

N° 109
2ES.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTRUCTURA ELECTRONICA LOCAL DEL
RODIO (fcc) MAGNETICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ANTONIO SAINZ RIVAS

MEXICO, D. F.

1992.

**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.

JURADO ASIGNADO



PRESIDENTE: PROF: EUGENIO ROLDAN PARRODI

VOCAL: " MARIA ASUNCION CASTELLANOS ROMAN

SECRETARIO: " VICENTE SORIA REYES

1er. SUPLENTE: " PATRICIA QUINTANA OWEN

2do. SUPLENTE: " FERNANDO ESTRADA GONZALEZ

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

SUSTENTANTE: JOSE ANTONIO SAINZ RIVAS

ASESOR DEL TEMA: VICENTE SORIA REYES

SUPERVISOR TECNICO: FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ

INDICE

| | PAGINA |
|---|--------|
| INTRODUCCION..... | 1 |
| PRIMERA PARTE: | |
| Propiedades Magnéticas de la Materia..... | 4 |
| SEGUNDA PARTE: | |
| Metodología..... | 19 |
| TERCERA PARTE: | |
| Resultados..... | 27 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 44 |

INTRODUCCION

Actualmente, existe un gran interés por parte de la comunidad científica en estudiar la naturaleza de los estados magnéticos que pueden ocurrir en los metales de transición. Este análisis se efectúa conforme a la teoría moderna de la estructura electrónica. En este sentido, se han aplicado diferentes técnicas de la mecánica cuántica al estudio teórico de los llamados materiales ferromagnéticos, los resultados obtenidos han demostrado ser bastante eficaces para poder entender en forma cuantitativa muchas de sus propiedades magnéticas²². Con la aplicación de tales técnicas se ha encontrado que con un aumento del parámetro de malla es posible generar un estado o fase magnética^{6,11,24} en materiales no-magnéticos, pero que presentan una alta susceptibilidad magnética. Así, en el caso del Rodio, originalmente paramagnético, se predice la existencia de un estado ferromagnético cuando su parámetro de malla se ha aumentado alrededor de un 16% respecto del de equilibrio. Se tienen diferentes razones para esperar dicha transición magnética:

- El Rodio es un elemento del tipo 4d, normalmente no-magnético, isoelectrónico del Cobalto, elemento 3d, ferromagnético.
- El Rodio presenta una susceptibilidad magnética asombrosamente elevada.

-El grado de hibridación s-d depende en gran parte de la longitud del parámetro de malla. Para algún volumen crítico, un sistema dado puede adquirir un estado de menor energía ocasionado por un desdoblamiento de las bandas de espín.

Cálculos llevados a cabo mediante diversas técnicas²¹ muestran que el comportamiento magnético tiene una fuerte dependencia del volumen, así, existe un volumen característico que marca el principio de un comportamiento magnético, tanto en los metales de transición tipo 3d como en los 4d.

-Impurezas de los últimos metales de transición 3d inducen la formación de sistemas con momentos magnéticos gigantes tanto en el Rodio como en el Paladio^{4,27}. Inclusive, en un trabajo reciente¹³, se investigó el comportamiento de iones 4d en Pd, concluyendo que se producen grandes efectos magnéticos para iones de Rutenio y Rodio sobre Paladio, que pueden clasificarse como sistemas con momentos magnéticos gigantes.

El presente trabajo consiste en calcular la estructura electrónica local de un solo átomo de Rodio en dos situaciones diferentes: la primera, cuando dicho átomo se encuentra embebido en el seno del cristal, en la fase no-magnética, con geometría cúbica centrada en las caras (fcc) y el parámetro de malla en el equilibrio, y la segunda, cuando se genera una fase ferromagnética al expandir el parámetro de malla en alrededor de un 16% con respecto a su valor en el equilibrio. El cálculo se efectuará aplicando el método de dispersión múltiple para cúmulos inmersos en materia condensada, combinado con funcionales de la densidad local para los efectos de intercambio-correlación.

El trabajo se divide en tres partes, en la primera se hace una semblanza de los fenómenos magnéticos indicando sus principales características. En la segunda parte se hace una descripción del problema a resolver, así como de la metodología seguida. En la tercera parte se presentan los resultados obtenidos, así como el análisis de los mismos, centrándonos en el comportamiento de los

orbitales s , p y d , en función del parámetro de malla, y se concluye en relación con los resultados obtenidos.

PRIMERA PARTE

PROPIEDADES MAGNETICAS DE LA MATERIA.

Las propiedades magnéticas de la materia se deben fundamentalmente a los electrones que forman parte de ella. Estos electrones pueden encontrarse ligados a átomos o en estado libre. El movimiento orbital del electrón da origen tanto a un momento angular como a un momento magnético, ambos están relacionados de la siguiente forma¹⁰:

$$\mu = - (e/2m) J \quad [1]$$

en donde:

μ = momento magnético

e = carga del electrón

m = masa del electrón

J = momento angular orbital ó de espín

El espín del electrón también provoca un momento angular y un momento magnético, que por razones puramente cuánticas es el doble que el correspondiente al momento magnético de tipo orbital, es decir:

$$\mu = - (e/m) J \quad [2]$$

El momento angular total y el momento magnético total están dados por las contribuciones orbital y de espín:

$$\mu = -g \left(\frac{e}{2m} \right) J \quad [3]$$

En donde g es un factor característico del estado atómico que tendrá un valor de 1 para un momento netamente orbital y de 2 para un momento netamente de espín; para una combinación de espín y movimiento angular tomará un valor entre 0 y 2. El hecho de que usualmente el valor sea cercano a 2, indica que la mayoría del momento angular orbital que poseen los electrones- d en el átomo libre es disminuido al pasar del gas al sólido, y predomina el momento magnético de espín²⁸.

Los nucleones contribuyen muy poco a las propiedades magnéticas de la materia, sus momentos magnéticos intrínsecos (de espín) son aproximadamente del orden de 10^{-3} veces más pequeños que los correspondientes al electrón, además, son demasiado masivos para tener momentos magnéticos orbitales significativos.

Tipos de Sustancias Magnéticas.

Sin lugar a dudas, los sistemas que presentan las propiedades magnéticas más sorprendentes son el Hierro junto con el Níquel y el Cobalto, al igual que algunas aleaciones especiales de esos tres elementos, y el Gadolinio a temperaturas lo suficientemente bajas (menores a 16°C). Sin embargo, todas las sustancias ordinarias muestran algunos efectos magnéticos, aunque bastante más débiles (de mil a un millón de veces más pequeñas) con respecto a las sustancias antes mencionadas, que son conocidas como ferromagnéticas.

Los efectos magnéticos que presentan todas las sustancias se pueden clasificar fenomenológicamente con base en una propiedad llamada susceptibilidad magnética (χ), que expresa la respuesta

del medio o sistema considerado a la acción de un campo magnético externo:

$$X = \frac{M}{H} \quad [4]$$

donde:

X = susceptibilidad magnética

M = magnetización (momento magnético por mol)

H = campo magnético externo

Cuando una sustancia se somete a la influencia de un campo magnético externo puede ser atraída o repelida por dicho campo. En el primer caso se dice que es diamagnética y presenta una susceptibilidad negativa; en el segundo caso se dice que es paramagnética y tiene una susceptibilidad positiva.

Desde el punto de vista atómico, el diamagnetismo se debe a una distorsión del momento orbital electrónico y el paramagnetismo a una orientación de los espines en la misma dirección del campo aplicado.

Sustancias diamagnéticas.

En este tipo de sustancias el momento magnético de cada átomo o molécula, en ausencia de un campo magnético externo es cero. Al aplicarles un campo magnético se generan pequeñas corrientes inducidas dentro de los átomos que, a su vez, originan pequeños campos magnéticos, cuya dirección es opuesta a la del campo externo, lo que finalmente resulta en una repulsión de la sustancia por parte del campo magnético aplicado. El fenómeno del diamagnetismo está presente en todas las sustancias, pero es apantallado por otros efectos magnéticos que tienen lugar simultáneamente en la materia, como pueden ser el paramagnetismo o el ferromagnetismo. El diamagnetismo es particularmente notable en aquellas sustancias que consisten completamente de átomos o

iones con capas electrónicas cerradas: los metales nobles y la mayoría de los no-metales son diamagnéticos.

La magnitud de X_m , para materiales diamagnéticos no superconductores generalmente es menor que 10^{-5} , por ejemplo, se tiene un valor de -0.95×10^{-5} para el Cobre, y -0.8×10^{-5} para el Germanio. La susceptibilidad diamagnética puede representarse mediante la siguiente ecuación²⁶:

$$X_m = - \frac{N e^2 \mu_0}{4 m_e} \sum_i R_i^2 \cos^2 \theta \quad [5]$$

en donde:

- X_m = susceptibilidad diamagnética molar
- N = número de moléculas por unidad de volumen
- e = carga del electrón
- μ_0 = factor de escala (E_m/H_m)
- m_e = masa del electrón
- R = radio orbital
- θ = ángulo de la órbita con respecto al campo

Sustancias paramagnéticas.

Los átomos o moléculas de estas sustancias tienen momentos magnéticos permanentes que se encuentran orientados aleatoriamente, de tal manera que presentan una magnetización total nula en ausencia de un campo magnético externo. Cuando las sustancias paramagnéticas se exponen a un campo magnético externo sus momentos magnéticos atómicos se orientan en la misma dirección del campo aplicado, este alineamiento con el campo externo se debe a que la energía es menor cuando el momento magnético del material es paralelo al campo aplicado que cuando es antiparalelo, por lo que el ordenamiento paralelo es

preferencial, lo que resulta en un campo inducido que se suma al campo aplicado.

Los elementos de las series de transición y las tierras raras, con capas *d* ó *f* parcialmente llenas son fuertemente paramagnéticos, los metales alcalinos son débilmente paramagnéticos; las sales FeSO_4 , NiSO_4 , Fe_2O_3 , y CrCl_3 son típicamente paramagnéticas.

Los valores de la susceptibilidad paramagnética se encuentran asirededor de 10^{-3} . Para la susceptibilidad molecular paramagnética se tiene la siguiente expresión:

$$X_m = - \frac{N m_o^2 \mu_o}{3kT} \quad [6]$$

donde:

X_m = susceptibilidad paramagnética molecular

N = número de moléculas por unidad de volumen

μ_o = factor de escala (Ba/H_m)

m_o = momento magnético atómico

k = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

Sustancias ferromagnéticas.

Son sustancias en las cuales existe una tendencia natural de los momentos magnéticos de sus átomos o moléculas a alinearse en un mismo sentido, debido a sus interacciones mutuas (interacción de intercambio), aún sin la aplicación de un campo magnético externo, en consecuencia presentan una magnetización permanente. Las sustancias ferromagnéticas son fuertemente atraídas inclusive por campos relativamente débiles, siendo sus magnetizaciones muy grandes.

Las regiones magnetizadas que se encuentran en un material

ferromagnético reciben el nombre de dominios, de tal manera que un cuerpo ferromagnético ordinariamente no magnetizado consiste de muchos dominios, cada uno con un fuerte momento magnético permanente, orientados en diferentes direcciones. En presencia de un campo magnético externo, los dominios se van orientando en la misma dirección del campo aplicado hasta que se alcanza un límite en el cual todos los momentos del material son paralelos; a ese límite se le llama momento de saturación.

Las susceptibilidades ferromagnéticas son del orden de 10^5 . Para el ferromagnetismo se tiene:

$$H_m = H + \gamma M \quad [7]$$

donde:

H_m = campo magnético molecular
 H = campo magnético aplicado
 M = magnetización

con $\gamma \approx 1/3$, esta contribución proviene de una energía de tipo cuántico que es dependiente de la orientación relativa de los momentos de espín, está sumada a la energía magnética ($m_0 \cdot H$) y se puede expresar en función de un campo magnético efectivo, aún cuando su origen sea de tipo electrostático.

Una condición aproximada para que ocurra el magnetismo es:

$$0.7 \frac{\gamma N \mu_0 m_0^2}{kT} > 3 \quad [8]$$

Sustancias antiferromagnéticas.

En esta clase de sustancias, lo mismo que en las ferromagnéticas, hay una tendencia de los momentos magnéticos de los átomos o moléculas a alinearse, es decir, a tener una

estructura magnética ordenada pero, en este caso, el ordenamiento de los espines es antiparalelo, lo que a fin de cuentas resulta en una magnetización neta nula. Los iones en la mayoría de las sustancias antiferromagnéticas están posicionadas sobre dos submallas, de tal manera que los espines sobre una malla tienden a estar alineados con la otra sin embargo, los espines sobre diferentes submallas tienden a linearse en direcciones opuestas dando lugar a una magnetización neta igual a cero. En este sentido, el antiferromagnetismo es una generalización del ferromagnetismo y es una consecuencia de una distribución de la energía a niveles más bajos debido a la formación de submallas magnéticas.

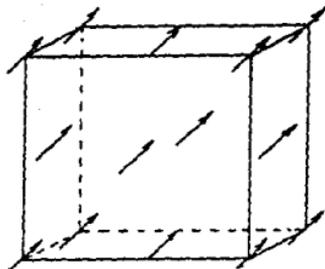
Los fluoruros de los metales de transición del grupo del Fe son ejemplos de sustancias antiferromagnéticas.

Sustancias ferrimagnéticas.

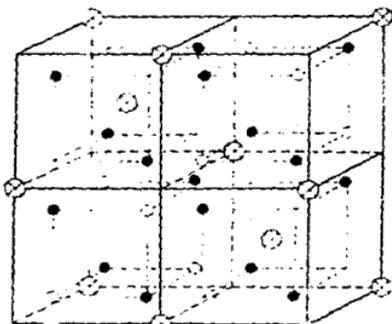
En estas sustancias existe un ordenamiento parecido al del antiferromagnetismo pero, con la diferencia de que los momentos magnéticos orientados en un sentido son diferentes de los orientados en sentido opuesto, lo que se manifiesta en una magnetización neta diferente de cero. Cualitativamente, las sustancias ferrimagnéticas son similares a las ferromagnéticas en el sentido de que presentan una magnetización espontánea, y al igual que en las sustancias antiferromagnéticas sus iones se encuentran localizados sobre dos submallas, con la diferencia de que su magnetización no es igual a 0.

Las ferritas forman un grupo importante de sustancias ferrimagnéticas, todas tienen la composición general Fe_2MO_4 , donde M es un ión metálico divalente, comunmente Cu, Pb, Mg, Mn, Co, Ni ó Fe.

(a) Ordenamiento de tipo ferromagnético para el Ni con simetría cúbica centrada en las caras.



(b) Celda unitaria cúbica primitiva de una ferrita. Los espines de los iones en las posiciones tetraédricas tienden a estar en la misma dirección, paralela al eje del cubo. Los espines de los iones localizados en los sitios octaédricos tienden a estar en la dirección opuesta. Solo se muestra la mitad de la celda.

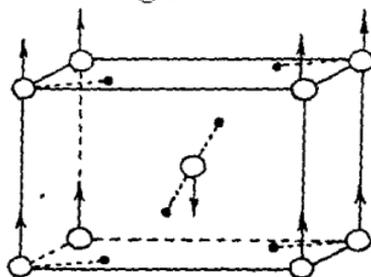


● OXIGENO

○ SITIO OCTAEDRICO

⊙ SITIO TETRAEDRICO

(c) Celda unitaria primitiva tetragonal para el MnF_2 antiferromagnético. Las direcciones de los espines se indican con flechas. La magnetización neta de la celda es cero.



○ Mn^{2+}

● F^{-}

Figura 1.- Esquemas sobre diferentes arreglos magnéticos: (a), ferromagnetismo, (b) ferrimagnetismo y (c) antiferromagnetismo.

Dependencia del magnetismo con la temperatura.

Es bien conocido que el diamagnetismo es totalmente independiente de la temperatura, en tanto que los demás fenómenos magnéticos presentan cierta dependencia de la misma.

En las sustancias paramagnéticas los momentos magnéticos tienden a alinearse en el mismo sentido del campo aplicado, esta tendencia se ve contrarrestada por el movimiento térmico que tiende a hacer aleatorias las direcciones de los momentos, por lo tanto la susceptibilidad paramagnética depende de la temperatura y su valor está determinado por la intensidad relativa de la energía térmica kT y la energía de interacción magnética ($-\mu \cdot B$). Se espera que la susceptibilidad magnética disminuya con un incremento de temperatura y, con base en lo anterior, Curie encontró que, para campos muy pequeños y temperaturas no muy bajas, se cumple:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{ó} \quad M = H \frac{C}{T} \quad [9]$$

donde C es una constante característica del material paramagnético considerado. La relación anterior es la llamada ley de Curie, esta ley es físicamente razonable desde el punto de vista de que al aumentar H tienden a alinearse los dipolos elementales en el espécimen, esto es, aumenta M , mientras que un aumento de T tiende a oponerse a ese alineamiento, es decir, a que disminuya M . La ley de Curie se verifica experimentalmente con tal de que la relación (H/T) no sea demasiado grande.

En los materiales ferromagnéticos, si la temperatura se eleva sobre un cierto valor crítico, al que se le llama temperatura de Curie, el acoplamiento interatómico desaparece rápidamente y las sustancias se vuelven paramagnéticas, esto es debido a que un incremento en la temperatura puede eliminar las condiciones que son favorables al alineamiento de los espines

causantes del ferromagnetismo. A $T = 0^{\circ}\text{K}$ existen todos los alineamientos de espín permitidos pero, conforme se aumenta la temperatura, muchos de los alineamientos, originalmente paralelos se distribuyen al azar causado por el movimiento térmico. Justo por debajo de la temperatura de Curie (T_c), los alineamientos desaparecen rápidamente y esto tiende a suceder por completo al sobrepasar la temperatura de Curie. La temperatura de Curie para el Hierro es de 1043°K , para el Cobalto 1400°K , para el Níquel 631°K y para el Gadolinio $289^{\circ}\text{K}^{\text{B}}$.

En las sustancias antiferromagnéticas el acoplamiento de intercambio desaparece cuando se calientan por arriba de una temperatura, llamada temperatura de Neel, y el material se vuelve paramagnético. En las sustancias ferrimagnéticas también desaparece el acoplamiento de intercambio si el material se calienta por encima de cierta temperatura característica.

Histéresis³.

En el instante en que a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético, con una intensidad relativamente pequeña, las fronteras de sus dominios magnéticos sufren un desplazamiento hacia aquellos otros dominios cuya magnetización se encuentra alineada, aproximadamente, en la misma dirección en que el campo se incrementa y, los dominios con una magnetización, aproximada, en la dirección opuesta se vuelven más pequeños. Lo anterior se ilustra en la figura 2. El movimiento de las fronteras en muestras libres de defectos es totalmente reversible, es decir, en cuanto la intensidad del campo aplicado disminuye, el volumen de los dominios con una magnetización orientada en la misma dirección del campo, también disminuye. Sin embargo, el movimiento de las fronteras se ve impedido por la presencia de defectos en las muestras, en consecuencia la reversibilidad no es exacta para muestras reales.

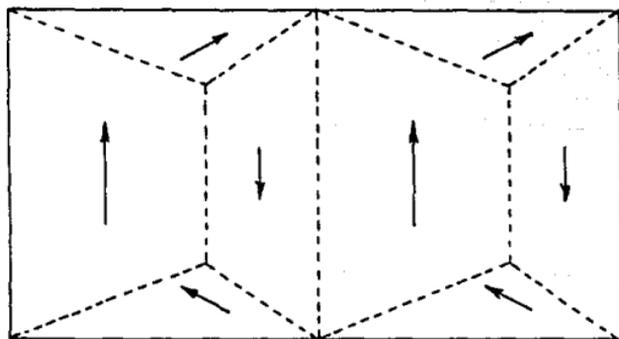
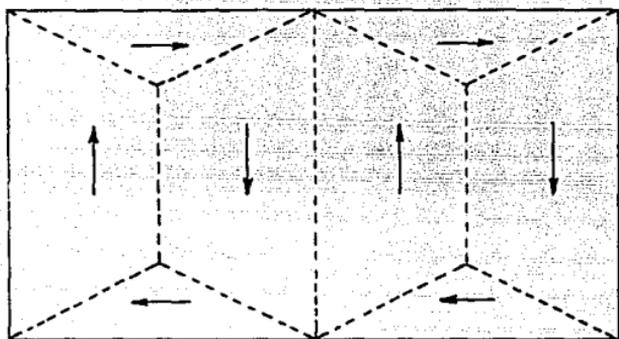


Figura 2.- Representación esquemática de los dominios en un cristal ferromagnético. La magnetización en cada dominio esta representada por medio de una flecha. (a) La magnetización neta es cero. (b) La magnetización neta apunta hacia la parte superior del diagrama. El tamaño de los dominios ha cambiado y, algunos han sido rotados.

Los Campos con una intensidad relativamente alta rotan la magnetización en algunos dominios, este efecto es más intenso en aquellos dominios que se encuentran alineados con el campo aplicado. La rotación de los dominios está ilustrada en la figura 2(b). Pasada la barrera de alta energía, se requiere de campos con una intensidad elevada para poder rotar un vector de magnetización. Como resultado, el cambio en la magnetización debido a una rotación del dominio es irreversible, ya que, cuando disminuye la intensidad del campo aplicado, los espines no pueden rotar fácilmente de regreso pasada la barrera de energía.

La irreversibilidad da como resultado el fenómeno de histéresis, que puede ser visualizado graficando, ya sea M o $B = \mu_0(H + M)$ como una función de H . Una gráfica de este tipo se muestra en la figura 2.a. Los valores positivos de H y B representan campos en una dirección, mientras que los valores negativos representan campos en la dirección opuesta.

En el origen de la gráfica, el promedio de magnetización es cero pero, el campo se incrementa en la dirección positiva, B sigue la curva marcada 0, 1, 2. En la porción lineal de la curva, la magnetización resulta del movimiento de las fronteras y si el campo disminuye a partir de alguno de estos valores, entonces, B sigue la misma curva de regreso al origen. Si, por otra parte, el campo se incrementa hasta 2 y entonces disminuye, B sigue la curva marcada como 2, 3, 4. La rotación del dominio se ha llevado a cabo.

La saturación de inducción del campo B_s es el valor límite de B en tanto H se incrementa. La magnetización de saturación puede ser calculada una vez que B_s se ha medido. La fuerza coactiva H_c es el campo reversible requerido para llevar a B hasta cero y el remanente B_r es el valor de B cuando H es igual a cero. Los valores de estas cantidades generalmente se encuentran listadas en manuales.

El conocimiento de los dominios ferromagnéticos es importante para el diseño de magnetos permanentes,

electromagnetos, y núcleos de transformadores, por ejemplo. En las memorias magnéticas de burbujas diseñadas para las computadoras, un gran número de dominios espaciados estrechamente son posicionados de una forma regular en una muestra ferromagnética. La información es codificada en términos de las direcciones de magnetización en los dominios.

Los ferromagnetos no necesariamente deben ser cristalinos. Existen ferromagnetos amorfos, de hecho, son de gran importancia tecnológica, ya que no tienen direcciones de fácil o difícil magnetización, estos materiales tienen bajas coactividades y sus curvas de histéresis son delgadas.

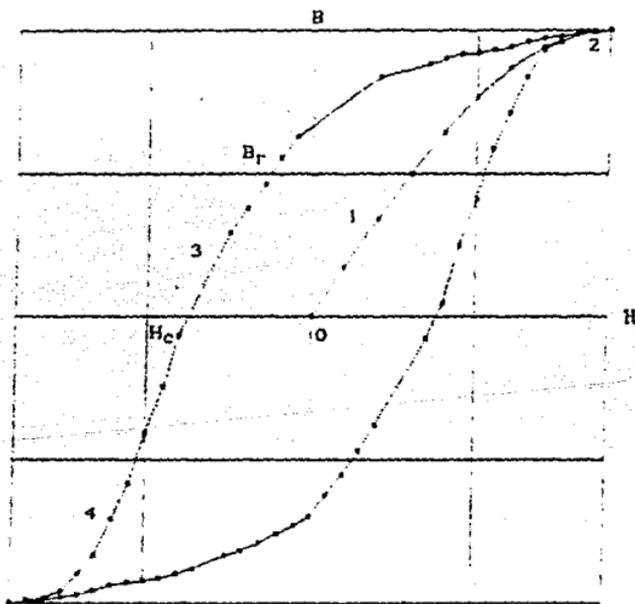


Figura 2a.- Curva característica de histéresis.

Antecedentes magnéticos del Rodio.

Los átomos o iones de los metales de transición tienen un momento magnético permanente como resultado de una capa *d* parcialmente llena. De acuerdo con la regla de Hund, los diversos estados orbitales son llenados primero por electrones de un espín y a continuación por los electrones del otro espín, de manera que la formación de pares de espines electrónicos sea el menor posible y se maximice el momento magnético de espín. Este es un ejemplo de interacción de intercambio que tiende a producir espines electrónicos paralelos¹⁴.

En el caso del Rodio, y en general en todos los metales de transición *4d*, no existen evidencias experimentales de ferromagnetismo o antiferromagnetismo²³, se sabe que algunos de estos metales exhiben un comportamiento no-magnético además de grandes susceptibilidades paramagnéticas, que implican una sensible dependencia de sus propiedades magnéticas en relación a su volumen. En realidad, cálculos llevados a cabo mediante teoría de bandas para la energía total con espín restringido³⁶, para el Rodio y el Paladio fcc, muestran²⁴ que las susceptibilidades magnéticas calculadas se incrementan con el volumen y se vuelven significativas a volúmenes críticos bien definidos, los cuales marcan el principio de un comportamiento magnético. Este "ajuste" hacia el ferromagnetismo es el comportamiento esperado para todos los metales de transición normalmente no-magnéticos. Con un incremento en el volumen (o un decremento de la densidad), las separaciones atómicas se incrementan y las interacciones electrónicas disminuyen, tendiendo al límite de átomo libre y el valor de espín dado por la regla de Hund. A algún volumen crítico el sistema puede adquirir una energía más baja. Cálculos llevados a cabo mediante teoría de bandas para la energía total a primeros principios, han demostrado²⁵ la existencia de sistemas que dependen de volúmenes críticos que marcan el inicio de un comportamiento magnético para todos los metales de transición *3d* y *4d*.

En un artículo reciente, se encontró que el Rodio fcc con un $r_{vdw} = 3.60$ u.a. tiene una solución, que al parecer es de tipo antiferromagnético, con momentos magnéticos locales de $\pm 0.7 \mu_B$, sin embargo esta solución es metaestable con respecto a la solución ferromagnética.

El rodio 4d fcc no-magnético es isoelectrónico con respecto al Cobalto 3d magnético, es por lo tanto razonable esperar que el Rodio sea cercanamente magnético. La expectativa que existe de que el Rodio sea "casi" magnético, inclusive a volúmenes de equilibrio, ha llevado a un considerable interés en conocer su estructura electrónica.

SEGUNDA PARTE

METODOLOGIA.

En las investigaciones recientes, teóricas y experimentales^{6,11,24}, se ha encontrado que tanto el Rodio como el Paladio poseen un comportamiento no-magnético a presión cero. Sin embargo, este estado puede ser modificado si el parámetro de malla, correspondiente al equilibrio, se expande hasta un valor crítico. Así, para el Rodio fcc, se espera un comportamiento magnético para una expansión cercana al 16%. La transición desde un comportamiento no-magnético a uno magnético va acompañada por una disminución de la ocupación electrónica en los estados s y p , con el correspondiente aumento en los estados d , como se discutirá en la tercera parte del presente trabajo al analizar las densidades del Rodio en ambas fases, no-magnética y magnética.

El propósito de este trabajo es calcular la estructura electrónica local de un solo átomo de Rodio en dos aspectos: 1) en un ambiente cristalino no-magnético con el parámetro de malla en el equilibrio (2.8100 u.a.), y 2) en un ambiente cristalino magnético que se produce al expandir el parámetro de malla en el equilibrio un 16%.

Se llevaron a efecto cálculos autoconsistentes tipo espín

polarizado para un átomo de Rodio contenido en el seno del cristal para simular el ambiente ferromagnético del material. Todos los cálculos electrónicos se llevaron a cabo mediante técnicas de dispersión múltiple^{2,15,19}, combinados con funcionales locales de la densidad para los efectos de intercambio-correlación, que en seguida se explican.

1). Densidades Electrónicas Atómicas.

Se realizó un cálculo autoconsistente, dentro del formalismo de espacio real, para un solo átomo de Rodio, para obtener la densidad electrónica correspondiente a una configuración específica, que se toma de la configuración general $4d^{9-x-y} 5s^x 5p^y$. Estos cálculos se desarrollaron mediante una versión modificada de un método relativista¹⁹ que incluye el uso del potencial de intercambio-correlación $\alpha\text{-}\beta$ ¹⁵, con $\alpha = 2/3$ y $\beta = 0.0025$, todo lo anterior es procesado mediante un programa que, en el Departamento de Química Teórica, se conoce como HEX¹⁹.

En forma general, la densidad electrónica total se encuentra mediante las funciones de onda monoeléctricas del tipo:

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{j=1}^n \phi_j(\underline{r}) \phi_j(\underline{r}) \quad [1]$$

en donde $\phi_j(\underline{r})$ representa el j-ésimo espín orbital ocupado y \underline{r} el conjunto de coordenadas del electrón correspondiente.

Una vez calculada la densidad electrónica atómica se procedió a calcular los potenciales atómicos por medio de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V_{at}(\underline{r}) = \rho_{at}(\underline{r}) \quad [2]$$

II) Potencial del Cristal.

El potencial molecular o cristalino se obtiene mediante la superposición tanto de los potenciales atómicos, para obtener la parte coulombica, como de la superposición de las densidades atómicas, a partir de las cuales se calcula el potencial de intercambio-correlación.

El entorno de un átomo de Rodio, localizado en el seno del cristal, está representado por un potencial que toma en cuenta las contribuciones de las seis capas de átomos vecinos más cercanos (ver figura 3). Este potencial se construye superponiendo los potenciales atómicos, para lo cual, solo se toma en cuenta la parte esféricamente simétrica de los átomos contenidos en las primeras seis capas más cercanas al átomo central; de esta forma se obtiene la parte coulombica del potencial del cristal.

El potencial de intercambio-correlación se obtiene mediante la densidad total del sistema, que se produce superponiendo la parte esféricamente simétrica de las densidades atómicas empleando el esquema $X_{\alpha\beta}^{15}$:

$$V_{xc}(\underline{r}) = [\alpha + \beta G(\rho)] V_{xc}(\rho) \quad [3]$$

donde:

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

y:

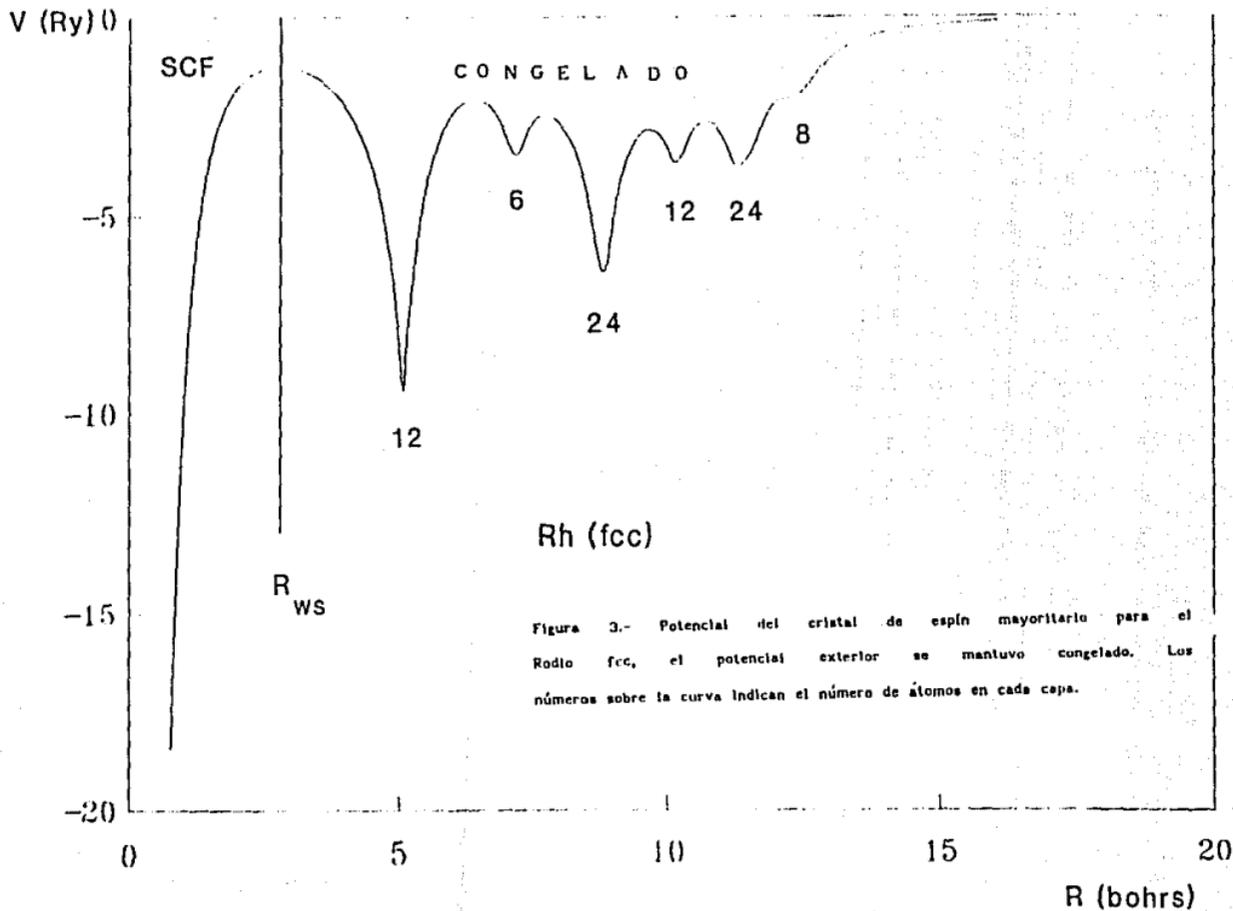
$$V_{xc} = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\underline{r}) \right]^{1/3} \quad [5]$$

Así, el potencial del cristal es:

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

donde: $V_c(\rho, r_1)$ es el potencial coulombico y $V_{xc}(\rho, r_1)$ es el potencial de intercambio y correlación. El cálculo anterior se realizó mediante el programa denominado MOLPOT.

La partición del sistema se efectuó en espacio real, dentro de este esquema el radio de la celda R_c , asignada al átomo central, corresponde al tamaño de una esfera igual al volumen por átomo. Para el Rodio fcc, el cálculo se empezó con una constante de malla (a temperatura cero) de 7.1904 u.a. que es equivalente a una esfera de Rodio con un radio de 2.8100 u.a.. El número total de electrones que se encuentran contenidos dentro de la esfera tipo Wigner-Seitz es igual al número atómico Z . En la aproximación de un solo centro del potencial del cristal, se llevó a efecto una búsqueda para el conjunto de resonancias, es decir, de los valores propios del sistema, por medio del Método Celular de Dispersión Múltiple $X_{\alpha\beta}^{2,15,19}$. El potencial fuera de la región central se mantuvo congelado, con el fin de simular la influencia que este potencial polarizado ejerce sobre la estructura electrónica local del sistema considerado (véase la figura 3, en la página siguiente).



III). Estructura Electrónica Local del Rodio fcc.

Se construyó una densidad de carga para la celda central a la manera de Teoría de Bandas: todos los espines orbitales s , p , d y g con valores propios menores que una E_{\max} dada, tienen números de ocupación fraccionarios. La suma acumulada de todas las ocupaciones fraccionarias se efectúa hasta que el número de electrones es igual a Z , para todos los valores propios ϵ_i , tales que: $\epsilon_i \leq E_{\max}$, donde E_{\max} representa el último valor propio ocupado, conocido como "nivel de Fermi".

Método Celular de Dispersión Múltiple.

Como todos los métodos de aproximación diseñados para sistemas que involucran una gran cantidad de partículas, el método celular de dispersión múltiple describe al sistema mediante ecuaciones de solución sencilla; este conjunto de ecuaciones se obtiene mediante la aproximación monoeléctronica y responde a una descripción realista del sistema considerado, no obstante esta simplificación.

En el método celular la partición del espacio consta de tres regiones: atómica, intersticial y exterior. Y, el método se orienta hacia el cálculo de los sistemas de ecuaciones para cada una de las regiones antes mencionadas. La densidad electrónica se puede escribir como¹²:

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \rho_i(\underline{r}_i) \Omega_i(\underline{r}_i) \quad (7)$$

en donde $i = 0$ para la región exterior, $i = 1, \dots, N$ para las regiones atómicas, e $i = N + 1$ para la región intersticial, $\rho_i(\underline{r}_i)$ es la densidad de carga en la i -ésima región, y:

$$\Omega_1(\underline{r}_1) = \begin{cases} 1 & \underline{r}_1 \in \text{región I} \\ 0 & \underline{r}_1 \notin \text{región I} \end{cases}$$

es una función de tipo escalón.

En el método celular se emplean comúnmente geometrías del tipo esferas truncadas (ver figura 4). En este caso, resulta útil tomar solamente la parte esféricamente simétrica del producto: $\rho(\underline{r}_1)\Omega_1(\underline{r}_1)$ en las regiones $i = 0, \dots, N$ y el promedio volumétrico en la región $i = N + 1$.

La energía total del sistema, empleando cálculos de dispersión múltiple, toma en cuenta las diferentes contribuciones energéticas provenientes de: la energía cinética, las interacciones coulombicas electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo, y la suma de energías de intercambio y correlación.

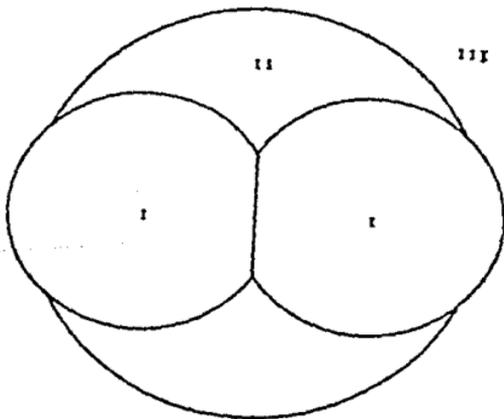


Figura 4.- Partición del espacio tipo esferas truncadas. Se muestra: (I) región atómica, (II) región interatómica, (III) región exterior.

En el proceso de autoconsistencia para la región central, los valores propios se dividieron en : la banda de core y la banda de conducción. Para los electrones con valores propios más profundos se hace la simplificación de tratarlos como electrones de core. La banda de conducción en sí, se dividió en conjuntos de resonancias *s*, *p*, *d*, *f* y *g*, para los cuales se obtuvieron números de ocupación fraccionarios. Todos los orbitales de valencia con valores propios menores que una E_{max} están ocupados con números de ocupación no-enteros. El potencial del cristal fuera de la celda central adquirió un arreglo electrónico diferente de aquel para los átomos de las capas congeladas. Justo al final de este paso se determinaron los parámetros de población electrónicos *x* y *y*, correspondientes a la configuración general: $4d^{9-x-y} 5s^x 5p^y$, o sea ocupaciones para cada componente de momento angular y para cada espín.

Con estas nuevas ocupaciones de los espines orbitales, el cálculo atómico (I) se realizó nuevamente, se construyó un nuevo modelo del potencial del cristal (II), y la estructura electrónica en la región central se calculó otra vez como en (III). Después de efectuar tres ciclos, siguiendo los pasos (I), (II) y (III), los parámetros de población electrónicos del paso (I) convergieron a los números de ocupación que se obtuvieron en el paso (III), en este momento, el arreglo electrónico del átomo central es igual al de los átomos que están dentro del ambiente congelado. En este punto E_{max} define el nivel de Fermi del sistema (c_1).

TERCERA PARTE

RESULTADOS.

La estructura electrónica local para el Rodio fcc obtenida en la sección anterior se muestra en las tablas 1 y 2, las cuales contienen la siguiente información:

- los valores propios autosistentes (c_i) de la banda de valencia
- los números de ocupación n_i , tanto para los niveles ocupados ($n = \text{ocup.}$), como para los vacíos,
- la carga acumulada de cada espín ($\uparrow =$ espín mayoritario, $\downarrow =$ espín minoritario), y
- la carga total acumulada ($\uparrow + \downarrow$).

Estas tablas contienen solamente la información fundamental de las estructuras electrónicas de interés; la tabla 1 corresponde al Rodio no-magnético con un parámetro de malla, $a = 7.1904$ u.a., y la tabla 2 al Rodio magnético, con un parámetro de malla, $a = 8.3400$ u.a..

Las estructuras electrónicas locales se pueden dividir en tres regiones principales:

- 1) El conjunto de valores propios comprendidos dentro de los rangos: $-4.5Ry \leq c_i \leq -1.6Ry$ para el Rodio no-magnético y $-3.6Ry \leq c_i \leq -1.7Ry$ para el Rodio magnético, tales valores pertenecen a

las funciones de onda que están centradas en los átomos de las capas congeladas y tienen números de ocupación sumamente bajos.

ii) Las bandas s , p y d de las celdas centrales comienzan a aparecer a: $-1.63Ry \leq \epsilon_1 \leq -1.22Ry$ para el Rodio no-magnético, y $-1.29 \leq \epsilon_1 \leq -0.99Ry$ para el Rodio magnético. Próximos a estos valores también empiezan a aparecer los orbitales de espín f y g pero, con poblaciones bastante pobres.

iii) A $-0.87Ry \leq \epsilon_i \leq \epsilon_f = -0.35Ry$ para el Rodio no-magnético y $-0.75Ry \leq \epsilon_i \leq \epsilon_f = -0.40Ry$ para el Rodio magnético, están localizadas las funciones de onda auténticas del átomo central. Estas funciones de onda muestran altas poblaciones en la región central, lo cual produce una estructura claramente definida cerca de la parte superior de las bandas en ambos estados, el magnético y el no-magnético, mediante técnicas del tipo de teoría de bandas se han encontrado patrones similares²⁴. Prácticamente, la totalidad de la física del problema está dada por este conjunto de funciones de onda.

Tabla 1.- Los valores propios, ϵ_i , y los números de ocupación, n_i , para Rh(fcc). La suma de la carga acumulada por espín al nivel de Fermi es igual al número de electrones de valencia por átomo; la diferencia da una magnetización neta.

| Orbital | ϵ_i (Ry) | n_i | Ocup. | Total ↓ | Total ↑ | ↑ - ↓ |
|---------|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| s↑ | -2.4411 | 0.00000 | 0.00001 | 0.00757 | | 0.00709 |
| s↓ | -2.4111 | 0.00000 | 0.00001 | | 0.00357 | 0.00714 |
| p↑ | -2.4211 | 0.00011 | 0.00011 | 0.00371 | | 0.00725 |
| p↓ | -2.4211 | 0.00011 | 0.00011 | | 0.00371 | 0.00742 |
| d↑ | -2.3511 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00353 | | 0.00751 |
| d↓ | -2.3511 | 0.00012 | 0.00012 | | 0.00353 | 0.00766 |
| f↑ | -2.3246 | 0.00000 | 0.00000 | | 0.00359 | 0.00772 |
| f↓ | -2.3246 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00369 | | 0.00778 |
| g↑ | -2.2463 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00392 | | 0.00781 |
| g↓ | -2.2463 | 0.00003 | 0.00003 | | 0.00392 | 0.00784 |
| a↑ | -1.6212 | 0.00708 | 0.00708 | | 0.01100 | 0.01192 |
| a↓ | -1.6212 | 0.00708 | 0.00708 | 0.01100 | | 0.02200 |
| b↑ | -1.5717 | 0.01100 | 0.01100 | | 0.02200 | 0.03300 |
| b↓ | -1.5717 | 0.01100 | 0.01100 | 0.02200 | | 0.04412 |
| c↑ | -1.4902 | 0.01318 | 0.01318 | | 0.03554 | 0.57690 |
| c↓ | -1.4902 | 0.01318 | 0.01318 | 0.03554 | | 0.67108 |
| d↑ | -1.3701 | 0.00132 | 0.00132 | 0.03969 | | 0.07540 |
| d↓ | -1.3701 | 0.00132 | 0.00132 | | 0.03969 | 0.07972 |
| e↑ | -1.2217 | 0.00179 | 0.00179 | | 0.04165 | 0.08151 |
| e↓ | -1.2217 | 0.00179 | 0.00179 | 0.04165 | | 0.08330 |
| f↑ | -0.8693 | 0.10000 | 0.10000 | | 0.14525 | 0.18990 |
| f↓ | -0.8693 | 0.10000 | 0.10000 | 0.14525 | | 0.29050 |
| g↑ | -0.7816 | 0.12051 | 0.12051 | | 0.26876 | 0.41701 |
| g↓ | -0.7816 | 0.12051 | 0.12051 | 0.26876 | | 0.53752 |
| h↑ | -0.6921 | 0.38825 | 0.38825 | | 0.65701 | 0.92577 |
| h↓ | -0.6921 | 0.38825 | 0.38825 | 0.65701 | | 1.31402 |
| i↑ | -0.5755 | 0.01903 | 0.01903 | | 0.67604 | 1.33205 |
| i↓ | -0.5755 | 0.01903 | 0.01903 | 0.67604 | | 1.35205 |
| j↑ | -0.4923 | 0.12752 | 0.12752 | | 0.80356 | 1.17060 |
| j↓ | -0.4923 | 0.12752 | 0.12752 | 0.80356 | | 1.60712 |
| k↑ | -0.1633 | 0.00177 | 0.00177 | | 0.80633 | 1.61189 |
| k↓ | -0.1633 | 0.00177 | 0.00177 | 0.80633 | | 1.61666 |
| l↑ | -0.3740 | 0.30157 | 0.30157 | | 1.11290 | 1.92123 |
| l↓ | -0.3740 | 0.30157 | 0.30157 | 1.11290 | | 2.22580 |
| m↑ | -0.3521 | 3.75065 | 3.38710 | | 4.50000 | 5.61290 |
| m↓ | -0.3521 | 3.75065 | 3.38710 | 4.50000 | | 9.00000 |
| n↑ | -0.0399 | 0.96736 | | | | |
| n↓ | -0.0399 | 0.96736 | | | | |
| o↑ | -0.02512 | 0.01674 | | | | |
| o↓ | -0.02512 | 0.01674 | | | | |

Tabla 1.- Valores propios para el Rodio fcc no-magnético.

Tabla 2.- Los valores propios, ϵ_i , y los números de ocupación, n_i , para Rh(fcc). La suma acumulada de la carga por espín al nivel de Fermi es igual al número de electrones de valencia por átomo; la diferencia da una magnetización de 0.454 sp.

| Orbital | $\epsilon_i (Ry)$ | n_i | Ocup. | Total ↑ | Total ↓ | ↑ + ↓ |
|----------------|-------------------|---------|---------|---------|----------|---------|
| d [↑] | -2.6818 | 0.00001 | 0.00001 | 0.01149 | | 0.02601 |
| d [↓] | -2.6718 | 0.00024 | 0.00024 | | 0.01476 | 0.03025 |
| f [↑] | -2.6256 | 0.00003 | 0.00003 | 0.01152 | | 0.02628 |
| f [↓] | -2.6186 | 0.00033 | 0.00033 | | 0.01509 | 0.02661 |
| g [↑] | -2.5508 | 0.00003 | 0.00003 | 0.01151 | | 0.02663 |
| g [↓] | -2.5439 | 0.00001 | 0.00001 | | 0.01510 | 0.02665 |
| s [↑] | -1.8932 | 0.00008 | 0.00008 | 0.01163 | | 0.02673 |
| s [↓] | -1.8868 | 0.00008 | 0.00008 | | 0.01519 | 0.02681 |
| p [↑] | -1.8771 | 0.00015 | 0.00015 | 0.01177 | | 0.02696 |
| p [↓] | -1.8707 | 0.00015 | 0.00015 | | 0.01533 | 0.02710 |
| d [↑] | -1.8153 | 0.00016 | 0.00016 | 0.01193 | | 0.02726 |
| d [↓] | -1.8389 | 0.00014 | 0.00014 | | 0.01547 | 0.02740 |
| f [↑] | -1.7982 | 0.00008 | 0.00008 | 0.01201 | | 0.02747 |
| f [↓] | -1.7919 | 0.00007 | 0.00007 | | 0.011553 | 0.02754 |
| g [↑] | -1.7365 | 0.00000 | 0.00000 | 0.01209 | | 0.02763 |
| g [↓] | -1.7302 | 0.00001 | 0.00001 | | 0.01558 | 0.02767 |
| s [↑] | -1.2871 | 0.00807 | 0.00807 | 0.02016 | | 0.03574 |
| s [↓] | -1.2799 | 0.00798 | 0.00798 | | 0.02356 | 0.04372 |
| p [↑] | -1.2546 | 0.01097 | 0.01097 | 0.03114 | | 0.05470 |
| p [↓] | -1.2474 | 0.01089 | 0.01089 | | 0.03445 | 0.06559 |
| d [↑] | -1.1914 | 0.01240 | 0.01240 | 0.04353 | | 0.07798 |
| d [↓] | -1.1874 | 0.01213 | 0.01213 | | 0.04658 | 0.09011 |
| f [↑] | -1.1093 | 0.00352 | 0.00352 | 0.04706 | | 0.09363 |
| f [↓] | -1.1024 | 0.00350 | 0.00350 | | 0.05008 | 0.09714 |
| g [↑] | -1.0030 | 0.01401 | 0.01401 | 0.06107 | | 0.11115 |
| g [↓] | -0.9962 | 0.00129 | 0.00129 | | 0.05137 | 0.11241 |
| s [↑] | -0.7421 | 0.16740 | 0.16740 | 0.22847 | | 0.27984 |
| s [↓] | -0.7312 | 0.16597 | 0.16597 | | 0.21734 | 0.44581 |
| p [↑] | -0.6803 | 0.14622 | 0.14622 | 0.37469 | | 0.59203 |
| p [↓] | -0.6731 | 0.14496 | 0.14496 | | 0.36720 | 0.73698 |
| d [↑] | -0.6188 | 0.87410 | 0.87410 | 1.24879 | | 1.61109 |
| d [↓] | -0.6114 | 0.76141 | 0.76141 | | 1.12371 | 2.37250 |
| f [↑] | -0.5368 | 0.01492 | 0.01492 | 1.26371 | | 2.38742 |
| f [↓] | -0.5326 | 0.01471 | 0.01471 | | 1.13942 | 2.40213 |
| s [↑] | -0.4878 | 0.16740 | 0.16740 | 1.43111 | | 2.50052 |
| s [↓] | -0.4806 | 0.16705 | 0.16705 | | 1.30547 | 2.73658 |
| d [↑] | -0.4294 | 3.29591 | 3.29591 | 4.72702 | | 6.03249 |
| d [↓] | -0.4088 | 2.96749 | 2.96749 | | 4.27298 | 9.00000 |
| p [↑] | -0.3798 | 0.45085 | | | | |
| p [↓] | -0.3726 | 0.45232 | | | | |
| d [↑] | -0.1330 | 0.86540 | | | | |
| d [↓] | -0.1226 | 0.88726 | | | | |

Tabla 2.- Valores propios del Rodio fcc magnético.

Estados no-magnético y magnético del Rodio fcc.

La estructura electrónica del Rodio fcc con un parámetro de malla en el equilibrio muestra una magnetización total nula, ya que, los números de ocupación de los espines hacia arriba y espines hacia abajo, para cada componente del momento angular, se encuentran compensados (ver tabla 1). En esta fase paramagnética, los niveles ocupados de mayor energía, de cada espín, son de carácter *d* y exhiben números de ocupación grandes, 3.387 para cada uno.

Similarmemente, los resultados obtenidos, por teoría de bandas, para el Paladio no-magnético también presentan una alta densidad de estados *d* al nivel de Fermi²⁴. Adicionalmente, las condiciones a la frontera que utilizamos en el estudio del modelo de cúmulos embebidos cuenta propiamente para efectos de ligadura química (electrones apareados) lo cual compensa la, generalmente elevada, exacerbadón del espín (magnetización) debido al potencial de intercambio-correlación (LSD) y explica, en cierta forma, los no muy altos desdoblamientos debido al intercambio electrónico para el Rodio, en nuestros resultados.

En el Rodio fcc se genera una fase magnética cuando su parámetro de malla, correspondiente al equilibrio, se incrementa en un 16%. En la aproximación llevada a cabo, es precisamente en ese punto en el cual la compensación de los potenciales debida al espín se pierde. La estructura electrónica total autoconsistente para el Rodio fcc con un parámetro de malla igual a 8.34 u.a., como se muestra en la tabla 2, da lugar a una magnetización total de 0.454 spa, la cual es esencialmente de carácter *d*; la contribución de los orbitales *d* al nivel de Fermi es de 0.328 spa, y la contribución de los orbitales *d* a energías más profundas ($\approx -0.61\text{Ry}$) es de 0.113 spa, que entre las dos constituyen el 97% del valor total mencionado. Estos orbitales *d* corresponden a las funciones de onda t_{2q} y e_q de una simetría cúbica y presentan desdoblamientos de intercambio de 0.021Ry

(0.028 eV) y de 0.007Ry (0.10 eV) respectivamente; los desdoblamientos para las funciones de onda s y p más cercanas al nivel de Fermi son de 0.007Ry (0.10 eV). Ver tabla 2.

Por otra parte, en cálculos recientes llevados a cabo para el Paladio magnético^{1,13}, los potenciales de espín hacia arriba y de espín hacia abajo se desdoblaron en una extensión mucho menor que en el Rodio magnético. En el Paladio fcc la magnetización es de 0.35 spa y los orbitales d ocupados sufren separaciones de intercambio de 18.3mRy (0.25 eV) y de 8.0mRy (0.11 eV) respectivamente. Mientras que las funciones de onda s y p , más cercanas a la energía de Fermi, están desdobladas en 6mRy.

En la solución de un sistema típicamente ferromagnético observamos, para el caso del Níquel fcc (mediante cálculos llevados a cabo mediante la misma técnica), una magnetización de 0.54 spa con desdoblamientos de intercambio de 0.31 eV y de 0.26 eV para los orbitales t_{2g} y e_g respectivamente¹. Estos resultados son del mismo orden de magnitud que los encontrados en el Rodio magnético, en este sistema se obtuvo una magnetización total de 0.454 spa, con desdoblamientos de intercambio de 0.28 eV y 0.10 eV para los orbitales t_{2g} y e_g respectivamente.

Cálculos de bandas a primeros principios²⁴ también obtienen una transición magnética para el Rodio fcc para un parámetro de malla de 8.34 u.a., pero con una magnetización de 1.32 spa, la cual es sustancialmente más alta que nuestro valor de 0.454 spa al mismo parámetro de malla. El potencial $X_{\alpha\beta}$ en la presente investigación subestima el momento magnético, mientras que el potencial de intercambio-correlación de von Barth y Hedin³³ (vBH), en la parametrización Moruzzi, Janak y Williams²² utilizada por Moruzzi y Marcus²⁴ sobreestiman la magnetización del Rodio. No podemos hacer una comparación certera de nuestros

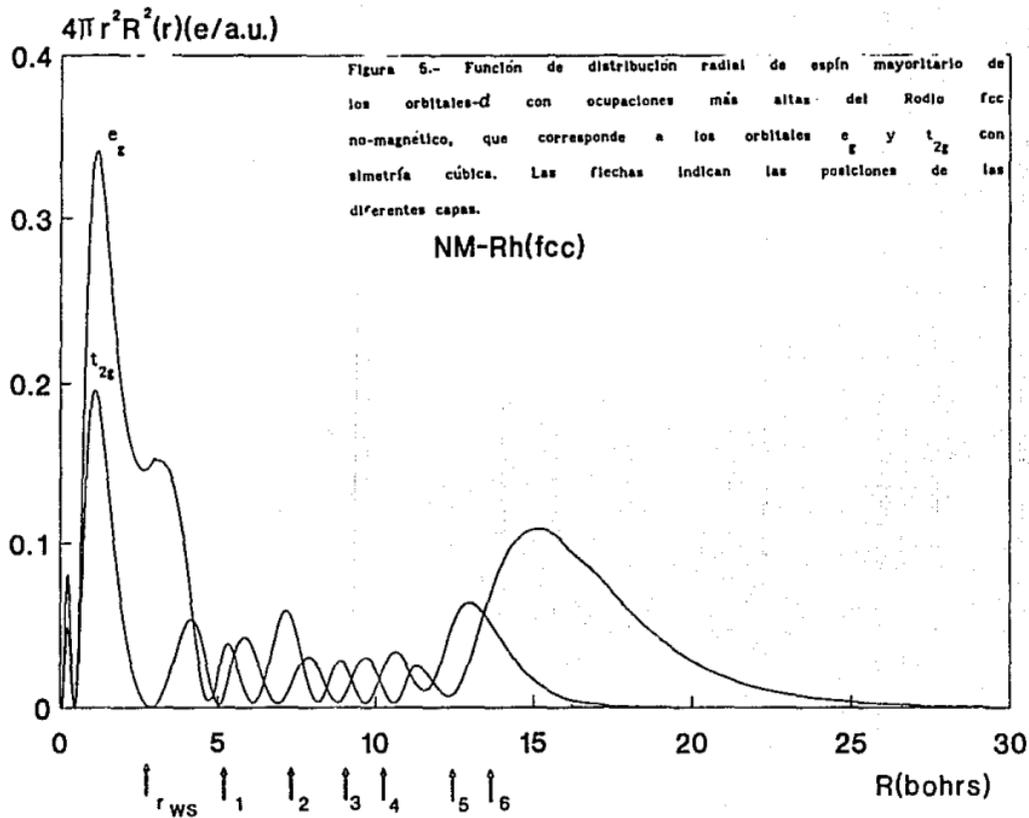
resultados con los obtenidos en la referencia [2], dado que en ella no dan detalle alguno de los desdoblamientos debidos al intercambio, sin embargo, el valor reportado de la magnetización total de 1.32 spa, es inconsistente con la susceptibilidad paramagnética del Rodio.

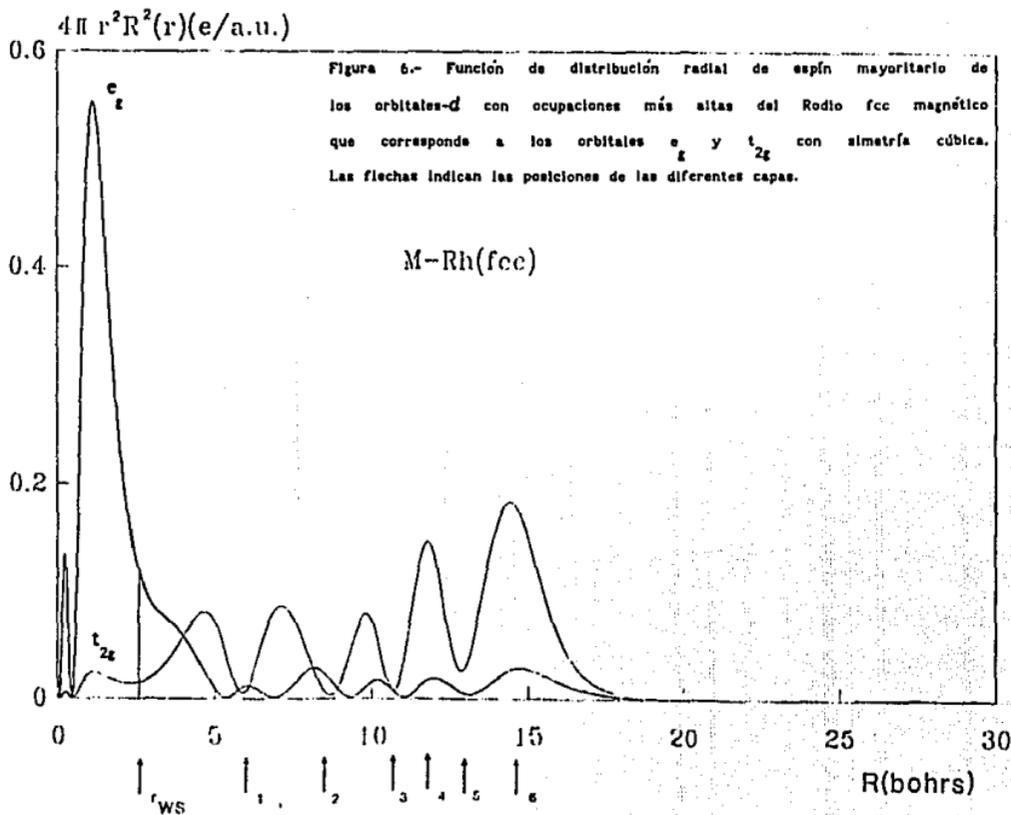
Por otra parte, los desdoblamientos debidos al intercambio, usando información experimental, y los datos experimentales del magnetón de Bohr dan una U^{d-d} casi constante, $\approx 0.6 - 0.7$, para los materiales ferromagnéticos de: Fe, Co y Ni¹⁷. Por otra parte, los cálculos de teoría de bandas utilizando un potencial VBH obtienen para el Niquel³⁴: $\delta_{ex} = 0.63$ ev, y $\mu = 0.58$ spa lo cual da un valor para U^{d-d} , 1.09 ev, más alto que nuestro resultado de 0.54 ev. Sin embargo, los presentes resultados refuerzan la importancia de los gradientes de la densidad electrónica (la parte β del esquema $X_{\alpha\beta}$ ¹⁵ da una descripción adecuada de los efectos de las inhomogeneidades de la distribución electrónica), para obtener una estimación razonable de las propiedades magnéticas en sistemas con electrones-d altamente localizados en materia condensada.

Análisis de los Estados Electrónicos Relevantes.

En la figura 6 está representada la función de distribución radial de espín mayoritario para las funciones de onda-d con niveles de ocupación más altos en el Rodio magnético, los niveles de la tabla 2 a $c_1 = -0.619$, con $n_1 = 0.874$, y a $c_1 = -0.429$, con $n_1 = 3.29$, lo cual corresponde a los orbitales e_g y t_{2g} de una simetría cúbica, respectivamente. Se aprecian las siguientes propiedades: el orbital t_{2g} está altamente localizado en la esfera atómica del Rodio. Sin embargo, ambos orbitales t_{2g} y e_g muestran un fuerte comportamiento químico ligante entre el átomo central y sus primeros vecinos más cercanos, pero se

observa más fuertemente en la función e_g , ya que la carga de este orbital presenta una alta acumulación en la región internuclear átomo central-primerá capa. Para el Niquel fcc se encontró un comportamiento similar¹.





Descripción de los valores propios.

Las figuras 7 y 8 representan los espectros de los valores propios para el Rodio fcc no-magnético y magnético respectivamente; para el estado no-magnético se observa que la banda comprendida desde -4.5 Ry hasta -2.24 Ry, que es la más profunda, corresponde a la región exterior, es decir, a la parte que se mantuvo congelada; los valores propios que van desde -1.6 Ry a -1.22 Ry pertenecen a la banda intermedia, a las celdas centrales; la banda comprendida que va desde -0.87 Ry hasta -0.35 Ry, es la correspondiente al átomo central. Para el Rodio fcc magnético, los valores propios correspondientes a las tres regiones delimitadas anteriormente son: para la parte más profunda, entre -3.6 Ry y -1.7 Ry; desde -1.29 Ry hasta -0.99 Ry, para la región intermedia; y , de -0.75 Ry a -0.40 Ry, para el átomo central.

Se observa que hay una disminución en la anchura de las bandas del sistema al pasar del estado no-magnético al magnético: la banda más profunda pasa de una anchura de 2.25 Ry a 1.9 Ry; la banda intermedia cambia de 0.38 Ry a 0.3 Ry; y la correspondiente al átomo central pasa de 0.52 Ry a 0.35 Ry. Este adelgazamiento de las bandas se debe al desdoblamiento producido por el intercambio, el cual se presenta, de una forma bastante drástica, en la región más cercana al nivel de Fermi, que corresponde básicamente a los estados-d.

NIVELES ENERGETICOS Rh-NM

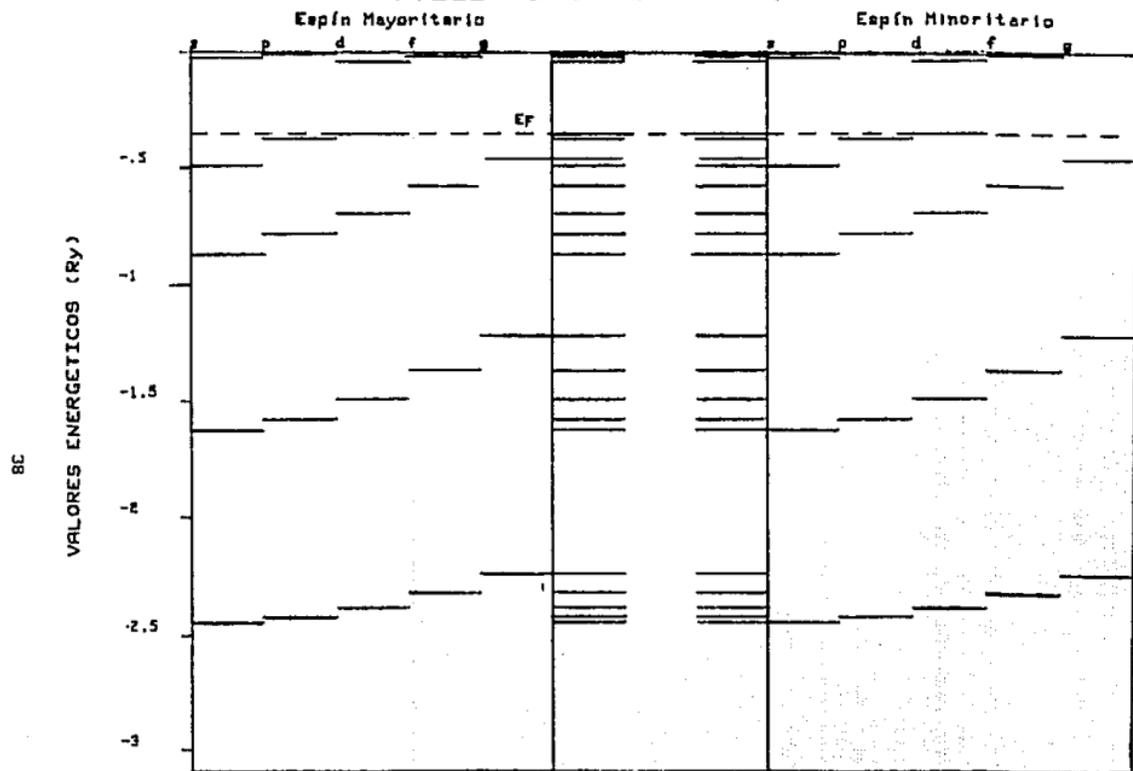


Figura 7. Descripción de los valores propios para el Rodio fcc no magnético.

NIVELES ENERGÉTICOS Rh-M

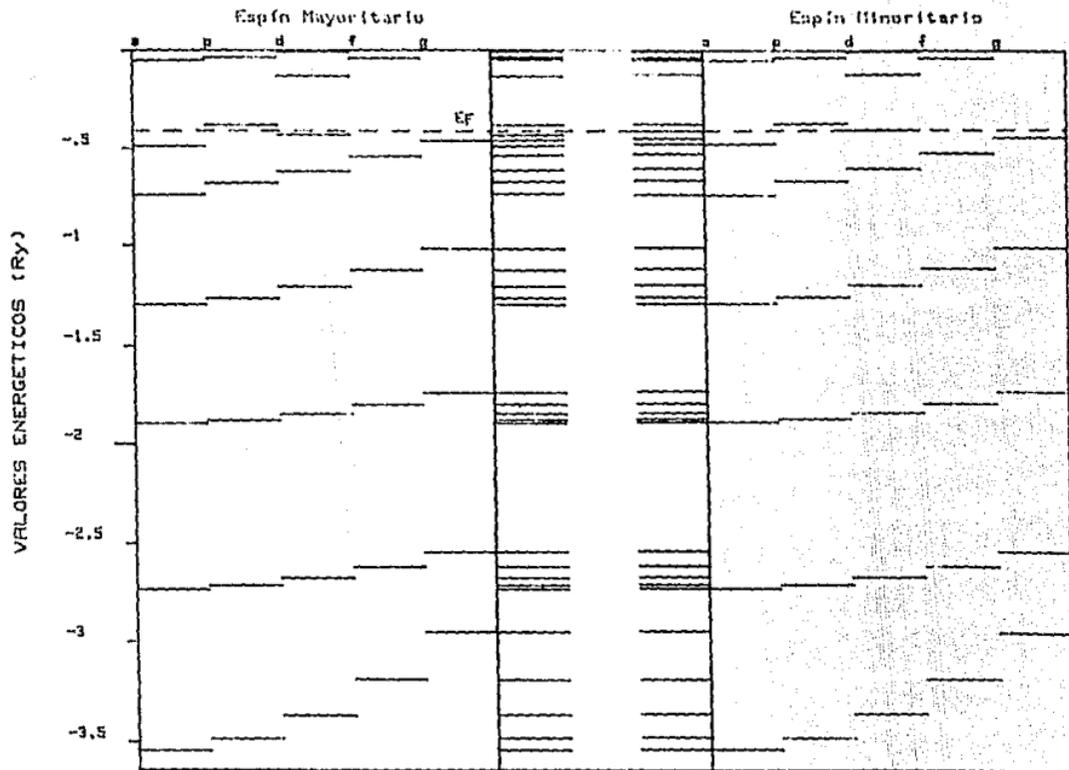


Figura 8.- Descripción de los valores propios para el Rodio fcc magnético.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Descripción de la densidad total de estados.

En la figura 9 se muestra la densidad total de estados para el Rodio fcc no-magnético de la cual se observa que el valor de la energía al nivel de Fermi es aproximadamente de -0.35 Ry , y cae justamente en el pico donde se localiza la más alta densidad de estados, esto representa el estado paramagnético del Rodio; en la figura 10, que esquematiza la densidad total de estados para el Rodio fcc magnético, se puede observar un desplazamiento de la curva con respecto a la de la figura 9, la energía al nivel de Fermi también sufrió un corrimiento hasta un valor de -0.40 Ry , cayendo a una densidad menor, esta leve disminución (-0.05 Ry), relativa al estado paramagnético, ocasiona que el estado ferromagnético sea energéticamente favorable. Lo anterior es consecuencia del desdoblamiento de estados por efecto de la interacción de intercambio electrónico.

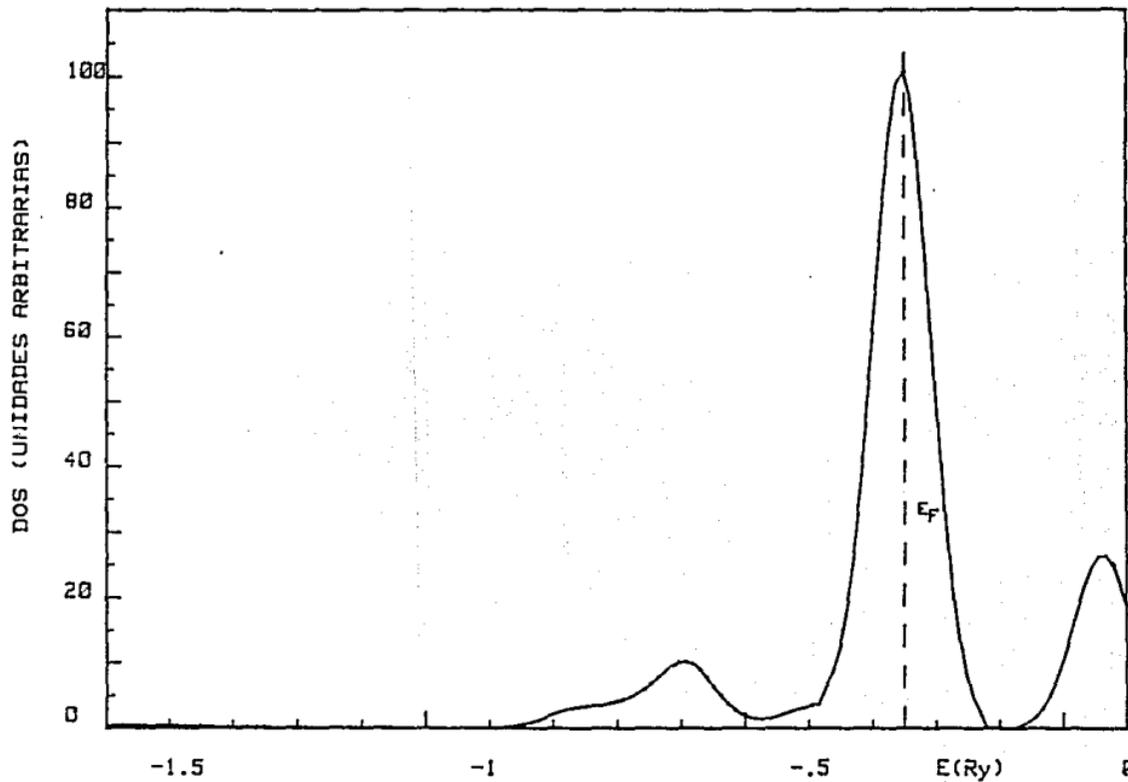


Figura 9.- Densidad total de estados para el Rodio fcc no-magnético.

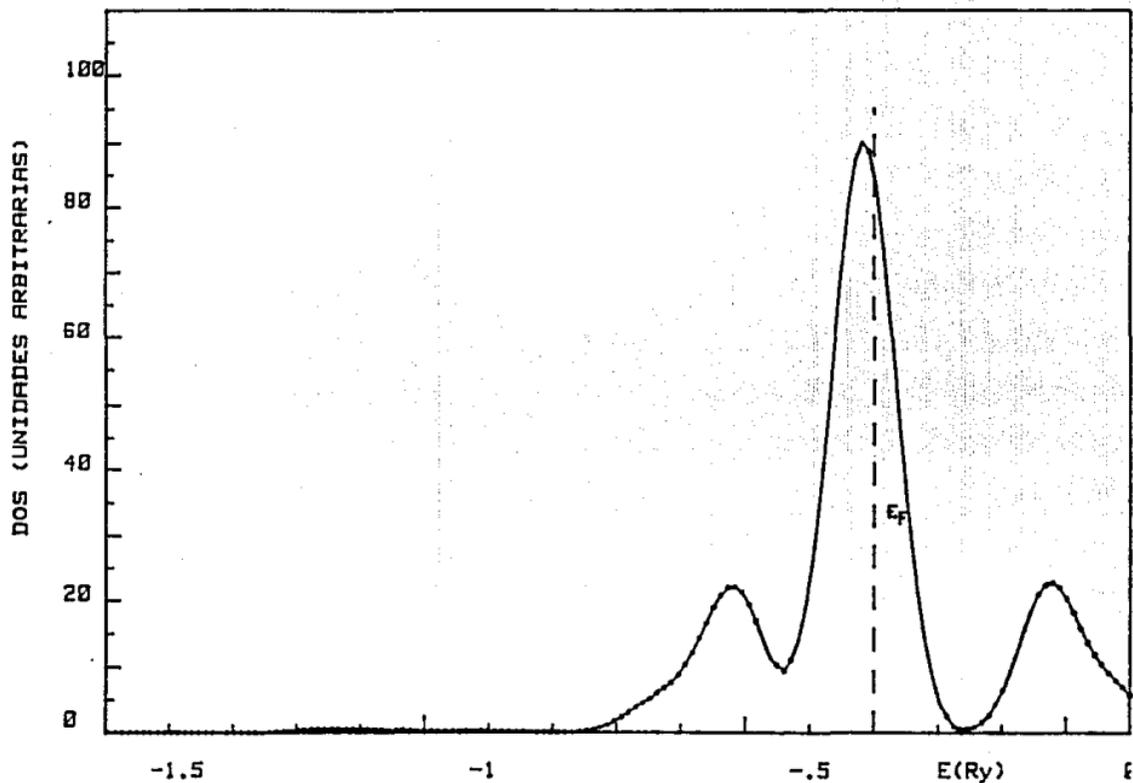


Figura 10.- Densidad total de estados para el Rodio fcc magnético.

CONCLUSIONES.

Al aumentar el parámetro de malla en un 16%, respecto del valor de equilibrio, el Rodio experimenta una transición desde una fase no-magnética a una magnética. En este estado se observa un desdoblamiento de los estados- d , debido a las interacciones de intercambio electrónico. En menor extensión, esto mismo sucede con los estados s y p .

Además de estudiar las características o propiedades magnéticas en esta fase, también fue posible analizar algunas características del enlace químico en el Rodio magnético que presentan las funciones de onda tipo d . El orbital e_g exhibe un comportamiento altamente enlazante ya que acumula una gran cantidad de carga en la región internuclear átomo central-primeros vecinos, mientras que el orbital t_{2g} se encuentra altamente localizado en los sitios atómicos; el orbital t_{2g} es responsable de las propiedades magnéticas en el Rodio, mientras que el orbital e_g es responsable de las propiedades enlazantes en dicho sistema.

Los resultados obtenidos muestran una razonable concordancia en relación a los obtenidos mediante técnicas diferentes a la nuestra. El método de cálculo empleado por nosotros combina las técnicas de dispersión múltiple junto con los potenciales de intercambio-correlación obtenidos mediante la teoría de funcionales locales de la densidad, en conjunto, todo esto integra un algoritmo que, de una manera sencilla, permite el cálculo de la estructura electrónica local de átomos que se encuentran embebidos en el seno del cristal.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Castro, Phys. Rev E, submitted.
- [2] M. Castro, J. Keller, and P. Rius, Hyperfine Interactions 12, 21 (1982).
- [3] J.R. Christman, Fundamentals of Solid State Physics, First Edition, John Wiley and Sons, Inc. (1988).
- [4] A.M. Clogston, B.T. Matthias, M. Peter, H.J. Williams, E. Corenzwit, and R.C. Sherwood, Phys. Rev. 125, 541 (1962).
- [5] O.F. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Third Edition, John Wiley and sons, Inc. (1962).
- [6] H. Chen, N.E. Brener, and J. Callaway, Phys. Rev. B40, 1443 (1989).
- [7] D.E. Eastman, F.J. Himpsel and J.A. Knapp, Phys. Rev. Lett. 44, 95 (1980).
- [8] R. Eisberg and R. Resnick, Física Cuántica. Átomos, Moléculas, Sólidos Nucleos y Partículas, Limusa, México (1989).
- [9] F. Estrada, Estructura Electrónica de las Fases Ferromagnéticas de Co(hcp), Co(bcc) y Ni(fcc). Tesis Profesional, Facultad de Química, U.N.A.M. (1989).
- [10] R. Feynman, R. Leighton y M. Sands. Física, Vol. II: Electromagnetismo y Materia, Addison Wesley Iberoamericana,

México (1987).

- [11] L. Fritsche, J. Noffke and H. Ekcart, J. Phys. F17, 943 (1987).
- [12] A. Garritz, J.L. Gázquez, M. Castro and J. Keller, Int. J. Quant. Chem. XV, 731 (1979).
- [13] K.D. Gross, D. Riegel and R. Zeller, Phys. Rev. Lett. 65, 3044 (1990).
- [14] H.E. Hall, Física del Estado Sólido, Primera Edición, Limusa-Wiley, México (1978).
- [15] F. Herman, J.P. Van Dyke, and I.B. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
- [16] D. Halliday and R. Resnick, Física, Vol. II, C.E.C.S.A., México (1989).
- [17] J. Keller, M. Castro and A.L. de Paoli, J. Appl. Phys. 53, 8850 (1982).
- [18] R. Lemus, Interacción de Intercambio en Complejos Diméricos. Tesis Profesional, Facultad de Química, U.N.A.M. (1982).
- [19] D. Liberman, J.T. Waber, and D.T. Cromer, Phys. Rev. 27, 137 (1965).
- [20] V.R. Magallanes, Magnetización Superficial de Materiales Ferromagnéticos: Ni(100). Tesis Profesional, Facultad de Química, U.N.A.M. (1986).
- [21] P.M. Marcus and V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B38, 6949 (1988).
- [22] V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York, (1978).
- [23] V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, Phys. Rev. B42 10322 (1990).
- [24] V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, Phys. Rev. B39, 471 (1989).
- [25] V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, Phys. Rev. B39, (1988).
- [26] J.R. Reitz, F.J. Milford and R.W. Christy, Fundamentos de la Teoría Electromagnética, Addison Wesley Iberoamericana, México (1987).
- [27] A. Rodríguez and J. Keller, J. Phys. F11, 1423 (1981).
- [28] F. Seitz, The Modern Theory of Solids, Dover Publications Inc. N.Y. (1987).

- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930).
- [30] A. Sommerfeld and H. Bethe, in Aufbau der Zusammenhagenden Materie, Vol. 24 of Handbuch der Physik, Edited by A. Smaekal (springer, Berlin, 1933).
- [31] V. Soria, Magnetismo y Enlace Quimico en un Cúmulo de Atomos, Fe, Inmersos en Materia Condensada: Un Estudio a Primeros Principios, Tesis Profesional. Facultad de Quimica U.N.A.M. (1989).
- [32] E.C. Stoner, Proc. R. Soc. London 154, 656 (1936).
- [33] U. von Barth and H. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [34] C.S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B15, 298 (1977).
- [35] H.R. West. Basic Solid State Chemistry. (1988).
- [36] A.R. Williams, V.L. Moruzzi, J. Kubler and K.Schwarz, Bull. Am. Phys. Soc. 29, 278 (1984).