la degeneracion";J;
2770      INPUT D(J)
2780      CASE 4
2790      INPUT "Cual nombre de simetria";J
2800      DISP "Da el nombre de la simetria";J;
2810      INPUT M4(J)
2820      CASE 5
2830      INPUT "Nombre de la molecula o atomo";B#
2840      CASE 6
2850      INPUT "Numero de electrones",Nelect
2860      CASE 7
2870      Ban=1
2880      CASE ELSE
2890      PRINT TABXY(50,10); "Cometiste un error vuelve a intentar"
2900      END SELECT
2910      UNTIL Ban=1
2920      SUBEND
2930      SUB Ver_1(A#)
2940      OPTION BASE 1
2950      DIM C(20,20),Cl(20,20),E(20,20),J1,Cl,Il(20),D(20),Nelect,M4(20){5},Br{5}
2960      DIM ocup(20,20)
2970      PRINT CHR$(12)

```

```

3078 INPUT "Los datos de la matriz (5*70)",A#
3080 IF A#="S" THEN PRINT CLR L4 701
3082 PRINT TAB(15); "Niveles energeticos de ";B#; " con ";Nelect; " de valencia"
3084 FOR J=1 TO J1
3086 PRINT
3088 PRINT TAB(10); "Simetria":m1(J)
3090 PRINT TAB(15); "Degeneracion":D(J)
3092 PRINT USING Format01;"Energia";"Carga";"CA+DE";"Ocup. Real"
3094 PRINT
3096 FOR I=1 TO I1(J)
3098 PRINT USING Format01;E(J,I),C(J,I),C1(J,I),Ocup(J,I)
3100 Format01="IMAGE 4(5X,3D.DDDDDDDDES22)"
3102 Format02="IMAGE 10X,AAAAAA,13X,AAAA,15X,A000A,12X,AAAAAAAA"
3104 NEXT I
3106 NEXT J
3108 PRINT
3110 PRINT RPT(" ",80)
3112 PRINT "CARGA TOTAL",Ct
3114 PRINT
3116 PRINT RPT(" ",80)
3118 IF A#="S" THEN PRINT CLR IS 1
3120 WAIT 4
3122 SUBEND
3124 SUB Graficacion
3126 *****
3128 ***** SUBROUTINA PARA GRAFICAR LOS NIVELES ENERGETICOS *****
3130 ***** VICENTE SORIA REYES *****
3132 ***** 10/XII/86 *****
3134 *****
3136 OPTION BASE 1
3138 COM L(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,I1(20),D(20),Nelect,MF(20) [5],Dt(5)
3140 COM Ocup(20,20)
3142 ALLOCATE Ck(20,20)
3144 GRAPHICS OFF
3146 Etiket=0
3148 Ban=0
3150 REPEAT
3152 PRINT CHR$(12)
3154 PRINT
3156 PRINT TAB(10);CHR$(133);"NIVELES ENERGETICOS:";CHR$(132);" SELECCIONA
3158 QUE ETIQUETA"
3160 PRINT
3162 PRINT " 1. Ocupacion"
3164 PRINT
3166 PRINT " 2. Energia"
3168 PRINT
3170 PRINT " 3. Carga real"
3172 PRINT
3174 PRINT " 4. Sin etiquetas"
3176 PRINT
3178 PRINT " 5. Salida"
3180 PRINT
3182 PRINT TABXY(50,15);CHR$(135);"Da tu eleccion (1 ==> 5)";CHR$(128)
3184 INPUT A
3186 SELECT A
3188 CASE 1
3190 MAT Ck=C1
3192 Ban=1
3194 CASE 2
3196 MAT Ck=E
3198 Ban=1
3200 CASE 3
3202 MAT Ck=Cup
3204 Ban=1
3206 CASE 4
3208 Etiket=1
3210 Ban=1
3212 CASE 5
3214 Ban=1
3216

```

```

3700      GOTO Bueno
3810    CASE ELSE
3820      PRINT TABXY(50,10):"Cometiste un error vuelve e intentar"
3830    END SELECT
3840  UNTIL B#=-1
3850  PRINT CHR$(13)
3860  GINIT
3870  GRAPHICS ON
3880  PEN 1
3890  INPUT "Deseas graficador o pantalla (E/P)";A#
3900  IF A#="B" THEN
3910    PLOTTER IS 705,"HPGL"
3920    GINPUT 704:"VSJ2"
3930    INPUT "Que pluma deseas".Fact
3940    PEN Pack
3950  END IF
3960  CONTROL 1,12:1
3970  VIEWPORT 0,1,1,90,100
3980  WINDOW 0,10,0,10
3990  MOVE 2,5
4000  LABEL "NIVELES ENERGETICOS ",B#
4010  WINDOW 0,133,0,10
4020  CSIZE 2
4030  FOR J=1 TO J1
4040    MOVE J*133/(J1+1),0
4050    LABEL MF(J)
4060  NEXT J
4070  A#MIN(E#)
4080  FOR I=1 TO I1
4090    IF J# THEN
4100      VIEWPORT 0,133/(J1+1),0,90
4110      FRAME
4120      WINDOW 0,1,A,-1,0
4130      AXES 0,1,0,-1,1,5,5
4140      FOR K=A TO 0 STEP -1
4150        MOVE 0,K
4160        LABEL K
4170        NEXT K
4180      END IF
4190      K=(J+1)*133/(J1+1)
4200      VIEWPORT E-133/(J1+1),K,0,90
4210      WINDOW 0,1,A,-1,0
4220      FRAME
4230  Formato_1:IMAGE DD,DD
4240  FOR I=1 TO I1(J)
4250    IF E(I)=0 THEN Sinetiquetas
4260    MOVE 0,E(J,I)*0.1
4270    LABEL ORIGINA Formato_1:CK(J,I)
4280  Sinetiquetas:MOVE 0,E(J,I)
4290    DRAW 1,E(J,I)
4300  NEXT I
4310  NEXT J
4320  IF A#="P" THEN PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
4330  WAIT 2
4340  Bueno:SUBEND
4350  SUB Cade
4360  OPTION BASE 1
4370  COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct, I1(20),D(20),Nselect,M#(20) [5],B# [5]
4380  COM Ocup(20,20)
4390  Ct=0
4400  FOR J=1 TO J1
4410    FOR I=1 TO I1(J)
4420      Ct(J,I)=C(J,I)*D(J)
4430      Ct=Ct+C1(J,I)
4440    NEXT I
4450  NEXT J
4460  CALL Ver
4470  SUBEND
4480  SUB Exterior
4490  OPTION BASE 1
4500  COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct, I1(20),D(20),Nselect,M#(20) [5],B# [5]
4510  COM Ocup(20,20)
4520  Ct=0
4530  FOR J=1 TO J1
4540    FOR I=1 TO I1(J)

```

```

4556      C1(J, I) = (1 - E(J, I)) - D(J)
4557      C2 = C1 + C1(J, I)
4570      NEXT I
4580      NEXT J
4590      CALL Ver
4600      SUBCND
4610      SUB Histo (Vecocp (*))
4620      -----
4640      COM C(20, 20), C1(20, 20), E(20, 20), J1, C2, I1(20), D(20), Select, H(20) (5), B(1)
4650      COM Ocup(20, 20)
4660      ALLOCATE S(1:J, E(1:J, Vers1(20), C1cor(20, 20), C1k(20, 20), E11(20), Ctv(20, 20),
01, C1J(20, 20), C2cor(20, 20)
4670      GCLEAR
4680      I = 0
4690      FOR J = 1 TO J1
4700          FOR I = 1 TO I1(J)
4710              E = C1
4720              Ctv(J, I) = Vecocp(I)
4730          NEXT I
4740      NEXT J
4750      D = 0
4760      REPEAT
4770          PRINT CHR$(12)
4780          PRINT
4790          PRINT TAB(10); CHR$(123); "HISTOGRAMA"; CHR$(132); " SELECCIONA UNA OPCION
4810          PRINT
4820          PRINT
4830          PRINT " 1. Todas las simetrias"
4840          PRINT
4850          PRINT
4860          PRINT " 2. Solo algunas simetrias"
4870          PRINT
4880          PRINT
4890          PRINT " 3. Salida"
4900          PRINT
4910          PRINT
4920          PRINT TABXY(50, 15); CHR$(124); "Da tu eleccion (1 ==> 3)"; CHR$(128)
4930          INPUT A
4940          SELECT A
4950              CASE 1
4960                  Cuansi = J1
4970                  FOR I = 1 TO J1
4980                      Vers1(I) = 1
4990                  NEXT I
5000                  INPUT "Quieres graficar la ocupacion real (s/n)", C#
5010                  IF C# = "S" THEN
5020                      MAT C1cor = Ocup
5030                      MAT C2cor = Ocup
5040                  ELSE
5050                      MAT C1cor = C1
5060                      MAT C2cor = Ctv
5070                  END IF
5080                  H = s1
5090              CASE 2
5100                  PRINT CHR$(12)
5110                  FOR J = 1 TO J1/2
5120                      PRINT CHR$(132); J; M#(J), "          ", J + J1/2; M#(J + J1/2)
5130                  NEXT J
5140                  INPUT "Cuantas simetrias", Cuansi
5150                  PRINT TABXY(50, 25); CHR$(125); "Da tu eleccion (1 ==>)"; J1; " "; CHR$(12)
5160                  DEALLOCATE Vers1(*)
5170                  ALLOCATE Vers1(Cuansi)
5180                  INPUT Vers1(*)
5190                  FOR I = 1 TO Cuansi
5200                      FOR J = 1 TO I1(Vers1(I))
5210                          C1cor(I, J) = C1(Vers1(I), J)
5220                          C2cor(I, J) = Ctv(Vers1(I), J)
5230                      NEXT J
5240                  NEXT I
5250                  H = s1
5260              CASE 3

```

```

5270      Bern1
5280      GOTO 7040
5290      CASE ELSE
5300      PRINT TABXY(50,10):"Completista un error vuelve a intentar"
5310      END SELECT
5320      UNIT Bern1
5330      PRINT CHR$(12)
5340      INPUT "Cuántas graficas en la hoja",Numgra
5350      IF Numgra>1 THEN
5360      INPUT "Numero de grafica",Nnuma
5370      ELSE
5380      Nnuma=1
5390      END IF
5400      INPUT "Debes todo el intervalo (S/N)",Taxi#
5410      IF Taxi#="N" THEN
5420      INPUT "Intervalo de energia (Emin,Emax)",Emin,Emax
5430      Xmin=Emin
5440      Xmax=Emax
5450      ELSE
5460      Xmin=MIN(E1#)
5470      END IF
5480      INPUT "Situamos la grafica usando la E. Fermi (S/N)",Fermi#
5490      DISP "E. Fermi",Eferm1
5500      WAIT .5
5510      IF Fermi#="S" THEN
5520      INPUT "Alrededor de que E. Fermi",Eferm
5530      Wmax=1
5540      END IF
5550      Ymax=IMAX(CLEAR())
5560      Ymin=INT(Ymax)
5570      Ymin=Ymax
5580      INPUT "Debes graficador o pantalla (S/P)",G1
5590      INPUT "Debes etiquetar con el tipo (Y/N)",Optipr
5600      IF G1="F" THEN
5610      GINIT
5620      PLOTTER IS 3,"INTERVAL"
5630      GRAPHICS ON
5640      ELSE
5650      GINIT
5660      PLOTTER IS 705,"HPGL"
5670      OUTPUT 705:"VS05"
5680      PEN 1
5690      END IF
5700      VIEWPORT (Nnum-1)*(120/Numgra),Nnum*120/Numgra,15,85
5710      DEG
5720      LOG 6
5730      IF Wmax>0 THEN
5740      Xmin=Xmin+Eferm1-Eferm
5750      Xmax=Xmax+Eferm1-Eferm
5760      END IF
5770      IF Numgra>1 THEN
5780      LDIR 90
5790      CSIZE 3,2,3
5800      MOVE 0,20
5810      LABEL "DENSIDAD DISCRETA DE ESTADOS",B#
5820      DEG
5830      CSIZE 2,0,3
5840      LOG 3
5850      LDIR 90
5860      MOVE 100,10
5870      LABEL "ENERGIA"
5880      FRAME
5890      WINDOW Ymin,Ymax,Xmin,Xmax
5900      AXES 1,3,Ymax,0,10,10,5
5910      ELSE Ymin,Ymax,Xmin,Xmax+.5
5920      LOG 1
5930      CSIZE 2,0,3
5940      IF Fermi#="S" THEN
5950      MOVE 5,Eferm1
5960      LABEL "E.f.",Eferm1
5970      END IF
5980      MOVE 0,Xmin
5990      DRAW 0,Xmax
6000      CSIZE 2,0
6010      LOG 6

```

```

6020     FOR L=Ymin+.1 TO Ymax-.1 STEP 1.0
6030     MOVE L,Xmax+.05
6040     LABEL USING "#,DDDDD";L
6050     NEXT L
6060     LOAD B
6070     FOR L=Xmin+.5 TO Xmax-.5 STEP .5
6080     MOVE Ymax+.40,L+.05
6090     LABEL USING "#,DDDDD.D";L
6100     NEXT L
6110 ELSE
6120     LOG 3
6130     CSIZE 4,.4
6140     MOVE 10,100
6150     LABEL "DENSIDAD DISCRETA DE ESTADOS" ",B"
6160     CSIZE 3.8,.4
6170     MOVE 10.20,4
6180     LABEL "ENERGIA"
6190     FRAME
6200     WINDOW Xmin,Xmax,Ymin,Ymax
6210     AXES .5,1,Xmax,0,10,10,5
6220     CLIP Xmin,Xmax+.5,Ymin,Ymax
6230     LOG 1
6240     CSIZE 2.5,.3
6250     IF Fermf="0" THEN
6260     MOVE Efermi,.5
6270     LABEL "E.f.:";Efermi
6280     END IF
6290     MOVE Xmin,0
6300     DRAW Xmax,0
6310     CSIZE 2.5,.4
6320     LOG 2
6330     FOR L=Xmin+.5 TO Xmax-.5 STEP .5
6340     MOVE L,Ymin+.4
6350     LABEL USING "#,DDDDD.D";L
6360     NEXT L
6370     FOR L=Ymin+.1 TO Ymax-.1 STEP 1
6380     MOVE Xmax,L
6390     LABEL USING "#,DDDDD";L
6400     NEXT L
6410 END IF
6420 I DRAFILA LA DENSIDAD DE ESTADOS DISCRETA
6430 FOR J=1 TO Cuansi
6440 Test=(-1)^J
6450 IF Test<0 THEN
6460 MAT Cjk=C1cor
6470 MAT Cjj=C2cor
6480 PEN 2
6490 Cons=.2
6500 ELSE
6510 MAT Cjk=(-1)*C1cor
6520 MAT Cjj=(-1)*C2cor
6530 PEN 3
6540 Cons=-.2
6550 END IF
6560 IF Numgra>1 THEN
6570 CLIP OFF
6580 CLIP Ymin,Ymax,Xmin,Xmax
6590 FOR I=1 TO 11*(Versi(J))
6600 MOVE 0,E(J,I)
6610 DRAW Cj(J,I),E(J,I)
6620 LINE TYPE 4,5
6630 DRAW Cjk(J,I),E(J,I)
6640 LINE TYPE 1
6650 IF Optf="Y" THEN
6660 MOVE Cjk(J,I)+Cons,E(J,I)
6670 CSIZE 1.5
6680 LABEL M#(J)I,LEN(M#(J))-2]
6690 END IF
6700 NEXT I
6710 ELSE
6720 CLIP OFF
6730 CLIP Xmin,Xmax,Ymin,Ymax

```

```

6900      GOTO Etique
-----
6910      TESTA S/N/E ETIQUETA LA GRAFICA
6920      Etique:PRINT CHR$(12)
6940      INPUT "Deseas poner etiquetas (S/N)".Et#
6950      IF Et#="S" THEN
6960          INPUT "Coordenadas de tu etiqueta (X,Y)",Xet,Yet
6970          IF Xet=0 AND Yet=0 THEN 6450
6980          MOVE Xet,Yet
6990          INPUT "Que debe decir la etiqueta (maximo 20 caracteres)",Eti#
7000          LABEL Et1#
7010          GOTO 6940
7020      END IF
-----
7040      SUBEND
7050      SUB Ocupacion(Z,Vecocp(*) )
7060      OP(1)=BASE 1
7070      COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,11(20),D(20),Nelect,M#(20)I5),B#(10)
7080      LUM Occup(20,20)
7090      ALLOCATE Vecene(Z),Tipo(Z),Veccc(Z),Vecord(Z)
7100      I=0
7110      FOR I=1 TO J1
7120          FOR J=1 TO 11(I)
7130              I=I+1
7140              Vecene(I)=E(I,J)
7150              V-cocp(I)=C1(I,J)
7160              Tipo(I)=1
7170          NEXT J
7180      NEXT I
7190      NAT SORT Vecene(*) TO Vecord
7200      NAT Veccc=Vecocp
7210      Testu=0
7220      FOR I=1 TO Z
7230          I=Vecord(I)
7240          Cartot=Cartot+Vecocp(I)
7250          IF Cartot=Nelect THEN
7260              IF Testu=1 THEN
7270                  Etoras=Vecene(I)
7280                  Testu=Testu+1
7290                  LIST
7300              END IF
7310              Vecocp(I)=Vecocp(I)-(Cartot-Nelect)
7320              IF Vecocp(I)<1.E-5 THEN Vecocp(I)=0
7330              Cartot=Nelect
7340          END IF
7350      NEXT I
7360      Bueno:Ban=0
7370      REPEAT
7380          PRINT CHR$(12)
7390          PRINT
7400          PRINT TAB(10);CHR$(132);" SELECCIONA LA REPRESENTACION ACORDE DE DATOS
7410      RESULTADOS"
7420          PRINT
7430          PRINT " 1. Tabla completa"
7440          PRINT
7450          PRINT " 2. Tabla sencilla a una columna"
7460          PRINT
7470          PRINT " 3. Tabla sencilla a dos columnas"
7480          PRINT
7490          PRINT " 4. Tabla completa version 2"
7500          PRINT
7510          PRINT " 5. Resumen para un solo item"
7520          PRINT
7530          PRINT " 6. Salir"
7540          PRINT TAB(X,25);CHR$(135);"Da tu seleccion ( 1 ==> 6 >";CHR$(178)
7550          INPUT A
7560          IF A#4 THEN Bueno#
7570          Cartot=0
7580          INPUT "Quieres version corta (S/N)",Jhh#
7590          INPUT "Lo quieres imprimir (S/N)",H#
7600          IF H#="S" THEN PRINT# 701
7610          PRINT " " ;TRF(10)";71)
7620          PRINT " "

```





```

0300      M,III
0310      PRINT
0320      WAIT 1
0330      FOR I=1 TO 2/2
0340          T=Vecord(I)
0350          K=Tipo(T)
0360          Q=Velord(I+(7/2))
0370          U=Tipo(Q)
0380          PRINT USING Formato5;M$(K),Vecene(T),Veccep(T),M$(U),Vecene(Q),V$(
0390)
0390 Formato5: IMAGE 4X,AAAA,4X,5D,DDDD,6X,D.DDDDD,8X,AAAA,4X,5D,DDDD,4X,DD,DDDD
0400          IF H#="N" THEN WAIT 1
0410          NEXT I
0420          Fatty=1
0430          PRINTER IS CRT
0440          WAIT 2
0450          GOTO Bueno
0460          CASE 4
0470              PRINT USING Formato1;"Orbital";"Energia";"
";"Ocup";"Iota
";"Total(dw)";"Total"
0480              PRINT USING Formato2;"(Ry)"
0490              PRINT
0500              PRINT
0510              Totdw=0
0520              Totup=0
0530              Totud=0
0540              IF H#1="S" THEN
0550                  Lis=Lis-10
0560                  Lisf=Lis+12
0570              ELSE
0580                  Lis=0
0590                  Lisf=2+1
0600              END IF
0610              FOR I=1 TO Z
0620                  T=Vecord(I)
0630                  K=Tipo(T)
0640                  Totud=Totud+Veccc(T)
0650                  G=(-1)^K
0660                  IF G=0 THEN
0670                      Totdw=Totdw+Veccc(T)
0680                      IF I=Lis OR I=Lisf THEN Bueno3
0690                      PRINT USING Formato3;M$(K),Vecene(T),Veccc(T),Veccep(T),Totdw,To
0700)
0710                  ELSE
0720                      Totup=Totup+Veccc(T)
0730                      IF I=Lis OR I=Lisf THEN Bueno3
0740                      PRINT USING Formato4;M$(K),Vecene(T),Veccc(T),Veccep(T),Totup,To
0750)
0750              END IF
0760              IF H#="N" THEN WAIT 1
0770              Bueno3:NEXT I
0780              GOTO Bueno
0790              CASE 5
0800                  DELSUB Limited1 TO END
0810                  LOADSUB ALL FROM "UNO ATGMO"
0820                  CALL Uno_atomo(I,Veccep(*),Tipo(*))
0830                  WAIT 2
0840                  DELSUB Uno_atomo TO END
0850                  GOTO Bueno
0860              CASE 6
0870                  Fatty=1
0880                  GOTO Bueno4
0890              CASE ELSE
0900                  PRINT TABXY(50,10);"Cometiste un error vuelve a intentar"
0910                  END SELECT
0920          UNTIL Fatty=1
0930      Bueno4:SUBEND
0940      SUB Octopus
0950          COM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,11(20),D(20),Nlect,M$(20){5},B$(5
0960)
0970          COM C(20,20)
0980          FOR J=1 TO J1

```

```

9080     FOR I=1 TO I(J)
9090         C=C1+AC(I,J)
9100         C=C1+C1(I,J)
9110     NEXT I
9120     NEXT J
9130     CALL Ver
9140     SUBEND
9150     SUB Grafica(Veroccp(4))
9160     OPTION BASE 1
9170     DIM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,II(20),D(20),Nlect,M(20)E5,B(40)
9180     DIM Ocup(20,20)
9190     Ban=0
9200     REPEAT
9210         PRINT CHR$(12)
9220         PRINT
9230         PRINT
9240         PRINT
9250         PRINT TAB(10);CHR$(132);"SELECCIONA REPRESENTACION GRAFICA DE LOS MISM"
9260     UNTIL
9270     PRINT
9280     PRINT " 1. Grafica de niveles de energia"
9290     PRINT
9300     PRINT " 2. Grafica de densidad discreta de estados"
9310     PRINT
9320     PRINT " 3. Ambos casos"
9330     PRINT
9340     PRINT " 4. Salida"
9350     PRINT TABXY(50,10);CHR$(125);"De tu seleccion ( 1 a 4 ):";CHR$(128)
9360     INPUT A
9370     SELECT A
9380     CASE 1
9390         CALL Graficacion
9400         Ban=1
9410         WAIT 4
9420     CASE 2
9430         CALL Histo(Veroccp(4))
9440         Ban=1
9450     CASE 3
9460         CALL Graficacion
9470         CALL Histo(Veroccp(4))
9480         Ban=1
9490     CASE 4
9500         Ban=1
9510         GOTO Bueno
9520     CASE ELSE
9530         PRINT CHR$(12)
9540         PRINT TABXY(15,10);CHR$(132);"Cometiste un error vuelve a intentar"
9550         PRINT TABXY(20,15);"Para continuar oprime 'CONT'";CHR$(128)
9560         BEEP
9570         PAUSE
9580     END SELECT
9590     UNTIL Ban=1
9600     Bueno: SUBEND
9610     SUB Ver
9620     OPTION BASE 1
9630     DIM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,II(20),D(20),Nlect,M(20)E5,B(40)
9640     DIM Ocup(20,20)
9650     Ban=0
9660     REPEAT
9670         PRINT CHR$(12)
9680         PRINT
9690         PRINT
9700         PRINT TAB(10);CHR$(132);"SELECCIONA LA PRESENTACION PRELIMINAR DE DATOS"
9710     UNTIL
9720     PRINT
9730     PRINT " 1. Tabla con todos los estados y suma de carga total"

```

```

7710      PRINT
7720      PRINT
7730      PRINT
7740      PRINT " 2. Resumen de carga por simetria y total"
7750      PRINT
7760      PRINT
7770      PRINT
7780      PRINT " 3. Los dos casos anteriores"
7790      PRINT
7800      PRINT
7810      PRINT
7820      PRINT " 4. Ninguna opcion"
7830      PRINT TABXY(50,15);CHR$(135):"Da tu seleccion ( 1 ==> 4 )";CHR$(128)
7840      INPUT B
7850      SELECT B
7860      CASE 1
7870          CALL Ver_1(A1)
7880          Bani=1
7890      CASE 2
7900          CALL Ver_2(A1)
7910          Bani=1
7920      CASE 3
7930          CALL Ver_1(A1)
7940          CALL Ver_2(A1)
7950          Bani=1
7960      CASE 4
7970          Bani=1
7980      CASE ELSE
7990          PRINT CHR$(13)
8000          PRINT TABXY(15,10);CHR$(132):"Cometiste un error vuelve a intentar"
8010          PRINT TABXY(20,15):"Para continuar oprime CONT";CHR$(128)
8020          BEEP
8030          PAUSE
8040      END SELECT
8050      UNTIL Bani=1
8060      SUBEND
8070      SUB Ver_2(A1)
8080          OPTION BASE 1
8090          DIM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,I1(20),D(20),Nselect,M#(20) [5],P#IS
8100          DIM Grup(20,20)
8110          ALLOCATE Carga(J1)
8120          FOR J=1 TO J1
8130              Carga(J)=0
8140              FOR I=1 TO I1(J)
8150                  Carga(J)=C1(J,I)+Carga(J)
8160              NEXT I
8170          NEXT J
8180          IF A1="" THEN INPUT "Por impresora ( S/N )",A#
8190          IF A1="S" THEN PRINTIEK IS 701
8200          FOR J=1 TO J1-1 STEP 2
8210              Magt=(Carga(J)-Carga(J+1))+Magt
8220              PRINT
8230              PRINT RPT$( " ",10);RPT$( " ",44)
8240              PRINT RPT$( " ",10);" *";RPT$( " ",42);" *"
8250              PRINT RPT$( " ",10);" * SIMETRIA ";M#(J) [1,LEN(M#(J))-2];RPT$( " ",22);" *"
8260              PRINT
8270              PRINT RPT$( " ",10);" *";RPT$( " ",42);" *"
8280              PRINT RPT$( " ",10);" * CARGA TOTAL ESPIN 1 =":Carga(J);" *"
8290              PRINT RPT$( " ",10);" * CARGA TOTAL ESPIN 2 =":Carga(J+1);" *"
8300              PRINT RPT$( " ",10);" * CARGA TOTAL DE LA SIMETRIA =":Carga(J)+Carga(J+1)
8310              PRINT
8320              PRINT RPT$( " ",10);" *";RPT$( " ",42);" *"
8330              PRINT RPT$( " ",10);" * MAGNETIZACION =":Carga(J)-Carga(J+1);RPT$( " ",12)
8340              PRINT
8350              PRINT RPT$( " ",10);" *";RPT$( " ",42);" *"
8360              PRINT RPT$( " ",10);RPT$( " ",44)
8370          WAIT 4
8380          NEXT J
8390          PRINT
8400          PRINT RPT$( " ",10);RPT$( " ",44)
8410          PRINT RPT$( " ",10);" *";RPT$( " ",42);" *"

```

ESTA TERCERA COPIA  
SALIDA EN UNO DE LOS

```
10420 PRINT RPT1(" ",101;"* CARGA TOTAL =";Ct;
RPT1(" ",101;"*")
10430 PRINT RPT1(" ",101;"* IFC1 (" ",42);"*")
10440 PRINT RPT1(" ",101;"* MAGNETIZATION TOTAL =";Magt;" ")
10450 PRINT RPT1(" ",101;"* IFC1 (" ",42);"*")
10460 PRINT RPT1(" ",101;RPT1(" ",44);"*")
10470 WAIT 4
10480 IF A1="S" THEN PRINTER IS 1
10490 SUBEND
10500 Bueno:SUB Limite1
10510 SUBEND
10 Bueno:SUB Limite1
20 SUBEND
30 SUB Lee datos
40 OPTION BASE 1
50 DIM C(20,20),C1(20,20),E(20,20),J1,Ct,I1(20),D(20),Nelect,Mf(20)I51,Pf15
60 COM Ocup(20,20)
70 READ B1
80 READ Nelect
90 READ J1
100 J1=J1*2
110 FOR J=1 TO J1
120 READ M1(J),I1(J),D(J)
130 FOR I=1 TO I1(J)
140 READ E(J,I),C(J,I),Ocup(J,I)
150 NEXT I
160 NEXT J
170 Muestra:
180 INPUT "Quieres guardarlos en disco (S/N)";A2
190 IF A2="S" AND A1="N" THEN CALL Mistake
200 IF A2="S" AND A1="N" THEN Muestra
210 IF A2="S" THEN CALL Graba
```

Apéndice E. Análisis de la magnetización del óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.  
 Fe(C)-Fe(K) inmerso en el seno del cristal (análisis de  
 distribución de carga Case and Knappl [25]).

|                     | Spin | a        | p        | d       | f       | configuración |       |        |       |
|---------------------|------|----------|----------|---------|---------|---------------|-------|--------|-------|
| 1a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.42787  | 0.79441  | 3.45070 | 0.11227 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.42808  | 0.72408  | 2.03736 | 0.05570 | ±0.35         | p1.52 | d5.49  | p0.17 |
| Mg                  |      | 0.00181  | 0.07035  | 1.41271 | 0.05837 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.58251  | 0.82690  | 3.91220 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.42245  | 0.50181  | 2.02015 | 0.00000 | ±0.58         | p1.10 | d5.81  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.14008  | 0.08539  | 1.88295 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 2a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.37796  | 0.57829  | 3.18921 | 0.03467 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.35056  | 0.54633  | 2.85760 | 0.03358 | ±0.37         | p1.12 | d4.19  | p0.07 |
| Mg                  |      | -0.01239 | 0.02696  | 2.21161 | 0.00112 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.44933  | 0.68165  | 4.01015 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.42205  | 0.37904  | 2.29965 | 0.00000 | ±0.37         | p1.06 | d6.31  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.02734  | 0.30161  | 1.71050 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 3a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.32243  | 0.43945  | 3.46029 | 0.04821 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.28649  | 0.45757  | 4.23223 | 0.01447 | ±0.52         | p0.50 | d10.62 | p0.06 |
| Mg                  |      | -0.07107 | -0.01812 | 2.22868 | 0.03374 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.09055  | 0.68877  | 3.81817 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.08866  | 0.44257  | 2.18577 | 0.00000 | ±0.18         | p1.36 | d6.00  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.00211  | 0.41620  | 1.73346 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 4a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.37802  | 0.18424  | 4.07222 | 0.00023 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.62532  | 0.16180  | 3.21132 | 0.00964 | ±1.20         | p0.27 | d6.35  | p0.03 |
| Mg                  |      | 0.05013  | -0.02736 | 1.75076 | 0.01053 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.10493  | 0.11118  | 4.71540 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.10288  | 0.10619  | 2.86357 | 0.00000 | ±0.21         | p0.22 | d7.68  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.00145  | 0.00497  | 1.25133 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 5a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.59389  | 0.13089  | 4.12047 | 0.01957 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.54775  | 0.15441  | 2.38379 | 0.00862 | ±1.14         | p0.23 | d6.50  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.04814  | -0.02352 | 1.73688 | 0.01085 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.18421  | 0.12132  | 4.61924 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.16885  | 0.11126  | 2.78304 | 0.00000 | ±0.36         | p0.23 | d7.41  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.02596  | 0.01006  | 1.82620 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 6a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.53264  | 0.16110  | 4.17575 | 0.01725 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.56221  | 0.20568  | 2.44550 | 0.01050 | ±1.10         | p0.37 | d6.82  | p0.00 |
| Mg                  |      | -0.00017 | -0.16458 | 1.73025 | 0.00885 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑    | 0.20683  | 0.13170  | 4.58658 | 0.00000 |               |       |        |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓    | 0.17386  | 0.12272  | 2.78032 | 0.00000 | ±0.38         | p0.25 | d7.35  | p0.00 |
| Mg                  |      | 0.03307  | 0.00838  | 1.83327 | 0.00000 |               |       |        |       |
| 7a. iteración       |      |          |          |         |         |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↑    | 0.50654  | 0.14504  | 3.51203 | 0.01647 |               |       |        |       |
| Fe(C)               | ↓    | 0.53709  | 0.18612  | 2.46264 | 0.00856 | ±1.07         | p0.30 | d5.97  | p0.03 |
| Mg                  |      | -0.00055 | -0.04072 | 1.64839 | 0.00891 |               |       |        |       |

|                     |   |          |         |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.20406  | 0.20544 | 4.50639 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.22773  | 0.11377 | 2.71906 | 0.00000 | ±0.43 | p0.33 | d7.33 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.02387 | 0.08187 | 1.88784 | 0.00000 |       |       |       |       |

8a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.15124  | 0.12774  | 4.57549 | 0.01194 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.16487  | 0.15360  | 2.80607 | 0.01191 | ±0.32 | p0.28 | d7.39 | f0.02 |
| Mg                  |   | -0.01343 | -0.02578 | 1.76942 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.18011  | 0.14994  | 4.53104 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.17806  | 0.14994  | 2.81283 | 0.00000 | ±0.36 | p0.30 | d7.34 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00206  | 0.00000  | 1.71811 | 0.00000 |       |       |       |       |

9a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.18141  | 0.13222  | 4.39702 | 0.00840 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.14182  | 0.15752  | 2.28623 | 0.00642 | ±0.32 | p0.29 | d6.68 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.03959  | -0.02530 | 2.11079 | 0.00198 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.26959  | 0.17407  | 4.43669 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.29848  | 0.21100  | 2.59947 | 0.00000 | ±0.57 | p0.39 | d7.14 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.02689 | -0.03693 | 1.73622 | 0.00000 |       |       |       |       |

10a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.15051 | 0.14036  | 4.70159 | 0.00513 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.13200 | 0.14209  | 2.86286 | 0.00431 | ±0.28 | p0.25 | d7.66 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.01851 | -0.00173 | 1.73873 | 0.00082 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.40023 | 0.17919  | 4.26505 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.30950 | 0.19484  | 2.62335 | 0.00000 | ±0.71 | p0.37 | d6.83 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.09063 | -0.01565 | 1.84170 | 0.00000 |       |       |       |       |

11a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.49415  | 0.09151  | 4.67110 | 0.00647 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.50342  | 0.09094  | 2.24876 | 0.00487 | ±1.00 | p0.15 | d6.92 | f0.01 |
| Mg                  |   | -0.00827 | 0.00087  | 2.42234 | 0.00060 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.19792  | 0.18804  | 4.65027 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.20464  | 0.27612  | 2.48152 | 0.00000 | ±0.40 | p0.48 | d7.13 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.00672 | -0.08804 | 2.16375 | 0.00000 |       |       |       |       |

12a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.47882  | 0.08370  | 4.82897 | 0.00581 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.48401  | 0.08427  | 2.50357 | 0.00457 | ±0.96 | p0.17 | d7.33 | f0.01 |
| Mg                  |   | -0.00519 | -0.00057 | 2.32540 | 0.00094 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.19311  | 0.15712  | 4.66818 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.18851  | 0.25933  | 2.48585 | 0.00000 | ±0.38 | p0.42 | d7.15 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00078  | -0.10221 | 2.18232 | 0.00000 |       |       |       |       |

13a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.47288 | 0.07579  | 4.88007 | 0.00540 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.47197 | 0.07718  | 2.41580 | 0.00425 | ±0.94 | p0.15 | d7.10 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.00071 | -0.00139 | 2.28427 | 0.00115 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.19427 | 0.17081  | 4.67552 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.18809 | 0.26584  | 2.49519 | 0.00000 | ±0.38 | p0.44 | d7.17 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00818 | -0.09503 | 2.18133 | 0.00000 |       |       |       |       |

14a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.44545 | 0.08967  | 4.82885 | 0.00512 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.43709 | 0.07179  | 2.45870 | 0.00387 | ±0.88 | p0.14 | d7.09 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.00838 | -0.00212 | 2.17015 | 0.00125 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↑ | 0.19350 | 0.18131  | 4.67718 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>1</sub> (K) | ↓ | 0.18545 | 0.27347  | 2.48791 | 0.00000 | ±0.38 | p0.45 | d7.17 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00805 | -0.09218 | 2.18927 | 0.00000 |       |       |       |       |

15a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.40488 | 0.06430  | 4.56341 | 0.00485 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.38688 | 0.06688  | 2.48012 | 0.00357 | s <sup>0.79</sup> | p <sup>0.13</sup> | d <sup>7.07</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.01799 | -0.00268 | 2.09329 | 0.00128 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.19401 | 0.19420  | 4.67500 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.18694 | 0.28052  | 2.48236 | 0.00000 | s <sup>0.38</sup> | p <sup>0.47</sup> | d <sup>7.15</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00707 | -0.08632 | 2.19284 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

16a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.38820 | 0.05980  | 4.54533 | 0.00463 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.34400 | 0.06295  | 2.49659 | 0.00333 | s <sup>0.71</sup> | p <sup>0.12</sup> | d <sup>7.04</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.02420 | -0.00315 | 2.04574 | 0.00013 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.19847 | 0.20834  | 4.65824 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.19045 | 0.28746  | 2.47683 | 0.00000 | s <sup>0.38</sup> | p <sup>0.49</sup> | d <sup>7.14</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00602 | -0.07912 | 2.19181 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

17a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.33094 | 0.05563  | 4.52104 | 0.00486 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.30164 | 0.05904  | 2.49628 | 0.00317 | s <sup>0.53</sup> | p <sup>0.11</sup> | d <sup>7.02</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.02930 | -0.00341 | 2.02481 | 0.00178 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.19890 | 0.22554  | 4.65591 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.18516 | 0.28307  | 2.47154 | 0.00000 | s <sup>0.40</sup> | p <sup>0.52</sup> | d <sup>7.13</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00475 | -0.06753 | 2.18337 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

18a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.28038 | 0.05164  | 4.50796 | 0.00432 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.25914 | 0.05467  | 2.47583 | 0.00308 | s <sup>0.55</sup> | p <sup>0.11</sup> | d <sup>6.96</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.03414 | -0.00343 | 2.03213 | 0.00124 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20315 | 0.24508  | 4.63669 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.18665 | 0.28713  | 2.47237 | 0.00000 | s <sup>0.40</sup> | p <sup>0.54</sup> | d <sup>7.11</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00035 | -0.05206 | 2.16762 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

19a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.25653 | 0.04882  | 4.49574 | 0.00422 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.21818 | 0.05175  | 2.47404 | 0.00300 | s <sup>0.48</sup> | p <sup>0.10</sup> | d <sup>6.97</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.04035 | -0.00283 | 2.02170 | 0.00122 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20807 | 0.26942  | 4.61873 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20369 | 0.29384  | 2.47195 | 0.00000 | s <sup>0.41</sup> | p <sup>0.57</sup> | d <sup>7.08</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00248 | -0.03042 | 2.14738 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

20a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.34252 | 0.06342  | 4.43325 | 0.00417 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.31296 | 0.06843  | 2.29073 | 0.00284 | s <sup>0.66</sup> | p <sup>0.13</sup> | d <sup>6.72</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.02656 | -0.00501 | 2.14252 | 0.00139 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20196 | 0.23338  | 4.85521 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.19816 | 0.29680  | 2.48814 | 0.00000 | s <sup>0.40</sup> | p <sup>0.53</sup> | d <sup>7.14</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00032 | -0.08322 | 2.18807 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

21a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.31182 | 0.05822  | 4.46894 | 0.00412 |                   |                   |                   |                   |
| Fe(C)               | ↓ | 0.27808 | 0.06310  | 2.45197 | 0.00278 | s <sup>0.59</sup> | p <sup>0.12</sup> | d <sup>6.92</sup> | f <sup>0.01</sup> |
| Mg                  |   | 0.03678 | -0.00488 | 2.01697 | 0.00134 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20355 | 0.24938  | 4.63707 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20207 | 0.29839  | 2.46820 | 0.00000 | s <sup>0.41</sup> | p <sup>0.55</sup> | d <sup>7.11</sup> | f <sup>0.00</sup> |
| Mg                  |   | 0.00148 | -0.04903 | 2.18837 | 0.00000 |                   |                   |                   |                   |

22a. iteración

|       |   |         |         |         |         |  |  |  |  |
|-------|---|---------|---------|---------|---------|--|--|--|--|
| Fe(C) | ↑ | 0.27667 | 0.05301 | 4.47325 | 0.00406 |  |  |  |  |
|-------|---|---------|---------|---------|---------|--|--|--|--|

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.23527 | 0.05746  | 2.45750 | 0.00276 | ±0.51 | p0.11 | d6.03 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.04140 | -0.00446 | 2.01575 | 0.00130 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20621 | 0.26877  | 4.81949 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20568 | 0.30048  | 2.48789 | 0.00000 | ±0.41 | p0.57 | d7.09 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00053 | -0.03171 | 2.15150 | 0.00000 |       |       |       |       |

23a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.33550 | 0.08414  | 4.42591 | 0.00403 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.30216 | 0.07046  | 2.32924 | 0.00270 | ±0.54 | p0.13 | d6.76 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.03334 | -0.00632 | 2.09767 | 0.00133 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20250 | 0.24042  | 4.64882 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20152 | 0.26678  | 2.47890 | 0.00000 | ±0.40 | p0.54 | d7.13 | f0.00 |
| Mg                  |   | 0.00098 | -0.05936 | 2.16972 | 0.00000 |       |       |       |       |

24a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.26902  | 0.05282  | 4.46283 | 0.00395 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.22433  | 0.05799  | 2.44704 | 0.00264 | ±0.50 | p0.11 | d6.91 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.04469  | -0.00517 | 2.01579 | 0.00131 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20738  | 0.27705  | 4.61233 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20853  | 0.30197  | 2.46526 | 0.00000 | ±0.42 | p0.58 | d7.08 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.00115 | -0.02492 | 2.14607 | 0.00000 |       |       |       |       |

25a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.32997  | 0.08408  | 4.41796 | 0.00392 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.29331  | 0.07129  | 2.32630 | 0.00262 | ±0.52 | p0.14 | d6.76 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.03668  | -0.00721 | 2.08886 | 0.00130 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20327  | 0.24547  | 4.64462 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20446  | 0.30230  | 2.47445 | 0.00000 | ±0.41 | p0.56 | d7.12 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.00119 | -0.05653 | 2.17017 | 0.00000 |       |       |       |       |

26a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.29838  | 0.05807  | 4.44859 | 0.00389 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.25435  | 0.05455  | 2.44644 | 0.00257 | ±0.55 | p0.12 | d6.90 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.04403  | -0.00549 | 2.00215 | 0.00132 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20558  | 0.26383  | 4.62489 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.20809  | 0.30274  | 2.46145 | 0.00000 | ±0.41 | p0.57 | d7.09 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.00251 | -0.03891 | 2.18338 | 0.00000 |       |       |       |       |

27a. iteración

|                     |   |          |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.28415  | 0.05258  | 4.45870 | 0.00388 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.21702  | 0.05828  | 2.44039 | 0.00257 | ±0.49 | p0.11 | d6.90 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.04713  | -0.00589 | 2.01631 | 0.00131 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20811  | 0.28191  | 4.60813 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↓ | 0.21058  | 0.30298  | 2.46483 | 0.00000 | ±0.42 | p0.56 | d7.07 | f0.00 |
| Mg                  |   | -0.00247 | -0.02107 | 2.14320 | 0.00000 |       |       |       |       |

28a. iteración

|                     |   |         |          |         |         |       |       |       |       |
|---------------------|---|---------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C)               | ↑ | 0.32621 | 0.06394  | 4.41235 | 0.00385 |       |       |       |       |
| Fe(C)               | ↓ | 0.28684 | 0.07179  | 1.01033 | 0.00256 | ±0.61 | p0.14 | d6.42 | f0.01 |
| Mg                  |   | 0.03957 | -0.00785 | 3.40202 | 0.00129 |       |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> (K) | ↑ | 0.20378 | 0.24682  | 4.64197 | 0.00000 |       |       |       |       |

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.20840  | 0.28602  | 2.84043 | 0.00000 | ±0.41 | p0.55 | d7.23 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00484 | -0.04820 | 2.00154 | 0.00000 |       |       |       |       |

29a. iteración

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C) ↑               | 0.33380  | 0.06503  | 4.51451 | 0.00391 |       |       |       |       |
| Fe(C) ↓               | 0.27730  | 0.07403  | 4.13574 | 0.00257 | ±0.51 | p0.14 | d8.65 | f0.01 |
| Mag                   | 0.05650  | -0.00900 | 0.37877 | 0.00134 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↑ | 0.20139  | 0.30016  | 4.57915 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.20492  | 0.29558  | 2.25646 | 0.00000 | ±0.41 | p0.50 | d6.84 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00353 | 0.00446  | 2.32169 | 0.00000 |       |       |       |       |

30a. iteración

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C) ↑               | 0.23629  | 0.04827  | 4.32737 | 0.00379 |       |       |       |       |
| Fe(C) ↓               | 0.19351  | 0.05273  | 1.87474 | 0.00250 | ±0.43 | p0.10 | d6.30 | f0.01 |
| Mag                   | 0.04278  | -0.00446 | 2.35313 | 0.00129 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↑ | 0.21128  | 0.28858  | 4.51843 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.21473  | 0.30826  | 2.51834 | 0.00000 | ±0.42 | p0.59 | d7.14 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00345 | -0.01768 | 2.09909 | 0.00000 |       |       |       |       |

31a. iteración

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C) ↑               | 0.31704  | 0.06246  | 4.36477 | 0.00379 |       |       |       |       |
| Fe(C) ↓               | 0.27527  | 0.06980  | 2.14356 | 0.00252 | ±0.50 | p0.13 | d6.51 | f0.01 |
| Mag                   | 0.04177  | -0.00734 | 2.22121 | 0.00127 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↑ | 0.20484  | 0.28246  | 4.54452 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.21005  | 0.30617  | 2.48058 | 0.00000 | ±0.41 | p0.56 | d7.14 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00521 | -0.05371 | 2.15386 | 0.00000 |       |       |       |       |

32a. iteración

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C) ↑               | 0.28228  | 0.05772  | 4.43545 | 0.00379 |       |       |       |       |
| Fe(C) ↓               | 0.24276  | 0.06481  | 2.38157 | 0.00247 | ±0.54 | p0.12 | d6.82 | f0.01 |
| Mag                   | 0.04952  | -0.00689 | 2.05388 | 0.00132 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↑ | 0.20647  | 0.28968  | 4.54053 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.21180  | 0.30524  | 2.46481 | 0.00000 | ±0.42 | p0.57 | d7.09 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00533 | -0.03558 | 2.17572 | 0.00000 |       |       |       |       |

33a. iteración

|                       |          |          |         |         |       |       |       |       |
|-----------------------|----------|----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(C) ↑               | 0.28033  | 0.05251  | 4.45195 | 0.00380 |       |       |       |       |
| Fe(C) ↓               | 0.20851  | 0.05857  | 2.42722 | 0.00248 | ±0.47 | p0.11 | d6.58 | f0.01 |
| Mag                   | 0.05182  | -0.00806 | 2.02473 | 0.00132 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↑ | 0.20878  | 0.28634  | 4.80413 | 0.00000 |       |       |       |       |
| Fe <sub>3</sub> (K) ↓ | 0.21323  | 0.30446  | 2.46351 | 0.00000 | ±0.42 | p0.60 | d7.07 | f0.00 |
| Mag                   | -0.00445 | -0.01812 | 2.14062 | 0.00000 |       |       |       |       |

Apéndice C. Análisis de la magnetización del cúmulo  $Fe_3$  ( $Fe(C)$ - $Fe(K)$ ) inmerso en el seno del cristal (usando el análisis de distribución de carga Garritz and Vela [25]).

|                | Spin | $a$      | $b$      | $d$     | $f$     | configuración                         |
|----------------|------|----------|----------|---------|---------|---------------------------------------|
| 23a. iteración |      |          |          |         |         |                                       |
| Fe(C)          | ↑    | 0.36839  | 0.06068  | 4.49792 | 0.00545 |                                       |
| Fe(C)          | ↓    | 0.34342  | 0.06755  | 2.49182 | 0.00365 | $s^{0.71} p^{0.17} d^{5.90} f^{0.01}$ |
| Mg             |      | 0.02497  | -0.00686 | 2.09600 | 0.00180 |                                       |
| Fe(K)          | ↑    | 0.18698  | 0.23808  | 4.64169 | 0.00000 |                                       |
| Fe(K)          | ↓    | 0.18685  | 0.23636  | 2.47001 | 0.00000 | $s^{0.40} p^{0.53} d^{7.11} f^{0.00}$ |
| Mg             |      | 0.00211  | -0.06080 | 2.17185 | 0.00000 |                                       |
| 24a. iteración |      |          |          |         |         |                                       |
| Fe(C)          | ↑    | 0.30815  | 0.06610  | 4.50474 | 0.00539 |                                       |
| Fe(C)          | ↓    | 0.26040  | 0.07138  | 2.81095 | 0.00357 | $s^{0.58} p^{0.14} d^{7.04} f^{0.01}$ |
| Mg             |      | 0.04175  | -0.00575 | 2.01079 | 0.00182 |                                       |
| Fe(K)          | ↑    | 0.20352  | 0.27002  | 4.60810 | 0.00000 |                                       |
| Fe(K)          | ↓    | 0.20395  | 0.26911  | 2.45825 | 0.00000 | $s^{0.41} p^{0.57} d^{7.07} f^{0.00}$ |
| Mg             |      | -0.00043 | -0.06608 | 2.24755 | 0.00000 |                                       |
| 25a. iteración |      |          |          |         |         |                                       |
| Fe(C)          | ↑    | 0.36353  | 0.06061  | 4.48822 | 0.00530 |                                       |
| Fe(C)          | ↓    | 0.33560  | 0.06859  | 2.40025 | 0.00360 | $s^{0.70} p^{0.17} d^{6.89} f^{0.01}$ |
| Mg             |      | 0.02793  | -0.00738 | 2.08727 | 0.00180 |                                       |
| Fe(K)          | ↑    | 0.18965  | 0.24123  | 4.63782 | 0.00000 |                                       |
| Fe(K)          | ↓    | 0.18965  | 0.23954  | 2.45549 | 0.00000 | $s^{0.40} p^{0.54} d^{7.10} f^{0.00}$ |
| Mg             |      | -0.00003 | -0.06625 | 2.17213 | 0.00000 |                                       |
| 26a. iteración |      |          |          |         |         |                                       |
| Fe(C)          | ↑    | 0.30583  | 0.07283  | 4.51523 | 0.00528 |                                       |
| Fe(C)          | ↓    | 0.28731  | 0.08008  | 2.51541 | 0.00345 | $s^{0.63} p^{0.15} d^{7.03} f^{0.01}$ |
| Mg             |      | 0.03852  | -0.00728 | 1.99882 | 0.00183 |                                       |
| Fe(K)          | ↑    | 0.20177  | 0.25979  | 4.61804 | 0.00000 |                                       |
| Fe(K)          | ↓    | 0.20333  | 0.30000  | 2.45280 | 0.00000 | $s^{0.41} p^{0.56} d^{7.07} f^{0.00}$ |
| Mg             |      | -0.00136 | -0.04021 | 2.16524 | 0.00000 |                                       |
| 27a. iteración |      |          |          |         |         |                                       |
| Fe(C)          | ↑    | 0.30838  | 0.06525  | 4.51816 | 0.00528 |                                       |
| Fe(C)          | ↓    | 0.25870  | 0.07223  | 2.50637 | 0.00347 | $s^{0.56} p^{0.14} d^{7.02} f^{0.01}$ |
| Mg             |      | 0.04468  | -0.00835 | 2.01179 | 0.00181 |                                       |
| Fe(K)          | ↑    | 0.20423  | 0.27798  | 4.60191 | 0.00000 |                                       |
| Fe(K)          | ↓    | 0.20639  | 0.30027  | 2.45691 | 0.00000 | $s^{0.41} p^{0.58} d^{7.06} f^{0.00}$ |
| Mg             |      | -0.00177 | -0.02229 | 2.14500 | 0.00000 |                                       |

## B I B L I O G R A F I A .

- 1.- a) O. Stern, Z. Physik, 7, 249 (1921)  
b) W. Gerlach and O. Stern, Z. Physik, 8, 110 (1922)  
c) T.E. Phipps and J.B. Taylor, Phys. Rev. 29, 309 (1927)  
d) G.E. Uhlebeck and S. Goudsmit, Natureiss 13, 523 (1925);  
ibid 117,264 (1926).
- 2.- Halliday D y Resnick R "Física, combinada partes 1 y 2 " C.E.C.S.A. 2a. ed México. 1983.
- 3.- Reimann A. L. "Física, electricidad y magnetismo, volumen II" C.E.C.S.A. 1a ed. México. 1975.
- 4.- C. Kittel. "Introduction to Solid State Physics". Ed. John Wiley and Sons Inc. 5a. ed. U.S.A. 1976.
- 5.- Ashcroft N. W. y Mermin N. D. "Solid state physics" Holt-Saunders International Editions. First ed. Great Britain, 1976.
- 6.- Reitz J. R., Milford F. J. y Christy R. W. "Fundamentos de la teoría electromagnética". ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA. 3<sup>ra</sup> ed. México 1986.
- 7.- Mattis D.C. "The theory of magnetism. An intruduction to the study of cooperative phenomena". HARPER & ROW. First ed. New York. 1965.
- 8.- Cotton F.A. "Chemical applications of group theory". WILEY-INTERSCIENCE. Second ed. U.S.A. 1971
- 9.- O.F. Cotton and G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry." Third Edition. John Wiley and Sons, Inc. 1962.
- 10.- 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, México. 1974.
- 11.- Garritz A. "La partición celular del espacio en dispersión múltiple. Modelo de átomo renormalizado para simular ferromagnetismo". Tesis doctoral. Facultad de Química. U.N.A.M. México. 1977.
- 12.- Amador C. "Densidad Local de Susceptibilidad de Espín". Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1983.

- 13.- Lemus R. "Interacción de intercambio magnético en complejos díméricos". Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1982.
- 14.- Magallanes V.R. "Magnetización superficial de materiales ferromagnéticos: Ni (100)". Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1986.
- 15.- Slater, J.C. THE SELF-CONSISTENT FIELD FOR MOLECULES AND SOLIDS: QUANTUM THEORY OF MOLECULES AND SOLIDS, Volume 4. Ed. Mc GRAW HILL BOOK COMPANY. First ed. U.S.A. 1974
- 16.- Proceedings of the third Taniguchi International Symposium, Mount Fiji, Japan, november 1-5, 1980. "Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems". Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 1981.
- 17.- V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
- 18.- P.Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 8864 (1964).
- 19.- W. Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1963).
- 20.- A. Garritz, J.L.Gázquez, M. Castro and J. Keller, Int. J. of Quantum Chem. 15, 731 (1979).
- 21.- J. Keller, Int. J. of Quantum Chem. 9, 583 (1975).
- 22.- J. Keller, J. Phys. C, Solid State Physics, 4, 3143 (1971).
- 23.- J.L. Gázquez, E. Ortiz and J. Keller, Int. J. of Quantum Chem. Symp. 13, 377 (1979).
- 24.- J. Keller, M. Castro and A.L. de Paoli, J. Appl. Phys. 53, 8850 (1982).
- 25.- A. Garritz and A. Vela, Chem. Phys Lett. 73, 84 (1980).
- 26.- Case and Karplus, Chem. Phys. Lett. 39, 33 (1976).
- 27.- J.H. Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962).
- 28.- L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 134, A 970 (1964).
- 29.- T. Muto, S. Kobayasi and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Japan 20, 388 (1965).
- 30.- S. Wakoh and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 21, 1712 (1966); 25, 1272 (1968); 30, 422 (1971).
- 31.- J. Hubbard and N.W. Dalton, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) Ser. 2, Vol. 1, 1637 (1968).
- 32.- E.C. Snow and J.T. Waber, Acta Met. 17, 623 (1969).
- 33.- K.J. Duff and T.P. Das, Phys. Rev. B3, 192 (1971); B3, 2294

(1971).

- 34.- R.A. Tawil and J. Callaway, Phys. Rev. B7, 4242 (1973).
- 35.- E.P. Wigner and F. Seitz, Solid State Phys. 1, 97 (1955).
- 36.- J. Callaway and C.S. Wang, Phys. Rev. B16, 2095 (1977).
- 37.- Chiang Y. Yang, K.H. Johnson, D.R. Salahub, J. Kaspar and R.P. Messmer, Phys. Rev. B24, 5673 (1981).
- 38.- J. Kaspar and D.R. Salahub, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 311-332.
- 39.- K. Schwarz, P. Mohn, P. Blaha and J. Kübler, J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) 2659-2671.
- 40.- Keeyung Lee, J. Callaway and S. Dhar, Phys. Rev. 30, 1724 (1984)
- 41.- R. Bechara Muñoz, J.F. Cooke and D.M. Edwards, J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 2357-2363.
- 42.- C.S. Wang, B.M. Klein and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 54, 1852 (1985).
- 43.- K.B. Hathaway, H.J.F. Jansen and A.J. Freeman, Phys. Rev. B31 7603 (1985).
- 44.- V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz and P. Mohn, Phys. Rev. B34 1784 (1986).
- 45.- H. Ebert, P. Strange and B.L. Gyorffy, J. Phys. F: Met. Phys. 18(1988) L135-L139.
- 46.- A.J. Blodgett and W.E. Spicer, Phys. Rev. 158, 514 (1967).
- 47.- D.E. Eastman, J. Appl. Phys. 40, 1387 (1969).
- 48.- D.E. Eastman, F.J. Himpsel, and J.A. Knapp, Phys. Rev. Lett. 40, 1514 (1978).
- 49.- D.E. Eastman, F.J. Himpsel, and J.A. Knapp, Phys. Rev. Lett. 44, 95 (1978).
- 50.- J. Keller and M. Castro, J. of Magn. Mater. 15-18, 856 (1980).
- 51.- Estrada F. "Estructura electrónica de las fases ferromagnética de Co(hcp), Co(bcc) y Ni(fcc)". Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1989.
- 52.- a) E.C. Stoner, Phys. Soc. Pept. Progress Phys. 11, 43 (1948)  
b) E.C. Stoner, J. Phys. et radium 12, 372 (1951)  
c) E.P. Wohlfarth, Revs. Modern Phys. 25, 211 (1953)