

24 2e'



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL ENLACE QUIMICO Y ESTRUCTURA
ELECTRONICA DE LA ALEACION Ni-Pt.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO
PRESENTA:
Miguel Ángel Martínez Carrillo

México D.F.

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INDICE

	Página
1. INTRODUCCION.	1
2. ALEACION NIQUEL-PLATINO.	
2. ANTECEDENTES.	4
2.2 MAGNETISMO Y PROPIEDADES MAGNETICAS.	15
3. METODOLOGIA.	22
3.1 DISPERSION MULTIPLE.	23
3.2 PRIMERA TECNICA.	27
3.3 SEGUNDA TECNICA.	30
4. RESULTADOS.	34
4.1 PRIMERA TECNICA.	34
4.2 SEGUNDA TECNICA.	36
4.3 CONCLUSIONES.	46
REFERENCIAS.	48

INTRODUCCION

El estudio teórico a *primeros principios* de las propiedades electrónicas, magnéticas y de enlace en las aleaciones binarias de metales de transición es difícil pues no existe ningún método, dentro del marco de la mecánica cuántica, capaz de describir completamente tales sistemas. Si bien existen métodos, en principio exactos, para estudiar las fases cristalinas ordenadas (los métodos de bandas), no existen métodos de precisión comparable para describir las fases cristalinas desordenadas. Y aún los métodos de bandas recurren a diversas aproximaciones para tratar la interacción electrostática entre los electrones que, para estos sistemas, resulta en expresiones complicadas.

Aunque existen aproximaciones muy buenas para tratar la interacción electrónica (por ejemplo las que provienen de la teoría de funcionales de la densidad), no podemos decir que se haya resuelto el problema general. Los métodos de cálculo a que dan lugar no pueden usarse para describir completamente los sistemas metálicos binarios: uno de los principales obstáculos es la existencia de fases en el sistema que carecen de periodicidad; aunque los estados electrónicos de un sistema desordenado también forman un continuo, el desorden sustitucional no permite la utilización de métodos de cálculo tradicionales (como los de bandas) para el cálculo de estructura electrónica.

Existen algunos métodos a *primeros principios*, que permiten abordar el cálculo de la estructura electrónica de sistemas desordenados; tales como el método de cúmulos dentro de la teoría de dispersión múltiple que, aunque es una aproximación que responde a cuestiones limitadas del problema global y no puede incluirse en esquemas más generales, permite entender algunas aspectos del problema.

Con el método de cúmulos podemos *simular* el desorden, comenzando con un cúmulo que represente la fase ordenada y sustituyendo progresiva y simétricamente algunos de los átomos de uno de los metales por átomos del otro. En esta tesis nos ocupamos del sistema formado por níquel y platino, en el que el momento magnético del sistema disminuye al aumentar la concentración de platino en las fases ordenadas, y, más importante aún, para el que la fase desordenada templada presenta el mismo comportamiento pero mantiene el orden magnético a temperaturas más altas y hasta una concentración de platino ligeramente mayor que su contraparte ordenada.

Empleando este método presentamos los resultados de los cálculos que modelan las fases *ordenada* y *desordenada* del sistema níquel-platino para concentraciones de platino menores al 60 % atómico. Es en esta región donde los efectos del orden a corto alcance sobre la magnetización del sistema son importantes. Correlacionamos también el efecto del *ambiente* químico con la presencia de momento magnético sobre los átomos de níquel, responsables de la magnetización de la aleación.

En el capítulo II damos una brevisima introducción a los metales y las aleaciones, para posteriormente concentrar nuestra atención sobre la aleación níquel-platino. Presentamos un resumen de resultados experimentales; en particular, el diagrama de fases y las peculiares propiedades magnéticas de esta aleación en las fases Ni₃Pt (ordenada) y Al templada (desordenada), ambas en la región rica en níquel (hasta una concentración de 60 % atómico de níquel).

En el capítulo III presentamos el formalismo del método de cúmulos dentro de la teoría de dispersión múltiple, así como la forma de interpretar los resultados. Es importante remarcar que en esta tesis se emplea una técnica modificada para el cálculo de estructura electrónica de aleaciones con el método de cúmulos: utilizamos el potencial autoconsistente producto del cálculo de estructura electrónica para el sistema Ni-Pt mediante el método de bandas LMTO¹.

En el siguiente capítulo presentamos los resultados obtenidos con el método de cúmulos. La mayor parte de éstos corresponde a los cálculos efectuados con la técnica modificada, aun cuando reportamos también resultados obtenidos con la técnica tradicional. Finalizamos con las conclusiones de esta tesis.

¹ En la versión desarrollada por Christensen, N. en Stuttgart.

ALEACION NIQUEL-PLATINO

2.1 ANTECEDENTES

El campo de la química que comprende los compuestos¹ de los metales ha sido muy descuidado por los químicos. Son metales aproximadamente el 65 % de los elementos químicos, y los compuestos binarios de pares metálicos constituyen alrededor del 56 % de todos los sistemas binarios posibles. En consecuencia la química de los metales debería ser una de las partes principales de la química. En la práctica no sucede así. El estudio de los metales y las aleaciones ha sido hasta ahora un campo reservado a los físicos a pesar de que la intención del estudio de estos sistemas es la misma que persiguen los químicos en sistemas moleculares, por ejemplo, las interacciones entre electrones que dan origen al enlace químico y a las diversas propiedades electrónicas.

El número de coordinación de la malla (número de primeros vecinos), que es mayor que el número de electrones de valencia que cualquiera de los átomos de la red posee, y las conductividades eléctrica y térmica generalmente altas, propiedades características de los metales, sugieren un enlace de tipo deslocalizado entre los átomos del metal, con la

¹ Aquí usamos la palabra "compuesto" para referirnos a la especie química constituida por dos elementos metálicos diferentes.

particularidad de que los electrones de valencia se mueven libremente dentro del cristal².

Un modelo simple que describe adecuadamente las propiedades y el enlace en los metales es el llamado de electrones itinerantes. En éste se considera a los núcleos del átomo metálico fijos y a los electrones de *core* como una densidad de carga localizada; tanto los núcleos como el *core* se encuentran inmersos en el *gas de electrones* constituido por los electrones de valencia. Puesto que no existe enlace químico direccional, las mallas en los metales son de estructuras empacadas (hexagonal o cúbica); la gran movilidad de los electrones de valencia explica las propiedades de transporte que exhiben los metales³.

La formación de aleaciones⁴ se explica también, aunque burdamente, con el modelo de electrones libres: una aleación es una solución sólida formada al mezclar dos elementos metálicos diferentes; los electrones de valencia de los átomos constituyentes se unen formando un continuo electrónico para el nuevo sistema⁵.

Sin embargo, la combinación o aleación de dos metales de transición no es tan simple. En primer lugar no todos los metales

² Coulson, C.A. (1961).

³ Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. (1981).

⁴ En esta tesis nos ocuparemos únicamente de una aleación binaria.

⁵ Matsubara, T. (1982).

de transición son solubles entre sí, y en caso de serlo, la solución sólida resultante puede ser amorfa o presentar orden cristalino. Si la solución presenta orden cristalino podemos estar ante dos casos: solución sólida de sustitución, en la cual algunos sitios de la malla se encuentran parcialmente sustituidos por el segundo metal; o solución sólida intersticial, en la cual uno de los metales tiene un tamaño mucho menor que el otro y ocupa posiciones entre los sitios de la malla del metal de mayor tamaño. El sistema Ni-Pt es un ejemplo de solución sólida de sustitución.

Las aleaciones que son soluciones sólidas de sustitución están formadas por elementos metálicos que tienen la misma estructura cristalina; esto, más el hecho de poseer volúmenes atómicos similares, permite que formen fácilmente una solución homogénea para cualquier relación de concentración de los metales⁶.

La manera de ocupar los sitios de la malla da lugar a una nueva clasificación: se pueden ocupar los sitios de la red ordenada o *desordenadamente*; aunque generalmente se presentan ambos casos y la aleación exhibe transiciones entre ambas fases. Se ilustra el *desorden sustitucional* (llamado también *desorden cuantitativo*)⁷ en la figura 2.1.

⁶ Ibid nota 5.

⁷ Yonezwa, F. (1982).

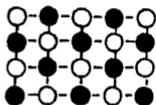


Fig 2.1a Red cristalina de un sistema binario ordenado.

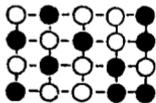


Fig 2.1b El mismo sistema binario con desorden sustitucional.

La posición de cualquiera de los componentes (puntos negros o blancos) en la figura 2.1a puede determinarse fácilmente para cualquiera de los puntos de la red; en la figura 2.1b aunque la estructura de la malla es la misma, la distribución que tienen los átomos en la red es aleatoria y no puede conocerse la identidad del átomo que está situado a cada distancia.

Si uno o ambos metales poseen propiedades magnéticas (como en el caso de níquel) las propiedades de la aleación y los fenómenos a los que da lugar aumentan en número y complejidad. Ahora el sistema puede presentar transiciones magnéticas ligadas a las transiciones *orden-desorden*.

Ambas transiciones (*orden-desorden* y magnético-no magnético), son función de la composición y la temperatura y resulta relativamente sencillo sintetizar toda esta información de manera gráfica en los llamados diagramas de fases. Los diagramas de fases se obtienen usualmente con métodos experimentales, procedimiento lento y difícil, pues involucra el uso de técnicas como la de rayos X, difracción de neutrones, medidas de resistividad eléctrica, etcétera.

La forma que adquiere el diagrama de fases de un sistema binario que presenta estos dos tipos de transiciones es resultado de las interacciones químicas y magnéticas entre los componentes.

Estas interacciones, su interdependencia y el papel que juegan en la determinación del diagrama de fases ha movido tanto a teóricos como a experimentales hacia el estudio de los sistemas binarios de metales de transición⁸. Uno de los fines de estos estudios es disponer de modelos teóricos adecuados para la obtención rápida de diagramas de fases, de alto interés práctico.

Algunos de estos estudios se han concentrado en las aleaciones níquel-platino y cobalto-platino⁹, que presentan diagramas de fases relativamente sencillos y son adecuados para abordar el problema de la interdependencia entre las interacciones químicas y magnéticas.

Los primeros estudios sobre el diagrama de fases del sistema binario níquel-platino son los reportados por Hansen¹⁰; en éstos, se había podido caracterizar solamente la región rica en níquel a alta temperatura, a pesar de que se había tratado de determinar en todo el intervalo de composición. El problema se debe, según

⁸ Cadeville, M.C. y Morán López, J.L. (1987).

⁹ Dahmani, C.E. (1985); Dahmani, C.E. et al (1985).

¹⁰ Hansen, M. (1958).

reporta Dahmani¹¹, a la dificultad experimental que se presenta para preparar las estructuras ordenadas del níquel-platino.

El diagrama de fases detallado, en todo el intervalo de composición y temperatura, ha sido reportado por Cadeville y colaboradores¹² (fig. 2.2).

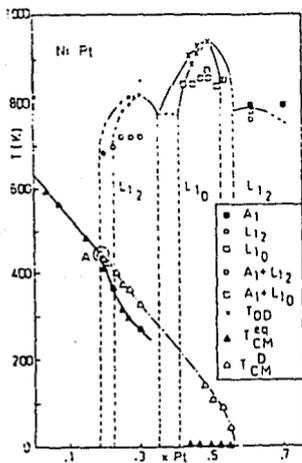
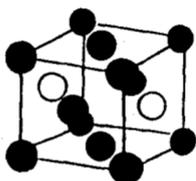


Figura 2.2 Diagrama de fases para el Ni-Pt. Los estados de equilibrio están representados con líneas continuas, los estados fuera del equilibrio con líneas discontinuas.

¹¹Dahmani, C.E. Tesis de Doctorado (1985).

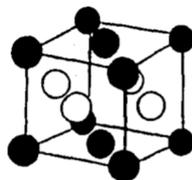
¹²Dahmani, C.E et al (1985). La caracterización de la fase $NiPt_3$ se debe a Inden, G. citado en las referencias como comunicación personal.

El diagrama de fases del sistema níquel-platino es relativamente simple¹³: a alta temperatura exhibe una solución sólida paramagnética de estructura fcc (A1) con completo desorden sustitucional, estable en todo el intervalo de concentraciones. A temperaturas intermedias ($T < 900$ K), esta solución sólida se transforma en fases paramagnéticas ordenadas: Ni_3Pt , $NiPt$ y $NiPt_3$, de simetría $L1_2$ (tipo Cu_3Au I) para las de Ni_3Pt y $NiPt_3$ y simetría $L1_0$ (tipo $CuAu$ I) para la de $NiPt$ (fig.2.3 a y b). Finalmente, a bajas temperaturas y para concentraciones atómicas de platino menores a 60 %, las fases Ni_3Pt y la A1, ambas paramagnéticas, cambian a un estado ferromagnético.



(a)
 $L1_2$

Figura 2.3 .



(b)
 $L1_0$

La interpretación de resultados experimentales y la reproducción (e incluso la predicción) de los diagramas de fases

¹³El sistema Ni-Pt presenta las características típicas de los sistemas binarios M-Pt, donde M es un metal de la primera serie de transición: la existencia de una solución sólida continua de estructura fcc a alta temperatura, y la formación a baja temperatura de fases ordenadas M_3Pt , MPt y MPt_3 de simetría $L1_2$ para M_3Pt y MPt_3 y simetría $L1_0$ para MPt .

de metales de transición se ha efectuado utilizando modelos dentro del marco de la mecánica estadística¹⁴. Tales modelos no permiten una descripción completa del problema, están diseñados para predecir fenómenos a nivel macroscópico a partir de modelos simplificados de las interacciones fundamentales entre los componentes del sistema.

Un ejemplo de tales modelos lo constituye el empleado para tratar el sistema níquel-platino¹⁵. En ese estudio se utiliza el método de variación de cúmulos (CVM), en el cual se emplea un hamiltoniano que incluye aproximaciones a las interacciones químicas y magnéticas. La contribución química a la energía está dada por la interacción entre átomos (grupos de dos, tres y cuatro); la interacción magnética está dada por un hamiltoniano con parámetros de intercambio efectivos entre primeros vecinos. En el trabajo citado se supone además que el momento magnético sobre el níquel existe sólo si en su entorno existen dos átomos de níquel primeros vecinos que sean además primeros vecinos entre sí ("anillo" de tres átomos). Este modelo reproduce el diagrama de fases experimental del sistema Ni-Pt con gran precisión.

La obtención de diagramas de fases con modelos más fundamentales, es decir en el marco de la mecánica cuántica, es un problema no completamente resuelto. Como se sabe, la ecuación básica de la mecánica cuántica puede resolverse exactamente sólo para sistemas simples (como el átomo de hidrógeno) y los sistemas metálicos involucran muchos más electrones.

¹⁴ Binder, K. (1986).

¹⁵ Ibid nota 12.

La primera aproximación creada para tratar con más de un electrón fuera del *core* fue planteada por Hartree y, en ella, se supone a cada electrón moviéndose dentro de un potencial eléctrico promedio creado por las cargas negativas de todos los demás electrones; en este esquema el cálculo se puede hacer autoconsistente fácilmente. Sin embargo, esta aproximación no es suficientemente buena para describir el enlace en los metales, pues en ella los electrones individuales se mueven independientemente unos de otros influidos únicamente por el potencial eléctrico promedio; por tanto, no hay restricción alguna para que dos electrones se aproximen tanto como se quiera.

La solución fue extender este modelo para incluir el principio de exclusión de Pauli. Esta aproximación, conocida como Hartree-Fock, garantiza el que dos electrones con los mismos estados cuánticos no se aproximen, pero no impide que los electrones en estados cuánticos diferentes lo hagan. Este error da lugar, por ejemplo, a que el calor específico varíe con la temperatura como $T(\log T)$, cuando, en la práctica, el calor específico de los metales varía linealmente con la temperatura.

Una mejor descripción se obtiene con el modelo planteado por Hohenberg, Kohn y Sham, basado en la teoría de funcionales de la densidad que relaciona a la energía del sistema con su densidad electrónica.

El modelo de funcionales de la densidad tiene su base en dos teoremas establecidos por Hohenberg y Kohn¹⁶: en el primero se

¹⁶Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964).

demuestra que el estado basal de un sistema está determinado por un funcional único de la densidad electrónica, en el segundo se fija el valor de la energía como mínimo cuando la densidad es la exacta. Estos teoremas, más la implementación práctica de ellos que sugirieran Kohn y Sham¹⁷, establecieron la posibilidad de realizar cálculos, de buena precisión, para sistemas extensos.

Con base en la teoría de funcionales de la densidad se han propuesto modelos como el de von Barth y Hedin¹⁸ que han sido utilizados ampliamente en distintas técnicas de cálculos de bandas de energía. Estas técnicas, entre las que se encuentra el método LMTO, permiten entender e incluso predecir las propiedades del estado basal (a $T = 0$) de un sistema periódico: la constante de malla, la distribución electrónica, el momento magnético, etcétera; pero no puede emplearse en el estudio de sistemas desordenados. Además, sus predicciones no incluyen los importantísimos efectos de la temperatura.

El estudio de las fases cristalinas con desorden sustitucional y, como parte de ellas, el estudio del magnetismo en sistemas desordenados, se ha efectuado con técnicas como las del modelo de banda rígida y la aproximación del cristal virtual. En ellas se trata de recuperar la periodicidad del sólido realizando un promedio sobre alguna de las cantidades que representan al potencial; algunas otras aproximaciones, como los métodos CPA y el de cúmulos, se han desarrollado dentro de la

¹⁷ Kohn, W. and Sham, L. J. (1966).

¹⁸ Von Barth, U. and Hedin, L. (1972).

teoría de dispersión múltiple¹⁹. En el método de cúmulos el potencial no es periódico y no puede utilizarse para efectuar un cálculo de bandas.

En esta tesis se estudia el efecto del ambiente químico local sobre las propiedades magnéticas de la aleación, particularmente la variación del momento magnético del níquel, dentro de esquemas de cálculo a *primeros principios* para tratar de dar un fundamento crítico al modelo fenomenológico empleado en la descripción del sistema níquel-platino por Damhani et al.

¹⁹ Se encuentra una buena descripción del método CPA y una muy breve de los modelos de Banda Rígida y del método del Cristal Virtual en Yonezawa, F. (1982).

2.2 MAGNETISMO Y PROPIEDADES MAGNETICAS

Entre las teorías desarrolladas para comprender el magnetismo en metales de transición y en sus aleaciones se encuentran la teoría de momentos itinerantes (a la cual pertenecen los cálculos de bandas y, entre estos, el método LMTO mencionado con anterioridad) y la teoría de momentos localizados.

El modelo de bandas ha sido reconocido como el mejor adaptado para describir el estado fundamental ($T = 0$) de la estructura electrónica de los metales de transición; especialmente para aquellos en los que se presentan propiedades magnéticas interesantes. En este modelo cada portador de momento es itinerante y se desplaza dentro del campo medio de los otros; los estados electrónicos existentes forman las bandas de energía en las que se acomodan los electrones externos (de valencia). Estos últimos se reparten, a su vez, ya sea en las bandas de simetría d , que son estrechas como función de la energía (4 a 5 eV) y dan lugar a grandes densidades de estados, o bien en las anchas bandas con densidades de estados bajas características de los electrones con simetría s .

La débil interacción de intercambio electrón-electrón estabiliza los estados magnéticos ordenados caracterizados por espines paralelos; es decir, estados donde existe un desbalance entre el número de electrones con una dirección de espín (n^{\uparrow}) y el número de electrones con la otra dirección (n^{\downarrow}). La magnetización macroscópica será el resultado de esa diferencia (ecuación 2.1).

$$\mu = (n^{\uparrow} - n^{\downarrow})\mu_B \quad (2.1)$$

En la aproximación de Stoner²⁰, los estados electrónicos de espín "para arriba" (n^{\uparrow}) y espín "para abajo" (n^{\downarrow}) son desplazados rígidamente en energía, en una cantidad definida como el desdoblamiento de intercambio que resulta proporcional a la magnetización.

En el modelo de Stoner el desdoblamiento de intercambio disminuye con la temperatura, y por tanto la magnetización también. En particular, desaparece a la temperatura de Curie. En un modelo como este los momentos desaparecen en el estado paramagnético.

El ferromagnetismo de bandas resulta de una competencia entre las energías de bandas (electrónica) y las energías de interacción magnética. El estado ferromagnético se estabiliza cuando el aumento de la energía de bandas inducido por el traspaso de un electrón de las bandas \downarrow a las bandas \uparrow es más pequeño que la ganancia de la energía magnética (por el aumento de la interacción de intercambio).

La energía característica de la interacción de intercambio se puede representar mediante la "integral de intercambio" o "parámetro de Stoner", I , que da lugar al criterio de Stoner de la aparición del magnetismo (ec. 2.2).

²⁰ Stoner, E.C. (1936), (1938) y (1939).

$$\chi = \frac{\chi}{1 - I n(E_F)} \quad (2.2)$$

que da la susceptibilidad "exacerbada", χ , en términos de la susceptibilidad homogénea, χ_0 . En esta ecuación $n(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

El denominador de la expresión anterior proporciona el criterio de estabilidad de la siguiente forma:

$$\text{Si} \quad 1 - I n(E_F) \quad \begin{cases} < 0 \text{ es inestable} \\ > 0 \text{ es estable} \end{cases}$$

Una expresión completamente análoga, dentro de la teoría de funcionales de la densidad fue desarrollada independientemente por Gunarsson²¹, Janak²² y Poulsen²³. En ésta, I está descrita en términos del potencial de intercambio y correlación.

El modelo localizado es en cierto sentido la contraparte al modelo de bandas, en él se considera a los portadores de momento inmóviles; su expresión más simple la encontramos en el modelo de Helsenberg²⁴, que prevee la existencia de momentos, en el estado

²¹ Gunarsson, O. (1976).

²² Janak, J.F. (1977).

²³ Poulsen, U.K., Kollar, J. and Andersen, O.K. (1976).

²⁴ Ibid nota 3.

$$\chi = \frac{\chi}{1 - I n(E_F)} \quad (2.2)$$

que da la susceptibilidad "exacerbada", χ , en términos de la susceptibilidad homogénea, χ_0 . En esta ecuación $n(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

El denominador de la expresión anterior proporciona el criterio de estabilidad de la siguiente forma:

$$\text{Si } 1 - I n(E_F) \begin{cases} < 0 \text{ es inestable} \\ > 0 \text{ es estable} \end{cases}$$

Una expresión completamente análoga, dentro de la teoría de funcionales de la densidad fue desarrollada independientemente por Gunarsson²¹, Janak²² y Poulsen²³. En ésta, I está descrita en términos del potencial de intercambio y correlación.

El modelo localizado es en cierto sentido la contraparte al modelo de bandas, en él se considera a los portadores de momento inmóviles; su expresión más simple la encontramos en el modelo de Heisenberg²⁴, que prevee la existencia de momentos, en el estado

²¹ Gunarsson, O. (1976).

²² Janak, J.F. (1977).

²³ Poulsen, U.K., Kollar, J. and Andersen, O.K. (1976).

²⁴ Ibid nota 3.

paramagnético, independientes de la temperatura. Sin embargo, la evidencia experimental apunta más bien a que los electrones responsables del magnetismo, en las aleaciones de níquel-platino que estudiamos, son itinerantes.

Ambos modelos son en cierto sentido extremos y no son capaces de explicar el conjunto de las propiedades magnéticas de los metales de transición.

La existencia de efectos del ambiente en las aleaciones que presentan ferromagnetismo se ha puesto en evidencia experimentalmente por las mediciones de propiedades locales, tales como el campo hiperfino (RMN y espectroscopía Mössbauer) o propiedades medias como la dispersión difusa magnética de neutrones. En este último caso los modelos fenomenológicos propuestos²⁵ para interpretar los resultados en aleaciones Ni-Pt, aunque toman en cuenta los ambientes químicos y magnéticos, no toman en cuenta para los sistemas desordenados la existencia de orden a corto alcance que, como veremos en seguida, es muy importante en estos sistemas.

Los estados magnéticos del sistema níquel-platino se pueden atribuir en gran medida a la presencia del níquel: el níquel puro presenta magnetización espontánea, atribuida a nivel microscópico al ordenamiento paralelo de los espines electrónicos. Este fenómeno se conoce como ferromagnetismo, y se conserva en el

²⁵ Parra, R.E. and Medina, R. (1980). Utilizando el modelo de ambiente magnético desarrollado por Medina, R.A. and Cable, J.W. (1977).

níquel hasta una temperatura de 631 K (denominada la temperatura de Curie), en la que se destruye el ordenamiento de los espines y el metal se vuelve paramagnético; el momento magnético del níquel puro es de $0.56 \mu_B$. Otra contribución se debe a la presencia del platino que, aunque puro no presenta el fenómeno de ferromagnetismo ni presenta momentos permanentes, es considerado casi magnético por el alto valor de susceptibilidad magnética que presenta.

La primera suposición que puede hacerse es la siguiente: puesto que el momento magnético es sostenido por los átomos de níquel, éste debe disminuir al aumentar la concentración de platino. Los experimentos confirman esta suposición: las fases estables a baja temperatura presentan ferromagnetismo en la región rica en níquel y hasta una concentración crítica de aproximadamente 40 % de platino, donde se observa que la temperatura de Curie disminuye de manera casi lineal al aumentar la concentración de platino. Es muy notable el que la fase estable a alta temperatura, al ser llevada a un estado metaestable a baja temperatura (mediante "templado"), presenta también esta transición entre los estados ferromagnético y paramagnético. La transición en este caso se mantiene hasta una concentración crítica de platino de alrededor de 52 % atómico²⁶.

La temperatura de Curie de esta fase metaestable es en todo momento mayor que la de las fases ordenadas. Además, el momento magnético a baja temperatura se mantiene, para el caso de la fase metaestable, hasta una concentración de platino mayor (52 %) que

²⁶ Dahmani, C.E. et al (1985).

la de las fases estables (40 %). Ambos resultados indican una mayor estabilidad del ordenamiento magnético en las fases desordenadas y resaltan la importancia de los efectos del orden químico tanto a largo como a corto alcance sobre las propiedades magnéticas de la aleación.

La sensibilidad del comportamiento magnético de las aleaciones Ni-Pt a los efectos del ambiente químico ha sido sugerida en trabajos experimentales anteriores al de Dahmani en los que se encontraba que la aleación equiatómica $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ ferromagnética con temperatura de Curie de casi 100 K en el estado desordenado cambia a un estado paramagnético en el estado ordenado.

La variación del momento magnético de la aleación níquel-platino en función de la concentración ha sido determinado por medidas de dispersión difusa de neutrones²⁷. Estas medidas efectuadas sobre un amplio dominio de concentración muestran la sensibilidad del níquel a los efectos del ambiente químico, la existencia de un momento inducido sobre el platino y la disminución del momento medio de ambos metales con el aumento de la concentración de platino, el cual se anula en la vecindad de 60 % de platino (fig. 2.4).

²⁷ Parra, R.E. and Cable, J.W. (1979).

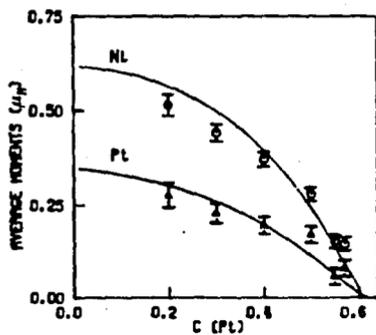


Figura 2.4 Momento magnético promedio por átomo.

Estos resultados son importantes, pues los cálculos de estructura electrónica que realizamos predicen el momento magnético de cada átomo y por tanto el valor promedio.

METODOLOGIA

En este capítulo se describen las técnicas empleadas para el cálculo de la estructura electrónica de la aleación níquel-platino para la región rica en níquel. Es en esta región donde se presentan propiedades interesantes como son los efectos del desorden sustitucional sobre el orden magnético, y específicamente, la variación del momento magnético del níquel en función del entorno químico local.

Los estados electrónicos del sistema níquel-platino, como los de cualquier sistema metálico, forman un continuo pero, como la fase de mayor interés por sus propiedades magnéticas posee desorden sustitucional, no se puede emplear un cálculo de bandas. Sin embargo, se dispone de métodos relativamente simples para estudiar tales sistemas como por ejemplo el método de cúmulos¹ dentro de la teoría de dispersión múltiple, que permite el cálculo de la estructura electrónica en sistemas donde no se tiene orden periódico. En este método se tratan las interacciones de corto alcance entre átomos en espacio real con condiciones a la frontera representativas de la inmersión en un sólido.

Los resultados de estos cálculos son: la densidad de estados $n(E)$ como función de la energía, la energía del nivel de Fermi E_F .

¹Keller, J. (1971); Keller, J. and Smith, P.V. (1972); Lloyd, P. and Smith, P.V. (1972) y Keller, J. and De Teresa, M.C. (1978).

y los coeficientes de dispersión múltiple CDM (o MSR por sus siglas en inglés), los cuales se describen posteriormente.

3.1 DISPERSION MULTIPLE

La teoría básica de dispersión múltiple² se puede resumir de la siguiente forma:

La densidad de estados electrónicos, por unidad de energía, por cúmulo y por espín se calcula como:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr}G^+ \quad (3.1)$$

donde G^+ es el propagador electrónico del cúmulo. La densidad de estados se descompone por átomos l y momentos angulares L como

$$n(E) = \sum_{lL} n_{lL}^1(E) = \sum_{lL} r_{lL}^1(E) n_{lL}^{1,0}(E) \quad (3.2)$$

$(L = (l,m))$

La densidad local de estados electrónicos $n_{lL}^1(E)$ contiene información acerca de la estructura cristalina y los efectos de enlace químico; mientras que $n_{lL}^{1,0}(E)$ es la densidad de estados

²Para mayores detalles véase: Pisanty, A. Tesis de Licenciatura (1977) y Keller, J.; Varea, C. and Pisanty, A. Seminario Latinoamericano de Química Cuántica (1980).

para un dispersor único inmerso en el seno del sólido sin estructura, representado sólo por un potencial intersticial y está determinada exclusivamente por la naturaleza química del átomo en consideración:

$$n_L^{1,0}(E) = \frac{1}{\pi E} \int j_\ell(E^{1/2}r) r^2 dr + \frac{1}{\pi} \frac{d\eta_\ell^1(E)}{dE} \quad (3.3)$$

Siendo η los corrimientos de fase calculados con la función de onda radial en las fronteras de las esferas de "muffin-tin", y j_ℓ las funciones esféricas de Bessel.

Los $r_L^1(E)$ reciben el nombre de coeficientes de dispersión múltiple (CDM o MSR) y se calculan como:

$$r_L^1(E) = \frac{\text{Im } G_{LL}^+(E)}{\text{Im } g_L^+(E)} \quad (3.4)$$

donde

$$g_L^{+1}(E) = - \frac{E^{1/2}}{1 + \tan^2 \eta_L^1(E)} \quad (3.5)$$

g^+ es el propagador de un solo átomo inmerso en el seno del material (aproximación "single-site").

Podemos reescribir 3.4 como:

$$r_L^1(E) = \frac{n_L^1(E)}{n_L^{1,0}(E)} \quad (3.6)$$

Los CDM miden el efecto de la dispersión múltiple sobre los distintos tipos de electrones (definidos por sus números cuánticos contenidos en el índice L). Contemplamos tres importantes casos distintos: i) los CDM valen uno; en este caso la densidad de estados electrónicos asociada con el sitio l y los números cuánticos L, en el cúmulo, es igual a la densidad de estados de un solo sitio, y no hay efectos de dispersión múltiple para esa energía; ii) cuando los CDM son menores a uno, el efecto del enlace consiste en la exclusión de estados electrónicos para esa energía (formación de *gaps* y/o *pseudogaps*); iii) si los CDM tienen un valor mayor a uno, los efectos de enlace exacerban la presencia de estados electrónicos para ese valor de energía.

La variación de los CDM como función de la energía da lugar a dos casos de interés: el primero en el que los CDM correspondientes a dos tipos de electrones en el mismo átomo están correlacionados como función de la energía, dando lugar al exacerbamiento o a la supresión simultáneo de los estados electrónicos, que es lo que conocemos como hibridación; el segundo corresponde a la posible correlación entre los CDM de dos átomos diferentes, que identificamos como enlace químico.

Esta método ha sido aplicado a diversos sistemas (semiconductores, metales, metales líquidos y aleaciones) con

éxito, por lo que lo decidimos emplearlo para iniciar el estudio de los fenómenos magnéticos presentes en el sistema níquel-platino.

Sin embargo este método presenta algunos inconvenientes, entre ellos el que no se ha podido trabajar con cúmulos de más de diecinueve átomos. En cúmulos de este tamaño, la representación que se alcanza del sólido tiende a ser pequeña. Además, el método no es autoconsistente, por lo que el potencial empleado en el cálculo no es necesariamente el mismo al que da lugar la densidad de estados. Aunque la solución al primer problema parece radicar en el uso de la simetría del cristal³ no se dispone de un programa de uso general que tenga tal mejora.

Una alternativa practicable y económica para resolver el segundo problema ha sido propuesta por Pisanty y Amador y es la que utilizamos en la segunda técnica cuando vimos que con la técnica usual se presentaban problemas al tratar este sistema.

En una primera fase de este trabajo, se utilizó el método de cúmulos y la teoría de dispersión múltiple para el cálculo de la estructura electrónica del sistema Ni-Pt, siguiendo las técnicas usuales de cálculo descritas extensamente en otros trabajos⁴.

³De esta manera la matriz asociada con el propagador electrónico del cúmulo podría ser factorizada en bloques más fáciles de trabajar y permitiría calcular cúmulos de mayor extensión.

⁴Martínez, J.M. Tesis de Licenciatura (1982), Pisanty, A. Tesis de Maestría (1982) y Amador, C. Tesis de Maestría (1984).

Presentamos un resumen de los cálculos iniciales (que llamaremos "primera técnica").

En la segunda fase de este trabajo, y que corresponde a la parte principal de esta tesis, se ha empleado también el método de cúmulos dentro del marco de la teoría de dispersión múltiple, pero tratando de subsanar la desventaja mencionada anteriormente: la falta de autoconsistencia. Para ello se propone el uso del potencial autoconsistente de la fase ordenada Ni_3Pt proveniente del cálculo de bandas LMT0 dentro del cálculo de dispersión múltiple.

La descripción de esta segunda técnica es breve⁵: la modificación a la técnica de cúmulos-teoría de dispersión múltiple consiste en la sustitución del potencial no autoconsistente del sistema construido con el programa CRY5 por el potencial autoconsistente generado con el programa LMT0.

3.2 PRIMERA TECNICA (Potencial no autoconsistente)

En primer término se calcula la densidad electrónica del átomo libre, para cada tipo de átomo, utilizando un programa de estructura atómica (HEX⁶) con intercambio estadístico $X_{\alpha\beta}$ en un esquema relativista.

⁵ Para una descripción detallada véase la tesis de doctorado de Amador, C. (1989).

⁶ Liberman, D. Van Dyke, J.P. and Ortenburger, I.B. (1969).

En segundo lugar, se elige un cúmulo (que sólo se utilizará en la construcción del potencial) que consiste en un número suficiente de capas de vecinos y que representa la estructura del sólido. Este cúmulo se emplea para superponer las densidades de carga atómicas y obtener una densidad de carga propia del sólido. A través de la ecuación de Poisson y de una partición especial del espacio (la partición "muffin-tin") se obtiene un potencial esféricamente simétrico en la región cercana a los átomos y un potencial intersticial constante. A esta construcción del potencial se le denomina construcción de Mathelss⁷. El tamaño del cúmulo es tal que el potencial así construido ha convergido como función del número de capas empleado.

Se utiliza el programa CRYSDER⁸, que ejecuta la siguiente secuencia: 1) cálculo del potencial dentro del programa principal denominado CRYSD; y 2) cálculo de las derivadas logarítmicas de la función de onda radial que se emplean posteriormente para integrar la ecuación de Schrödinger y cálculo de los corrimientos de fase; todo esto dentro de la subrutina LOGDER.

Si las ocupaciones de entrada (de HEX) no son iguales a las obtenidas en CRYSD, se alimenta de nuevo al programa HEX con las nuevas ocupaciones hasta obtener autoconsistencia por carga. Una vez que se tiene la misma ocupación de entrada y salida, los corrimientos de fase calculados se archivan para utilizarlos como una de las entradas para el programa de dispersión múltiple.

⁷ Mathelss, L.F. (1964).

⁸ De Teresa, M.C. Tesis de Licenciatura (1978).

Estos corrimientos de fase, representan el efecto del potencial sobre los electrones de un átomo dado en el sólido.

El siguiente y último paso consiste en emplear los corrimientos de fase y la información de la estructura cristalina del cúmulo. Se elige un cúmulo con el mayor número de átomos que sea posible estudiar, consistente con la estructura cristalina y preferentemente con el máximo de simetría posible: el orden a corto alcance característico del material queda representado por este cúmulo. El programa utilizado se denomina MSR y genera (véase la parte de dispersión múltiple) la densidad de estados que puede ser graficada con un programa de computadora para obtener la distribución de la carga electrónica ya sea por componentes *s*, *p* *d* o total para cada átomo o por fórmula unidad. Esta densidad de estados satisface una regla de suma lo cual permite determinar el nivel de Fermi de la aleación con una simple integración numérica.

En un cálculo típico se obtiene la densidad de estados $n(E)$, la energía al nivel de Fermi y los coeficientes de dispersión múltiple. Con esta técnica se abordó el estudio de la fase ordenada Ni_3Pt empleando un cúmulo de diecisiete átomos, en el que ubicamos un átomo de níquel en el centro (fig. 3.1).

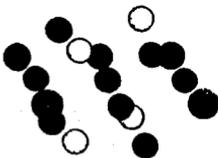


Figura 3.1 Cúmulo de 17 átomos, níquel central, de fórmula $Ni(4Pt)$ $8Ni(4Ni)$.

Los resultados obtenidos con esta primera técnica no fueron satisfactorios: la estructura electrónica del níquel no es suficientemente detallada, se tiene una transferencia de carga muy grande debido a la separación entre las bandas de níquel y platino la cual no fuimos capaces de corregir mediante el ajuste de parámetros (radios, ocupaciones y cero de energía), cuya variación ha resuelto problemas similares en otros estudios; manteniendo la relación de radios que se da entre los elementos puros, cambiamos el valor absoluto de estos (por tanto pasamos de esferas tangentes a una partición celular) y simultáneamente modificábamos la ocupación de las bandas (vacía la banda d del platino y llenando la banda d del níquel en un intento por disminuir la transferencia de carga).

Estas modificaciones no mejoraron sustancialmente este cálculo, sus resultados fueron poco satisfactorios y por eso no se continuo el estudio con esta técnica, no se hizo el análisis con los coeficientes de dispersión múltiple.

3.3 SEGUNDA TECNICA (Potencial autoconsistente en el cristal con orden a largo alcance)

En esta segunda técnica se utiliza el potencial electrónico autoconsistente que proviene de un cálculo de estructura de bandas⁹ para fases ordenadas. Estos cálculos de estructura de bandas fueron realizados con el método LMT0, original de O.K. Andersen en la versión, más moderna, de N. Christensen. El

⁹ Los cálculos de bandas fueron realizados por Pisanty, A.;

potencial autoconsistente utiliza, con base en la teoría de funcionales de la densidad, un funcional para el término de intercambio y correlación, dentro de la aproximación local y específicamente en la forma de von Barth y Hedin¹⁰.

El método LMTO permite conocer las propiedades del estado basal (a $T = 0$) de la aleación *ordenada* en un proceso autoconsistente; el potencial que calcula es por tanto de gran calidad y se emplea dentro del esquema de cálculo de cúmulos con la suposición de que el potencial se modifica muy poco dentro de las esferas atómicas de la descripción que se utiliza.

La estructura electrónica de esta segunda técnica se calculó de la siguiente manera:

1) Se modificó el programa CRYSTAL para utilizar el potencial electrónico autoconsistente del cálculo LMTO. Este nuevo programa solamente utiliza la subrutina LOGDER del programa original con la cual calcula las derivadas logarítmicas y corrimientos de fase.

2) Utilizamos el programa MSR y los datos de corrimientos de fase para el cálculo de la densidad de estados, la energía de Fermi y los coeficientes de dispersión múltiple.

Amador, C.; Ruiz, Y. y de la Vega, M.M. y serán reportados en un trabajo por publicarse.

¹⁰ Von Barth, U. and HedIn, L. (1972).

En la segunda técnica se usaron cúmulos de diecinueve átomos¹¹, comenzando con un cúmulo que representa la fase ordenada Ni₃Pt (fig. 3.2). Los resultados relevantes (la magnetización y la estructura electrónica del níquel) mejoran sustancialmente; además, la densidad de estados es comparable con la obtenida por el método LMTO calculada en forma paralela por Pisanty, Amador, Ruiz y De la Vega¹².

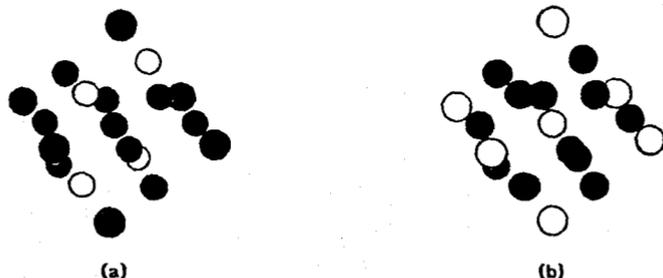


Figura 3.2

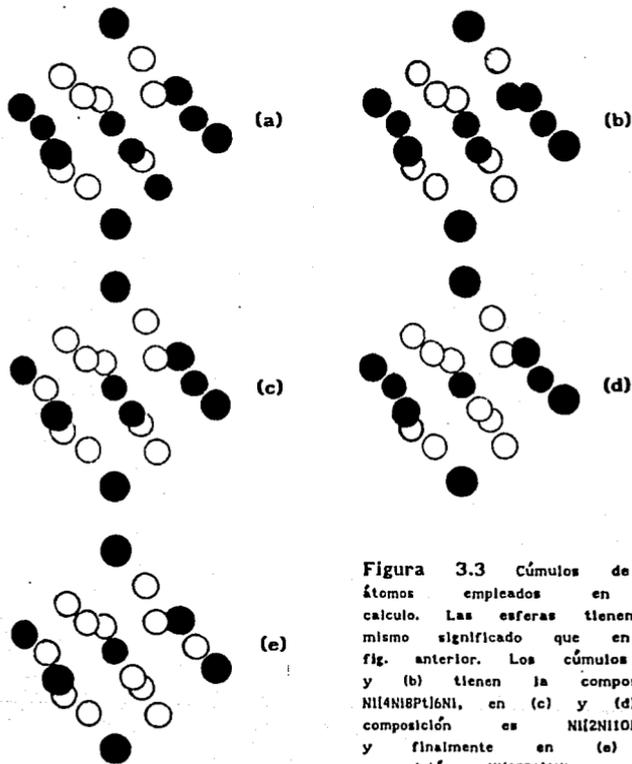
Cúmulos de 19 átomos empleados en el cálculo. Las esferas oscuras representan átomos de níquel y las blancas de platino. En la figura 3.2a el átomo central es de níquel. 3.2b El átomo central es de platino. Ambos cúmulos modelan la fase ordenada

Se modeló el desorden sustituyendo progresivamente algunos de los átomos de níquel en el cúmulo de manera simétrica por átomos de platino. La sustitución puede producir un número muy

¹¹Esta modificación obedece al empleo de una subrutina para inversión de matrices de mayor calidad. Sin embargo esto solo garantiza que la inversión matricial es más precisa pero no resuelve el problema del tamaño del cúmulo.

¹²Ibid nota 27

grande de cúmulos distintos. Elegimos cinco cúmulos representativos (fig. 3.3) El nivel de Fermi del átomo central de cada cúmulo se fijó, para estos casos, en la posición que tiene en el cálculo LMTO con el fin de que la densidad de estados en ambos sea la misma. Para esta técnica sí se llevó a cabo el análisis con los coeficientes de dispersión múltiple.



RESULTADOS

Se presenta los resultados de los cálculos de estructura electrónica de la aleación níquel-platino en la región rica en níquel. Se muestra la curva de densidad de estados contra la energía y la curva de los coeficientes de dispersión múltiple contra la energía.

Se reporta dos tipos de cálculo: el primero, utilizando el potencial no autoconsistente proveniente del programa CRYSTAL sobre un cúmulo de diecisiete átomos que modela la fase ordenada Ni_3Pt (primera técnica); el segundo tipo de cálculo es el realizado con el potencial autoconsistente proveniente de un cálculo LMTO; en este caso, se presenta resultados para: a) cúmulos de los elementos puros y la comparación con los cálculos realizados con el método LMTO por Pisanty et al, b) dos cúmulos para la fase ordenada, uno con níquel central y otro con platino central y c) cinco cúmulos que modelan el desorden, (segunda técnica). En todos estos casos se emplearon cúmulos de diecinueve átomos.

4.1 PRIMERA TECNICA

Se presenta la densidad de estados de la fase Ni_3Pt ordenada y la comparación con un cálculo LMTO para la misma fase, ambas en espín restringido. En ambas curvas (4.1a y 4.1b), se observa dos conjuntos de picos claramente separados por una región de baja densidad de estados.

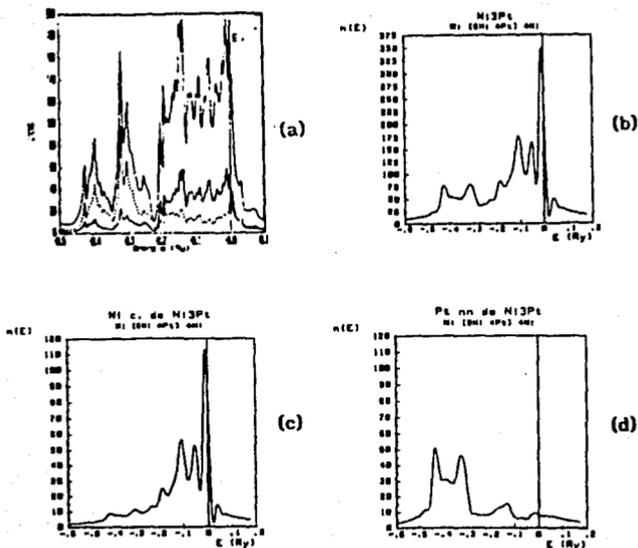


Figura 4.1'

El primer conjunto de picos está centrado en ambos casos en una posición alejada del nivel de Fermi por aproximadamente 0.35 Ry; la anchura en el primer caso es de 0.14 Ry (contra 0.16 Ry en el segundo), en ambos casos se trata de estados asociados con el platino (figura 4.1a línea discontinua y figura 4.1d).

El segundo conjunto de picos está centrado a 0.1 Ry del nivel de Fermi y su anchura es de 0.24 Ry en la figura 4.1a, en el segundo caso (fig. 4.1b) se encuentra centrado a 0.08 Ry y tiene una anchura de 0.2 Ry; ambas representan los estados del

níquel (línea continua inferior, figura 4.1a y figura 4.1c). Se observa cierta correlación entre ambos resultados principalmente en los grupos de picos y menos en las anchuras; el resultado del método de cúmulos indica un enlace pobre entre los estados dd y sd debidos a la ausencia de estados a baja energía en el caso del níquel y a la falta de éstos a alta energía en el caso del platino.

La separación entre los estados de níquel y platino es un problema común de esta técnica, usualmente se disminuye este efecto ocupando o desocupando la capa de valencia de los átomos en estudio con resultados no siempre afortunados, como en este caso. Es notable la falta de estructura del átomo de platino debida en parte a que se trata de un átomo primer vecino.

4.2 SEGUNDA TECNICA

Elementos Puros

Comparamos los resultados del cálculo LMTO para los elementos puros con cálculos de cúmulos de los mismos elementos en cúmulos de diecinueve átomos, estos cálculos utilizan el potencial autoconsistente del cálculo LMTO.

La densidad de estados que se presenta en cada caso corresponde a la del átomo central del cúmulo, en esta técnica modificada el nivel de Fermi se fija en la misma posición que tiene en el cálculo LMTO: al final del pico de mayor energía. Con esto se pretende que la ocupación electrónica sea idéntica en

ambos casos, por tanto, la magnetización para los cálculos de espín polarizado en ambos casos será también la misma.

En el níquel (figuras 4.2a y 4.2b para LMTO y cúmulos ambos con espín polarizado) se observan dos grupos de picos separados por 0.13 Ry (LMTO) y 0.1 Ry (cúmulos), anchuras de bandas de 0.27 Ry contra 0.3 Ry y corrimientos de bandas entre espines mayoritario y minoritario de 0.06 Ry (contra 0.04 Ry). Salvo estos parecidos, en general las curvas no son rigurosamente comparables.

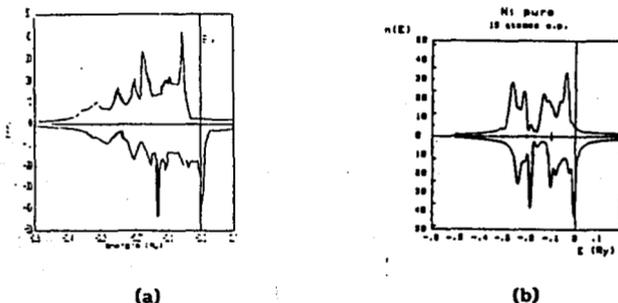


Figura 4.2

En el caso del platino (figura 4.3a y 4.3b), las diferencias son aún mayores, el único parecido se puede observar en el pico situado en el extremo derecho de la banda, con anchuras de 0.54 Ry (LMTO) contra 0.42 Ry (Cúmulos) con alturas muy parecidas. El resto de la banda del cálculo de cúmulos no es comparable ni en tamaño ni en altura para los restantes tres picos presentes en ambos grafos.

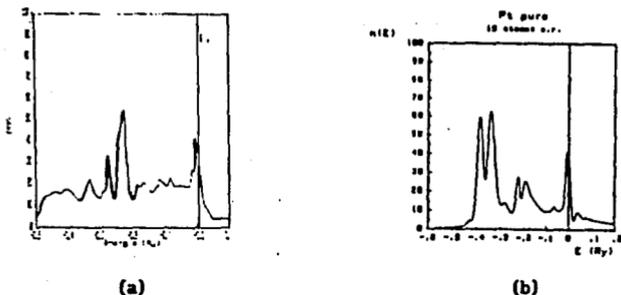


Figura 4.3

Fase Ni_3Pt y Modelos de Desorden

Se ha visto con los elementos puros el grado de correlación que ambos cálculos tienen (LMTO versus cúmulo-potencial autoconsistente); en los siguientes resultados se hará notar el cambio en el momento magnético del níquel por efecto del ambiente químico local.

Las primeras dos densidades corresponden a cúmulos que modelan al sólido ordenado (fase Ni_3Pt); el primer cúmulo con níquel como átomo central, y el segundo con platino como átomo central (figura 4.4a y 4.4b)

En el caso del níquel como átomo central del cúmulo de composición $Ni[Ni_8Pt_4]Pt_4$, la forma que adquiere la densidad de estados recuerda a la del níquel puro (figura 4.2b) pero con

menor estructura: dos grupos de picos separados por una región de baja densidad. La región de baja energía incluye además los efectos inducidos por la banda de platino presente en una amplia zona de energías bajas y medias. Es notable la falta de los picos estrechos a baja energía presentes en el níquel puro, pero que desaparecen en este caso.

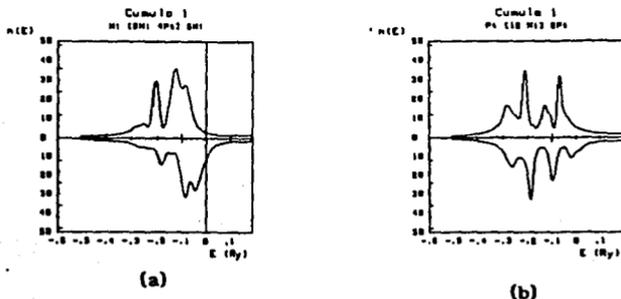


Figura 4.4

En el platino como átomo central del cúmulo de composición $Pt[Ni_{12}]Pt_6$ para la fase ordenada, la densidad de estados resultante presenta también dos conjuntos de picos en los que una buena parte de la densidad de estados se encuentra a baja energía.

Las siguientes densidades de estados corresponden al átomo de níquel centrado en cinco diferentes cúmulos con los que se trata de modelar el desorden.

Los grafos 4.5a y 4.5b son las densidades de estados resultantes de los cúmulos 2 y 3 de diecinueve átomos y de composición $\text{Ni}[\text{Ni}_2\text{Pt}_{10}]\text{Ni}_6$; la diferencia entre dos cúmulos es la distribución entre dos de los átomos de níquel primeros vecinos. En el cúmulo 2 hay un conjunto (o "anillo") de tres átomos de níquel entre los átomos central y dos primeros vecinos con el central que además son primeros vecinos entre sí; en el cúmulo 3 no existe este grupo de tres átomos ("anillo") pero se conserva el mismo número de átomos de níquel primeros vecinos.

Las densidades de estados de los cúmulos dos y tres son muy parecidas entre sí y en ambas se observa poco cambio con respecto a la densidad de estados del níquel central en el cúmulo con relación estequiométrica. Las diferencias que podemos mencionar son el aumento en altura del pico de baja energía para el espín minoritario y el estrechamiento en el pico de alta energía para espín mayoritario en el cúmulo tres.

Los grafos 4.5c y 4.5d representan la densidad de estados que corresponden a los cúmulos 4 y 5, ambos de composición $\text{Ni}[\text{Ni}_2\text{Pt}_{10}]\text{Ni}_6$. Nuevamente, la diferencia entre estos dos cúmulos radica en la posición de los dos átomos de níquel primeros vecinos; en el cúmulo cuatro forman un triángulo equilátero con uno de los vértices en el átomo central; en el cúmulo cinco, tres de los átomos de níquel (central y los dos primeros vecinos) se encuentran en línea recta: el central en el medio y los otros dos en los extremos. Ambas densidades son parecidas entre sí, pero al comparar con las grafos anteriores se observa un ligero aumento en la estructura: aparece un pico de alta densidad de estados

cercano al nivel de Fermi para el espín minoritario.

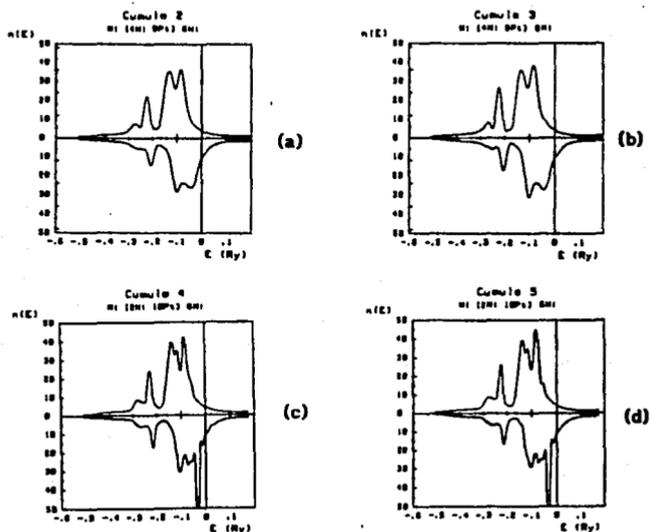


Figura 4.5

Finalmente, la figura 4.6 es la densidad de estados resultante para el cúmulo seis, de composición $Ni_{12}Pt_{12}Ni_6$ en el cual no existen átomos de níquel primeros vecinos al átomo de níquel central. En ésta se observan también los dos grupos de picos separados por una región de baja energía. Es notable el aumento en uno de los picos de baja energía para el espín minoritario y la disminución de un pico de alta energía que tiene por efecto disminuir la magnetización del níquel.

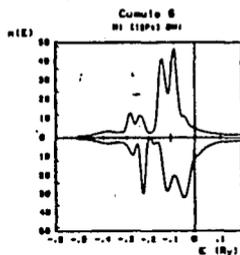


Figura 4.6

En la tabla 4.1 agrupamos los resultados para los distintos cúmulos que modelan la fase desordenada: densidad de estados en el nivel de Fermi y magnetización del átomo de níquel.

Tabla 4.1

Cúmulo	$n(E_F)$ (Ry^{-1})	M ($\mu/\text{átomo}$)
1 ^a	14.9	0.60 ^b
2	15.6	0.68
3	15.7	0.67
4	15.6	0.25
5	15.8	0.25
6	16.8	0.19

^a Fase ordenada

^b Valor obtenido en el cálculo LMT0. El nivel de Fermi está ajustado para reproducirlo en el cálculo de cúmulos.

Los cambios en la magnetización del átomo de níquel central para cada cúmulo son analizados en esta segunda técnica

utilizando los coeficientes de dispersión múltiple (CDM). Se ha mencionado que los CDM permiten identificar las modificaciones que produce el entorno químico sobre un átomo dado y nos permite reforzar la interpretación dada con las densidades de estado al cambio de la magnetización.

Las curvas representadas con línea discontinua corresponden a los electrones de tipo *s* y con línea continua la de los electrones de tipo *d*. Para mayor claridad se han omitido las correspondientes a los electrones *p*. Es notable el gran parecido entre los grafos correspondientes tanto a los electrones *s* como de los *d*, para ambos espines.

En el caso de las curvas correspondientes a los electrones *s* tenemos una polarización casi nula en todos los casos (fig. 4.7a - 4.7f línea discontinua). Los efectos de enlace también son parecidos: exacerbamiento de estados en la región de bajas energías y ausencia de estados en el resto del intervalo de energía.

Los grafos correspondientes a los electrones de tipo *d* (fig. 4.7a-4.7f con línea continua), como ya se mencionó, son muy parecidos para ambos espines, la única diferencia se encuentra en la posición relativa que tienen entre sí. Este corrimiento en energía es originado por las diferencias en el potencial entre espines (desdoblamiento) situación conocida como corrimiento de banda rígida o magnetismo de Stoner.

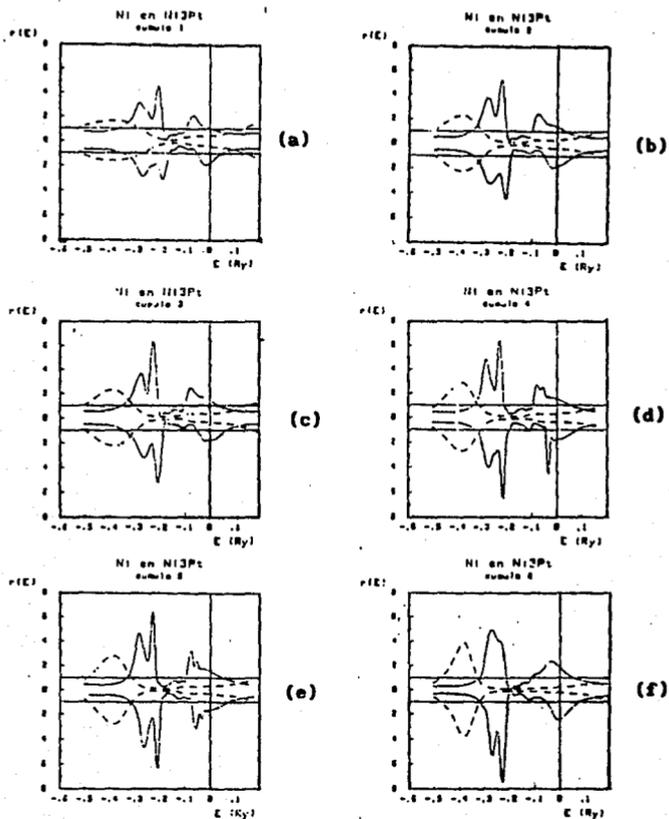


Figura 4.7

Los grafos de los CDM para los electrones d permiten observar una representación del proceso que modifica el valor del momento magnético a través de la serie de cúmulos. Se aprecian dos diferencias: La primera es el aumento en los CDM del espín mayoritario, más pronunciado en la región de baja energía que ocurre al pasar del cúmulo 1 a los cúmulos 2 y 3 y que se detiene en los cúmulos 4, 5 y 6; la segunda es un aumento en los CDM del espín minoritario, notable en la región de baja energía, que ocurre a través de toda la serie, de tal manera que los valores más grandes de CDM se obtienen para el cúmulo 6.

De esta manera la densidad de estados d para espín mayoritario aumenta en los cúmulos 2 y 3, produciendo un aumento en la magnetización. En los cúmulos 4, 5 y 6 el aumento ocurre en la densidad de estados del espín minoritario, contrarrestando el aumento correspondiente al espín mayoritario y disminuyendo el valor del momento magnético.

Es decir, el cambio en el momento magnético por efecto del ambiente químico es el mismo que encontramos para el caso de las densidades de estados: aumento en la magnetización al pasar del cúmulo uno (ordenado) a los cúmulos dos o tres (desordenados, con ocho níqueles primeros vecinos) y disminución en ésta en los cúmulos cuatro, cinco y seis (desordenados con cuatro níqueles primeros vecinos y desordenado sin níqueles primeros vecinos).

4.3 Conclusiones

Como se pudo apreciar en el resultado de la primera técnica, el método de cúmulos-dispersión múltiple típico resultó inadecuado para abordar el problema planteado por el sistema níquel-platino, al parecer las limitaciones del método antes mencionadas (falta de autoconsistencia y tamaño relativamente pequeño de cúmulos que pueden ser trabajados), sino por los efectos que produce en éste sistema: gran transferencia de carga entre los átomos de níquel y platino y densidades de estados muy separadas entre sí.

Este problema no pudo ser resuelto, por lo que se decidió disminuir el efecto de usar un potencial no autoconsistente usando uno que sí lo fuera.

Al modificar la técnica introduciendo el potencial autoconsistente de un cálculo de bandas (LMTO) los resultados mejoran sustancialmente: disminuye la gran transferencia de carga y las densidades de estados para los átomos de una misma especie conservan su identidad, lo cual no se había logrado con la primera técnica, además permite observar los cambios en la magnetización debidos a la modificación del ambiente químico local.

El cambio en la magnetización del átomo de níquel central por efecto de su entorno tiene la misma tendencia que la observada experimentalmente; aún y cuando no podemos asegurar que estos resultados sean rigurosamente exactos (para hacerlo, sería

necesario efectuar cálculos con un número mayor de cúmulos) y no es posible establecer una correlación con el modelo fenomenológico empleado por Dahmani et al, si podemos decir que son consistentes con las ideas previas acerca de cómo el momento magnético del níquel depende del ambiente químico.

Aunque la densidad de estados obtenida con la técnica modificada no tiene toda la estructura encontrada en el cálculo LMTO y el nivel de Fermi no es el adecuado, no podemos atribuir esto al cambio de potencial, que en la hipótesis trabajada, suponemos se modifica muy poco dentro de las esferas atómicas de la descripción de cúmulos. Aún así, podemos decir que la modificación hecha a la técnica usual permite una mejor descripción del sistema Ni-Pt. Es posible que el empleo de la técnica tradicional, provoque un efecto sinérgico entre la falta de potencial autoconsistente y el efecto aquel que tiende a separar las densidades de estado del níquel y del platino, con resultados negativos para la descripción de la estructura electrónica.

Creemos que la solución completa exige una revisión del método de cúmulos-dispersión múltiple, para poder explicar el efecto observado al estudiar este sistema particular, pero queda fuera del alcance de esta tesis.

REFERENCIAS

- Amador, C., Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1984.
- Amador, C., Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 1989.
- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. *Solid State Physics* Holt Rinehart & Winston, Tokyo 1976.
- Binder, K. *Festkörperprobleme* XXVI, 133 (1986).
- Cadeville, M.C, Dahmani, C.E. and Kern, F. *J. Magn. Magn. Mat.* 54-57 1055 (1986).
- Cadeville, M.C. and Moran López, J.L. *Physics Reports* 153 331 (1987).
- Coulson, C.A. *Valence 2nd Ed.* Oxford University Press New York (1961).
- Dahmani, C.E., Tesis de Doctorado, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 1985.
- Dahmani, C.E.; Cadeville, M.C; Sanchez, J.M. and Moran-Lopez, J.L. *Phys. Rev. Lett.* 55 1208 (1985).
- De Teresa, M.C. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1978.

Gunarsson, O. *J. Phys F: Met. Phys.* 6 587 (1976).

Janak, J.F. *Phys Rev. B* 16 255 (1977).

Lieberman, D. Van Dyke, J.P. and Ortenburger, I.B. *Phys Rev. Lett.* 22 807 (1969).

Hansen, M. *Constitution of Binary Alloys* 2nd. Ed. McGraw-Hill USA (1958) 1031-32.

Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* 136B 864 (1964).

Keller, J. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 3143 (1971).

Keller, J. and Smith, P.V. *J. Phys C: Solid State* 5 1109 (1972).

Keller, J. *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids* Herman, F., McLean, A.D. and Nesbet, R.K (eds) Plenum Press, New York 1972.

Keller, J. and De Teresa, M.C. *Proceedings of the International Conference on the Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals* Keller, J. (ed.), México 1978.

Keller, J. Varea, C. y Pisanty, A. *Fundamentos de Química Cuántica (Seminario Latinoamericano de Química Cuántica)* UNAM, México 1980.

- Kohn, W and Sham, L.J. *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- Leroux, C. et al *J. Phys. F: Met. Phys.* 18 2033 (1988).
- Liberman, D.; Waber, J.T. and Cromer, D.T. *Phys. Rev.* 137 A27 (1964).
- Lloyd, P. and Smith P.V. *Advan. Phys.* 21 69 (1972).
- Martínez, J.M. Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, 1982
- Mathelss, L.F. *Phys. Rev.* 133 A1399 (1964).
- Matsubara, T. *The Structure and Properties of Matter* Matsubara, T. (ed.), Springer, Berlin 1982.
- Parra, R.E. and Cable, J.W. *Phys. Rev. B* 21 5494 (1979).
- Parra, R.E. and Medina, R. *Phys. Rev. B* 22 5460 (1980).
- Pisanty, A. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, (1977).
- Pisanty, A. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, (1982).
- Poulsen, U.K.; Kollar, J. and Andersen, O.K. *J. Phys. F. Met. Phys.* 6 L241 (1976).

Stoner, E.C. *Proc. Roy. Soc.* A154 656 (1936).

Stoner, E.C. *Proc. Roy. Soc.* A165 372 (1938).

Stoner, E.C. *Proc. Roy. Soc.* A169 339 (1939).

Von Barth, U. and Hedin, L. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 1629 (1972).

Yonezawa, F. véase Matsubara, T.