

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ENLACE QUIMICO Y FORMACION DE MOMENTOS
MAGNETICOS EN ATOMOS

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

PRESENTA

ALEJANDRO PISANTY BARUCH

MEXICO, D.F., 1984.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

El presente trabajo se desarrolló en el

Departamento de Química Teórica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

U.N.A.M.

Asesor: Dr. Jaime Keller Torres

Even what you persuade yourself is the best
about you... has some basis in a dishonorable
action on your own.

M. Lowry

Me preguntaba hasta qué punto yo debía ser
fiel a ese concepto ideal que cada hombre
erige secretamente para sí mismo.

J. Conrad

A Silvia, a Irene

A la memoria de mi padre

Me emociona agradecer la asesoría del Dr. Jaime Keller, la participación de Ma. del Carmen de Teresa en el cálculo de potenciales cristalinos y corrimientos de fase, la apasionada intervención del buen juicio, conocimientos y memoria de Miguel Castro en el cálculo de estados discretos, el trabajo de Vicente Talanquer en parte del cálculo en CuMn, y la multifacética ayuda de Carlos Amador. En lugar de no tocarles a ellos las palomitas, los taches son míos ("la rabia es mío, esto es mío solo mío"). Agradezco también la celosa y amable colaboración de la Sra. Irma Vigil de Aragón en la preparación del manuscrito.

Los cálculos que reúne esta tesis se hicieron en el equipo Burroughs 7800 del Programa Universitario de Cómputo. A quienes lo hicieron posible, muchas gracias. Ciertamente hay que añadir a esa lista a los compañeros veladores de la Facultad de Química, buen corazón y ningún temor a los fantasmas.

Silvia, Rafael, Carlos, Irene y Roberto hicieron que la luz al final del túnel no fuera un tren de frente. ¡Un abrazo a los compañeros de vida y trabajo, sigámoslo siendo!

I N D I C E

| | |
|---|----|
| Introducción - resumen | 1 |
| El problema de momentos locales - visión sumaria | 3 |
| Estructura electrónica local, magnetismo y enlace químico en <u>CuMn</u> y <u>CuNi</u> | 8. |
| Métodos de cálculo | 15 |
| Resultados y conclusiones | 18 |
| Bibliografía y notas | 23 |
| Figuras | 26 |

INTRODUCCION - RESUMEN.

Se presentan en este trabajo las estructuras electrónicas del manganeso y del níquel como impurezas sustitucionales aisladas en cobre. Estos sistemas ejemplifican la formación de estados ligados virtuales (elv) simples (níquel), o complicados por efectos de enlace (manganeso), e ilustran además algunos límites del mismo concepto. El enlace químico es responsable de la estabilización del momento magnético local del manganeso y de otras propiedades de la aleación CuMn.

Se practican cálculos de densidades de estados electrónicos empleando un potencial cristalino en construcción tipo Mattheiss y teoría de dispersión múltiple en el modelo de cúmulos con condiciones a la frontera de inmersión en materia condensada. El enlace químico se analizó detalladamente empleando coeficientes de dispersión múltiple (CDM).

Si se supone que CuMn no presenta magnetización, aparece en Mn un elv (para ambos espines) arriba del nivel de Fermi. Al permitir una magnetización de $4.2 \mu_B$ en Mn, el elv de espín mayoritario es de igual energía que la banda d del Cu; como consecuencia, hay un fuerte enlace Mn3d-Cu3d. El elv de espín minoritario aparece arriba del nivel de Fermi, y sólo es observable por BIS. Nuestro cálculo es el primero en concordar con un resultado experimental reciente al respecto.

Para CuNi encontramos con los mismos métodos un elv simple, escasamente perturbado por efectos de enlace, y sin desdoblamiento magnético. Confirmamos el carácter no magnético de Ni en CuNi a

través de un cálculo de estados discretos, también con inmersión en materia condensada, en el que la autoconsistencia en ocupación de estados subraya la estabilidad del estado no magnético.

Concluimos, en general, en un respaldo a la imagen de Friedel para los momentos locales, con la inclusión de efectos de enlace químico. Los estudios de efectos de muchos cuerpos ("configuracionales") pueden basarse en los resultados de la teoría de dispersión múltiple como descripción de los estados monoeléctricos.

Llamamos en este trabajo "monoeléctrico" a aquellos estudios y teorías en los cuales es posible identificar estados monoeléctricos, es decir, orbitales o pseudoorbitales cuyos eigenvalores tienen algún significado aditivo para la energía total del sistema, y "de muchos cuerpos" a los estudios y teorías que van más allá de esa aproximación, privilegiando correlaciones como las de las reglas de Hund. Evidentemente "monoeléctricos" no quiere decir "de partículas no interactuantes", sólo refleja la inclusión de interacciones de manera efectiva, como es el caso en Hartree-Fock y en funcionales locales de la densidad.

La organización del escrito es como sigue: en el primer capítulo se describen, como marco general, las teorías de formación de momentos de Friedel, de Anderson y de Hirst; en el segundo, se reúnen las principales propiedades de CuMn y CuNi, incluyendo los resultados de cálculos de estructura electrónica; en el tercero, se presentan los métodos de cálculo empleados en este trabajo, y en el cuarto se presentan y discuten los resultados y conclusiones del mismo.

EL PROBLEMA DE MOMENTOS LOCALES-VISION SUMARIA.

Algunos metales de transición y tierras raras conservan un momento magnético local, y otros no, al ser disueltos en metales simples o en metales nobles. Se han producido numerosas teorías, aún hoy controvertidas, para explicar por qué se forman momentos locales en sistemas de electrones itinerantes, o por qué son vencidas las correlaciones tipo Hund en los átomos metálicos al rodearlos de electrones de conducción. Las respuestas a estas preguntas tienen impacto en las propiedades de las aleaciones a dilución infinita, y menos directamente en las de concentraciones más altas (vidrios de espín) y en los metales ferro o antiferromagnéticos que conservan momentos locales arriba de sus temperaturas de ordenamiento (típicamente Fe).

Evidentemente una teoría completa de las impurezas de metales de transición en metales nobles deberá incluir, con sus complejos y delicados balances, la presencia de electrones de conducción del anfitrión, los electrones d de la impureza con sus efectos locales de intercambio y sus interacciones con los de conducción, amén de sus correlaciones coulómbicas, el enlace químico o alternativamente campos cristalinos, y efectos espín-órbita. Las teorías y modelos existentes a la fecha privilegian el tratamiento de algunos de estos términos, y o bien excluyen a los otros o bien los tratan subsidiariamente, sea en forma efectiva, sea como perturbaciones.

Una de las familias de modelos más importantes es la llamada Friedel-Anderson. En los trabajos primeros de Friedel^(1,2,3) se muestra cómo el potencial de la impureza puede no ser suficientemente fuerte para formar estados ligados, pero sí lo bastante para for-

mar resonancias a energías similares a las de los estados ligados del átomo aislado (Fig. 1). Usando teoría de dispersión de potencial, Friedel y su escuela propusieron el concepto de estado ligado virtual (elv, o vbs por sus siglas en inglés) y dedujeron algunas importantes consecuencias de su presencia, particularmente para la formación de momentos magnéticos y para la resistividad eléctrica.

En particular para los momentos magnéticos Friedel encuentra que los parámetros que determinan su presencia son el número de electrones d de la impureza, n_d , la anchura del elv, Δ , y el valor promedio del parámetro de intercambio ϵ_{ex} , definido por

$$\Delta E_{ex} = - \frac{1}{2} p^2 \epsilon_{ex}$$

donde ΔE_{ex} es el desdoblamiento de intercambio y p es el momento magnético. (Fig. 2). Friedel y Blandin⁽⁴⁾ encuentran el "diagrama de fases" (Fig. 3a) que se produce por la condición de formación de momentos

$$2\epsilon_{ex} n_{\ell}(E_F) > 1$$

donde $n_{\ell}(E_F)$ es la densidad de estados de número cuántico de momento angular ℓ al nivel de Fermi. Nótese la similitud de esta desigualdad con la condición de Stoner para ferromagnetismo⁽⁵⁾.

En el fondo de este modelo reside la idea de que si el desdoblamiento de intercambio es mayor que la anchura del elv, éste podrá aparecer desdoblado por espín, y no en el caso contrario (véase nuevamente la Fig. 2).

Un punto de vista relacionado con el de Friedel es el de Anderson^(3,6). El hamiltoniano de Anderson describe un sistema de electrones itinerantes y un estado local no degenerado, d . Este estado local puede tener ocupación sencilla, con energía E_d , o doble, con

energía $2E_d + U$; la interacción entre los electrones localizados se representa por un término $Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$. U es la integral de Coulomb intraatómica que en el caso no degenerado se interpreta providencialmente como intercambio -¡porque es la energía involucrada en formar un par de electrones con espines apareados! Esta descripción subraya algunas debilidades del abuso del lenguaje de Hartree-Fock; este vicio subsiste a pesar del claro deslinde de Anderson.

Anderson trató la interacción localizada en la aproximación Hartree-Fock, poniendo

$$Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow} \cong U(n_{d\uparrow} \langle n_{d\downarrow} \rangle + \langle n_{d\uparrow} \rangle n_{d\downarrow})$$

Empleando funciones de Green, que en este caso se representan por matrices de 2×2 , se obtiene la densidad de estados electrónicos; con las integrales de ésta se llevan las $\langle n_{d\sigma} \rangle$ a autoconsistencia. La densidad de estados tiene forma lorentziana, con centro en $E_d - E_F$ y anchura Δ ; ésta se debe a la interacción del nivel localizado con los estados de conducción del metal anfitrión.

En consecuencia, Anderson encontró que las soluciones magnéticas ($\langle n_{d\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d\downarrow} \rangle$) se pueden presentar para

$$Un_d(E_F) > 1$$

(otra vez un criterio tipo Stoner), y dió el "diagrama de fases" de la Fig. 4, similar al de Friedel.

Se puede decir, en breve, que tanto el modelo de Friedel como el de Anderson predicen que se formará un momento local si coinciden en la impureza estados locales estrechos y una interacción suficientemente fuerte entre electrones localizados. Estos modelos han sido enriquecidos con la consideración de estados locales dege-

nerados y otros refinamientos (véase vgr. (7), (8)).

Un punto de partida diferente para describir los momentos locales es el que promueven Wohlleben y Coles⁽³⁾, estudiado en detalle por numerosos autores en diversas variantes. Se supone que el efecto dominante en los átomos de metales de transición son las correlaciones típicas de las reglas de Hund, es decir, efectos de muchos cuerpos más allá de Hartree-Fock, y no como en el caso Friedel-Anderson efectos monoeléctricos o interacciones efectivas débiles.

Quizá el más elaborado de los modelos de esta clase sea el de Hirst^(3,9). En éste los momentos locales pueden presentarse si

$$\Delta \geq E_{\text{exc}}$$

donde

$$\Delta = V_{k\ell}^2 n_{\ell}(E_F)$$

es una anchura efectiva de los estados locales originada en la hibridación con los electrones de conducción ($V_{k\ell}$), y la energía de excitación

$$E_{\text{exc}} = E(n_i \pm 1) - E(n_i)$$

siendo n_i los números de electrones en estados localizados de la impureza, con

$$E(n) = \frac{1}{2} (n - n_{\text{min}})^2 F_0 + \text{cnst}$$

(F_0 es la interacción electrón-electrón en la impureza, y n_{min} es el número de electrones en el estado localizado en la configuración de mínima energía).

El modelo de Hirst predice correctamente propiedades de muchos sistemas, particularmente cuando los momentos localizados re-

siden en impurezas de tierras raras*, pero deja pendientes la estructura del estado resonante no magnético y el mecanismo detallado de desmagnetización. Estos siguen requiriendo una descripción mono-electrónica tan compleja que no es practicable suplementarla con efectos de muchos cuerpos. El mismo Hirst señala que en los metales de transición la interacción dominante es la de hibridación o mezclado.

En general, los estudios más detallados de sistemas específicos se pueden hacer desde un punto de partida de estados y efectos monoeléctricos, y con no poco éxito. Los efectos más allá de Hartree-Fock aún no son accesibles a técnicas tan versátiles, generales y exactas como las monoeléctricas.

*véase la Fig. 4.

ESTRUCTURA ELECTRONICA LOCAL, MAGNETISMO Y ENLACE QUIMICO EN
CuMn y CuNi.

Las aleaciones de metales de transición en metales nobles a dilución infinita son de gran interés por la controversia existente en torno al origen de su magnetismo, y como punto de partida para comprender sistemas con momentos locales no aislados, como Fe ó Ni a temperaturas superiores a la de Curie.

Las propiedades de estos sistemas se establecen experimentalmente con alguna dificultad, debido a que es difícil eliminar por dilución las interacciones entre las impurezas. La formación de cúmulos químicos y cúmulos magnéticos dentro de la aleación dificulta la interpretación de los experimentos⁽¹⁰⁾. Concentraremos nuestra atención, en la medida de lo posible, en efectos independientes de la interacción entre impurezas.

Primeramente es indispensable precisar qué se entiende por impureza magnética. La definición más extendida considera magnéticos a aquéllos sistemas cuya susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss (CW); de ésta es posible extraer momentos magnéticos efectivos por átomo. Como algunos sistemas muestran comportamiento CW sólo en ciertos intervalos de temperatura, pueden aparecer como magnéticos para algunos experimentadores y no para otros; esto da algún límite al alcance de esta definición⁽³⁾ pero no la ha retirado del uso común.

En particular las impurezas de Mn en Cu (y en Ag, con propiedades similares) presentan un comportamiento CW del cual Morris y Williams⁽¹¹⁾ dedujeron la configuración $3d^6 4s^1$ para Mn. En cambio CuNi no presenta momento magnético; su susceptibilidad es inde-

pendiente de la temperatura⁽¹²⁾.

Las aleaciones CuMn y CuNi han sido objeto, además, de mediciones termodinámicas, eléctricas, de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), de efecto de Haas-van Alphen, de espectroscopías ópticas y de fotoemisión, y de cálculos de estructura electrónica.

Los estudios termodinámicos en CuMn y CuNi muestran solubilidad a cualquier composición (aunque dependiente de la temperatura). La solución CuNi es cercana a la idealidad, no así la CuMn (Fig. 5). Concentradas en Cu ambas son endotérmicas.

El coeficiente del término lineal en el calor específico para CuNi es bajo ($\gamma = 2.9 \text{ mJ/mol } ^{\circ}\text{K}$,⁽¹³⁾); el de CuMn está dado como

$$\frac{\Delta\gamma}{c} \cong 3.7 \text{ mJ/mol } ^{\circ}\text{K} \quad (\text{ref.10})$$

Ambos se interpretan como señales de bajas densidades de estados electrónicos al nivel de Fermi.

La resistividad residual de CuMn apunta a un número de electrones por átomo de Mn de 6 y es $17.3 \mu\Omega \text{ cm/at } \%$, mientras que la de CuNi es $1.4 \mu\Omega \text{ cm/at } \%$ y representa 9 electrones por átomo de Ni⁽¹⁰⁾. De los valores se deduce que la dispersión de los electrones de conducción es mucho más fuerte en Mn que en Ni, en el seno del cobre.

De los numerosos estudios de RMN (para el isótopo Cu^{63}), hay que destacar el de Cohen y Slichter⁽¹⁴⁾ sobre CuMn. La determinación de corrimientos de Knight permitió a estos autores ajustar un potencial simplista para Mn, y los consecuentes corrimientos de fase.

Con éstos calculan una densidad de estados electrónicos, y concluyen que Mn en Cu tiene 4.9 electrones d, con un estado ligado virtual \uparrow a $E_F - 3.4$ eV.

Los estudios de efecto de Haas-van Alphen de Higgins y Hendel^(15,16) y de Lengeler⁽¹⁷⁾ exploran la dispersión de electrones de conducción en la superficie de Fermi. Por medio de un ajuste empírico a las temperaturas de Dingle, Lengeler determina corrimientos de fase al nivel de Fermi para Ni en CuNi, con $\ell = 2$, de -0.31 rad (equivale a $\pi - .31 \approx 2.83$). Las mediciones de Higgins y Hendel permiten separar espines en CuMn; de sus resultados se deduce que en Mn hay 5.2 electrones d, 4.3 del espín mayoritario, formando un estado ligado virtual entre 1.5 y 3.4 eV abajo del nivel de Fermi, es decir, a la energía de la banda d del Cu.

Las temperaturas de Dingle para impurezas de metales de transición en Cu fueron revisadas teóricamente por Mertig y Mrosan⁽¹⁸⁾ en términos de un modelo de dispersión. Para Mn encuentran un estado ligado virtual a $E_F - .24$ eV, con corrimiento de fase al nivel de Fermi de -1.14 rad (equivale a 2.00). Para Ni el estado ligado virtual aparece a $E_F - 1.18$ eV, con corrimiento de fase $- .27$ rad. Del análisis de la serie completa concluyen estos autores que el estado ligado virtual cruza el nivel de Fermi a la mitad del período, y origina para esos elementos fuerte dispersión resonante.

Otro dato experimental subrayará nuestro interés por CuMn como un sistema con peculiares propiedades de enlace químico: este dato proviene de la llamada "calorimetría ESCA"^(19,20). Esta técnica emplea una estrecha correlación entre energías de cohesión o de solución y corrimientos químicos en líneas de fotoemisión, para determina-

ciones indirectas en uno o en otro sentido. Esa correlación da excelentes resultados para la predicción de energías de disolución en aleaciones diluídas, con notorias excepciones en AgMn y CuMn; éstas se atribuyen a efectos de enlace (hibridación) entre los estados d de Mn y los del anfitrión^(21,22).

De los estudios espectroscópicos, de fotoemisión y ópticos, se ha concluído lo siguiente:

- a) CuNi: $E_F - E_d = 0.75 \text{ eV}$, $\Delta = 0.27$ (12b, 22,23,24,25).
- b) CuMn: $E_F - E_{d\downarrow} \cong -1.7 \text{ eV}$, $\Delta_{\downarrow} \cong 1.4 \text{ eV}$ (por espectroscopía de radiación de frenado, BIS); los estados de espín mayoritario están en la región de la banda d del cobre y no son aparentes a la fotoemisión; $\mu \cong 4.8 \mu_B$ ⁽²⁶⁾. Estas conclusiones concuerdan con la invisibilidad de la banda d de Mn⁽²²⁾, como se explica en (15).

Describiremos ahora los cálculos de estructura electrónica de CuMn y CuNi que anteceden al nuestro. En su mayoría se pueden ubicar en la categoría de Friedel-Anderson pues se concentran en estados monoeléctricos y genéricamente tratan las interacciones electrónicas a nivel de Hartree-Fock o funcionales locales de la densidad.

Por algunos años se describió a estas aleaciones con el modelo de banda rígida; de acuerdo con éste, la estructura de bandas es independiente de la composición para una estructura cristalina dada, y el único efecto de aleación es el llenado progresivo de las bandas conforme aumenta la concentración del componente más rico en electrones. Una consecuencia de esta teoría es la predicción de

importantes transferencias de carga, un "carácter polar" para cada átomo. Los experimentos de fotoemisión⁽²³⁾ llevaron a descartar este modelo para las aleaciones en cuestión.

En contraposición, Lang y Ehrenreich⁽²⁷⁾ y después Kirkpatrick et al.⁽²⁸⁾ propusieron un modelo de mínima polaridad para las aleaciones Cu-Ni, semejante al de Van Vleck⁽²⁹⁾ (el "modelo olvidado de magnetismo"). Su hipótesis fundamental es que cada átomo conserva en la aleación la configuración electrónica que tiene en el cristal elemental ($Ni 3d^9 4s$, $Cu 3d^{10} 4s$). A diferencia del modelo de banda rígida, Lang y Ehrenreich consideran que un agujero d nunca entra a un sitio de Cu.

Las aleaciones entre cobre y níquel dan un ejemplo temprano del uso de la aproximación de potencial coherente (CPA). En estos tratamientos los efectos de aleación se describen por una autoenergía para los electrones, dependiente de la composición, y los estados electrónicos se describen en la representación de enlace fuerte. Usando un potencial parametrizado previamente en cobre puro, Stocks y cols.⁽²⁹⁾ describen en $Cu_{.87}Ni_{.13}$ una subbanda d, aproximadamente lorentziana, centrada a .68 Ry del nivel de Fermi y con anchura .07 Ry, originada fundamentalmente por Ni. Estos autores encuentran además que ambos elementos son esencialmente neutros, dando apoyo a los modelos de mínima polaridad.

Una importante escuela de estructura electrónica y magnetismo, la de Dresden, se ha ocupado ya por un tiempo de las impurezas en metales (citamos ya en (18) uno de sus trabajos). Mrosan y Lehmann⁽³⁰⁾ construyeron potenciales tipo Mattheiss⁽³¹⁾ para las impurezas (no magnéticas), y determinaron la estructura electrónica

resultante con técnicas de dispersión múltiple, para calcular parámetros de dHvA. Entre los numerosos cálculos subsecuentes, destaca el de Mertig y Mrosan⁽¹⁸⁾; el cálculo exitoso de magnetorresistividad, resistividad residual y coeficiente de Hall confirma la idea de que el estado ligado virtual de metales de la 1a. serie de transición en cobre cruza el nivel de Fermi a la mitad de la serie.

Se puede adquirir una visión sumaria del uso de pseudopotenciales en el artículo de Dagens⁽³³⁾. Aquí sólo mencionaremos que evalúa los parámetros de estado ligado virtual en concordancia con otros autores. Un cálculo de potencial modelo mucho más interesante es el de Cohen y Slichter^(14,33), quienes ajustan un potencial modelo sencillo a datos experimentales de RMN (específicamente corrimientos de Knight isotrópicos) para CuMn, CuCr y CuFe, y se sirven de este potencial para calcular corrimientos de Knight en átomos de cobre en distintas capas de vecinos de las impurezas. Para estos corrimientos relativos encuentran oscilaciones, concordantes con las observaciones experimentales (satélites de RMN) y distintas de las RKKY. El mismo potencial simple permite a Cohen y Slichter un cálculo exitoso de otras propiedades.

Cohen y Slichter esbozan una conclusión que defenderán más ampliamente Abbas, Aton y Slichter⁽³⁴⁾, a saber, que las impurezas de Cr, Mn y Fe en Cu están bien descritas por el modelo de Hirst, es decir, que las diferencias de energía entre configuraciones $3d^n$ con distintos valores de n son grandes (del orden de 10 eV), y que el efecto de campo cristalino (0.1 eV) es intermedio entre la interacción coulombica (desdoblamiento LS, 1 eV) y la espín-órbita (0.01 eV). Para estos autores, el momento magnético de la impureza está deter-

minado esencialmente por efectos configuracionales de tipo atómico, y su interacción con los electrones de conducción produce en éstos una polarización que oscila en función de la distancia.

No somos los primeros en percatarnos de que las impurezas en metales son atractivas para los estudios de dispersión múltiple. Además del grupo de Dresden ya citado, se han ocupado de estos sistemas los grupos de Amsterdam y de Jülich. Sus trabajos siguen líneas muy similares a las nuestras, con la inclusión adicional de simplificaciones por simetría, autoconsistencia potencial-densidad más completa, y representación del medio de inmersión del cúmulo por la función de Green de KKR en lugar de la del cristal sin estructura^(35,36). Las principales conclusiones de estos estudios son: bajas transferencias de carga, y un apoyo al modelo de Friedel (modificado por hibridación del estado ligado virtual).

Otro trabajo realizado con técnicas de dispersión múltiple es el de Johnson y cols.⁽³⁷⁾. Estos autores aplican el método " X_{α} " a cúmulos $MCu_{12}Cu_6$ representativos de la impureza (M) y sus primeros y segundos vecinos en cobre, con condiciones a la frontera moleculares. Encuentran estados discretos, análogos de los del continuo en la aleación, y analizan sus energías, funciones de onda, y cantidades derivadas. Calculan un desdoblamiento de intercambio diez veces menor que el generalmente aceptado y modifican el modelo de Anderson en consecuencia. Creemos que muchos de sus resultados son espurios, y se deben al uso de condiciones a la frontera inadecuadas.

METODOS DE CALCULO.

En esta tesis se emplearon el método de cúmulos y la teoría de dispersión múltiple para estudiar la estructura electrónica y algunas propiedades derivadas de ella en impurezas de manganeso y níquel en cobre. Aquí presentaremos sólo un breve resumen de las técnicas, que han sido ampliamente documentadas⁽³⁸⁻⁴¹⁾.

En el método de cúmulos-dispersión múltiple se describe un material condensado como una colección de potenciales esféricamente simétricos para los electrones. Los potenciales se construyen por la superposición esferizada de los potenciales coulómicos y de intercambio generados por densidades electrónicas atómicas⁽⁴²⁾ centradas en una sucesión de capas de vecinos de un átomo central. El número de capas de vecinos es tal que el átomo central se vuelve representativo de todos los de su especie en el seno del material. El potencial de intercambio que se usa es el llamado $X_{\alpha\beta}$ con parámetros universales⁽⁴³⁾. En este cálculo usamos potenciales no traslapantes (partición del espacio "muffin-tin").

Una vez construídos los potenciales, se calcula la densidad de estados electrónicos que generan, a través de la teoría de dispersión múltiple aplicada a un cúmulo de átomos que refleja el orden a corto alcance característico del material. La densidad de estados electrónicos, por unidad de energía, por átomo y por espín

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

(donde G^+ es el propagador electrónico en el cúmulo) se descompone por átomos i y momentos angulares L como

$$n(E) = - \frac{1}{\pi} \sum_{iL} r_L^i(E) n_L^{i,0}(E) \quad (L = (\ell, m)) \quad (2)$$

$n_L^{i,0}(E)$ es la densidad de estados para un dispersor único en el sólido sin estructura, representado sólo por un potencial intersticial:

$$n_L^{i,0}(E) = \frac{1}{\pi E} \int j_\ell^2(\sqrt{E} r) r^2 dr + \frac{1}{\pi} \frac{d\eta_\ell^i(E)}{dr} \quad (3)$$

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

Las $r_L^i(E)$ reciben el nombre de "coeficientes de dispersión múltiple" (CDM ó MSR) y se calculan como

$$r_L^i(E) = \frac{\text{Im } G_{LL}^{+ii}(E)}{\text{Im } g_L^{+i}(E)} \quad (4)$$

donde

$$g_L^{+i}(E) = - \frac{\sqrt{E}}{1 + \tan^2 \eta_\ell^i(E)} \quad (5)$$

Y

$$G^+ = (1 - G_O^+ k)^{-1} G_O^+ \quad (6)$$

con

$$G_{O LL'}^{+ij} = 4\pi \sum_{L''} C_{LL''}^{L'} i^{\ell''} j_{\ell''}(\sqrt{E} |\underline{r}_i - \underline{r}_j|) Y_{L''}(\widehat{\underline{r}_i - \underline{r}_j}) \quad (7)$$

$$C_{LL''}^{L'} = \int Y_L Y_{L''}^* Y_{L'} d\Omega \quad (8)$$

$$k_{LL'}^{ij}(E) = \delta_{LL'} \delta_{ij} \left(- \frac{1}{\sqrt{E}} \tan \eta_\ell^i(E) \right) \quad (9)$$

La ecuación (3) describe un pico simple, centrado en una energía cercana a la de un estado d o f atómico, si el valor de ℓ es 2 ó 3. Entonces la densidad de estados de sitio único es la de un estado ligado virtual de Friedel.

Así, la ecuación 2 tiene una lectura elemental: los coeficientes de dispersión múltiple exhiben las modificaciones del estado ligado virtual que provienen de la presencia de vecinos del átomo en consideración, de especies químicas y en posiciones determinadas. Esta modulación se identifica con "hibridación" o "enlace químico".

La densidad de estados satisface una regla de suma, lo cual permite determinar el nivel de Fermi del material. Al determinarlo se obtiene también la distribución de la carga electrónica de cada átomo en componentes s,p,d, etc. Este último resultado se lleva a consistencia con las ocupaciones supuestas en el cálculo atómico inicial, para cada espín. De las ocupaciones se extrae el momento magnético.

Hemos empleado también el programa CELULAR para estados discretos. A diferencia de lo descrito hasta aquí, en CELULAR se buscan los estados discretos como los ceros de $\det(1 - G_0^+ k)$.

Describimos a las impurezas como substitucionales en cobre, con constante de malla 6.824 ua. Les atribuimos radios de "muffin-tin" iguales al del cobre, sin relajamiento local de la malla cristalina.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

a) CuMn.

Practicamos dos cálculos de densidades de estados en CuMn, uno "paramagnético" y otro con magnetización en Mn.

En el cálculo paramagnético, con iguales ocupaciones para los estados electrónicos de uno y otro espín de Mn, encontramos una banda d de Cu de aprox. 2 eV de anchura y con límite a 2-3 eV del nivel de Fermi, y un estado ligado virtual d de Mn, centrado a 2.5 eV arriba del nivel de Fermi y de anchura 3 eV. Hay una pequeña contribución de los estados d de Mn en la región de la banda d del cobre (Fig.6).

Si en cambio permitimos que los estados de diferentes espines tengan ocupaciones distintas, se forman estados d de Mn a energías diferentes. La banda d_{\uparrow} está centrada casi a la misma energía que la de Cu. Después del cálculo de dispersión múltiple este estado ligado presenta un desdoblamiento de poco más de 2 eV, en un estado de enlace y uno de antienlace. El análisis de los coeficientes de dispersión múltiple muestra que el enlace es fundamentalmente $Mn3d_{\uparrow}-Cu3d_{\uparrow}$, con exacerbamiento s a baja energía y supresión s en el estado antienlazante. A pesar del desdoblamiento, los estados Mnd_{\uparrow} coinciden en energía con la banda d del Cu; por esta razón no se observan en el espectro fotoelectrónico. Para el espín minoritario, aparece un estado d del Mn a aprox. 2 eV arriba del nivel de Fermi, que se correlaciona con la observación reciente⁽⁴⁴⁾ de un pico de espectroscopía de radiación de frenado (BIS) a $E_F + 1.7 \pm 0.2$ eV (Figs. 7, 8).

Esta descripción concuerda en términos generales con la descripción aceptada de CuMn. Es la primera que se correlaciona explícitamente con los resultados de BIS y enfatiza y detalla los efectos de enlace entre impureza y anfitrión. Provee una interpretación de la estabilidad del momento magnético de Mn en CuMn: el estado no magnético es inestable no sólo por tener una densidad de estados alta al nivel de Fermi sino que además el desdoblamiento de intercambio propicia la formación de enlaces químicos, específicamente el $Mnd - Cud$. Este origen químico de un momento magnético puede correlacionarse con el concepto de "magnetismo covalente", a saber, formación de momento por deformaciones de los estados de diferentes espines y no un simple corrimiento de los mismos⁽⁴⁵⁾; la estabilización del momento a través del enlace puede quedar más clara al consultar la Fig. 9.

Por otra parte, puede entenderse que la substitución de Mn por Cu elimina enlaces $d+d$. Esto explica que la disolución de Mn en Cu sea endotérmica.

El valor del desdoblamiento de intercambio en Mn es aproximadamente 4 eV, mismo que concuerda con el aceptado frecuentemente. En particular debe anotarse que este valor discrepa del obtenido por Johnson⁽³⁷⁾ (0.4eV) con métodos relacionados con los nuestros. Creemos que ese valor es producto de la elección de condiciones a la frontera inadecuadas por este autor.

Hay que señalar finalmente que obtenemos para Mn en Cu la ocupación $Mn3d^{5+1+}(sp)^{.6+.4+}$, con momento magnético de $4.2 \mu_B$. Estos resultados están en buen acuerdo general con los aceptados generalmente; destaca el resultado de un número casi entero de electrones en Mn, que ha sido considerado evidencia favorable al modelo de Hirst (véase vgr. (34)).

b) CuNi.

En CuNi un cálculo "paramagnético" de la densidad de estados muestra la formación de un estado ligado virtual d del Ni a aproximadamente 1 eV abajo del nivel de Fermi. Hay un débil enlace $Ni3d-Cu3d$ para ambos espines, que se manifiesta como un pico de densidad de estados de Ni en la semibanda de baja energía de Cu, y supresión de los estados $3d$ de Ni en la semibanda d antienlazante de Cu. Este efecto se detectó en un cálculo ordinario (cúmulo de 9 dispersores) y se confirmó con un cálculo con 13 dispersores que sirven de calibración a todo este trabajo. Este pico, débil en comparación con la resonancia, está 4 eV abajo de ella y debe ser difícil de observar espectroscópicamente por coincidir con la banda d de Cu (ver Fig. 10).

Para comprender con mayor profundidad la ausencia de magnetización en Ni, tratamos con el método CELULAR un átomo de Ni inmerso en el promedio esférico del potencial generado por ocho capas de átomos de Cu alrededor del Ni en la estructura fcc. Con el programa CELULAR investigamos los estados discretos generados por este potencial (ver Fig. 11), llevando a la autoconsistencia el átomo central con condiciones a la frontera fijas⁽⁴⁹⁾.

Una vez establecidos los estados del átomo de Ni sin magnetización, modificamos sus poblaciones para representar la presencia de un momento magnético en él, con el propósito de llevarlas a autoconsistencia y evaluar la energía como función de la magnetización. Este cálculo no se puede llevar a cabo: invariablemente la autoconsistencia destruye cualquier magnetización que se pretende imponer al Ni en CuNi (no así en un entorno magnético, específica-

mente Ni ferromagnético⁽⁴⁶⁾; véase también (47), y (49) para PdFe). Esta "resistencia a la magnetización" debe entenderse entonces como el producto de condiciones a la frontera que representan fielmente la inmersión de Ni en Cu. La respuesta a magnetizaciones pequeñas es desmagnetizante pero comparativamente débil; esto puede considerarse como favorecedor de fluctuaciones de espín.

c) Generales.

Arribamos así a una conclusión general para este trabajo. Tanto el Ni como el Mn soportan momentos magnéticos permanentes en fase gaseosa y en muchos sistemas sólidos; Ni es magnético incluso en CuNi, a concentraciones superiores a 50%. Al disolver estos átomos en Cu, Ni pierde su momento y Mn no. El Ni forma un estado ligado virtual con escasos efectos de enlace con el metal anfitrión, y resulta no magnético por criterios ortodoxos tipo Stoner (baja densidad de estados electrónicos localizados al nivel de Fermi). El Mn con momento cero es inestable magnéticamente por los mismos criterios, pero eso no es todo: el enlace químico induce un gran desdoblamiento de intercambio y altera importante-mente la forma de los estados ligados de diferentes espines, estabilizando la magnetización en Mn.

Resta sólo proponer una continuación para este trabajo. Evidentemente respaldamos la visión de Friedel sobre los estados monoeléctro- nicos de los metales de transición disueltos en metales nobles, con importantes modificaciones originadas por el enlace químico. Para profundizar, procede hacer estudios sistemáticos del tipo de los practica- dos aquí, variando los solutos en la 1a. serie de transición, y

los anfitriones en los metales nobles⁽⁴⁸⁾, con necesaria extensión a Al. Más allá de los modelos monoelectrónicos (Hartree-Fock, funcionales de la densidad), los métodos de cúmulos ofrecen un buen punto de partida para estudiar los efectos de muchos cuerpos.

BIBLIOGRAFIA Y NOTAS.

1. Friedel, J., Can. J. Phys. 34, 1190 (1956).
2. Véase una revisión en Blandin, A., en Magnetism, Vol.V, Rado, G.T. y Suhl, H., Eds., Academic Press, N. York, 1973.
3. Una revisión ya clásica del problema de momentos locales es la de Wohllleben, D. y Coles, B.R., en Magnetism, Vol. V, Rado, G.T. y Suhl, H., Eds., Academic Press, N. York, 1973.
4. Friedel, J. y Blandin, A., J. Phys. Radium 20, 160 (1959).
5. Vonsovskii, S.V., Magnetism, Vol. II, J. Wiley & Sons, N. York, 1974.
6. Anderson, P.W., Phys. Rev. 124, 41 (1961).
7. Coqblin, B. y Blandin, A., Advan. Phys. 17, 281 (1968).
8. Fischer, K., Phys. Stat. Sol.(b) 46, 11 (1971).
9. Hirst, L.L., Advan. Phys. 27, 231 (1977) y referencias allí contenidas.
10. Rizzuto, C., Rep. Progr. Phys. 37, 147 (1974).
11. Morris, D.P. y Williams, I., Proc. Roy. Soc. 73, 422 (1959).
12. a) Pugh et al., Phys. Rev. 105, 814 (1957) cit. en
b) Feinleib et al., J. Appl. Phys. 40, 1400 (1969).
13. Guthrie et al., Phys. Rev. 113, 45 (1959).
14. Cohen, J.D. y Slichter, C.P., Phys. Rev. Lett. 40, 129 (1978).
15. Higgins, R.J. y Hendel, R.H., Solid St. Commun. 39, 47 (1981).
16. Hendel, R.H. et al., Phys. Rev. B25, 5656 (1982).
17. Lengeler, B., Springer Tracts in Mod. Phys. 82, 1 (1977).
18. Mertig, I. y Mrosan, E., J. Phys. F. 10, 147 (1980).
- 19) Mårtensson, N. y Johansson, B., Solid St. Commun. 32, 791 (1979).

20. Johansson, B. y Mårtensson, N., Phys. Rev. B 21, 4427 (1980).
21. Steiner, P. et al., Solid St. Commun. 37, 73 (1981).
22. Höchst, H. et al., Z. Phys. B. 38, 201 (1980).
23. Seib, D.H. y Spricer, N.E., Phys. Rev. Lett. 22, 711 (1969);
Phys. Rev. B. 1, 937 (1970);
Ibid 2, 1676 (1970).
24. Drew, H.D. y Doezema, R.E., Phys. Rev. Lett. 28, 1581 (1972).
25. Hufner, S. et al., Phys. Rev. B 8, 4511 (1973).
26. van der Marel, D. et al., U. Groningen Mat. Sci. Ctr. Ann. Rep. 1983, p. 114 (1984).
27. Lang, N.D. y Ehrenreich, H., Phys. Rev. 168, 605 (1968).
28. Kirkpatrick, S. et al., J. Appl. Phys. 40, 1283 (1969).
29. Stocks, G.M. et al., Phys. Rev. Lett. 26, 253 (1971).
30. Mrosan, E. y Lehmann, G. , Phys. Stat. Sol. (b) 77, 607 (1976).
31. Véase vgr. Loucks, T.L., The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, Reading, 1967.
32. Dagens, L., J. Phys. F9, 45 (1979).
33. Cohen, J.D. y Slichter, C.P., Phys. Rev. B 22, 45 (1980).
34. Abbas, D.C. et al., Phys. Rev. B 25, 1474 (1982).
35. Braspenning, P.J., Tesis Doctoral, Univ. Amsterdam (1983).
36. Braspenning, P.J. et al., Phys. Rev. B 29, 703 (1984).
37. Johnson, K.H. Vvedensky, D.D. y Messmer, R.P., Phys. Rev. B 19, 1519 (1979).
38. Keller, J., Varea, C. Y Pisanty, A., en Fundamentos de Química Cuántica (Seminario Latinoamericano de Química Cuántica), México, 1980).
39. de Teresa, M.C., Tesis de licenciatura, Fac. de Química, UNAM (1978).

40. Keller, J., en *Computers in Chemical Education and Research* (Ludeña et al., Eds.), Plenum, N.York, 1977, p. 225.
41. Pisanty, A. et al., *Physica B*102, 78 (1980).
42. Liberman, D., Waber, J.T. y Cromer, D.T., *Phys. Rev.* 137, A27 (1965).
43. Herman, F., Van Dyke, J.P. y Ortenburger, I.B., *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969).
44. v. D. Marel, D. et al., Ref. 26.
45. Williams, A.R. et al., *J. Appl. Phys.* 52, 2067 (1981).
46. Keller, J., Castro, M. y de Paoli, A.L., *J. Appl. Phys.* 53, 8850 (1982).
47. Rodríguez, A. y Keller, J., *J. Phys.* F11, 1423 (1981).
48. Nuestro estudio preliminar en AgMn muestra efectos de enlace aún más intensos que CuMn, lo cual concuerda con (19-22) - A. Pisanty y V. Talanquer, XVII Congreso Mexicano de Q. Pura y Apl., 1983.
49. Véase el primer estudio de este tipo en Garritz, A., Tesis Doctoral, Fac. de Química, U.N.A.M, 1977, y Keller, J. y Garritz, A., *Inst. Phys. Conf. Ser.* 39, 372 (1978).

PIES DE FIGURA.

Fig. 1. Un potencial atómico origina un estado discreto (línea continua); al sumergir el átomo en un sólido, el potencial sólo alcanza a producir dispersión resonante y en consecuencia un estado ligado virtual.

Fig. 2. Características de un estado ligado virtual; se muestran en un diagrama de densidad de estados. El caso ilustrado es el que permite formar momentos magnéticos localizados, con anchura Δ menor que el desdoblamiento de intercambio ΔE_{ex} y con el nivel de Fermi en una región de baja densidad de estados.

Fig. 3. "Diagramas de fases" de los modelos de Friedel (a) y Anderson (b). Los diagramas describen las condiciones en que los modelos admiten soluciones magnéticas:

- a) Cuando el número de electrones por átomo $2n$ no es cero ni 10 (en bandas d) y la anchura de banda Δ es suficientemente pequeña en comparación con el parámetro de intercambio ϵ_{ex} .
- b) Cuando el estado localizado de energía E_d está suficientemente lejos del nivel de Fermi E_F (sin ser excesivamente profundo) y su anchura Δ es suficientemente pequeña, con una interacción interelectrónica U suficientemente grande.

En ambos diagramas M = magnético, NM = no magnético.

Fig. 4. Clasificación de las soluciones del modelo de Hirst. Ordenadas: energía de excitación E_{exc} ; abscisas: número de electrones en la configuración de mínima energía; Δ : anchura de banda. Nótese que las configuraciones con ocupaciones enteras son magnéticas y que la "ventana no magnética" es más ancha para metales de transición que para tierras raras.

Fig. 5. Diagramas de fases, temperatura-composición de las aleaciones CuMn y CuNi.

Fig. 6. CuMn no magnético.

a) Coeficientes de dispersión múltiple para Cu (superior) y Mn (inferior); muestran débiles efectos de enlace, particularmente en Cu. La estructura en Mn entre 0.4 y 0.6 Ry no produce efectos apreciables por ser baja allí $n_d^0(E)$.

b) Densidad de estados.

Fig. 7. CuMn magnético: densidad de estados para ambos espines. Nótese que $n(E)$ para Mn^+ no es simplemente la de Mn^+ desplazada a altas energías, sino que es una curva muy diferente; esto coincide con el concepto de "magnetismo covalente". Los centros de las bandas d están representados en la Fig. 9.

Fig. 8. CuMn magnético: coeficientes de dispersión múltiple, para Cu (superior) y Mn (inferior). Los efectos de enlace $d-d$ se aprecian en la estructura de las curvas entre .22 y .66 Ry.

Fig. 9. Diagrama de enlace químico en CuMn magnético. Las líneas horizontales representan los centros de bandas de las Figs. 6 y 7.

Fig. 10. CuNi.

- a) Densidad de estados. Nótese el estado ligado virtual de Ni a aprox. .72 Ry, y ligeras modificaciones del mismo por enlace a aprox. .5 Ry.
- b) Coeficientes de dispersión múltiple. Cfr. Fig. 6 para similitudes con CuMn no magnético. (Cu superior, Ni inferior).
- c) Cálculo de calibración con 12 primeros vecinos. Densidad de estados.
- d) Idem, coeficientes de dispersión múltiple.

Fig. 11. Potencial alrededor de una impureza de Ni en Cu para el cálculo de estados discretos. Distancia al núcleo de Ni y número de vecinos:

(4.825,12), (6.824,6), (8.357,24), (9.651,12),
(10.789,24), (11.820,8), (12.766,48), (13.648,6).

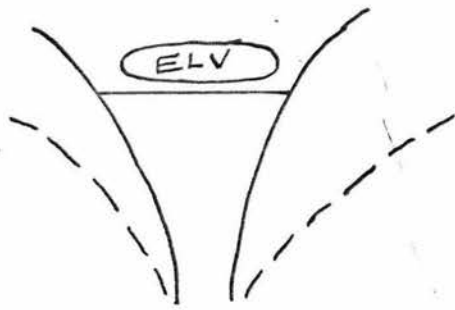


Figura 1

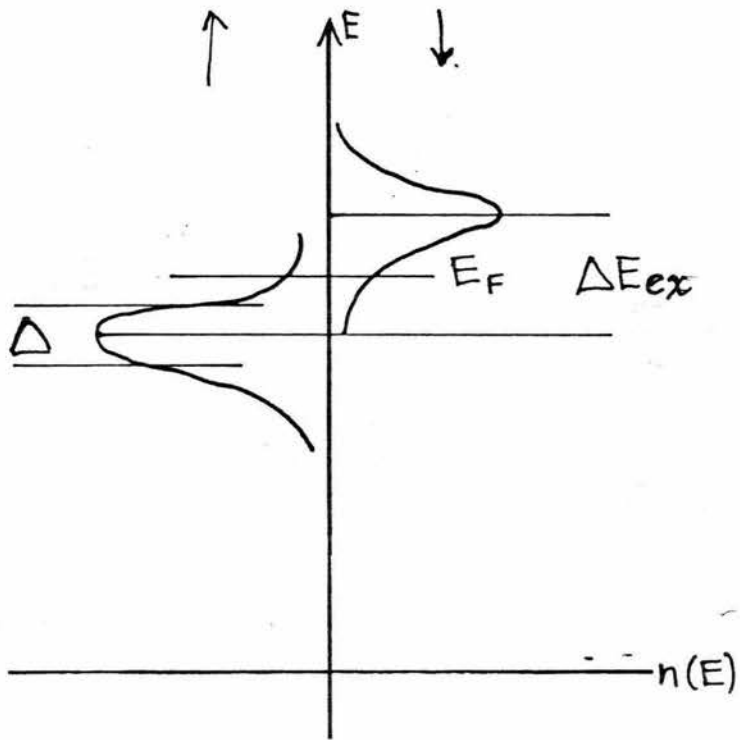


Figura 2

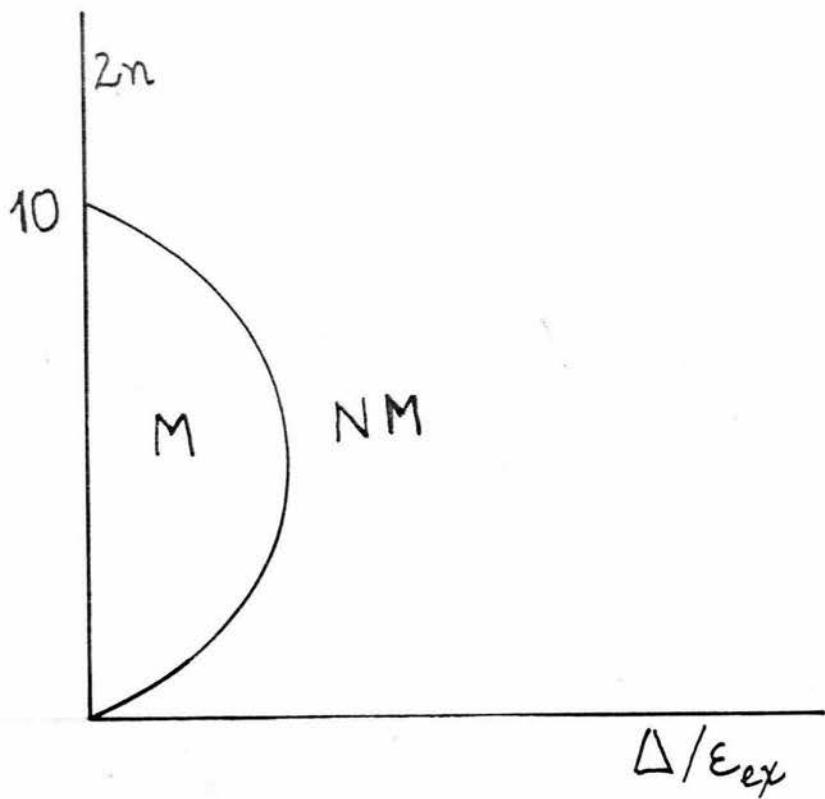


Figura 3a

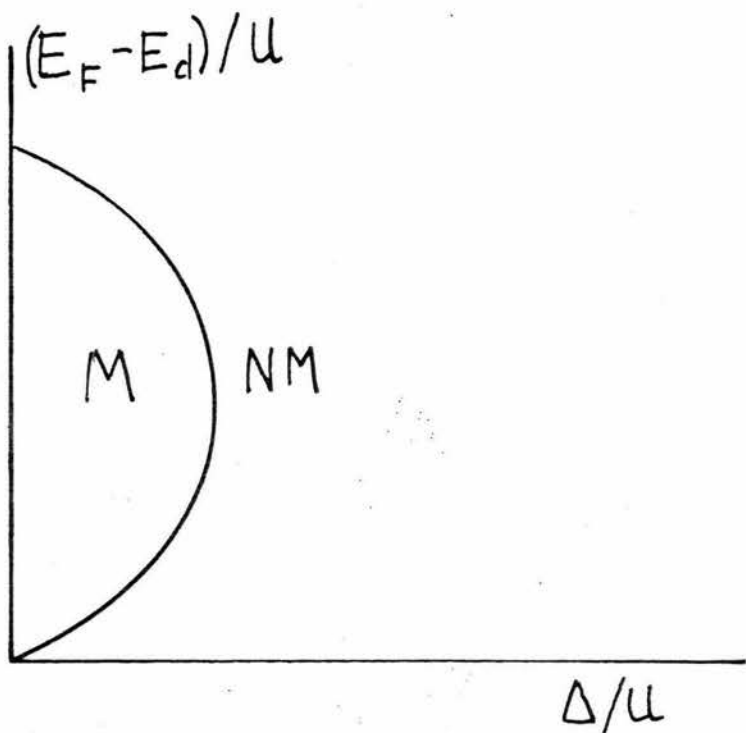


Figura 3b

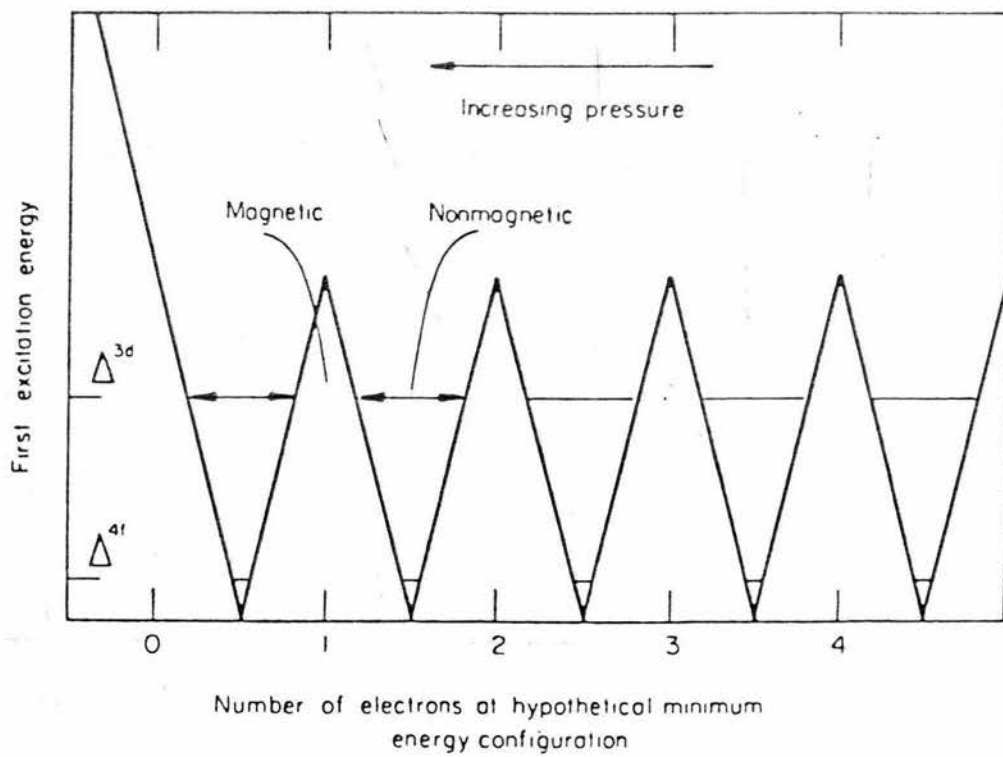


Figura 4

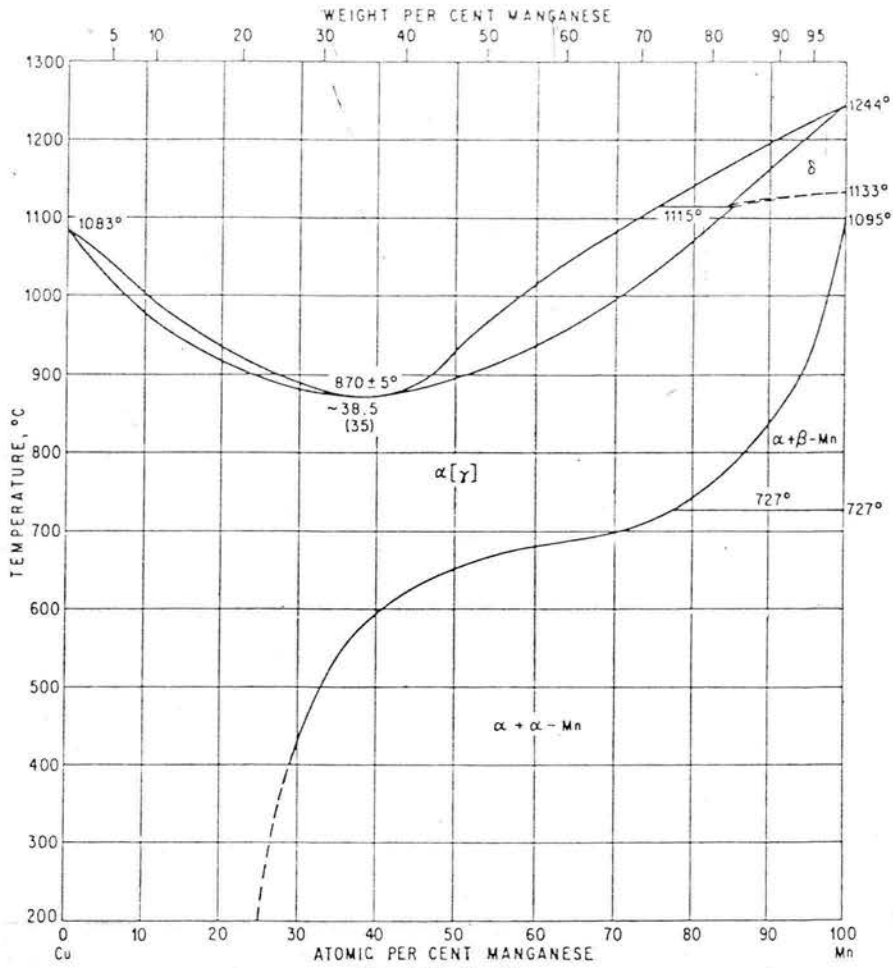


Fig. 346. Cu-Mn

Figura 5a

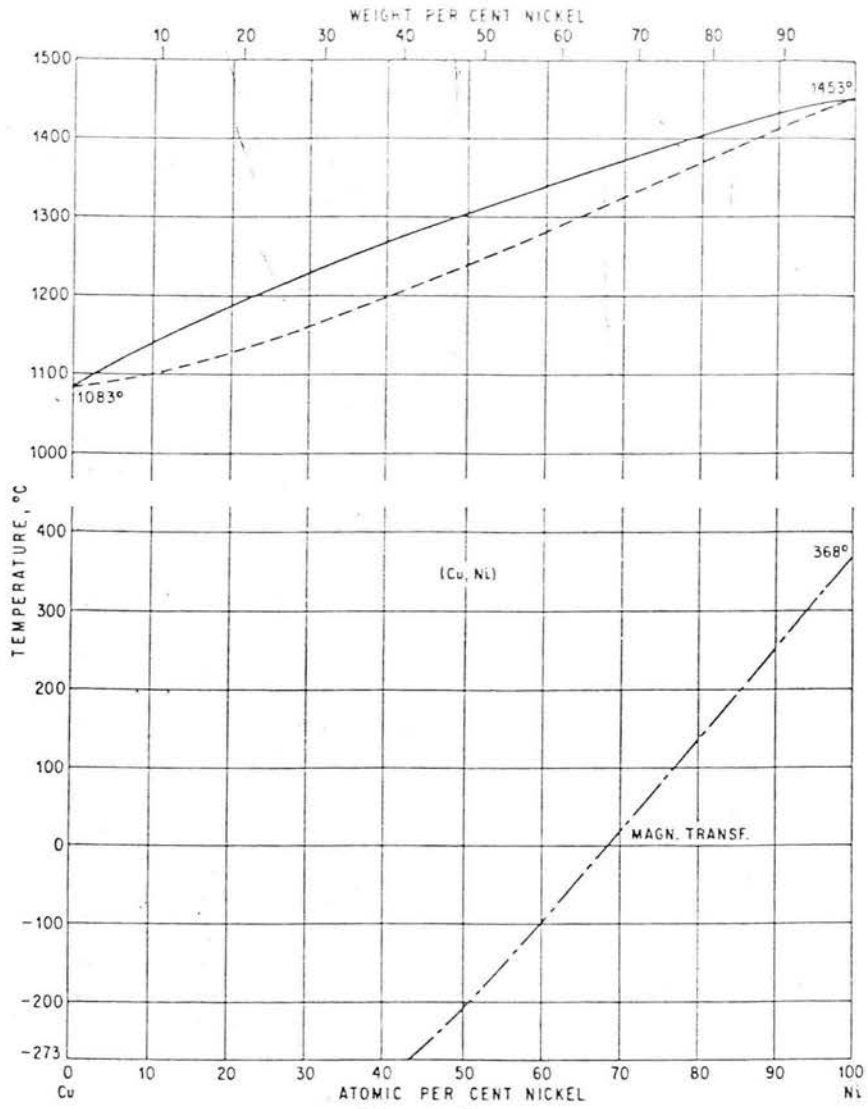
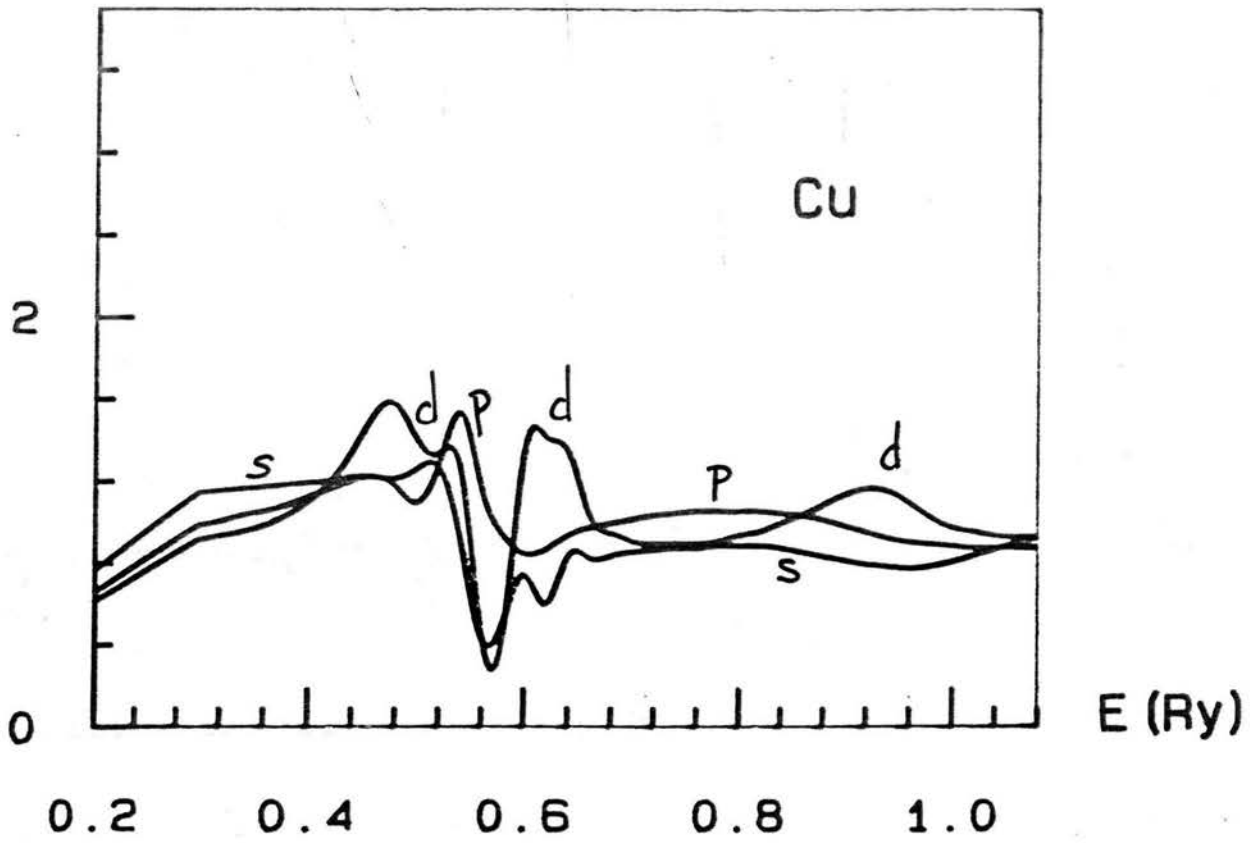


Fig. 347. Cu-Ni

Figura 5b

CDM



CDM

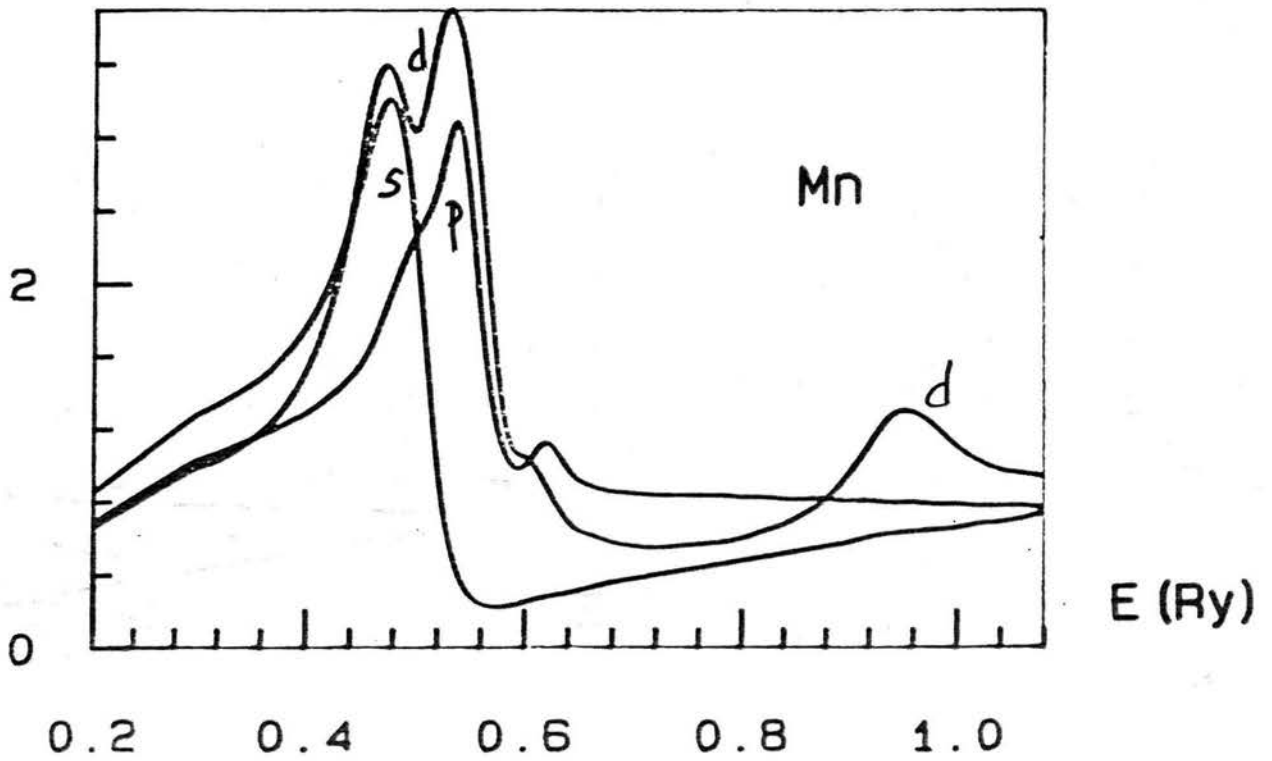
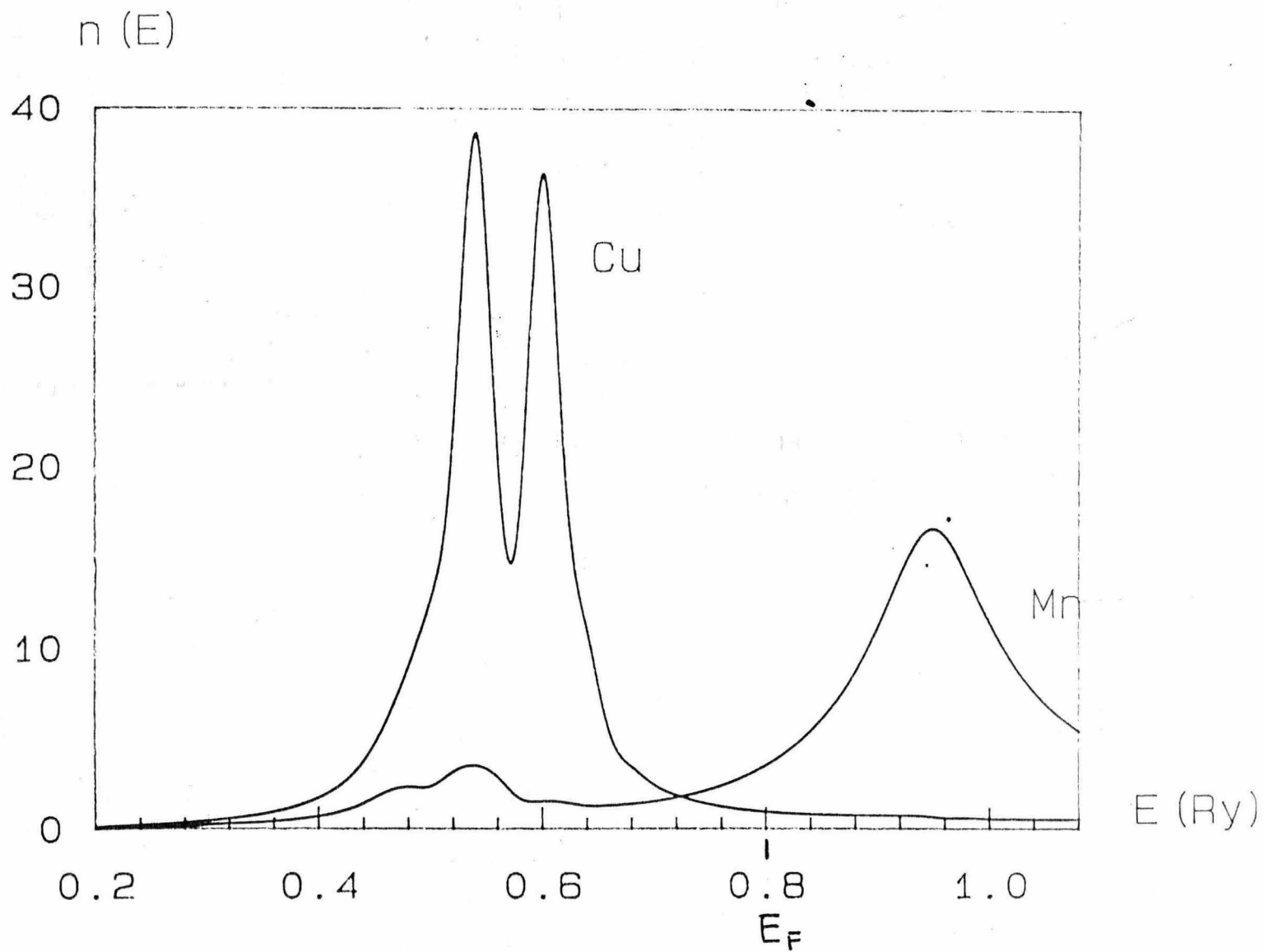


Figura 6a

Figura 6b



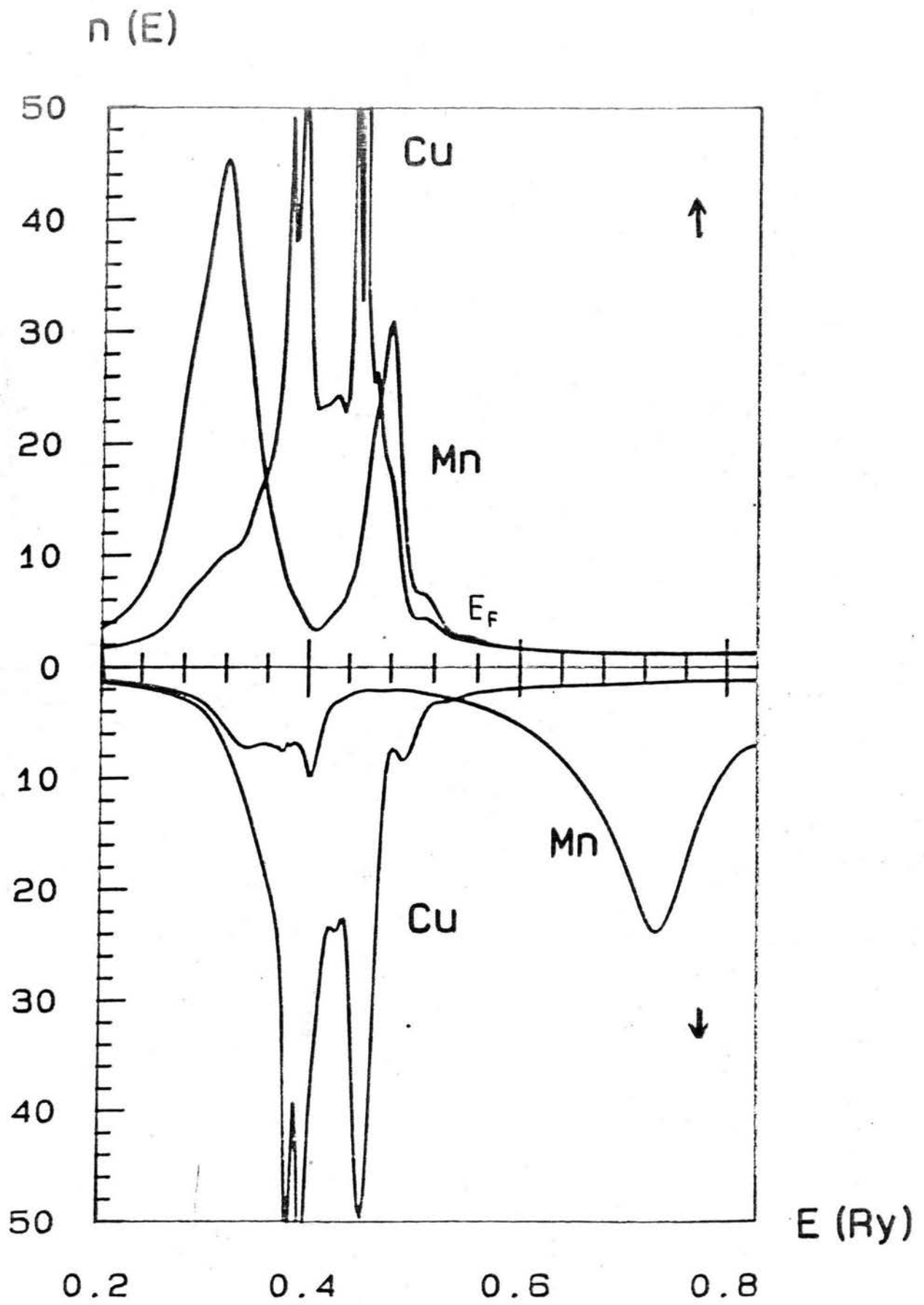
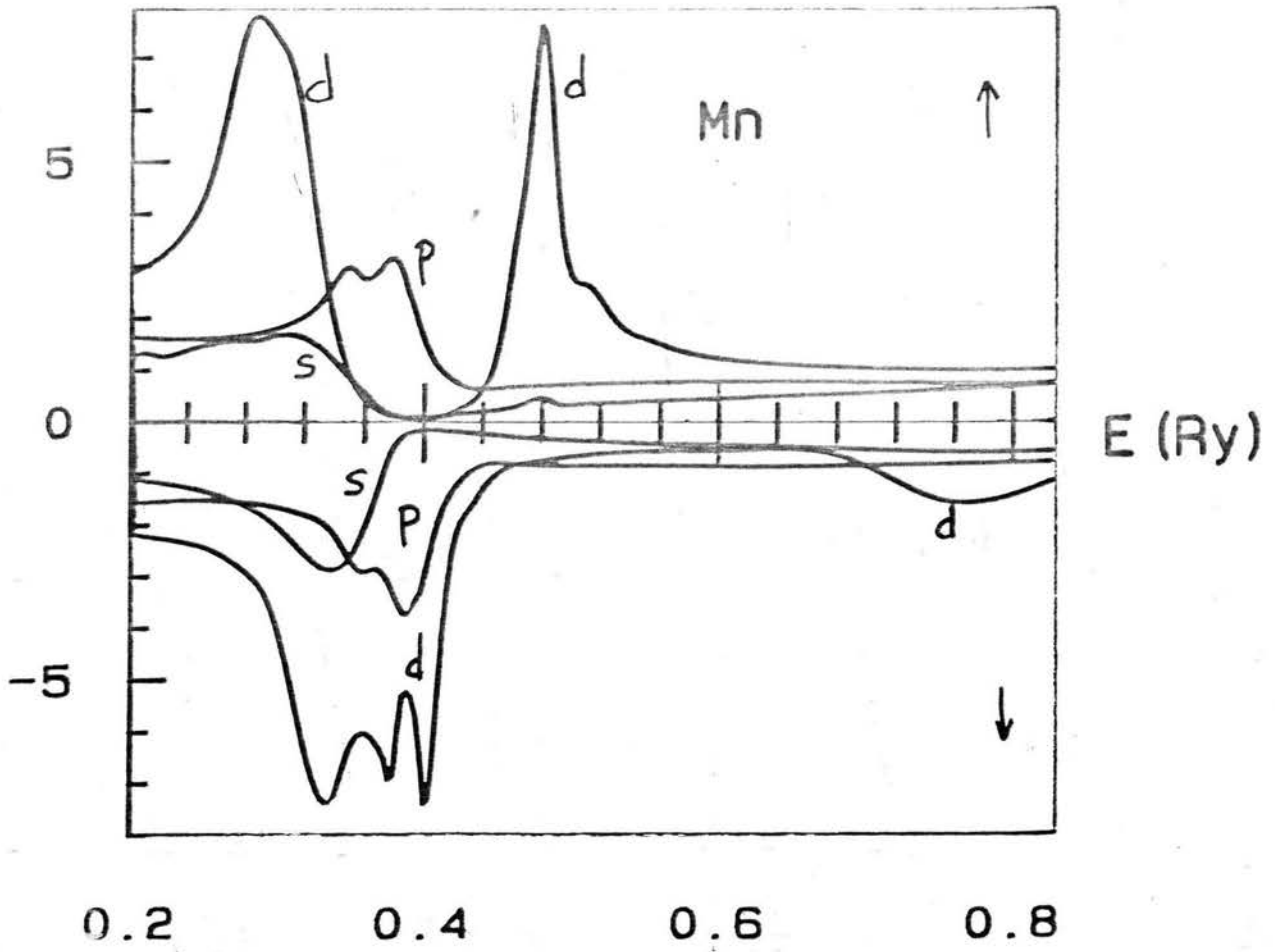


Figura 7

CDM



CDM

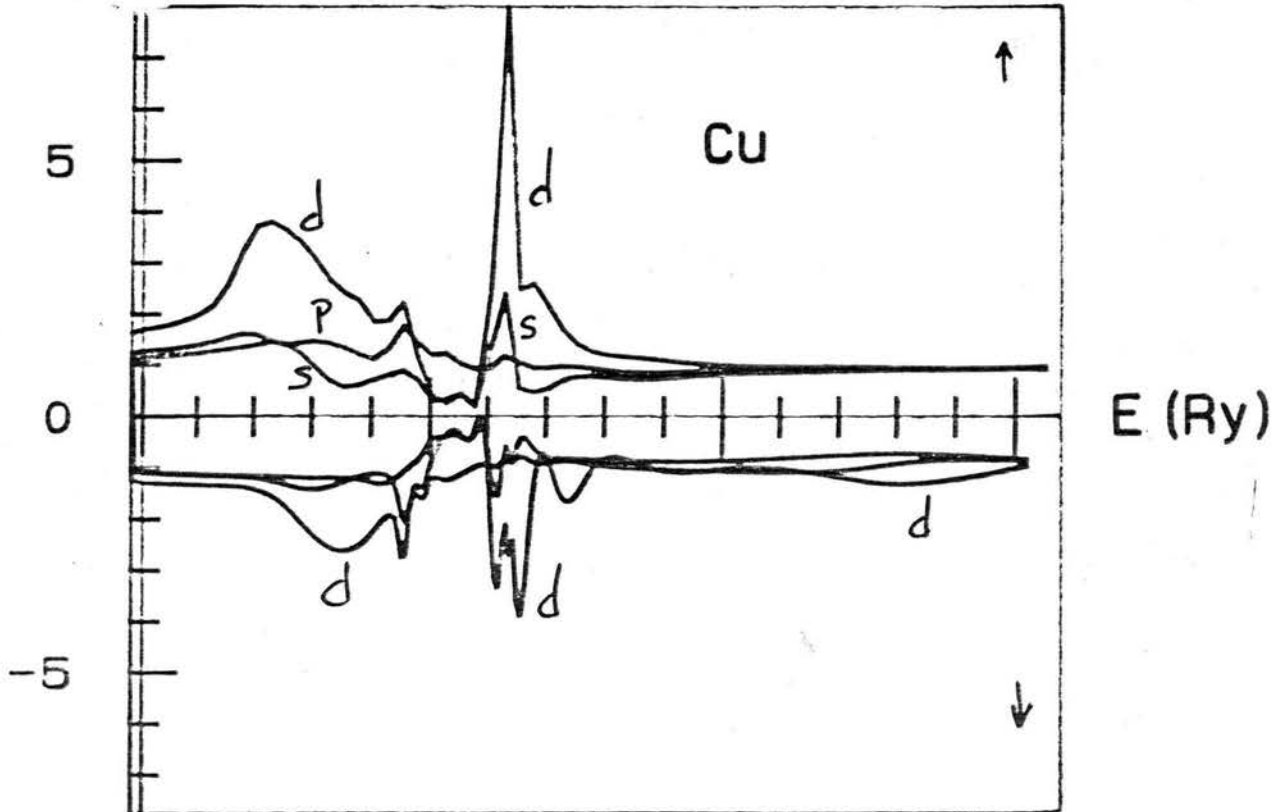


Figura 8

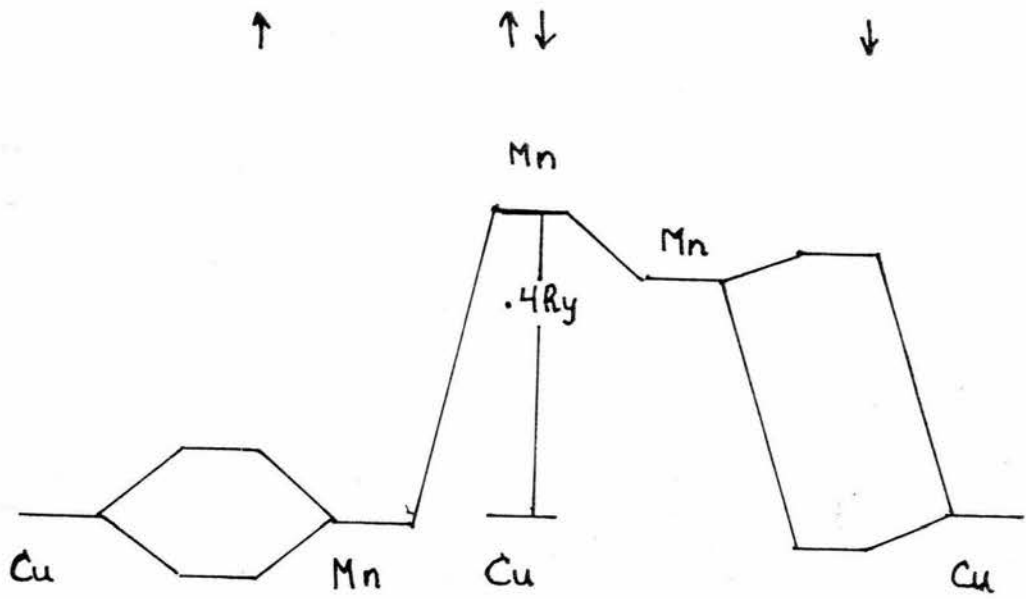
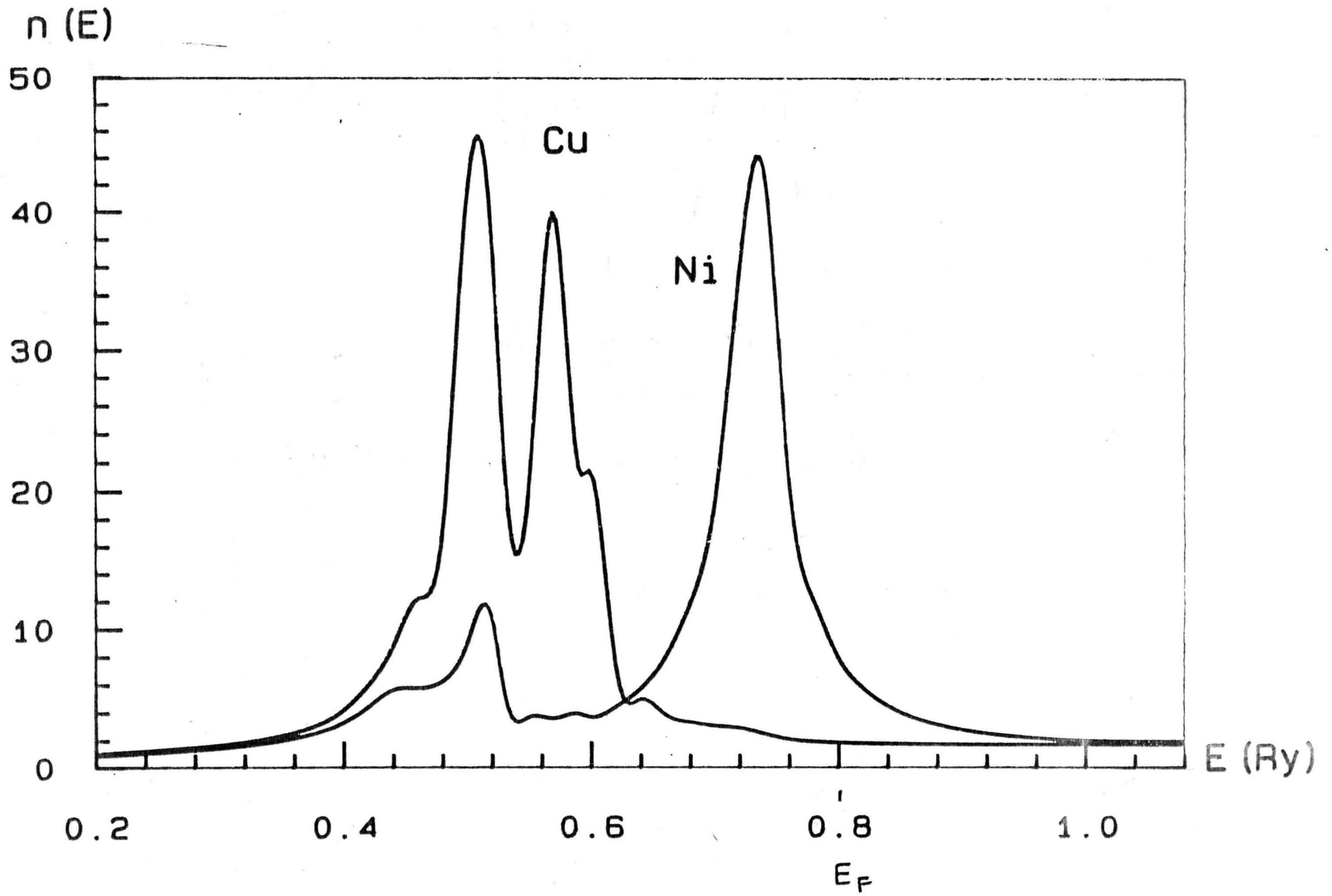
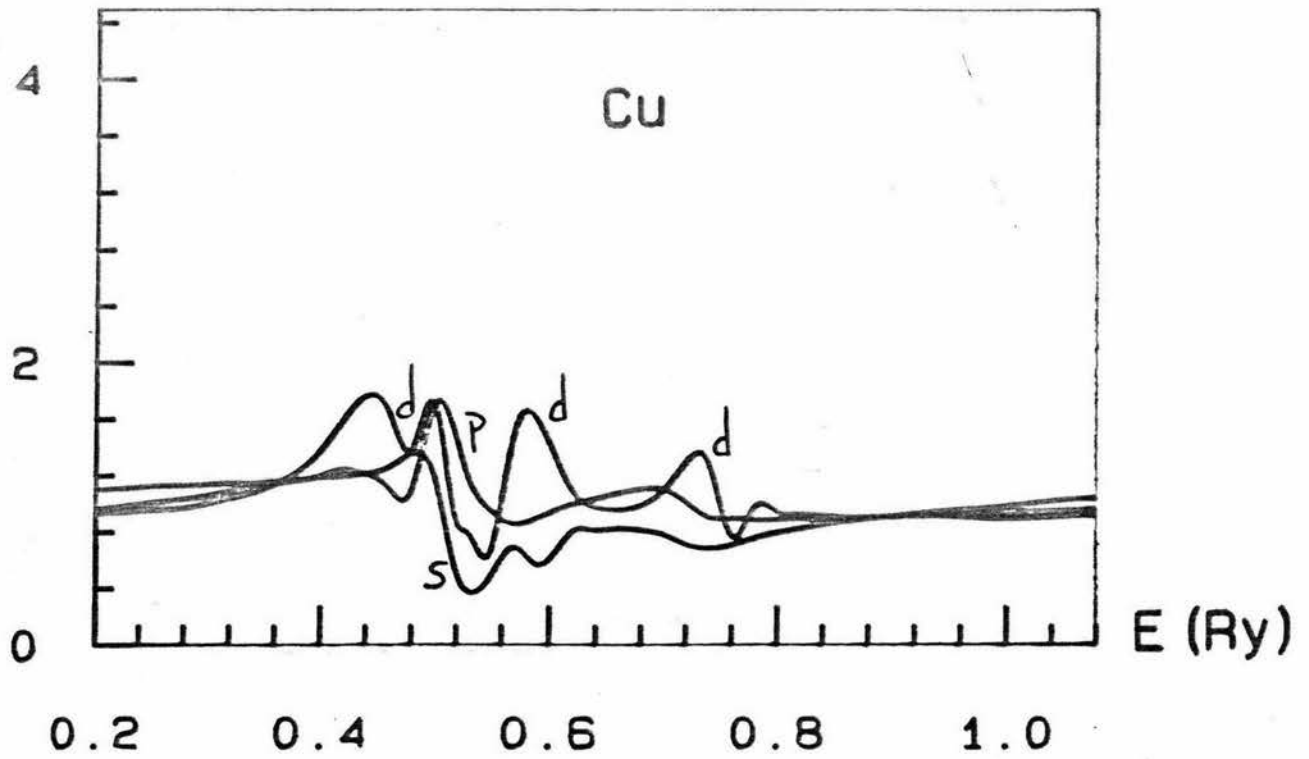


Figura 9

Figura 10a



CDM



CDM

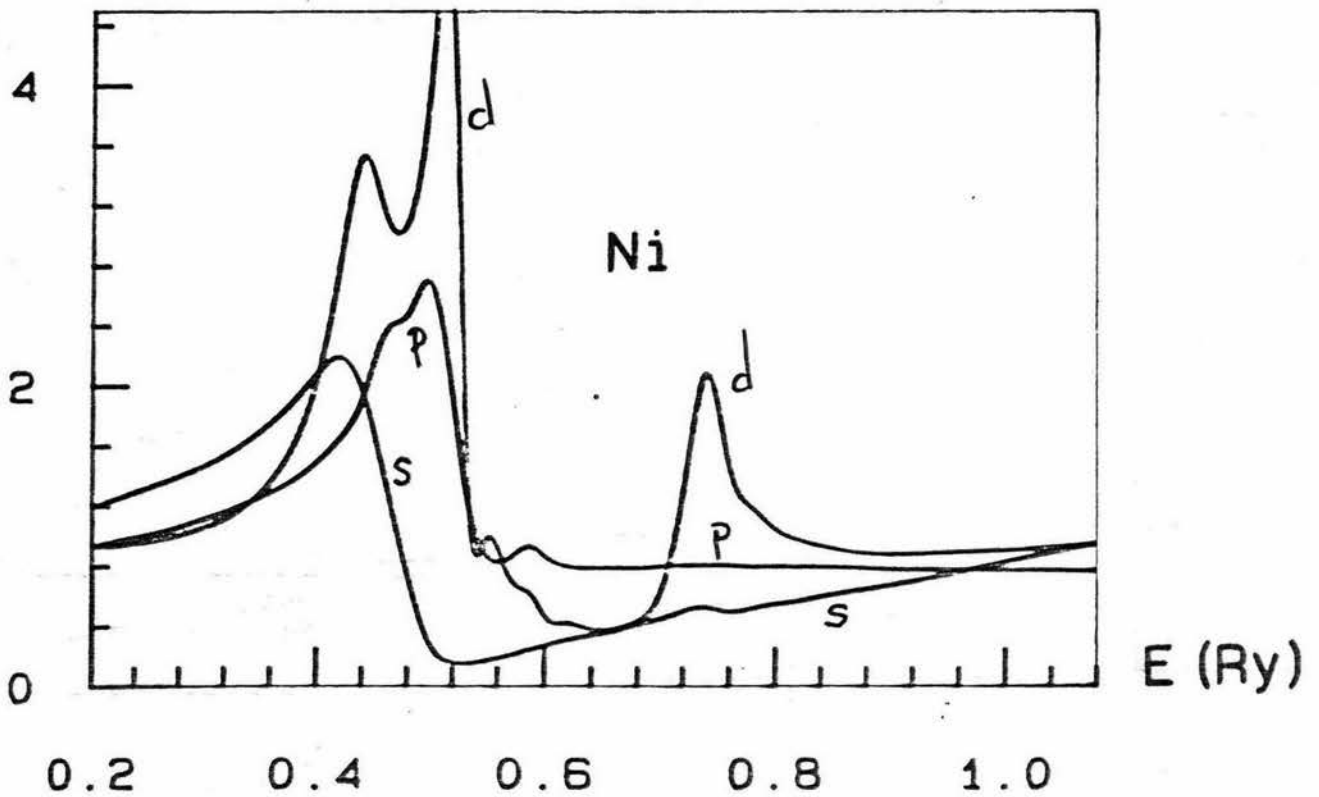
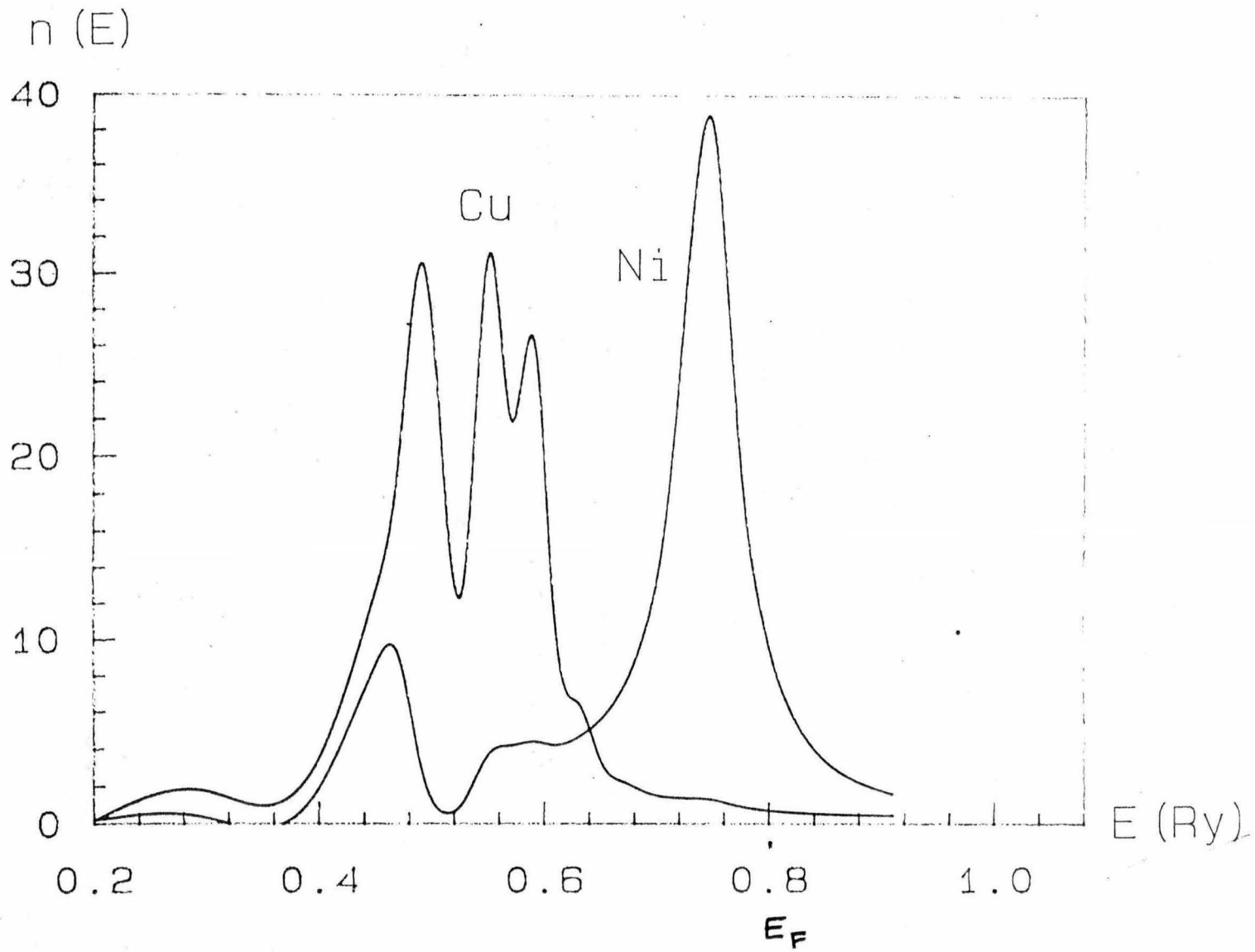
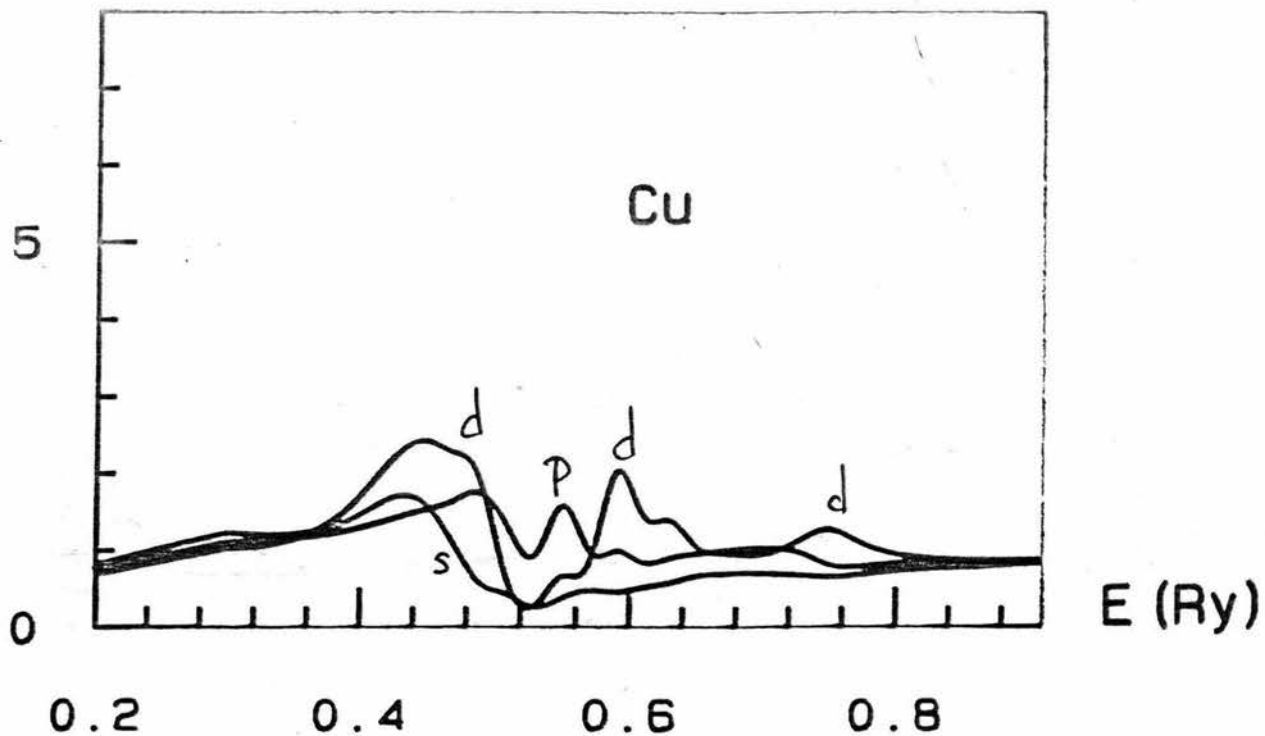


Figura 10b

Figura 10c



CDM



CDM

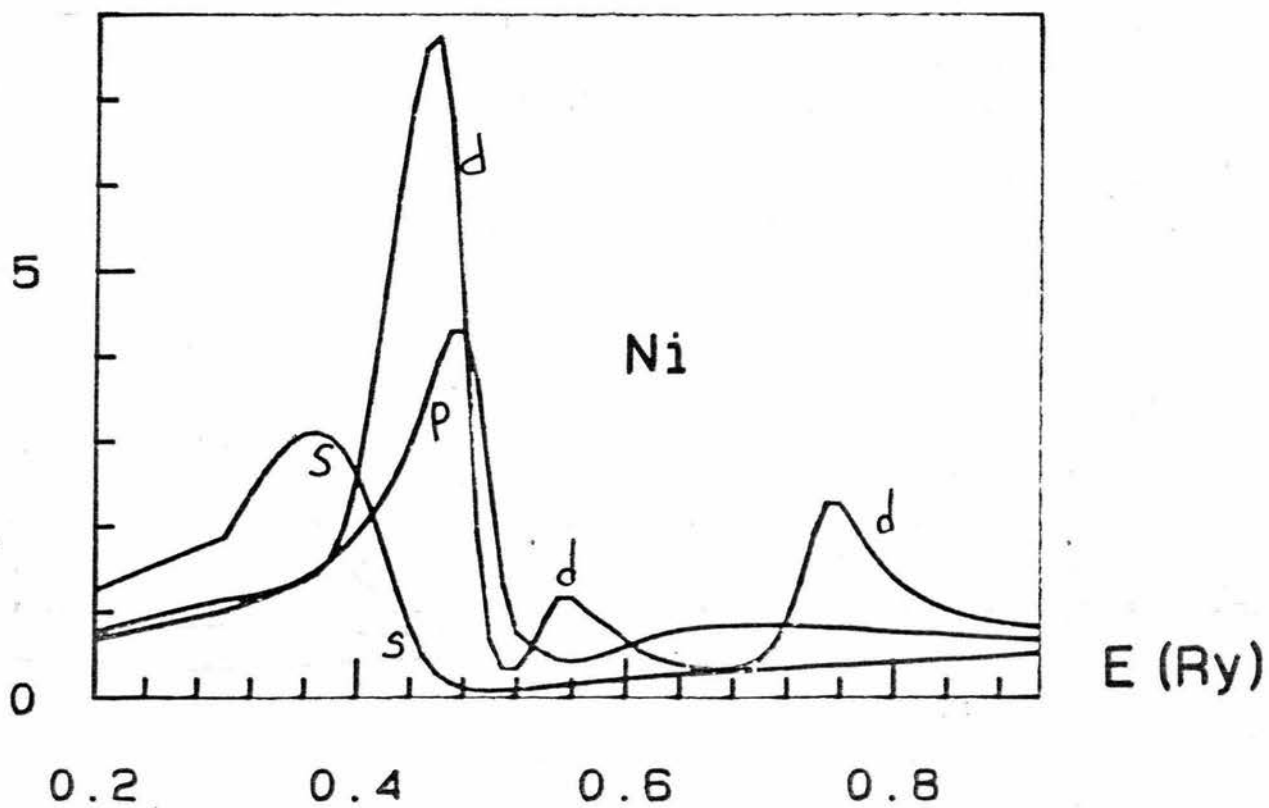


Figura 10d

$V(r)$

