

Nº 48
260



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

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

T E S I S

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

Francisco Javier Hernández Aguilar

MEXICO, D. F.

1992.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	PAGINA
<u>CAPITULO 1.</u> Generalidades:	1
a). de los metales de transición	3
b). de los fenómenos magnéticos	6
c). de las sustancias magnéticas	9
<u>CAPITULO 2.</u> Procedimiento de cálculo	18
<u>CAPITULO 3.</u> Resultados	26
Discusión	37
Conclusiones	41
<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	43

INTRODUCCION

Un problema teórico básico es el estudio de las propiedades de los estados magnéticos en términos de la estructura electrónica moderna. Aquí las técnicas tipo ab-initio, de estructura de bandas han sido exitosamente aplicadas proveyendo un entendimiento cuantitativo de muchas propiedades de los sistemas ferromagnéticos por excelencia: fierro, cobalto y níquel¹. Pero los métodos de estructura de bandas emplean un lenguaje radicalmente distinto al empleado por los químicos. La exactitud de tales técnicas es tal que ahora es posible tomar al parámetro de malla como una variable de entrada y determinar su valor de equilibrio para una estructura dada. De esta forma ha sido predicho que el Paladio, normalmente paramagnético en la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc)², se volvería magnético cuando se expande alrededor de un 5%^{2,3,4}, respecto a su valor de equilibrio. Este comportamiento se esperaba con mucho entusiasmo dado que: i).- El paladio es isoelectrónico e isoestructural del níquel ferromagnético. ii).- El grado de la hibridación $s-d$ depende fuertemente de la constante de malla. y iii).- La susceptibilidad magnética del paladio (no magnético) es extraordinariamente alta.

Por otra parte las propiedades magnéticas de carácter altamente

local también pueden ser analizadas mediante formalismos en espacio real por medio de cálculos para cúmulos inmersos en el seno del cristal⁵.

En este trabajo calculamos la estructura electrónica de un solo átomo en dos casos: Inmerso en el empaquetamiento de la fase no-magnética del Paladio (fcc) al parámetro de malla en el equilibrio y también en el ambiente ferromagnético generado cuando a la estructura (fcc) se le permitió expandirse. También presentamos algunos resultados para el níquel ferromagnético (fcc) con el propósito de comparar los resultados obtenidos para el paladio magnético fcc. Nuestros cálculos del tipo spin-polarizado son llevados a cabo por medio de un algoritmo diseñado en el formalismo de espacio real, lo que permite fácilmente el cálculo de la estructura electrónica local de materiales ferromagnéticos⁵. Para este propósito un átomo inmerso en el cristal es estudiado auto-consistentemente en un ambiente de spin-polarizado que representa el empaquetamiento ferromagnético del material. Todos nuestros cálculos electrónicos, están desarrollados con técnicas de dispersión múltiple^{5,6}, combinadas con funcionales locales de la densidad para modelar los efectos de intercambio-correlación en la forma que se explicará posteriormente.

CAPITULO 1

GENERALIDADES.

A).-De los elementos de transición.

Si se pudiera encontrar una definición en forma estricta se diría que son elementos que poseen capas d o f parcialmente llenas en cualquiera de sus estados comunes de oxidación.

Teniendo presente esta definición encontramos que actualmente existen 55 elementos de transición, contando los elementos más pesados hasta el de número atómico 103. Estos elementos tienen algunas propiedades, a saber:

-Todos ellos son metales, duros fuertes, de elevado punto de fusión y de ebullición, buenos conductores del calor y de la electricidad.

-Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición y con otros elementos metálicos y no-metálicos.

-Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos como para ser atacados por ácidos minerales, aunque en algunos de ellos su potencial de electrodo es tan pequeño que no son afectados por los ácidos simples.

-Con sus excepciones, estos poseen valencia variable, sus iones y compuestos son coloreados en alguno, si no en todos sus estados de oxidación.

-Debido a sus capas incompletas forman algunos compuestos

paramagnéticos. Ultimamente los investigadores han observado que un metal puede ser no-magnético en la fase condensada sin embargo pequeños cúmulos de sus átomos u otros sistemas de menos dimensionalidad, tal como una superficie, pueden exhibir propiedades magnéticas³³. Y en algunos materiales ferromagnéticos sus superficies exhiben una magnetización mayor a la del seno del cristal³⁴.

-A través de técnicas espectroscópicas y espectrométricas se han podido caracterizar tanto cúmulos como a superficies de metales de transición, sistemas catalizadores por excelencia, observándose también que en fase gaseosa los elementos de transición forman cúmulos de prácticamente todo tipo de tamaño y estructura, en algunos casos se ha determinado cual es el tamaño y geometría del cúmulo que exhibe una actividad catalítica mayor.

Los elementos de transición suelen subdividirse en tres grupos principales:

- Elementos de transición propiamente dichos o elementos del bloque d.
- Los lantánidos.
- Los actínidos

En los primeros, se incluyen solamente aquellos elementos que tienen su capa d incompleta. El representante más liviano de este grupo es el escandio cuya configuración electrónica es $4s^2 3d$. Los ocho elementos que le siguen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu poseen capas d incompletas, ya sea en el estado fundamental del átomo libre (todos con excepción del Cu) o en uno o más de sus

iones químicamente importantes (todos con excepción del Sc); a este grupo de elementos se denomina 1ª serie de transición. El Itrio cuya configuración electrónica es $5s^2 4d$ es seguido por ocho elementos más Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y Ag que poseen todos capas $4d$ incompletas, ya sea en el elemento libre (todos menos Ag) o en uno o más de sus iones químicamente importantes (todos excepto el Y) este grupo de 9 elementos constituyen la 2ª serie de transición.

En el Lantano, cuya configuración electrónica en su estado fundamental es $6s^2 5d$ la capa $4f$ se hace ligeramente más estable que la $5d$ y en consecuencia en los catorce elementos siguientes los electrones ingresan a la capa $4f$ hasta completarla en el Lutecio. La configuración electrónica del Lutecio es $4f^{14} 5d 6s^2$. Tanto el La como el Lu poseen capas d incompletas estando completas todas las demás. Por tanto podría argumentarse que ambos elementos deben ser considerados elementos del bloque d . Sin embargo no es conveniente clasificarlos en esta forma ya que los quince elementos, desde el La ($Z = 57$) al Lu ($Z = 71$) poseen propiedades físicas y químicas muy semejantes, y en cierto sentido es posible considerar al Lantano como prototipo. A estos elementos se les denomina lantánidos.

La 3ª serie de transición comienza para efectos prácticos con el Hafnio cuya configuración electrónica de su estado fundamental es $6s^2 5d^2$ y abarca los elementos Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au, todos los cuales poseen capas $5d$ incompletas en uno o más de sus estados de oxidación químicamente importantes y también en el átomo neutro (con excepción de Au).

El Actinio, cuya configuración electrónica es $7s^2 6d$. Podría esperarse ahora, por analogía con lo que ocurre a la altura del Lantano, que los electrones de los elementos siguientes ingresaran a los orbitales $5f$ produciendo una serie de quince elementos semejantes al Lantano. Lo que en realidad ocurre no es tan simple ya que después del Lantano, los orbitales $4f$ son definitivamente más favorables que los orbitales $5d$ para los electrones que ingresan en los elementos sucesivos, pero en el caso de los orbitales $5f$ y $6d$ la diferencia aparentemente no es tan grande hasta mas adelante. En consecuencia, en los elementos que siguen inmediatamente al Actinio y en los iones de los mismos, puede haber electrones en los orbitales $5f$ o en los orbitales $6d$ o en ambos a estos elementos se les conoce como actinidos.

B).-De los fenómenos magnéticos.

El magnetismo ha sido y será uno de los fenómenos que ha intrigado y motivado a la humanidad; varios siglos antes de Cristo el hombre observó que ciertos minerales de hierro, como la piedra imán (variedad de la magnetita) tenía la propiedad de atraer pequeños trozos de hierro. En consecuencia se le dió a esta propiedad física el nombre de "magnetismo" (nombre que proviene de una antigua ciudad de Asia Menor llamada Magnesia, que según la tradición, se observó por primera vez este fenómeno).

Aunque la observación de estos fenómenos sea remota se puede decir que es en los años 1820-1831 cuando Oersted, Ampere y

Faraday descubren algunos fenómenos magnéticos, marcando así, el inicio de un sistemático e infatigable estudio de estos fenómenos. Presentamos los descubrimientos e investigadores más importantes sobre estos fenómenos a lo largo de la historia :

- | | | |
|------|----------|---|
| 1820 | Oersted. | Descubre efectos magnéticos provocados por circuitos eléctricos |
| | Ampere. | Propone la hipótesis de corrientes moleculares. |
| 1831 | Faraday. | Descubre la ley de inducción electromagnética, introduce el concepto de campo magnético. |
| 1834 | Lenz. | Establece la dirección del campo magnético de una corriente inducida. |
| 1845 | Faraday. | Utilizando los experimentos de Brugmans indica la existencia de efectos diamagnéticos y paramagnéticos. |
| 1873 | Maxwell. | Describe en forma matemática el campo magnético. |
| | Herz. | Descubre experimentalmente las ondas electromagnéticas predichas por la teoría de Maxwell. |
| | Lorentz. | Toma en cuenta la estructura electrónica de la materia y logra explicar el efecto Zeeman. |
| 1897 | Larmor. | Plantea su teorema sobre la precesión de los electrones en un campo magnético externo. |

- Pierre Curie. Trabaja sobre la influencia de la temperatura en la susceptibilidad de los materiales.
- 1905 Langevin. Interpreta el diamagnetismo y el paramagnetismo utilizando el teorema de Larmor y la teoría electrónica de Lorentz.
- Stoletov. Inicia el estudio del ferromagnetismo en forma sistemática.
- Roziing. Piensa en la necesidad de un campo molecular fundamental en las sustancias ferromagnéticas.
- Weiss. Desarrolla una teoría termodinámica basada en dos hipótesis 1).-existe la magnetización espontánea - hasta la temperatura de Curie, independiente de si existe campo magnético externo. 2).-si no existe, la muestra estará magnetizada por regiones o dominios en una distribución que la magnetización total sea nula.
- Heisenberg, Becker, Bozorth, Bloch y Akulov. Trabajan sobre diversos aspectos de la teoría de la magnetización de sustancias ferromagnéticas.
- Bohr y Van Leeuwen. Introduce la teoría atómica que da lugar a la teoría cuántica; demuestran que la naturaleza física de las propiedades magnéticas no se puede explicar mediante la

mecánica clásica.

Stern y Gerlach. Establecen las primeras técnicas experimentales para la medición de momentos magnéticos moleculares y atómicos .

Pauli. Trabajan sobre la teoría cuántica moderna que describe las propiedades magnéticas .

Sommerfeld y Frenkel. Estudios sobre la teoría electrónica de los metales.

Landau y Peterls. Trabajos sobre diamagnetismo de los electrones de conducción.

Van Vleck. Trabajos en la teoría cuántica del paramagnetismo.

Frenkel y Heisenberg. Plantean dos modelos para explicar el ferromagnetismo; uno colectivo y el otro plantea un modelo de espín localizado.

Vonsovskii y otros. Desarrollan un modelo intermedio para cristales .

Landau y Néel. Predicen el antiferromagnetismo.

Néel. Expone la teoría del ferrimagnetismo .

Kramers Trabajan sobre el intercambio indirecto.

y **Anderson.**

Gracias a estos científicos y a sus investigaciones se siguen desarrollando nuevos métodos experimentales que dan una explicación mas clara de estos fenómenos así como su aprovechamiento tecnológico.

C).-De las sustancias magnéticas.

Se puede decir que las propiedades magnéticas que presenta una

sustancia depende de las propiedades eléctricas de las partículas subatómicas: electrones y nucleones; dando lugar a que estos fenómenos se presenten en diferentes formas de comportamiento lo cual exige una clasificación de éstas, para su estudio.

La magnetización de una sustancia se puede definir como el momento magnético por unidad de volumen (M).

Una clasificación se basa en el comportamiento que muestran las sustancias en presencia de un campo magnético externo. Experimentalmente se ha encontrado que la magnetización (M) inducida por el campo, (H) en un intervalo definido de campos y temperaturas se da en una relación lineal mostrada en la siguiente expresión:

$$\underline{M} = X \underline{H} \quad (1)$$

donde X se define como la susceptibilidad magnética y es un factor de proporcionalidad, \underline{M} es la magnetización del material y \underline{H} el campo externo. El signo y la magnitud del factor de proporcionalidad (X) permite esta clasificación magnética de las sustancias en:

- Diamagnéticas.-Sustancias que son repelidas por el campo magnético externo en una repulsión proporcional a dicho campo. Es decir hay tendencia de producir un campo magnético en dirección contraria al campo aplicado. El valor de (X) es negativo.
- Paramagnéticas.-Estas sustancias son atraídas hacia un campo magnético externo aplicado; debiéndose este a que los momentos

magnéticos se alinean con el campo aplicado así como los dipolos eléctricos se alinean en presencia de un campo eléctrico. Aquí la susceptibilidad magnética (χ) es positiva .

--Ferromagnéticas.-En estas sustancias la relación entre la magnetización y el campo magnético externo no es lineal, por lo tanto el valor de la susceptibilidad puede ser positivo o negativo; los valores que adquiere son altos (10^5 - 10^6). El ejemplo principal de este tipo de sustancia es el Fe,seguido por Co, Ni, tierras raras y algunas aleaciones de cromo y manganeso.

Tipo	Signo de χ_m	Magnitud de χ_m en (cgs)	Dependencia de χ_m sobre H	Origen
Diamagnetismo	-	$1-500 \times 10^{-6}$	Indep.	Carga electrónica.
Paramagnetismo	+	$0-10^{-2}$	Indep.	Movimiento espín-orbita de los elect. en ats. indiv.
Ferromagnetismo	+	$10^{-2}-10^6$	Depte.	Interacción de tipo cooperativo entre los momentos magnéticos individuales.
Antiferromagnetismo	+	$0-10^{-2}$	Puede ser Depte.	

Tabla 1.- Principales tipos de comportamiento magnético.

La otra clasificación se da con base a tres factores a considerar que son: -primero la naturaleza de los portadores del magnetismo, -segundo los efectos de un campo magnético externo y el -tercero los efectos de las interacciones internas sobre las propiedades magnéticas.

Primer factor -Naturaleza de los portadores del magnetismo.

Para esto se hace necesario explicar el concepto de espín (momento angular intrínseco de las partículas subatómicas que produce un momento magnético). Experimentalmente desarrollado por Stern y Gerlach; que hicieron pasar un haz de átomos de plata en estado gaseoso a través de un campo magnético inhomogeneo cuyo resultado esperado era una sola señal continua, sin embargo obtuvieron dos señales equidistantes; posteriormente Goudsmit y Uhlenbeck proponen la existencia del espín electrónico y un momento magnético intrínseco del electrón basados en mediciones espectroscópicas, dando con esto una interpretación correcta a las investigaciones de Stern-Gerlach. Esto permitió además observar la cuantización del momento magnético del electrón estableciendo solo la existencia de dos valores posibles: $+1/2$ y $-1/2$ en unidades de \hbar . Son entonces las partículas elementales (electrones y nucleones) los portadores del magnetismo atómico. Las propiedades magnéticas de los electrones determinan el magnetismo electrónico de las sustancias y las propiedades magnéticas de los nucleones determinan el magnetismo nuclear el cual es mucho mas debil, aproximadamente en 2000 veces.

Segundo factor.-Efectos de la aplicación de un campo externo.

Aquí se observan dos efectos cuando se somete una sustancia a la influencia de un campo magnético externo: el diamagnetismo y el paramagnetismo. Presentándose el primero en los sistemas cuyo momento magnético intrínseco es cero, siendo el resultado de la acción inductiva del campo externo sobre las corrientes moleculares. Debido a la precesión de Larmor de las órbitas electrónicas, en el campo se genera un momento magnético adicional de dirección opuesta al campo, lo cual implica una susceptibilidad negativa para estas sustancias. El segundo se presenta cuando la sustancia posee de manera intrínseca un momento magnético de espín u orbital el cual se orienta de manera paralela al campo aplicado, teniendo como resultado una susceptibilidad magnética positiva.

El diamagnetismo es independiente de la temperatura por lo cual la susceptibilidad diamagnética también lo es; mientras que el paramagnetismo se ve influido por el movimiento térmico, esto implica que la susceptibilidad paramagnética depende fuertemente de la temperatura.

Tercer factor.-Interacciones internas entre los portadores del magnetismo.

La estructura cristalina y la fase en que se encuentre una sustancia influyen considerablemente en las propiedades magnéticas de una sustancia, además claro, de la temperatura, presión y presencia de campos externos; por lo que es razonable pensar que existen interacciones entre los electrones. Para encontrar una respuesta consistente a estas interacciones

electrónicas se tiene que hacer uso de la teoría cuántica moderna, descubriéndose así una nueva interacción de carácter meramente electrostático pero que depende de la orientación del espín y es conocida como interacción de intercambio. Esto provoca que haya un ordenamiento magnético en paralelo o antiparalelo de los espines de los átomos vecinos de las sustancias. Cuando esta energía resulte positiva, se crea un estado ferromagnético con un ordenamiento paralelo. Si es negativa pueden resultar dos cosas: una, que la cancelación del momento magnético total sea completa, mostrándose un estado antiferromagnético; y la otra, que la cancelación sea parcial, presentándose un estado ferrimagnético.

HISTERESIS

Si una barra de fierro, originalmente desmagnetizado, se somete a una fuerza magnetizante que se va incrementando en forma gradual, y se determinan los valores correspondientes a la inducción magnética ocasionada en el fierro, y se traza la curva correspondiente a la fuerza magnetizante contra la inducción magnética se obtiene la gráfica OBC (fig.1.1). Si después se disminuye gradualmente la fuerza magnética hasta cero, y se determinan los valores de la inducción magnética, se encuentra que la curva obtenida no coincide con la curva OBC, sigue el camino CD. Si ahora se cambia la dirección del campo magnético, se obtiene el trazo DEF, y disminuyendo la fuerza magnética otra vez hasta cero, en sentido contrario, se obtiene la curva FGC. Si se estudia globalmente la curva total obtenida, se observa que la

Inducción magnética sufre un retraso con relación a la fuerza magnética, a este fenómeno que es propio de los materiales magnéticos se le da el nombre de histéresis.

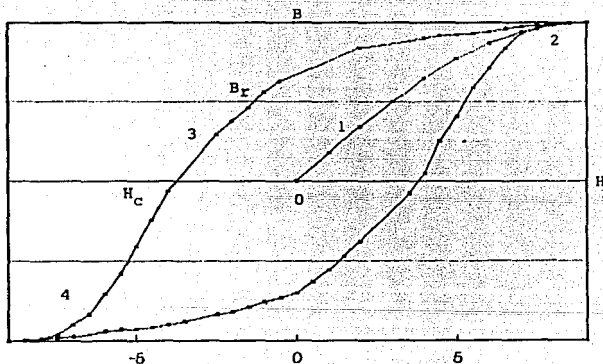
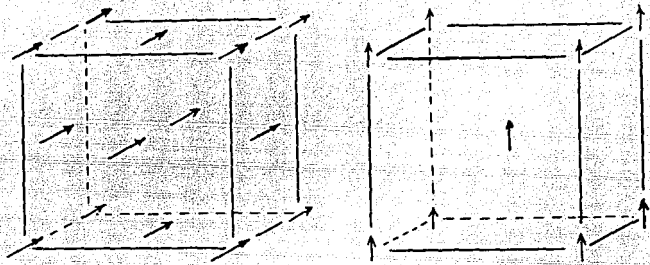
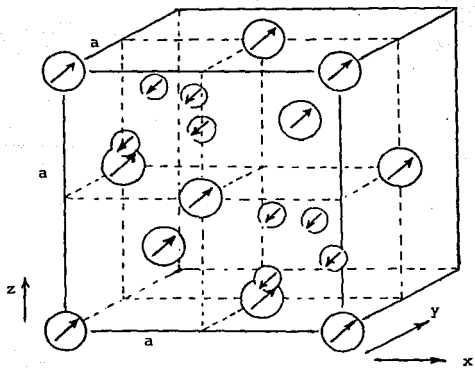


Fig 1.1 .- Curva de histéresis.



a) - Ferromagnetismo

Fig.1.2.-Forma esquemática de las posibles alineaciones de los espines.



b) Antiferromagnetismo
Ferrimagnetismo

Las ferritas tienen interesantes estructuras magnéticas y todas ellas son antiferromagnéticas o ferrimagnéticas, esto se debe a que los iones que se encuentran sobre las posiciones tetraédricas (sitios 8a) tienen espines magnéticos que son antiparalelos a aquellos iones que se encuentran sobre posiciones octaédricas (sitios 16d). En la fig.1.2, los contenidos de los cuatro octantes de la celda unitaria son los que se muestran y el origen coincide con un ión 8a. Los iones óxido no se muestran. Cuando la celda unitaria se dibuja de esta forma puede ser descrita como un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc) de los iones 8a, en las posiciones de las esquinas y en el centro de las caras, con iones adicionales 8a en el centro de un juego de octantes alternos de la celda unitaria, esto da un total de 8 iones 8a por celda unitaria. Los iones 16d están arreglados tetraédricamente dentro del otro juego de octantes alternos, dando 16 iones de tipo 16d por celda unitaria. Los espines magnéticos de los iones 8a y 16d son antiparalelos como se muestra en la fig.1.2

CAPITULO 2

PROCEDIMIENTO DE CALCULO

Presentamos en este capítulo el procedimiento de cálculo y el fundamento del método celular de dispersión múltiple.

Al aplicar este método surge la necesidad de construir un potencial base a fin de iniciar el cálculo esto es debido a la naturaleza y características integrodiferenciales de las ecuaciones monoeléctricas a resolver. Este potencial se obtiene a partir del potencial coulombico de cada átomo, efectuándose un promedio esférico a fin de reducir el problema, de una ecuación diferencial de tres variables a un problema de una sola dimensión de tal manera que exista solo dependencia radial.

Este potencial base o inicial se genera mediante la superposición de los potenciales atómicos de cada una de las especies que se encuentran en el sistema; por lo tanto el primer paso de este procedimiento de cálculo es, la generación de las densidades y los potenciales atómicos.

Iniciamos por hacer un cálculo de potencial de campo autoconsistente y funciones orbitales radiales para el caso de átomos aislados o iones utilizando la ecuación de Dirac mediante un programa denominado HEX. En el caso de aproximaciones de campo autoconsistente se propone que la función de onda sea un solo determinante de Slater de las funciones orbitales para el caso de iones o átomos aislados. Estas funciones orbitales satisfacen un

conjunto de ecuaciones monoeléctricas, para el caso de un potencial local esféricamente simétrico la ecuación de Dirac toma la forma:

$$c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V(r) \psi_i = E_i \psi_i$$

5

donde α y β son el conjunto de cuatro matrices de Dirac, c es la velocidad de la luz, m la masa del electrón y $V(r)$ es el potencial que tiene contribuciones del núcleo, de la interacción del campo coulúmbico con la distribución de la carga electrónica y del intercambio. El programa HEX cuenta con diferentes alternativas para el potencial de intercambio donde el potencial depende de la densidad electrónica elevada a la un tercio.

Se efectúan integraciones hacia afuera por medio de series de potencias, e integraciones hacia adentro, por interacciones utilizando un esquema predictor-corrector; usamos también una malla logarítmica que proporciona un mayor número de puntos cerca del origen, ya que cerca del núcleo, la función orbital varía muy rápidamente.

Las funciones de potencial que utiliza el programa dependen de las funciones de onda, sólo a través de la densidad de carga electrónica. La autoconsistencia en este esquema se lleva a cabo al utilizar las funciones orbitales para generar la densidad de carga.

$$\rho(r) = \sum \psi_i(r) \psi_i(r)$$

donde ψ_i son las funciones orbitales monoeléctricas

Para el caso de las funciones orbitales también es posible

efectuar un desarrollo en esféricos armónicos por ser el potencial esféricamente simétrico y las ψ_l toman la forma .

$$\psi_l(r) = R_l(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

se sustituye esta ec. en la anterior para obtener $\rho(r)$ y conociendo la densidad de carga electrónica se resuelve la ecuación de Poisson para encontrar el potencial.

$$\nabla^2 V(r) = \frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

La última parte del procedimiento, que es la dispersión múltiple propiamente dicha, es de tipo autoconsistente lo que disminuye aun mas las diferencias debidas a cambios en la ocupación de inicio.

La superposición de los potenciales de todos los átomos para obtener un potencial molecular o cristalino es un modelo que permite la simulación de condiciones a la frontera del cristal. Este modelo se denomina desarrollo α de Löwdin Mattheiss el cual recomienda que la superposición se haga tanto en la densidad como en el potencial, lo que permite utilizar la densidad total para obtener el potencial de intercambio.

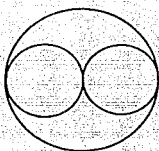
Estos cálculos se realizan con el programa MOLPOT, el cual lee los potenciales generados por el programa HEX y resuelve la ecuación de Poisson para obtener la densidad realizando posteriormente una interpolación para obtener una malla diferente creando tambien un archivo donde encontramos los potenciales para

cada uno de los diferentes centros.

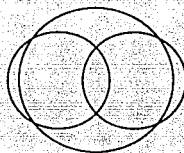
El método celular de dispersión múltiple es una aproximación estadística al potencial de intercambio-correlación conocida como $X\alpha\beta$ el cual requiere un funcional de la densidad electrónica para la descripción de la energía de los sistemas. Por otra parte también en este método se divide al sistema en tres regiones:

- 1.-región atómica --esferas centradas en los átomos.
- 2.-región intersticial --entre las esferas atómicas pero dentro de la esfera de Watson.
- 3.-región exterior --fuera de la esfera de Watson.

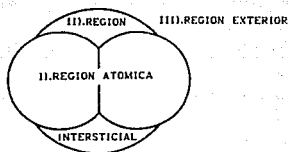
Para cualquiera de esas tres regiones encontramos tres modelos para realizar aproximaciones para el potencial de cada una de las zonas: esferas tangentes, esferas traslapantes y esferas truncadas; obteniéndose mejores resultados en las últimas dos zonas lograndose disminuir con esto la zona intersticial.



esferas tangentes



esferas traslapantes



esferas truncadas

Figura 2.1.-Particiones del espacio utilizadas en el método de dispersión múltiple.

Para el paladio libre, las densidades atómicas fueron calculadas auto-consistentemente en las configuraciones atómicas $4d^{10-x-y} 5s^x 5p^y$. Justo al principio no había electrones $5s$ ni $4p$. Estos cálculos atómicos de espín-polarizados están desarrollados con una versión modificada de un método⁸ de campo relativista auto-consistente. Las modificaciones incluyen el uso del potencial²³ intercambio-correlación α - β y la posibilidad de minimizar la energía total como una función de la ocupación fraccional de los niveles de valencia. La densidad de carga electrónica del espín polarizado es el producto principal de este paso atómico.

El medio ambiente de un átomo dado dentro del empaquetamiento del material está representado por un potencial que toma en cuenta la contribución de las primeras seis capas más cercanas de átomos vecinos. Este potencial de un electrón del cristal está formado de la superposición de las densidades de carga atómica en el cual solamente parte de la simetría esférica es mantenida. Empezando por la densidad atómica calculada en el paso anterior, la ecuación de Poisson está resuelta para la parte coulúmbica y la contribución intercambio-correlación está aproximada en el esquema²³ α - β .

En el formalismo de espacio-real el radio atómico de la celda R_c , corresponde al volumen por átomo. Para el paladio (fcc) hemos comenzado los cálculos con una constante de malla a la temperatura cero de 7.32961 u.a.^2 , equivalentes a una esfera de

paladio con un radio de 2.8944 u.a.. El número total de electrones dentro de la celda central es igual al número atómico Z .

Una densidad de carga para la celda central fue construida a manera de teoría de bandas: todos los espín orbital s , p , d , f y g con valores propios menores que una E_{\max} dada, tienen números fraccionales de ocupación. E_{\max} es aquella energía para la cual el número total de electrones en la celda, con valores propios $\epsilon_i \leq E_{\max}$, es igual a Z representando también el último valor propio ocupado conocido como nivel de Fermi.

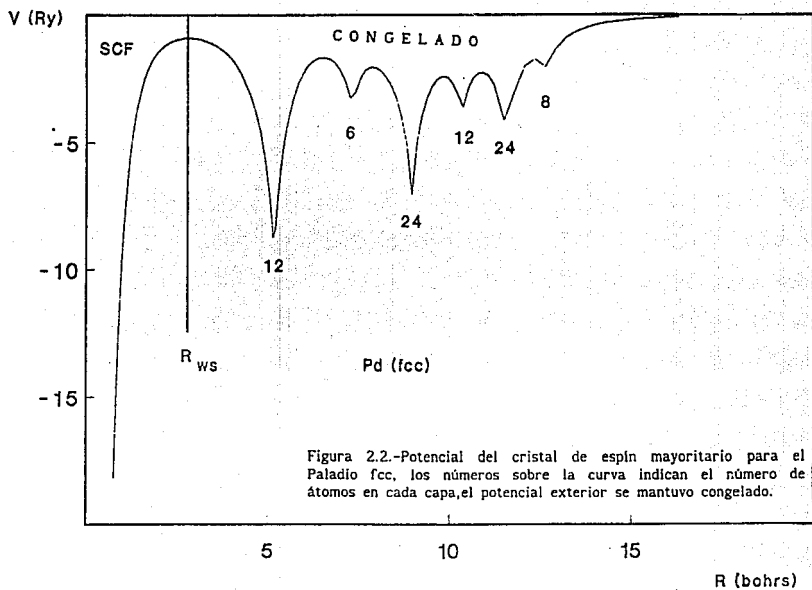


Figura 2.2.-Potencial del cristal de espín mayoritario para el Paladio fcc, los números sobre la curva indican el número de átomos en cada capa, el potencial exterior se mantuvo congelado.

CAPITULO 3

RESULTADOS.

El espectro de los valores propios autoconsistentes ϵ_i se muestran en las tablas 1, 2 y 3 para Paladio-nomagnético y Paladio-magnético y para comparación los del níquel (ferromagnético) en ellas se reportan los números de ocupación (n_i) para niveles ocupados y vacíos, la carga acumulada de cada spin (\uparrow = spin mayoritario, \downarrow = spin minoritario) y la carga total acumulada ($\uparrow \cdot \downarrow$) hasta el nivel de Fermi. En la tabla 1 para paladio nomagnético (Pd-NM), a un parámetro de malla $a=7.239$ u a., en la tabla 2 para paladio magnético (Pd-M), a un parámetro de malla $a=7.720$ u a. Por comparación, una información similar está reportada en la tabla 3 para níquel fcc ferromagnético a una constante de malla fijada de $a=6.6541$ u a.. En los tres casos podemos observar que la banda de conducción puede ser dividirse en tres regiones principales:

PRIMERA

Funciones de onda que están centradas en los átomos de la capa exterior cuyos potenciales se mantienen y que presentan muy pequeñas contribuciones a la densidad local dentro del átomo central, estas se encuentran ubicadas en los rangos:

$-4.1 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -1.8 \text{ Ry}$ para Pd-NM, $-4.4 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -2.2 \text{ Ry}$ para Pd-M, y $-4.2 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -1.7 \text{ Ry}$ para Ni-FM.

SEGUNDA

En la región comprendida entre bandas a , p y d de la celda central emergen a: $-1.31 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -0.93 \text{ Ry}$ para Pd-NM, $-1.87 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -1.50 \text{ Ry}$ para Pd-M, y $-1.71 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq -1.51 \text{ Ry}$ para Ni-FM. Proximos a estos niveles los spines de los orbitales f y g empiezan a aparecer pero con poblaciones mas pequeñas .

TERCERA

Las funciones de onda reales del atomo central estan ubicadas en los rangos: $-0.61 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq \epsilon_f = -0.25 \text{ Ry}$ para Pd-NM, $-1.16 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq \epsilon_f = -0.47 \text{ Ry}$ para Pd-M, y $-0.99 \text{ Ry} \leq \epsilon_i \leq \epsilon_f = -0.50 \text{ Ry}$ para Ni-FM. Estos orbitales muestran contribuciones altas a la densidad local de los estados en la región central lo cual produce una estructura bien delineada cerca de la parte superior de las bandas en los tres casos. Un patrón similar se ha encontrado para este tipo de sistemas por medio de las técnicas de teoría-de bandas. Casi toda la física del problema está dada por esta gama de funciones de onda con algunos de ellos vacios, parcialmente ocupados, o totalmente llenos; dependiendo de la información extraida acerca del sistema.

Análisis de los estados electrónicos relevantes

En la figura 3.1 se aprecian las siguientes propiedades: El orbital t_{2g} está altamente localizado en la esfera atómica del paladio, apreciándose también un fuerte comportamiento químico ligante entre el átomo central y sus primeros vecinos más cercanos de ambos orbitales t_{2g} y e_g .

En las figuras 3.2 y 3.3 se presentan los espectros de los valores propios obtenidos para el Paladio no-magnético y Paladio magnético respectivamente donde se observa la existencia de tres zonas perfectamente bien delimitadas, observándose también en cual de ellas el desdoblamiento debido al intercambio es mayor siendo en ambos en los estados de tipo d .

Se presentan también en las figuras 3.4 y 3.5 las densidades de estados obtenida en este cálculo, utilizando gaussianas de anchura de 0.2 eV. Aquí se muestra de una forma completa el desdoblamiento, por efecto de la interacción de intercambio del espectro total de valores propios del sistema. En el Pd-NM el valor de la energía al nivel de Fermi es de -0.26 Ry justamente donde observamos la más alta densidad de estados, sin embargo observamos que en el Pd-M el nivel de Fermi tiene un valor de -0.47 Ry y la mayor densidad de estados sufre un corrimiento a valores de -0.78 Ry.

Tabla 1.- Los valores propios, ϵ_i , y los números de ocupación, n_i , para Pd(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 nula.

Orbital	$\epsilon_i(Ry)$	n_i	Ocup.	Total ↓	Total ↑	↓ - ↑
d ¹	-1.1875	0.01186	0.01186	0.03464		0.05745
d ¹	-1.1875	0.01186	0.01186		0.03467	0.06931
f ¹	-1.0731	0.00391	0.00391	0.03855		0.07322
f ¹	-1.0731	0.00392	0.00392		0.03859	0.07714
g ¹	-0.9307	0.00163	0.00163	0.04018		0.07877
g ¹	-0.9307	0.00163	0.00163		0.04022	0.08040
s ¹	-0.6088	0.08554	0.08554	0.12572		0.16594
s ¹	-0.6088	0.08554	0.08554		0.12576	0.25148
p ¹	-0.5384	0.07483	0.07483	0.20055		0.32631
p ¹	-0.5384	0.07483	0.07483		0.20059	0.40114
d ¹	-0.4742	0.28039	0.28039	0.48094		0.68153
d ¹	-0.4742	0.28038	0.28038		0.48097	0.96191
f ¹	-0.3817	0.01033	0.01033	0.49127		0.97225
f ¹	-0.3817	0.01033	0.01033		0.49130	0.98257
s ¹	-0.3132	0.17645	0.17645	0.66772		1.15902
s ¹	-0.3132	0.17645	0.17645		0.66775	1.33547
g ¹	-0.2867	0.00306	0.00306	0.67078		1.33853
g ¹	-0.2867	0.00306	0.00306		0.67078	1.34159
d ¹	-0.2528	4.32921	4.32921	5.00000		5.67078
d ¹	-0.2528	4.32921	4.32921		5.00000	10.0000
p ¹	-0.1662	0.37644				
p ¹	-0.1662	0.37645				

Tabla 2.- Los valores propios, ϵ_i , y los números de ocupación, n_i , para Pd(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 0.35 μ_B .

Orbital	$\epsilon_i(Ry)$	n_i	Ocup.	Total	Total	+
s [↑]	-1.8677	0.01041	0.01041	0.02261		0.03362
s [↓]	-1.8609	0.01036	0.01036		0.02137	0.04398
p [↑]	-1.8281	0.01464	0.01461	0.03725		0.05862
p [↓]	-1.8213	0.01458	0.01458		0.03595	0.07320
d [↑]	-1.7541	0.02485	0.02485	0.06210		0.09605
d [↓]	-1.7474	0.02342	0.02342		0.05936	0.12146
f [↑]	-1.6486	0.00516	0.00516	0.06727		0.12663
f [↓]	-1.6420	0.00514	0.00511		0.06450	0.13177
g [↑]	-1.5157	0.00206	0.00206	0.06933		0.13363
g [↓]	-1.5091	0.00205	0.00205		0.06656	0.13589
s [↑]	-1.1569	0.21370	0.21370	0.28307		0.34958
s [↓]	-1.1503	0.21375	0.21375		0.28031	0.56334
p [↑]	-1.0675	0.28978	0.28978	0.57281		0.85312
p [↓]	-1.0605	0.29043	0.29043		0.57074	1.14355
d [↑]	-0.9716	1.43151	1.43151	2.00432		2.57506
d [↓]	-0.9636	1.35112	1.35112		1.92186	3.92618
f [↑]	-0.8441	0.03873	0.03873	2.04305		3.96491
f [↓]	-0.8379	0.03840	0.03840		1.90026	4.00331
s [↑]	-0.7840	0.12213	0.12213	2.16518		4.12544
s [↓]	-0.7791	0.12112	0.12112		2.08138	4.24656
d [↑]	-0.7671	2.39456	2.39456	4.55974		6.64113
d [↓]	-0.7488	2.40971	2.40971		4.49110	9.05083
p [↑]	-0.7371	0.00815	0.00815	4.56789		9.05898
g [↑]	-0.7310	0.00808	0.00808		4.49918	9.06766
p [↓]	-0.7023	0.32307	0.32307	4.89096		9.39013
p [↑]	-0.6971	0.32309	0.32309		4.82227	9.71322
d [↑]	-0.4725	1.36777	0.28677	5.17773		10.00000
d [↓]	-0.4611	1.99241				
f [↑]	-0.3177	0.35383				
f [↓]	-0.3112	0.35419				
s [↑]	-0.1665	0.22490				
s [↓]	-0.1638	0.21901				
p [↑]	-0.1281	0.19718				
p [↓]	-0.1262	0.18920				

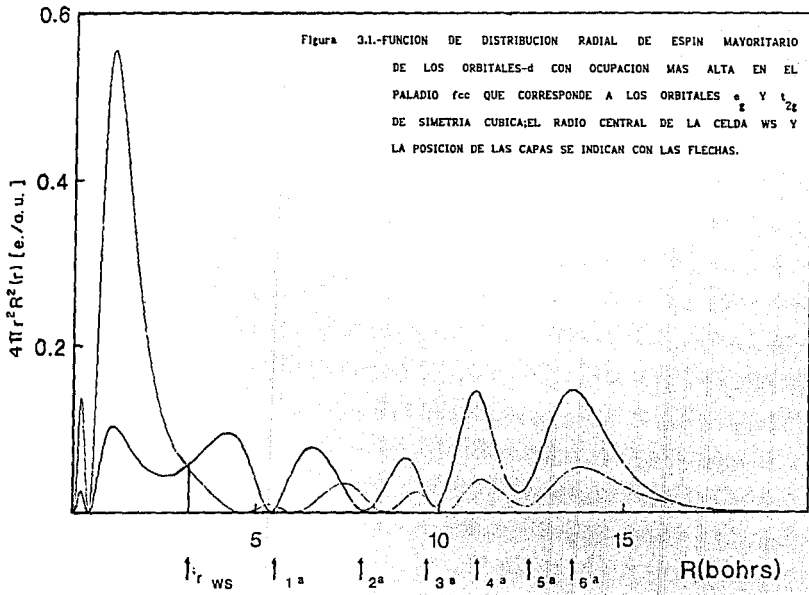
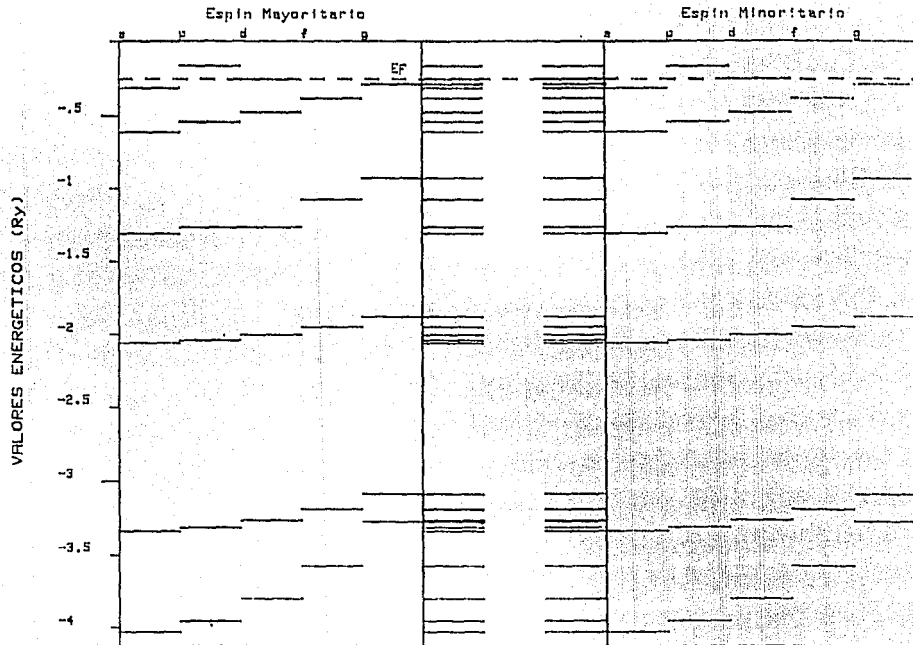


Table 3.- Eigenvalues, ϵ_i , and occupation numbers, n_i , for Ni(fcc). The sum of the accumulated charge for each spin at the Fermi energy is equal to the number of valence electrons per atom; the difference gives a magnetization of 0.54 spins.

Orbital	ϵ_i (Ry)	n_i	Occup.	Total f	Total l	+ -
s [↑]	-4.1919	0.00125	0.00125	0.00125		0.00125
s [↓]	-4.1770	0.00127	0.00127		0.00127	0.00252
p [↑]	-4.0978	0.00317	0.00317	0.00442		0.00659
p [↓]	-4.0830	0.00321	0.00321		0.00448	0.00690
d [↑]	-3.9133	0.00358	0.00358	0.00800		0.01248
d [↓]	-3.8985	0.00361	0.00361		0.00909	0.01609
f [↑]	-3.6494	0.00262	0.00262	0.01092		0.01571
f [↓]	-3.6348	0.00270	0.00270		0.01072	0.02134
s [↑]	-3.6248	0.00010	0.00010	0.01672		0.02144
f [↑]	-3.6112	0.00010	0.00010		0.01652	0.02154
p [↑]	-3.5924	0.00027	0.00027	0.01999		0.02181
p [↓]	-3.5788	0.00025	0.00025		0.01110	0.02209
d [↑]	-3.5265	0.00044	0.00044	0.01142		0.02252
d [↓]	-3.5128	0.00045	0.00045		0.01155	0.02298
f [↑]	-3.4190	0.00065	0.00065	0.01206		0.02363
f [↓]	-3.4052	0.00067	0.00067		0.01222	0.02430
g [↑]	-3.3825	0.00052	0.00052	0.01260		0.02482
g [↓]	-3.3687	0.00052	0.00052		0.01274	0.02534
g [↑]	-3.1937	0.00186	0.00186	0.01446		0.02720
g [↓]	-3.1841	0.00183	0.00188		0.01462	0.02768
s [↑]	-2.4057	0.00081	0.00081	0.01527		0.02589
s [↓]	-2.3931	0.00083	0.00083		0.01545	0.03072
p [↑]	-2.3770	0.00120	0.00120	0.01647		0.03192
p [↓]	-2.3652	0.00124	0.00124		0.01669	0.03316
d [↑]	-2.3243	0.00163	0.00163	0.01810		0.03479
d [↓]	-2.3117	0.00177	0.00177		0.01846	0.03756
f [↑]	-2.2469	0.00296	0.00296	0.02106		0.03952
f [↓]	-2.2343	0.00307	0.00307		0.02153	0.04259
g [↑]	-2.1470	0.00082	0.00082	0.02188		0.04341
g [↓]	-2.1343	0.00066	0.00066		0.02219	0.04407
s [↑]	-1.7144	0.02416	0.04416	0.04604		0.09820
s [↓]	-1.7027	0.02466	0.02466		0.04685	0.09789
p [↑]	-1.6452	0.03681	0.03681	0.08285		0.12970
p [↓]	-1.6332	0.03741	0.03741		0.08426	0.16711
d [↑]	-1.5297	0.03739	0.03739	0.12024		0.20450
d [↓]	-1.5175	0.03742	0.03742		0.12168	0.24192
f [↑]	-1.3734	0.01179	0.01179	0.13203		0.25371
f [↓]	-1.3612	0.01190	0.01190		0.13358	0.26661
g [↑]	-1.1853	0.00489	0.00489	0.13692		0.27050
g [↓]	-1.1732	0.00492	0.00492		0.13850	0.27542
s [↑]	-0.9870	0.17812	0.17812	0.31504		0.45354
s [↓]	-0.9790	0.18037	0.18037		0.31887	0.63391
p [↑]	-0.8213	0.28987	0.28987	0.60491		0.92378
p [↓]	-0.8160	0.29418	0.29418		0.61305	1.21796
d [↑]	-0.7496	3.10445	3.10445	3.70936		4.32241
d [↓]	-0.7267	2.80486	2.80486		3.41791	7.12727
f [↑]	-0.5729	1.56035	1.56035	5.26971		8.68762
f [↓]	-0.5534	1.80220	1.31238		4.73029	10.00600
s [↑]	-0.4996	0.07929				
f [↑]	-0.4991	0.03147				
f [↓]	-0.4928	0.07831				
s [↑]	-0.4902	0.03121				
p [↑]	-0.4138	0.22955				
p [↓]	-0.4078	0.22880				
g [↑]	-0.3760	0.00710				
g [↓]	-0.3702	0.00700				
d [↑]	-0.1954	0.46837				
d [↓]	-0.1877	0.49336				
s [↑]	-0.1140	0.01413				
s [↓]	-0.1131	0.01383				

NIVELES ENERGETICOS Pd-NM



33

Figura 3.2.-ESPECTRO DE LOS VALORES PROPIOS PARA Pd-NM.

NIVELES ENERGÉTICOS Pd-M

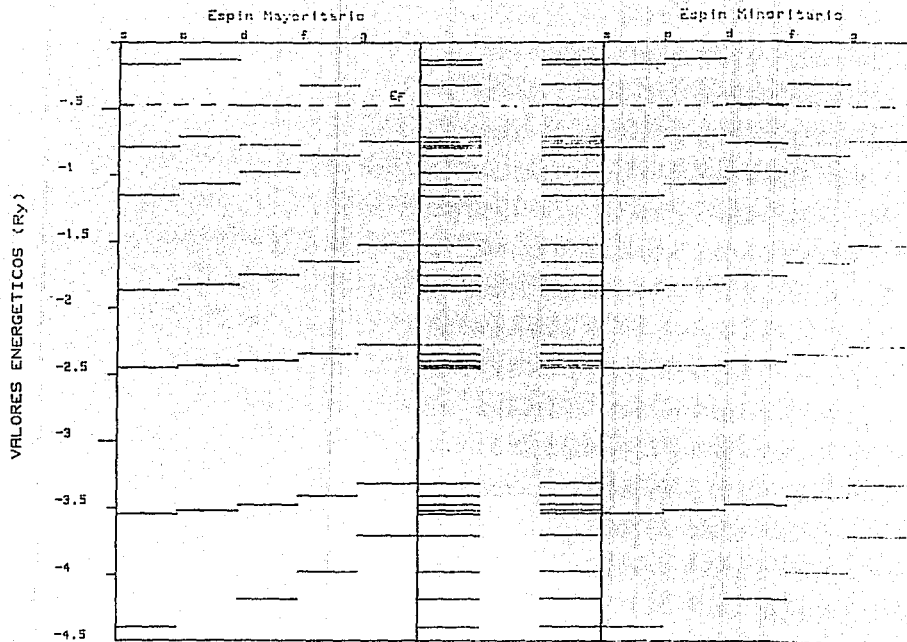


Figura 3.3.-ESPECTRO DE LOS VALORES PROPIOS PARA Pd-M.

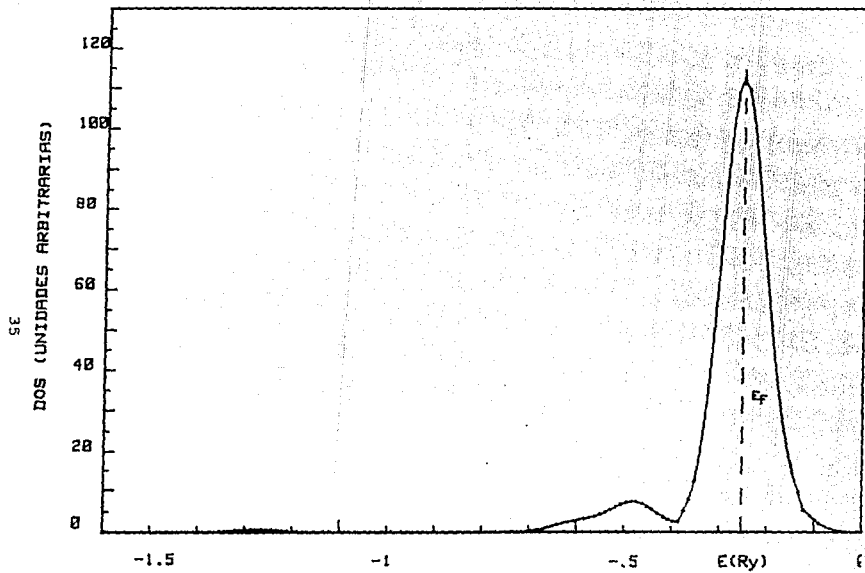


Figura 3.4.-DENSIDAD TOTAL DE ESTADOS PARA EL Pd-NM.

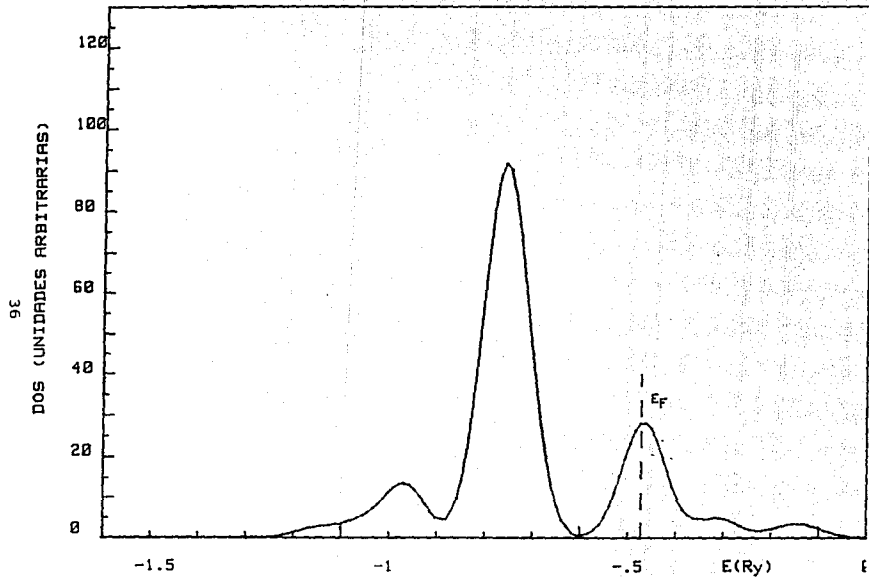


Figura 3.5.-DENSIDAD TOTAL DE ESTADOS PARA EL Pd-M.

DISCUSION

Nuestra estructura electrónica para el Paladio fcc a un parámetro de malla en el equilibrio da una magnetización nula: los números de ocupación de los spines orbitales hacia arriba y hacia abajo, de cada componente del momento angular, están compensados; ver tabla 1. En esta fase paramagnética los niveles de ocupación más altos de cada spín son de caracter *d*: los orbitales t_{2g} de simetría cúbica con número de ocupación grande, 4.329 para cada uno. Así en el paladio no-magnético hay una alta densidad de estados (de tipo *d*) en el nivel de Fermi el cual está cuantitativamente de acuerdo con algunos estudios de teoría de bandas.

En el Paladio fcc tiene lugar una fase magnética cuando hay un incremento del 5.3% por arriba del parámetro de malla en el equilibrio. En nuestra aproximación este es el punto al cual la compensación de la ocupación valores propios espín hacia arriba y espín hacia abajo desaparece. Se ha observado que sin incluir los efectos spín-orbital en la teoría de bandas aparece la transición magnética cuando el parámetro de malla se ha expandido de un 5% a un 6%. A un parámetro de malla $a=7.735$ u.a. Chen et al obtiene un momento magnético de 0.31 μ_B el cual está bastante cerca de nuestro valor de 0.35 μ_B para paladio fcc a un parámetro $a=7.72$ u.a. ver tabla 2.

La estructura electrónica autoconsistente total para Ni fcc mostrada en la tabla 3 produce una magnetización total de 0.539 μ_B la cual es en esencia de caracter *d* y cercano al valor

experimental de 0.56 μ_B . En el Níquel los orbitales e_g y t_{2g} cerca de la energía de Fermi, juntos dan una magnetización de 0.548 μ_B una figura ligeramente más alargada que la total acotada anteriormente lo cual implica una pequeña magnetización opuesta por los electrones d y p . De hecho en cada pareja (spín arriba y spín abajo) de los orbitales d y p en la banda de conducción ocupada, la magnetización es pequeña y negativa, ver tabla 3.

A $a=7.72$ u.a. la energía total del Paladio magnético fcc -9875.8175 Ry es solamente $\approx 1.5mRy$ más profundo que la energía total del estado no-magnético, esta última propiedad fue calculada asignando números de ocupación iguales a cada pareja spín arriba spín abajo de los orbitales. Sin embargo la energía total del estado antiferromagnético fue calculada intercambiando los potenciales spín arriba y spín abajo del ambiente congelado manteniendo los mismos números de ocupación que para el estado magnético (el conjunto n_i dado en la tabla 2); de esta forma se obtuvo un valor de -9875.8120 Ry para el estado antiferromagnético. Estos cálculos, para los estados no-magnéticos y antiferromagnéticos indican que la forma del Paladio fcc es ferromagnética a una constante de malla de $7.72u.a.$. Por otro lado la energía de un campo magnético externo necesariamente induce una fase de transición desde el estado paramagnético al ferromagnético, en el Paladio. En el níquel fcc los orbitales e_g y t_{2g} experimentan separaciones debido al intercambio- d de 0.31

eV y de 0.26 eV respectivamente ver tabla 3. Por otra parte Eastman et al han reportado un desdoblamiento debido al intercambio de 0.30 eV para el níquel. Nuestros números totales de población para las bandas-d del níquel mayoritarias y minoritarias son 4.71 y 4.16 respectivamente, estos valores son cercanos a los obtenidos por Langlais y Callaway, de 4.78 y 4.22. Sin embargo en el Paladio magnético los potenciales de spín hacia arriba y spín hacia abajo están desdoblados hacia una extensión menor que en el níquel ferromagnético. Los desdoblamientos debido al intercambio son más altos en el Paladio magnético en los niveles contenidos justo en el rango tercero: $-1.16 \text{ Ry} \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 = -0.47 \text{ Ry}$.

Aquí los orbitales d ocupados e_g y t_{2g} sufren separaciones de 8 mRy (0.11 eV) y 18.3 mRy (0.25 eV), respectivamente. Considerando que las funciones de onda de d y p más cercanas a la energía de Fermi están desdobladas por 6 mRy ; ver tabla 2.

Si consideramos los valores promedios en los desdoblamientos debidos al intercambio ($\delta E_{ex} = 0.18 \text{ eV}$ para Paladio y 0.29 eV para níquel) y magnetizaciones ($\mu = 0.35 \text{ sp}_a$ y 0.54 sp_a para Paladio y níquel respectivamente) encontramos que las interacciones de intercambio intra-atómico llamadas $U^{d-d} = \delta E_{ex} / \mu$ en Paladio ($U = 0.51 \text{ eV}$ por espín) es del mismo orden que para las interacciones de intercambio intra-atómico en el níquel ferromagnético ($U^{d-d} = 0.54 \text{ eV}$ por espín). Considerando que los desdoblamientos debido al intercambio experimentales y los datos de magnetón de Bohr dan una casi constante $U^{d-d} \approx 0.6 - 0.7$, para

materiales ferromagnéticos Fe, Co y Ni. La U^{d-d} adquirida por el Paladio fcc expandido sugiere fuertemente su incorporación dentro de la familia de los materiales ferromagnéticos. En esta misma forma encontramos otra evidencia de carácter químico. En la figura 2 se presenta la función de distribución radial para las funciones de onda-d más alta ocupadas de espín mayoritario en Paladio magnético, estas corresponden a los niveles de la tabla 2 a $\epsilon_1 = -0.972$ con $n_1 = 1.43$, y a $\epsilon_1 = -0.767$ con $n_1 = 2.39$ que corresponden respectivamente a los orbitales e_g y t_{2g} de una simetría cúbica. Las siguientes propiedades principales son apreciadas en esa figura: 1).- El orbital e_g está casi enteramente localizado en la esfera atómica del Paladio. 2).- El orbital t_{2g} muestra un fuerte comportamiento ligante entre el átomo central y sus primeros vecinos más cercanos; en este orbital la carga electrónica-d está acumulada en la región internuclear entre estos dos tipos de átomos.

En comparación con los resultados anteriores en la figura 3 está presentada la función de distribución radial para las funciones de onda e_g y t_{2g} de espín mayoritario en el níquel fcc ferromagnético, los niveles de la tabla 3 a $\epsilon_1 = -0.57$ Ry con $n_1 = 1.56$ y a $\epsilon_1 = -0.75$ Ry con $n_1 = 3.10$. Por lo tanto el comportamiento de estas funciones de onda para el Paladio sigue el mismo patrón que para los orbitales-d del níquel ferromagnético fcc.

CONCLUSIONES

Combinando las técnicas de dispersión múltiple junto con los potenciales de intercambio correlación densidad-funcional hemos diseñado y aplicado un algoritmo que permite fácilmente el cálculo de la estructura electrónica local de materiales magnéticos. Nuestros resultados no están lejos de aquellos obtenidos con los mas sofisticados metodos de teoria de bandas. Las interacciones de intercambio intra-atómico, U^{d-d} el comportamiento químico ligante mostrado por las funciones de onda-d también como los cálculos de energía total para los estados magnéticos, puntos hacia la formación de un estado ferromagnético en el Paladio fcc, la estructura electrónica de este sistema muestra fuertes similitudes con aquellas que son propias de los materiales ferromagnéticos como en el níquel. Aquí hemos presentado resultados de materiales ferromagnéticos puros. Esta metodología es una herramienta poderosa para el análisis teórico de aleaciones magnéticas en dilución. El

algoritmo también puede ser aplicado al estudio de fases metaestables como en el cobalto bcc ferromagnético.

BIBLIOGRAFIA.

- 1).-V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- 2).-H. Chen, N.E. Brener, and J. Callaway, Phys. Rev. B40, 1443 (1989).
- 3).-V. L. Moruzzi and P.M. Marcus, Phys. Rev. B39, 471 (1989).
- 4).-L. Fritsche, J. Noffke, and H. Eckardt, J. Phys. F17, 943 (1987)
- 5).-J. Keller, M. Castro, and A. L. de Paoli, J. Appl. Phys. 53, 8850 (1982).
- 6).-M. Castro, J. Keller, and P. Rius, *Hyperfine Interactions*, 12, 21 (1982).
- 7).-R. Eisberg, and R. Resnick. *Física Cuántica* Edit. Limusa 6a. reimp. México (1989).
- 8).-D. Liberman, J.T. Waber, and D. T. Cromer, Phys. Rev. 137, 27, 21 (1982).
- 9).-M. Castro, V. Soria and F. Estrada, in: *Theory and Applications of Density Functionals Approaches to Chemistry*. Springer-Verlag, Columbus, 1991. J. K. Labanowsky and J. W. Andzelm, Eds. in press.
- 10).-Reimann A. L. *Física, electricidad y magnetismo*, vol. II C.E.C.S.A. 1a. ed. México. 1975.
- 11).-C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. John Wiley and Sons Inc. 5a ed. U.S.A. 1986.
- 12).-E. G. León López *Física de los Cristales* Ed. Limusa 1a. ed. México, 1984.
- 13).-Ashcroft N. W. and Mermin N. D. *Solid State Physics*. Holt-Saunders International Editions. 1a. ed. Great Britain, 1976.
- 14).-Reitz J. R., Milford F. J. y Christy R. W. *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Addison-Wesley Iberoamericana. 3a. ed. México 1986 .
- 15).-O. F. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*.

John Wiley and Sons, Inc. Third Edition. 1962.

- 16).-Mattis D. C. *The theory of magnetism. And introduction to the study of cooperative phenomena*. Harper & Row. First ed. N.Y.1965 .
- 17).-Keller J., Varea C. y Pisanty A. *Teoría de dispersión múltiple y sus aplicaciones al estudio de la materia condensada*. Notas del seminario latinoamericano de química cuántica .San Miguel Regla, México 1974 .
- 18).-Garritz A. *La partición celular del espacio en dispersión múltiple. Modelo de átomo renormalizado para simular ferromagnetismo*. Tesis doctoral. Facultad de Química. U.N.A.M. México 1977 .
- 19).-Soria V. *Magnetismo y enlace químico en un cúmulo de átomos, Fe₉ inmerso en materia condensada. Un estudio teórico a primeros principios*. Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1989 .
- 20).-Alonso M. y Finn E. J. *Física. -fundamentos cuánticos y estadísticos* .Vol. III , SITESA México 1986 .
- 21).-Magallanes V. R. *Magnetización superficial de materiales ferromagnéticos: Ni (100)*. Tesis profesional. Facultad de Química. U.N.A.M. 1986 .
- 22).-F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger. *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969) .
- 23).-T. Jalborg and A. J. Freeman. *Phys. Rev.* B23, 3577 (1981).
- 24).-H. Dannan, et al, *J. Appl. Phys.* 39, 669 (1968).
- 25).-D. E. Eastman, F. J. Himpsel and J. A. Knapp. *Phys. Rev. Lett.* 44, 95 (1980) .
- 26).-J. Langlais and J. Callaway. *Phys. Rev.* B5, 124 (1972).
- 27).-A. Rodríguez and J. Keller. *J. Phys.* F11, 1423 (1981).
- 28).-Gázquez J. L. y Hernández E. *Fundamentos de Química Cuántica, modelos de gas de electrones en sistemas Inhomogeneos* Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Fac. de Química, U.N.A.M. 1980 .
- 29).-F. Estrada. *Estructura electrónica de las fases ferromagnéticas de Co (hcp), Co (bcc) y Ni (fcc)*. Tesis

- profesional. Fac. de Química. U.N.A.M., 1989 .
- 30).-Prinz G. A. Phys. Rev. Lett. 54 1051 (1985) .
- 31).-Vonsovskii S. V. *Magnetism*. Vol. one. John Wiley & Sons.
N.Y. (1977) .
- 32).-Langevin, A. G. J. de Phys. 4 678 (1905).
- 33).-L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. A. Shirley. Phys.
Rev. B30 1048 (1984) .
- 34).-D. Weller, S. F. Alvarado , W Gudat, K. Schroder and M.
Campagna. Phys. Rev. Lett. 54, 1555 (1985) .