



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estado moderno en el estudio de los superconductores en base de hierro al nivel de la correlación electrónica y logros recientes en la nanociencia y el principio de Pauli

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

MAESTRO RONALD COLUMBIÉ LEYVA

TUTOR PRICIPAL:

DR. C. ILYA KAPLAN SAVITSKY

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JACQUES SOULLARD SAINTRAIS

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Dedicatoria

Quisiera dedicar el presente trabajo con gran cariño a mis compañeros cubanos presentes siempre. Como todos son extremadamente celosos, no los nombraré, sin embargo, todos ellos saben que los tengo en mi mente.

Esta tesis doctoral también se la dedico a mis padres, que se han sacrificado toda su vida para que yo alcance mis sueños, que siempre me han aconsejado de la mejor manera posible y que han sido una piedra angular en mi vida. También a mi adorada familia tanto la holguinera como la matancera que se han preocupado tanto y se hacen sentir en todo momento justo como si estuviesen a mi lado.

Y a mi idolatrada esposa, por su paciencia, dedicación, compromiso, comprensión y apoyo constante, sin quien nada de esto fuera posible.

Agradecimientos

Este esfuerzo de cuatro años no hubiera sido posible sin las personas, las organizaciones e instituciones a las que tan enormemente les estoy agradecido. Quisiera reconocer al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologías** de México, **CONACyT**, por su apoyo económico para el desarrollo de los estudios de doctorado por el cual estoy enormemente agradecido. Al personal del **IIM-UNAM** que siempre han estado atentos a las necesidades para la realización de la investigación. También me gustaría agradecer al **posgrado** de Ciencia e Ingeniería de los Materiales por la oportunidad de ingresar a tan prestigioso posgrado y por mantenerse al tanto en todo momento del avance del estudio doctoral.

Siento un enorme agradecimiento por mi asesor de tesis **Dr. Ilya Kaplan**, le agradezco que me haya compartido una pequeña parte de sus vastos conocimientos y que haya tenido la dedicación de mostrarme las maravillas del mundo de la física, muchas gracias. A los **miembros de mi comité tutorial** les estoy agradecido por su guía constante y confianza en los estudios realizados.

Al equipo de super-cómputo cuyo apoyo en la realización de los cálculos fue crucial. Al **Mtro. Alberto López** por su apoyo en el desarrollo del proyecto de investigación. Me gustaría agradecer también al **Dr. Ulises Miranda** por su colaboración en la implementación de los cálculos en la suite de programas MOLPRO y por sus comentarios oportunos. A todos muchas gracias.

Resumen

El estudio de la superconductividad cultivó la imaginación de prominentes científicos del siglo XX y aún en este siglo XXI resulta un tema fascinante. En 1957 se formuló un mecanismo para la superconductividad que funcionaba con una alta precisión para los materiales superconductores convencionales [1, 2], pero esta teoría falla para los Superconductores de Alta Temperatura Crítica (HTSC, siglas por sus palabras en inglés y T_c para designar la temperatura crítica). Aún en la actualidad, no se conoce con precisión un mecanismo que funcione con precisión para los HTSC. Para establecer cuál puede ser este mecanismo de la superconductividad en los HTSC se propone estudiar comparativamente la estructura electrónica de los superconductores en base de hierro en presencia de diferentes dopantes y determinar algunas particularidades del mecanismo de la superconductividad de alta T_c . En la presente tesis doctoral se emplea el Método de Cúmulo Embebido (ECM, siglas por sus palabras en inglés) al nivel de correlación electrónica. Como fue demostrado en nuestros estudios anteriores [3, 4], este método es el más apropiado para estudiar la influencia de los dopantes en la estructura electrónica de los HTSC. El método ECM se describe en detalle en la sección Metodología de la presente tesis. En los cálculos cuánticos del cúmulo seleccionado es importante considerar la correlación electrónica debido a las propiedades presentes en los superconductores en base de hierro. En los estudios anteriores [3, 4] empleando el método ECM, la correlación electrónica se tomó en cuenta al emplear el método de la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset de segundo orden de capa abierta, este método también se conoce como MP2. Los cálculos presentes revelan los cambios de la estructura electrónica responsable de la superconductividad en el material estudiado, $BaFe_2As_2$, en presencia de diferentes dopantes. Los resultados obtenidos muestran que existe una transferencia de carga desde los átomos vecinos hacia el átomo dopante Rh o Pd al ser sustituido el Fe central en el cúmulo seleccionado. Del estudio de la población orbital natural se concluye que la transferencia de carga y de espín son completamente independientes. Existen poblaciones orbitales con carga de un

electrón sin población de espín, semejantes al holón de Anderson. Por tanto, es posible que el mecanismo de superconductividad en estos materiales sea el propuesto por Anderson en su teoría del Enlace de Valencia Resonante.

Índice

Dedicatoria	1
Agradecimientos.....	2
Resumen	3
Introducción	7
1 Superconductores en base de hierro.....	30
2 Algunos de los mecanismos de la superconductividad	35
2.1 EL HAMILTONIANO BCS Y EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA DEL PAR DE COOPER.....	36
2.2 OTRO MECANISMO PARA LA SUPERCONDUCTIVIDAD	40
2.2.1 Las fluctuaciones del espín antiferromagnético	41
3 Metodología para el cálculo al nivel de correlación electrónica del Cúmulo Embebido	44
3.1 ALGUNAS APROXIMACIONES NECESARIAS.....	44
3.2 EL MODELO DE HARTREE-FOCK (HF)	48
3.3 EL MODELO DE COMBINACIÓN LINEAL DE ORBITALES MOLECULARES	52
3.4 LOS MÉTODOS DE CAPA ABIERTA NO RESTRINGIDA DE HARTREE-FOCK (UHF) Y DE CAPA ABIERTA RESTRINGIDA DE HARTREE-FOCK (ROHF).....	55
3.5 TEORÍA DE PERTURBACIÓN DE MÖLLER-PLESSET	57
3.6 METODOLOGÍA DEL CÚMULO EMBEBIDO	60
3.7 POTENCIAL DE MADELUNG	62
3.8 EL CÚMULO	63
3.9 CÁLCULOS CUÁNTICOS DEL CÚMULO	66
4 Resultados de los cálculos y análisis.....	70
4.1 EL ESTADO BASE	70
4.2 ANÁLISIS DE LOS ORBITALES MOLECULARES Y SU CONEXIÓN CON LA APARICIÓN DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD	76
4.3 ANÁLISIS DE LA POBLACIÓN NATURAL: LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA.....	79
4.4 ANÁLISIS DE LA POBLACIÓN NATURAL: LA DISTRIBUCIÓN DE ESPÍN	84
Conclusiones	89
Referencias	91
Artículos Publicados.....	107
ARTÍCULO PUBLICADO EN CAMBRIDGE PRESS: MRS ADVANCES.....	107
ARTÍCULO PUBLICADO EN MATERIALS TODAY PROCEEDINGS	115

Introducción

En 1911 el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes [5] descubrió la superconductividad en alambres de Mercurio. Este descubrimiento fue la culminación de la historia fascinante para alcanzar bajas temperaturas.

En aquellos días, principio de los años 1900, varios equipos de investigadores se encontraban enfrascados en alcanzar temperaturas tan bajas, tal que fuera posible licuar el Helio, los principales contendientes eran James Dewar en Londres y Kamerlingh Onnes en Leiden. Para la licuefacción (ebullición) del Helio son necesarias temperaturas extremadamente bajas, tan bajas como $-269.95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3.2 K). El 10 de Julio de 1908, Kamerlingh Onnes logró licuar el helio, siendo el primero en alcanzar tan extremadamente bajas temperaturas y abriendo la puerta hacia un universo desconocido hasta entonces, la materia condensada [6].

Entonces en 1911, Kamerlingh Onnes asombró una vez más al mundo al presentar el novedoso fenómeno que denominó “*supraconductividad exótica*”. En esos días, Onnes se encontraba realizando sus experimentos en la resistividad de alambres de mercurio y de oro a muy bajas temperaturas, ya que era el único que podía alcanzarlas. Resultó ser que cuando el alambre de mercurio se enfriaba por debajo de una temperatura crítica, $T_c = 4.19\text{ K}$, la resistividad desaparecía abruptamente, ver Figura 1. El término “ T_c ” se emplea en el campo de la física (termodinámica) para denominar una temperatura crítica, que no es más que una temperatura a la cual ocurren cambios de fase o cambian las propiedades en un material ya sea la estructura, el magnetismo, o resistividad.

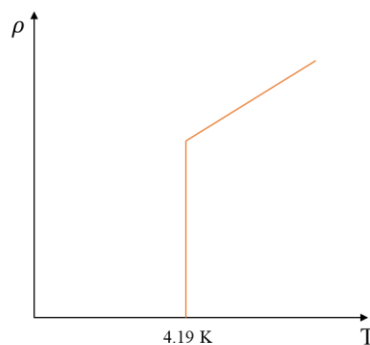


Figura 1. Resistividad del mercurio contra la temperatura.

El fenómeno descrito en los apuntes de laboratorio en Leiden conmocionó a la comunidad científica. Solo 2 años luego del descubrimiento de la superconductividad, en 1913, se le otorgó el premio Nobel de física a Kamerlingh Onnes [7] por sus estudios de la materia a bajas temperaturas que condujo al descubrimiento del helio en estado líquido.



Figura 2. Heike Kamerlingh Onnes,

Lograr estas temperaturas tan bajas le fue posible a Kamerlingh Onnes ya que él fue el primero en obtener el helio líquido como se describió con antelación. Sin embargo, con los conocimientos disponibles en ese entonces no era posible explicar el comportamiento de estos materiales a tan bajas temperaturas. La explicación de este fenómeno pudo hacerse solo a través de la mecánica cuántica, que fuera formulada tiempo después.

Los conceptos de la mecánica cuántica se formularon en 1925. Los primeros estudios sobre la mecánica cuántica fueron publicados por Heisenberg, Born y Jordan [8, 9] empleando un formalismo matricial. Heisenberg creó el formalismo matemático de las matrices para su estudio, ya que no tenía conocimiento de que estas eran empleadas en las matemáticas desde hace tiempo. Esto fue expresado en el artículo de Born y Jordan [9], ya que Born sí tenía conocimiento de matrices y las empleaba a menudo en sus conferencias. En el mismo 1925, de Broglie [10] en su tesis doctoral sugirió el dualismo partícula onda. Al año siguiente, Schrödinger [11, 12] basándose en el dualismo partícula onda, introdujo la función de onda, ψ , para describir las micropartículas, formulando así su famosa ecuación.

En esos días, uno de los experimentos que todavía no se habían descrito en su totalidad era el efecto Zeeman anómalo en campos magnéticos fuertes. En este efecto, el espectro óptico presentaba una doble estructura, como se puede ver en la Figura 3.

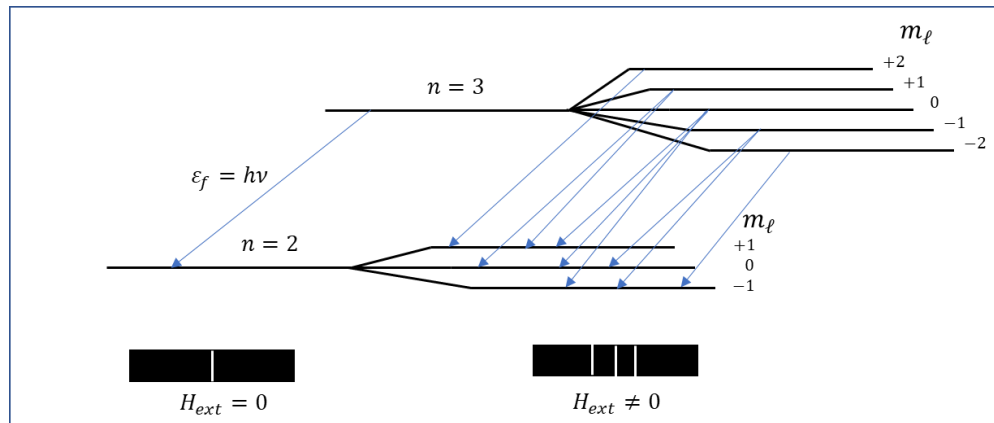


Figura 3 Efecto Zeeman anómalo. Cuando el campo magnético externo es cero se observa solamente una línea en el espectro de emisión. Cuando el campo magnético externo es diferente de cero se observan un espectro doble.

Para explicar esto Pauli, con apenas 25 años, formuló su famoso principio. En sus estudios del efecto Zeeman anómalo, Pauli buscaba la forma de explicar de la manera más simple posible la doble estructura del espectro óptico de los metales alcalinos. En diciembre de 1924, Pauli envió un artículo sobre el efecto Zeeman [13], en este, él mostró que la teoría de Bohr, la cual se basaba en el momento angular distinto de cero para una capa cerrada tal como la capa K de los átomos alcalinos, era incorrecta y que las capas cerradas de los átomos no tenían momento angular, ni momento magnético. Pauli concluyó que, en lugar del momento angular de una capa cerrada del núcleo atómico, debía existir una nueva propiedad cuántica del electrón, e introdujo lo que posteriormente se conocería como “el espín”, en su artículo escribiría:

“De acuerdo con este punto de vista, la doble estructura del espectro alcalino ... es debido a una propiedad de la teoría cuántica de los electrones que presenta dos valores, la cual no puede ser descrita desde el punto de vista clásico.”

Esta propiedad cuántica no clásica del electrón que presenta dos valores actualmente se conoce como el *espín*. La intuición de Pauli era extrema, se anticipó a

formular la naturaleza cuántica del momento angular del electrón tiempo antes de la creación de la mecánica cuántica moderna.

Basándose en sus resultados sobre la clasificación de los términos espectrales en campos magnéticos fuertes, Pauli concluyó que un electrón debe ocupar un nivel energético completamente no degenerado. Luego formularía su principio de la siguiente forma [14]:

“En un átomo no pueden existir dos o más electrones equivalentes, para los cuales, en campos magnéticos fuertes, los valores de los cuatro números cuánticos coincidan. Si un electrón existe en un átomo para el cual todos estos números tienen valores definidos, entonces este estado está ‘ocupado’.”

En este artículo Pauli introdujo los cuatro números cuánticos de un electrón simple, n, ℓ, j, m_j , (de acuerdo con las convenciones modernas). Los números n y ℓ son los bien conocidos, incluso desde esos tiempos, número cuántico principal y de momento angular orbital. El número j es el momento angular total, siendo $j = \ell \pm 1/2$, y m_j es la proyección. De esta forma Pauli introdujo un nuevo número cuántico, j , que tendría dos valores $\pm 1/2$ cuando $\ell = 0$. En su artículo, Pauli no presentó ninguna interpretación física, pues estaba seguro de que no podría ser descrito en términos de la mecánica clásica.



Figura 4 Wolfgang Pauli

En su conferencia tras la entrega del premio Nobel, Pauli [15] expresaría:

“...los físicos encuentran difícil de entender el principio de exclusión, ya que no se le dio ningún significado físico en términos de un modelo al cuarto grado de libertad del electrón.”

Sin embargo, no todos los físicos pensaban igual. Jóvenes científicos, primeramente, Ralph Kronig, luego George Uhlenbeck junto a Samuel Goudsmit, sin considerar las palabras de Pauli, trataron de dar una explicación desde un punto de vista de la física clásica al cuarto grado de libertad del electrón. Ellos sugirieron el modelo clásico de un electrón que gira. Esta dramática historia se describe en el libro [16].

En aquellos días, los principales problemas de la física se discutían en las conferencias de Solvay. En la celebración de la quinta conferencia que se efectuó en 1927, tan solo 2 años luego de la creación de la mecánica cuántica, participarían los científicos más famosos y creadores de esta teoría, incluyendo a Einstein, Dirac, Heisenberg, Schrödinger, Bohr, Born por solo mencionar algunos. También participó Marie Curie, archirreconocida por sus estudios en la radiación e inspiración de muchas féminas en las ciencias.

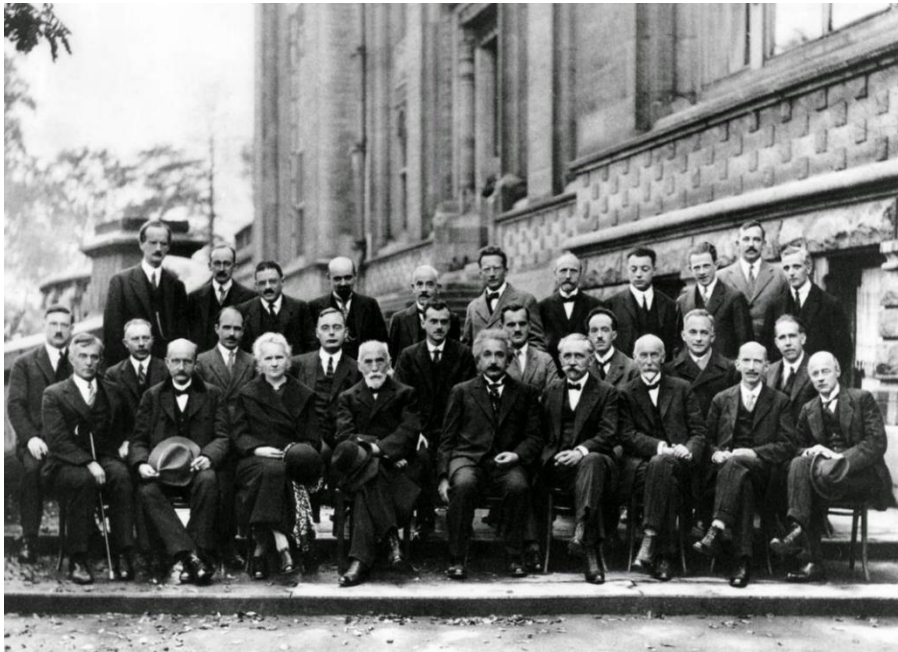


Figura 5 Quinta Conferencia de Solvay celebrada en 1927

En esta conferencia, estaba presente el joven W. Pauli, quien como mencionamos anteriormente, formuló su principio antes de la creación de la mecánica cuántica. Luego de la creación de la mecánica cuántica, Heisenberg [17] e independientemente Dirac [18] formularon el Principio de Exclusión de Pauli (PEP) como consecuencia de la antisimetría de la función de onda de Schrödinger.

Es importante mencionar que Kaplan en varios artículos [98, 99, 100, 101] y más recientemente en dos publicaciones [102, 103] presentadas en la revista "Symmetry (Bern)" ha estudiado los fundamentos teóricos del PEP. En sus publicaciones analiza las propiedades de sistemas de partículas idénticas que no obedecen el PEP. En estos artículos se estudian en detalle las propiedades de sistemas cuánticos de N partículas idénticas sin las restricciones que impone PEP. El autor asumió que todas las posibles simetrías de permutaciones eran posibles. Las partículas elementales se clasifican en fermiones y bosones, de acuerdo con la estadística a la que responden. Los electrones son fermiones y su función de onda total es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones, por su parte los fotones (tales como los cuantos de luz) son bosones y su función de onda es simétrica.

Por ejemplo, en su artículo [101], el autor probó al nivel de teorema que el principio de indistinguibilidad de partículas idénticas es insensible a la simetría de la función de onda y se satisface por funciones de onda con cualquier simetría de permutaciones de las funciones de onda. Luego el autor concluye que el principio de indistinguibilidad no puede emplearse para la verificación del PEP y que las pruebas que se presentan en los libros de texto [104, 105, 106, 107, 108] son incorrectas.

Aunque el Principio de Exclusión de Pauli no se puede derivar de otros principios fundamentales de la mecánica cuántica, este no puede considerarse un postulado ya que todas las opciones de simetrías para la función de onda total, exceptuando la representación irreducible de una sola dimensión, no son permitidas. **La existencia en la Naturaleza de simetrías de permutaciones simétricas y antisimétricas no es accidental.** Estas se encuentran en estrecha relación con la identidad de las partículas y su independencia.

Como expresaría Kaplan [19] en sus conclusiones

“No podemos esperar que en el futuro se descubra alguna partícula elemental desconocida que no sea fermión o bosón”.

También es importante señalar que la existencia de la denominada estadística fraccional no contradice PEP. De acuerdo con la estadística fraccional, que se describe en el libro [16] en la subsección 5.4, en el espacio bidimensional (2D) puede existir un continuo de casos intermedios entre bosones y fermiones. Esto fue demostrado inicialmente por Leinaas y Myrheim [20] y luego por Wilczek [21], quienes introdujeron los *anyones* que obedecen cualquier estadística. Sin embargo, los *anyones* no son partículas, son cuasipartículas (excitaciones elementales) en el espacio 2D. Las partículas existen en el espacio 3D, para estas, como bien se establece en PEP, solo las simetrías de bosones y fermiones son permitidas.

Hasta la fecha todos los datos experimentales concuerdan con PEP. Diferentes experimentos con una elevada precisión buscaron la verificación del principio de exclusión, donde no se detectaron las transiciones prohibidas de Pauli y justo esto lo analizó Kaplan en su revisión [22].

Actualmente, no se conoce ningún fenómeno descrito por la mecánica cuántica donde PEP no se satisfaga. Esto se confirmó por los cálculos precisos presentados en el libro [23], en donde PEP se tomó en cuenta. También los cálculos mecánico-cuánticos para la energía de disociación realizados por Kolos y Rychlewski [24] e independientemente por Wolniewicz [25] para el primer potencial de ionización se encuentran por completo de acuerdo con los resultados experimentales, como se muestra en la Tabla 1.1 del libro [23]. Esto no es solamente una confirmación de PEP, sino también una conclusión de que las moléculas al igual que los átomos y sólidos, obedecen las mismas leyes de la mecánica cuántica.

“Al nivel de la nano-escala no se puede distinguir entre sistemas químicos y físicos”.

Luego de que se formulara la mecánica cuántica en la década de 1920, en 1933, Meissner y Ochsenfeld [26] obtuvieron experimentalmente el efecto que luego sería conocido como el efecto Meissner. Los autores [26] descubrieron que dentro de un superconductor el campo magnético desaparece, como se presenta en la Figura 6. De acuerdo con sus resultados [26], el estado superconductor es un estado termodinámico en equilibrio y no un estado excitado de la materia como se llegó a pensar.

Un año después, Gorter y Casimir [27] propusieron un modelo de dos fluidos, donde la densidad total de electrones era la suma de las densidades de electrones superconductores y electrones normales. Este estudio fenomenológico se basó en las leyes fundamentales de la termodinámica aplicadas al estado superconductor y obtuvieron que el calor específico es independiente del campo magnético externo.

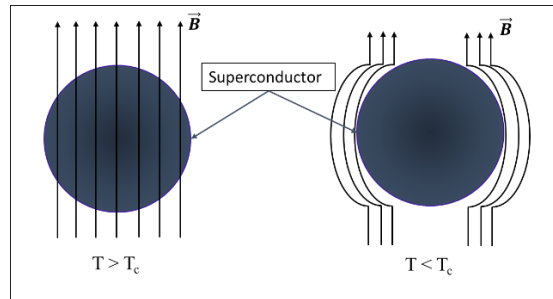


Figura 6. El efecto Meissner: Las líneas representan el campo magnético aplicado; cuando la temperatura del material superconductor está por debajo de T_c el campo magnético se expulsa del interior del material.

La siguiente contribución importante a la teoría de superconductores la realizaron Heinz London y Fritz London [28, 29] en 1935. Los hermanos London desarrollaron una descripción macroscópica de la electrodinámica de un superconductor. Postularon la siguiente ecuación como la ecuación fundamental, reemplazando a la ecuación de Ohm para los superconductores,

$$\nabla \times (\zeta \mathbf{J}) = -\frac{1}{c} \mathbf{H}, \quad (1)$$

donde, \mathbf{J} es la densidad de corriente, \mathbf{H} es el campo magnético, $\zeta = \frac{m}{n_s e^2}$ es una constante positiva por definición, siendo m la masa de los electrones, e su carga y n_s denota los electrones en el estado superconductor. Al considerarse esta ecuación en las ecuaciones

de Maxwell para el campo magnético se obtiene el efecto Meissner. Es decir, $\mathbf{H} = 0$ en el interior de un superconductor.

Durante el período de 1935 – 1937 Lev V. Shubnikov, antiguo estudiante de Kamerlingh Onnes, tras su regreso a Ucrania, se encontraba estudiando las propiedades magnéticas de los metales y aleaciones superconductoras. Shubnikov *et al.* [30, 31] demostraron que en las aleaciones metálicas PbTl_2 y PbBi , el campo magnético externo comienza a permear la superficie del superconductor a partir de un primer valor crítico del campo magnético externo. Cuando el campo magnético externo alcanza un segundo valor crítico los autores [31] encontraron que se destruye el estado superconductor. Esto pasaría a llamarse posteriormente como superconductores de tipo II. El comportamiento de los superconductores de tipo II sería explicado por la teoría de Ginzburg-Landau [32, 33] que sería posteriormente generalizado y completado por A.A. Abrikosov [34, 35].

Ya en la década de 1950 se llevarían a cabo una serie de descubrimientos que culminarían con la fabulosa teoría microscópica de la superconductividad BCS. En 1950, C. A. Reynolds [36] e independientemente E. Maxwell [37] descubrieron el efecto isotópico en experimentos. Mencionemos que este es otro Maxwell y no James Maxwell, creador de sus famosas ecuaciones. El efecto isotópico establece que la temperatura crítica para un superconductor tiene un comportamiento de la forma,

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad (2)$$

donde M es la masa del isótopo. Esto indica que a menor masa de los isótopos de un superconductor mayor será su temperatura de transición.

En 1954, Fröhlich [38] consideró la interacción de los electrones con el campo vibracional y construyó el Hamiltoniano que emplearía luego en la teoría BCS [1, 2] que fuera formulada en 1957, ver más abajo y en la Sección 2.1. La teoría de Fröhlich se ajustaba de manera precisa a los resultados experimentales reportados por E. Maxwell [37] e independientemente por Reynolds [36]. Lo importante aquí, es que la interacción electrón-fonón es responsable del mecanismo superconductor debido al efecto isotópico.

Justamente esto fue demostrado por Cooper en la teoría BCS [1, 2] que se describe a continuación.

En el mismo año 1950, la teoría fenomenológica macroscópica de la superconductividad fue propuesta por Vitaly L. Ginzburg y Lev D. Landau [32, 33] (teoría G-L), ambos recibieron el premio Nobel, pero en momentos diferentes, Landau en 1962 y Ginzburg en el 2003, ver también la parte dedicada a Abrikosov al final de esta sección.

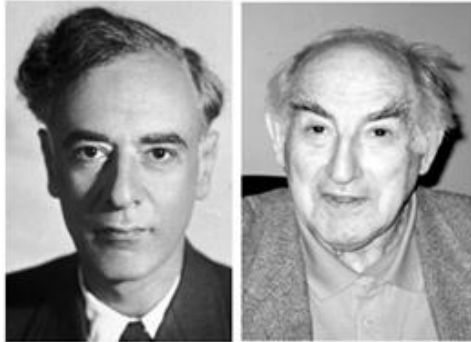


Figura 7. Lev D. Landau y Vitaly L. Ginzburg

La teoría de G-L [32, 33] se basó en la teoría de las transiciones de fase de segundo orden desarrollada por Landau y que se presenta en su quinto volumen de su curso de física teórica [39]. De acuerdo con los autores [32, 33], los superconductores presentan una transición hacia la fase superconductor de segundo orden. Las transiciones de fase de segundo orden son un proceso continuo donde solo cambia abruptamente la simetría del cristal cuando se alcanza la temperatura de transición y no están acompañadas por absorción o liberación de calor [39]. Esto es evidenciado por un salto en el calor específico cuando se alcanza la temperatura de transición, como se puede observar esquemáticamente en la Figura 8.

En este tipo de transiciones aparece un parámetro η que es diferente de cero en la fase ordenada (fase superconductor) y es igual a cero en la fase desordenada (fase normal). Este parámetro en la teoría G-L se denominó por Ψ , es conocido como el “*parámetro de orden*”. La selección realizada por G-L en su teoría es similar a la función de onda para los electrones superconductores. Dicha función de onda es compleja, $\Psi(r) = |\phi(r)|^2 e^{i\varphi(r)}$, aquí $|\phi(r)|^2$ representa el número de electrones superconductores.

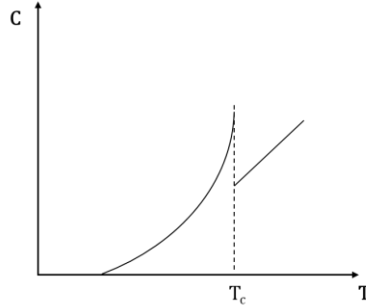


Figura 8. Comportamiento del calor específico contra la temperatura de un material superconductor.

Para temperaturas por encima de T_c , $\Psi = 0$ y para temperaturas por debajo de T_c , $\Psi \neq 0$ en el estado de equilibrio termodinámico. Los autores [32, 33] emplearon inicialmente una expansión en serie de potencias de la energía libre de Gibbs en función del parámetro de orden y definieron un vector potencial para lograr la invarianza traslacional necesaria para describir el fenómeno en su aproximación fenomenológica. En su teoría [32, 33], ellos presentaron el parámetro de G-L, κ . Este parámetro relaciona la longitud de penetración de London $\lambda_L(0)$ y con la longitud de coherencia ξ_0 de la forma $\kappa(T_c) \propto \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0}$. En la teoría G-L, los superconductores se clasifican en dos tipos atendiendo al comportamiento del parámetro de G-L en presencia de campo magnético externo, tipo I y tipo II, justo como demostraron Shubnikov *et al.* [30, 31] en sus experimentos.

Esta teoría permitió expresar la tensión superficial entre las fases superconductoras y normal en función del campo magnético crítico y demostraron que la profundidad de penetración depende de la fuerza del campo magnético en los superconductores. Esto permitió describir las propiedades de un material superconductor cerca de la temperatura de transición T_c . G-L demostraron que el campo magnético crítico externo se incrementa al disminuir el espesor de una placa superconductora y que la corriente crítica para destruir el estado superconductor en una placa decrece al incrementar su espesor.

El siguiente paso importante lo realizó Gor'kov [40] en 1959, dos años luego de la formulación de la teoría BCS. Gor'kov realizó la derivación microscópica de las ecuaciones de G-L. Es importante señalar que en sus ecuaciones la carga eléctrica es igual a $2e$, la cual corresponde a la carga de un par de Cooper. Gor'kov también interpretó

que el parámetro de orden en la teoría de G-L correspondía a la función de onda del par de Cooper.

En este punto es interesante hacer una nota histórica relacionada con las leyes fundamentales de la naturaleza. En 1956, Tsung-Dao Lee y Chen-Ning Yang [41] predijeron teóricamente que, en las interacciones débiles, la paridad¹ no se conserva. Al año siguiente, su predicción fue confirmada experimentalmente por C.-S. Wu *et al.* [42]. Esto hizo acreedores del premio Nobel a Lee y Yang en el mismo 1957, ya que esta era la primera vez que se violaba una ley fundamental de la naturaleza. Es interesante como en el mismo año, Lev Landau criticó la teoría de Lee y Yang y su criticismo puede considerarse como uno de sus mayores logros en la física de interacciones débiles. Landau [43] concluyó que:

“... there is no reason to think that the law of conservation of angular momentum is untenable, we are apparently dealing here with a direct violation of the law of conservation of parity.”

De acuerdo con la teoría de Lee-Yang, la no conservación de la paridad implica asimetría espacial con respecto a la inversión. En su famoso artículo, Landau [43] señaló que la solución correcta a este problema será si se asume que en las interacciones débiles las leyes de conservación no se sostienen por separado. Esto es, la inversión espacial y la transformación de una partícula en su antipartícula, ocurren de manera simultánea y todos los procesos que involucran las partículas y antipartículas deben diferir solamente con respecto a la inversión espacial. Landau denominó a esta invarianza como “inversión combinada”. De acuerdo con la teoría de Landau, una partícula cargada será un “*mirror reflected*” de su antipartícula cargada.

En 1952 A. A. Abrikosov [34] creó su teoría en la cual predice, independientemente de la teoría G-L, que los superconductores pueden clasificarse en dos tipos de acuerdo con su comportamiento magnético, como se puede observar en la Figura 10. Abrikosov fue galardonado con el premio Nobel [44] en el 2003 junto a V. Ginzburg y A. Leggett. La

¹ Los sistemas pares son espejos reflejos uno de otro y deben comportarse de igual manera con respecto al espacio. Este principio se viola en la física de interacciones débiles.

razón de que existiera una diferencia de 50 años entre la formulación de su teoría y que obtuviera el premio Nobel se explica en la nota al pie 2.



Figura 9. Alexei A. Abrikosov

Los materiales superconductores en presencia de un campo magnético externo se comportan como un diamagneto perfecto. En los superconductores de Tipo I, cuando el campo magnético externo se aplica a una muestra y dicho campo alcanza un valor crítico, el estado superconductor se destruye y el material pasa a ser un conductor normal. Sin embargo, en los superconductores de Tipo II existen dos valores críticos del campo magnético externo. De acuerdo con la teoría de Abrikosov, cuando se alcanza el primer valor crítico del campo magnético externo, el campo magnético comienza a penetrar la superficie del superconductor, formando una fase denominada red de vórtices y se evidencia por el surgimiento de puntos/tubos de penetración en la superficie del material superconductor. Esto se puede observar en la parte derecha de la Figura 10. Luego, cuando se alcanza el segundo valor crítico del campo magnético externo el estado superconductor se destruye. Para este tipo de superconductor, en 1957 Abrikosov [35]² obtuvo las ecuaciones para la fase de la red de vórtices.

² Aunque Abrikosov obtuvo sus ecuaciones para la fase de red de vórtices en 1952, él no pudo publicarlas hasta 1957 [146] y la razón fue que Lev Landau, su tutor, no creía en la teoría de Abrikosov. En aquellos tiempos, en Rusia, solo se podían publicar los artículos si contaban con la aprobación del jefe del departamento.

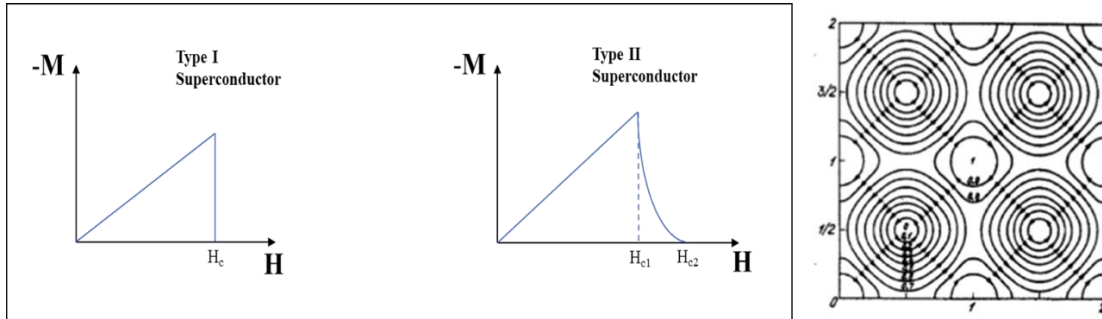


Figura 10. Superconductores Tipo I y Tipo II. A la derecha: Formación de la red de vórtices para los superconductores de Tipo II [45]

En 1957, Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) [1, 2] formularon su famosa “Teoría Microscópica de la Superconductividad”. En esta teoría se explicó por fin el mecanismo de la superconductividad después de más de 50 años desde su descubrimiento por Kamerlingh Onnes. La contribución fundamental a la teoría BCS fue la realizada por el científico nuclear Leon N. Cooper, quien introdujo los reconocidos “Cooper pairs” o “pares de Cooper” en español. Estos pares de Cooper se forman por la atracción de dos electrones, en lugar de repelerse, a través de la interacción con las vibraciones de la red cristalina denominadas fonones.

En la teoría BCS, la función de los pares de Cooper tiene una simetría espacial isotrópica. Expliquemos esto un poco más: la función de onda de un superconductor, así como la función de onda de un electrón o la función de onda total de un sistema de muchos electrones, tiene una parte espacial y una parte de espín. La parte de espín puede estar en un estado de singlete, es decir, de espín total $S = 0$, esto es, en el caso de los pares de Cooper donde los electrones tienen una proyección de espín con direcciones opuestas resultan en un espín total igual a cero. Los pares de Cooper también pueden tener la misma dirección del espín en ambos electrones teniendo un estado de triplete un espín total $S = 1$. Por otro lado, la simetría de la parte espacial se determina por el momento angular, ℓ , que puede tener diferentes valores 0 (s), 1 (p), 2 (d), ..., para simplicidad se puede pensar en la parte real de los armónicos esféricos que son solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. En una aproximación más rigurosa habría que considerar la estructura de la red cristalina y las características de la superficie de Fermi.

De este modo, la función de onda total se puede expresar como un producto de una función de onda espacial y una función de espín. Dado que los electrones responden a la estadística de los fermiones, su función de onda total es antisimétrica, esto es, si se intercambian dos electrones de la función de onda, a la función de onda resultante le corresponde un cambio de signo.

En la teoría BCS se consideraron dos electrones con espín opuestos, esto es, la parte del espín de la función de onda total del par de Cooper es antisimétrica. Como la función de onda total del par de Cooper es antisimétrica, la parte espacial debe ser simétrica y le corresponderán valores pares del momento angular $\ell = 0, 2, \dots$. Cuando la función de onda total del par de Cooper tiene $S = 0$ y $\ell = 0$, se denomina simetría s de apareamiento de la función de onda (también conocida como “*s-wave pairing*”, en inglés).



Figura 11 John Bardeen, Leon Neil Cooper, John Robert Schrieffer, Premio Nobel en Física en 1972

Por la explicación del fenómeno de la superconductividad, los creadores de la teoría BCS fueron galardonados con el premio Nobel de física en 1972. Es interesante mencionar que, en 1957, Schrieffer era un estudiante de doctorado bajo la tutela de Bardeen. Para Bardeen, este era su segundo Nobel, pues el primero lo obtuvo en 1956 por la investigación en semiconductores y el descubrimiento del efecto transistor [46]. Al año siguiente de la creación de la teoría BCS, en 1958, el distinguido físico teórico y director del Joint Institute for Nuclear Research en Dubna, N. N. Bogoliubov [47], creó independientemente su teoría original de la superconductividad.

En la teoría BCS [1, 2] se asume que la interacción entre los electrones y las vibraciones de la red cristalina es débil, también conocido como factor de acopamiento

$N(0)V$.³ En este sentido, Migdal [48] realizó trabajos incipientes para eliminar esta restricción empleando ecuaciones de campo cuántico. La extensión de la teoría BCS a sistemas con una interacción fuerte de electrón-fonón fue desarrollada por Éliashberg [49]. En su teoría, Éliashberg [49] obtuvo sus famosas ecuaciones basándose en los trabajos de Migdal para la función de vortex de la interacción electrón-fonón. Al resolverse las ecuaciones de Éliashberg se puede determinar la termodinámica del estado superconductor. Exactamente esto lo señala R. Baquero [50] en su reseña publicada en español en un número de la revista de la Academia de Ciencias de Colombia.

Por un tiempo y hasta el descubrimiento de los superconductores en base de cobre, también conocidos como cupratos, se aceptaba que la temperatura crítica máxima de los superconductores era $T_c = 22.4$ K, que fuera obtenida en 1979 para una película en base de Nb, el Nb_3Ge [51]. Mientras que la $T_c = 18.05$ K, fue obtenida muchos años antes para el Nb_3Sn [52] en 1953.

Es entonces cuando en 1986 Bednorz y Müller [53] descubren los superconductores de alta temperatura crítica ($T_c = 30$ K) en base de cobre. Esto fue un gran logro en el campo de la superconductividad, pues las temperaturas obtenidas estaban por encima de las observadas hasta ese momento. No solo se incrementó la temperatura crítica en los nuevos superconductores, sino que otras características de los superconductores se modificaron.

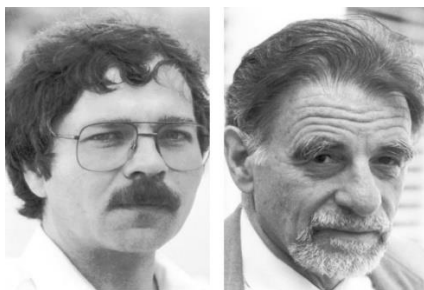


Figura 12 Johannes Bednorz and Karl Müller, Premio Nobel en Física en 1987.

³ En la teoría BCS, se asume un potencial atractivo constante de interacción entre los electrones que se denotó como V . Los autores plantearon que, si se tienen interacciones débiles entre fonones y electrones, entonces el factor de acoplamiento, $N(0)V \ll 1$, donde $N(0)$ son los electrones superconductores.

Por ejemplo, consideremos la longitud de coherencia que es la distancia o volumen a la cual se correlacionan dos electrones al formar el par de Cooper. Esta longitud es inversamente proporcional a la temperatura crítica, $\xi_0 \sim \frac{1}{T_c}$. En los superconductores metálicos convencionales las longitudes de coherencia varían desde cientos hasta miles de angstroms (Å). Sin embargo, para los nuevos superconductores la longitud de coherencia es de solo unas décimas de angstroms, por ejemplo, para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se determinó experimentalmente una $\xi_{\parallel} = 25 \text{ Å}$ y $\xi_{\perp} = 8 \text{ Å}$ [54], donde ξ_{\parallel} es la longitud de coherencia en el plano y ξ_{\perp} es la longitud de coherencia perpendicular al plano **ab**. Es importante recalcar que estos nuevos superconductores de alta T_c son materiales cerámicos.

En algunos estudios [55, 56, 57] se observó un incremento de la temperatura crítica cuando se le aplicaba presión al material. Como fue demostrado por Chu *et al.* [58] para el compuesto, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, la temperatura crítica se incrementa hasta 105 K bajo una presión de 15 GPa. Hasta donde conozco, la mayor temperatura crítica alcanzada para los cupratos de alta T_c sin presión aplicada es $T_c = 133 \text{ K}$ y se logró para un material compuesto por dos fases $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$ y $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$, [59]. Por otra parte, la máxima temperatura crítica, $T_c = 164 \text{ K}$, se alcanzó bajo una presión de 45 GPa para un compuesto en base de cobre, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$, donde $m = 1, 2$ y 3 [60].

Debe mencionarse que Tsuei junto a Kirtley [61] y luego Kirtley *et al.* [62] obtuvieron experimentalmente que la función de onda del par de Cooper tiene simetría *d*, también conocida en la literatura como “*d-wave symmetry*”. Este es, hasta este momento, el consenso en cuanto a la simetría de la función de onda del par de Cooper para los cupratos.

El descubrimiento de los HTSC marcaría un período donde los investigadores conocen que el mecanismo de la superconductividad es la física de los pares de Cooper, pero se desconocen algunos detalles como la simetría de la onda del par de Cooper. Estos nuevos materiales hacen posibles las aplicaciones a desarrollos tecnológicos pues se alcanzan altas temperaturas críticas. Por otra parte, la explicación encontrada en 1957 no se correspondía a lo observado experimentalmente. Aún hoy, hasta donde he

investigado, se desconoce una teoría que pueda explicar el mecanismo de la superconductividad para todos los superconductores. Sin embargo, esto no es por falta de teorías que propongan una explicación, sino porque no existe un consenso en cuanto a los resultados experimentales, su ajuste a las teorías y viceversa.

Uno de los retos por largo tiempo fue lograr la superconductividad a la temperatura ambiente, cuestión que aún se encuentra en debate. En el 2015 Drozdov *et al.* [63] alcanzaron una temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente, $T_c = 203$ K, para un compuesto en base de hidrógeno, específicamente para el sulfuro de hidrógeno bajo altas presiones. En la reseña por Gor'kov y Kresin [64] se analizaron las características principales de los encontrados recientemente superconductores de alta T_c bajo muy altas presiones y concluyeron que el mecanismo de la superconductividad difiere de la teoría convencional BCS. Cuatro años después, Drozdov *et al.* [65] reportaron una $T_c = 250$ K para el compuesto lantanuro de hidrógeno empleando presiones del orden de los 90 giga-pascales (GPa). Recientemente, en el 2022, Hirsch y Marsiglio [66] criticaron el artículo por Drozdov *et al.* [63]. Los autores del artículo [66] señalaron que no existe evidencia en el artículo de Drozdov *et al.* [63] que soporte el caso de la superconductividad en los materiales estudiados. Aunque, yo concuro con el criticismo de algunos resultados reportados en el artículo [63], la manera en la que se plantea puede llevar a los lectores a pensar erróneamente que la superconductividad a la temperatura ambiente en principio no es posible. En el 2019, Somayazulu *et al.* [67] obtuvieron la $T_c = 260$ K con altas presiones, del orden de los 200 GPa para un compuesto de lantanuro de hidrógeno. Finalmente, la superconductividad con una temperatura crítica a la temperatura ambiente se obtuvo en el 2020 por Snider *et al.* [68]. Esto se logró para un compuesto de hidruro de sulfuro carbonoso bajo una presión de 267 GPa y la temperatura crítica, $T_c = 287.7 \pm 1.2$ K (15°C). Sin embargo, Hirsch y Marsiglio [66] dudaron acerca de la superconductividad en los hidruros. Ellos plantearon que las señales interpretadas como superconductividad en los artículos [63, 65, 68] eran artefactos experimentales. En otro artículo, Hirsch y Marsiglio [69] analizaron la susceptibilidad magnética que presentaron en el artículo de Snider *et al.* [68] donde concluyeron que no existe evidencia que confirme el caso de la superconductividad en

los materiales estudiados. Eremets *et al.* [70] en respuesta al criticismo de Hirsch y Marsiglio [69] señalaron que la superconductividad en los hidruros se encuentra respaldada por los resultados experimentales. No obstante, el artículo de Snider *et al.* [68] fue revocado por la revista “Nature” después de las publicaciones de Hirsch y Marsiglio [66, 69]. Luego de lo expuesto, no resulta evidente que se haya alcanzado realmente la temperatura crítica ambiente.

Los materiales descritos pertenecen a los compuestos metálicos con altas concentraciones de hidrógeno. Estos compuestos se caracterizan por tener elevadas frecuencias vibración, lo que incrementa el acoplamiento electrón-fonón, que es necesario para alcanzar altas temperaturas críticas de transición al estado superconductor. Estos compuestos han sido investigados para alcanzar altas temperaturas críticas, ya que el hidrógeno actúa como un “pegamento superconductor” [71] que provee las altas frecuencias de vibración que son necesarias para la superconductividad convencional mediada por fonones. Desafortunadamente, la necesidad de tan altas presiones para alcanzar los superconductores de temperatura ambiente tiene como consecuencia que la aplicabilidad de estos materiales sea dudosa.

Es en medio de este marco histórico donde resulta importante el siguiente descubrimiento. En el año 2008, Hosono y colaboradores [72, 73] descubren los superconductores de alta T_c en base de hierro. Si ya el tema de la superconductividad de alta T_c estaba en un candente debate, había que sumarle la coexistencia entre el magnetismo y la superconductividad. El magnetismo se consideraba que era perjudicial para obtener superconductores. Hosono junto a sus colaboradores [72, 73] demostraron que era posible la coexistencia entre el magnetismo y la superconductividad no convencional, además esta superconductividad es de alta T_c alcanzándose valores de $T_c \sim 26$ K.

A partir de la experiencia que se tenía en los estudios de los cupratos fue posible caracterizar los superconductores de alta T_c en base de hierro. De acuerdo con sus diagramas de fase y estructuras de banda, fue posible proponer el tipo de simetría de la función de onda del par de Cooper, ver referencias [74, 75, 76]. Sin embargo, los resultados no fueron concluyentes. Actualmente, no existe consenso en cuanto a un

mecanismo único de formación de pares de Cooper en los superconductores de alta T_c en base de hierro.

Los cálculos precisos de la estructura de bandas pueden representar varias características espectroscópicas de los superconductores de alta T_c en base de hierro. Sin embargo, para revelar las peculiaridades de la estructura electrónica responsable del fenómeno de la superconductividad de alta T_c , los cálculos de la estructura de bandas se deben suplementar con cálculos de la configuración local al nivel de correlación electrónica.

En artículos anteriores a la presente tesis, por ejemplo [3, 4], se realizaron estudios comparativos de la estructura electrónica para un cúmulo $Ba_4Fe_5As_8$ dopado con sustituciones del átomo central Fe por átomos Co, Ni y Rh, Pd. En estos estudios [3, 4], se empleó el método del Cúmulo Embebido al nivel de correlación electrónica Möller-Plesset de segundo orden (ECM-MP2) que se describe en detalle en la **Sección 3**, ver también Refs. [77, 78, 79]. Los cálculos publicados en el artículo [4] se obtuvieron empleando la suite de programas MOLPRO [80, 81], que también se emplea en la presente tesis. Esta suite de programas es comercial y cuenta con diferentes métodos de cálculos cuánticos como son Hartree-Fock, Interacción de Configuraciones, entre otros. El lector interesado puede consultar las referencias [80, 81] para más información. En los estudios [3, 4], se empleó el análisis de población natural que es una parte del análisis Orbital de Enlace Natural (**NBO**, siglas por sus palabras en inglés) [82]. De acuerdo con los autores [3, 4], en estos estudios se obtuvo en detalle la distribución de la carga y el espín en los distintos átomos del cúmulo. Se encontraron las particularidades de la estructura electrónica del cúmulo puro y en presencia de dopantes. Además, se encontró presencia de electrones sin espín señalando a la presencia del mecanismo Enlace de Valencia Resonante (**RVB**, siglas por sus palabras en inglés) propuesto por P.W. Anderson⁴ [83, 84, 85] para los cupratos. Sin embargo, estos estudios necesitan continuarse y corroborarse mediante cálculos más precisos. Además,

⁴P.W. Anderson propuso su mecanismo RVB para los cupratos prácticamente luego de su descubrimiento, en 1987, y algunas de sus características se describen más adelante en la sección 2.4.

se presentan problemas con la contaminación de espín que no permiten considerar algunas multiplicidades en el análisis del estado base y de la población orbital natural.

A partir de lo expuesto anteriormente se puede plantear el problema que se trata en la presente tesis. **Se desconocen con precisión los factores responsables del mecanismo de la superconductividad en los superconductores de alta T_c en base de hierro.**

Objetivos

Objetivo general

Estudiar comparativamente la estructura electrónica de los superconductores en base de hierro en presencia de diferentes dopantes para determinar las particularidades del mecanismo de la superconductividad de alta T_c .

Objetivos específicos

1. Determinar el estado base del cúmulo representativo del material $BaFe_2As_2$, puro y en presencia de diferentes dopantes, Rh y Pd.
2. Estudiar comparativamente la transferencia de carga y espín a partir del análisis de la estructura electrónica del material en presencia de diferentes dopantes, Rh y Pd, empleando el análisis de población natural para determinar los posibles elementos responsables del mecanismo de la superconductividad en este material.
3. Estudiar la influencia de la correlación electrónica en los resultados obtenidos empleando las modernas instalaciones de cálculo y la suite de programas MOLPRO.

Hipótesis

Los cálculos mecánico-cuánticos al nivel de correlación electrónica empleando la metodología de ECM-ROMP2, determinan de manera precisa la estructura electrónica de los superconductores en base de hierro, puros y en presencia de dopantes. Conociendo en detalle las particularidades de la estructura electrónica de los materiales se pueden identificar los factores responsables de la superconductividad en los superconductores de alta T_c en base de hierro.

Meta general

Se determinará con precisión el estado base de los cúmulos representativos del superconductor, BaFe_2As_2 , puro y en presencia de dopantes. Se evaluará la influencia de la transferencia de carga y espín en la estructura electrónica de los superconductores en base de hierro en presencia de diferentes dopantes empleando la metodología ECM-ROMP2, para identificar los posibles mecanismos que pueden ser responsables de la superconductividad de alta T_c .

1 Superconductores en base de hierro.

Los superconductores en base de hierro (IBSC, siglas por sus palabras en inglés) fueron descubiertos en el 2008 por Hideo Hosono junto a sus colaboradores [72, 73]. En su primera comunicación [72], los autores reportaron la superconductividad con una $T_c \sim 26$ K en un compuesto en base de hierro que presenta una estructura por capas, LaOFeAs . Este material tiene una estructura cristalina por capas dentro del grupo espacial tetragonal $P4/nmm$. La celda unitaria contiene una capa, Fe_2As_2 , que se ubica entre dos capas de La_2O_2 . Las capas Fe_2As_2 funcionan como capas conductoras. La transición al estado superconductor ocurre cuando el ion F^- sustituye el ion O^{2-} en la capa La_2O_2 . Luego de esta sustitución, la estructura electrónica se modifica sin que se ejerzan fuertes distorsiones cristalográficas.

Este material se sintetizó al calentarse un tubo de silicio lleno con gas, Ar, a una temperatura de 1200°C . El tubo de silicio contiene en su interior arseniuro de hierro, arseniuro de lantano y óxido de lantano (La_2O_3) deshidratado. Para obtener la muestra con la correspondiente sustitución química se le agrega óxido de calcio (CaO), una mezcla de fluoruro de lantano (LaF_3) y lantano (La) en una proporción de uno a uno.

Es importante mencionar que dos años antes del descubrimiento de los IBSC de alta temperatura crítica, Hosono junto a sus colaboradores [86] obtuvieron el estado superconductor para un compuesto por capas, LaOFeP , que presentaba una estructura similar a la del superconductor de alta temperatura crítica, LaOFeAs . Sin embargo, en este material la transición al estado superconductor ocurre con una $T_c \sim 4$ K. Para obtener la superconductividad de alta T_c , Hosono y colaboradores emplearon la experiencia de los estudios en cupratos. Es posible incrementar la T_c de un material superconductor a partir de una sustitución química y emplear un átomo con una estructura electrónica de valencia similar, pero con un radio atómico mayor, este procedimiento se describe en la literatura como “*presión química*”. En este caso, emplearon As en lugar de P, luego al emplear la

sustitución del ion F^- por ion O^{2-} en la capa La_2O_2 se obtuvo la superconductividad de alta T_c para los materiales en base de hierro alrededor de los ~ 30 K. Aunque no todos los superconductores de la familia del hierro alcanzan estos valores, también son considerados como HTSC.

El descubrimiento de los IBSC provocó una euforia de investigaciones, ya que era posible estudiar un nuevo tipo de materiales superconductores en donde el estado superconductor y el magnetismo coexistían. Numerosos laboratorios alrededor del mundo comenzaron a estudiar los IBSC. Pronto se estableció que la superconductividad en los IBSC era no convencional, en este sentido se recomienda la lectura de la reseña de Norman [87], también se puede consultar la muy interesante y completa publicación de Baquero [50].

Para este nuevo material superconductor se identificaron seis diferentes estructuras, ver reseña por Stewart [88]. Las diferentes estructuras se denotan de acuerdo con el número de átomos en su fórmula química. Por lo tanto, diferentes materiales pueden tener la misma notación, es decir, $LaOFeAs$ y $GdFeAsO$, ambos son superconductores en base de hierro de alta temperatura crítica y se clasifican en la familia 1111. Los materiales que se encuentran en la misma familia tienen la misma estructura cristalina y sus características son similares, tales como la simetría del grupo espacial, la estructura de la celda unitaria y los diagramas de fase. Para los materiales que se encuentran en la familia 1111 de los superconductores en base de hierro la temperatura de transición más alta alcanzada es $T_c = 56$ K, obtenida por Wang *et al.* [89] para el compuesto $Gd_{(1-x)}Th_xFeAsO$, donde se empleó Th como dopante. Debe mencionarse que, de las 6 familias identificadas de los IBSC de alta temperatura crítica, solo 2 familias presentan la transición al estado superconductor en presencia de dopantes. Las familias en cuestión son la 1111 y la 122. Las otras cuatro familias 111, 11, 122* y 21311 presentan superconductividad sin emplear dopantes. Los materiales que pertenecen a la familia 1111 de los IBSC presentan diferentes tipos de dopado, por ejemplo, dopado por electrones como en [72] y dopado por huecos como en [89].

Otra familia de los IBSC que resulta interesante es la 122. El primer compuesto de la familia 122 donde se descubrió la superconductividad de alta T_c fue el $BaFe_2As_2$, donde los átomos de Ba se sustituyeron por átomos de K [90]. La estructura de la familia 122 es una de las más estudiadas debido a su simple proceso de síntesis y la muy buena calidad del cristal. Debido a esto se han publicado numerosos artículos experimentales [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96] donde se analiza esta familia en particular.

En el artículo por Sefat *et al.* [97] se presenta por primera vez el estado superconductor para el Ba-122 empleando el Co para substituir el Fe. La substitución de los átomos de Fe por elementos de transición más pesados con estructura electrónica de valencia similar como son el Ni, Rh y Pd [91] también resulta en el surgimiento de la superconductividad. Sin embargo, emplear algunos metales de transición, como el Cr [92], Mo [93], Mn [94] y Cu [95, 96], no se obtiene el estado superconductor. De acuerdo con lo que se presenta en la literatura, en el diagrama de fases se observa que se suprime la fase paramagnética pero no se observa una fase superconductor al emplear los mencionados elementos de transición como dopantes.

Justo después del descubrimiento de los IBSC, Mazin, Singh *et al.* [74, 98] puntualizaron que la estructura de bandas en estos materiales no es trivial. Los IBSC presentan varias superficies de Fermi (FSs, siglas por sus palabras en inglés) desconectadas. Los autores [74, 98, 99] demostraron que la contribución principal a la FS está dada por los orbitales 3d del Fe. En su análisis de la contribución de los átomos de As a la densidad de estados al nivel energético de la FS concluyeron que era despreciable. En sus estudios concluyeron que el Ba-122 pertenece a los superconductores con una fuerte correlación electrónica, al igual que los cupratos de alta T_c . Se recomienda al interesado comprobar las reseñas bastante completas en este tipo de superconductividad [50, 87, 99, 100, 101, 102, 103, 104].

Mazin *et al.* [74] sugirieron que en los IBSC las fluctuaciones del espín antiferromagnético (AFM, siglas por sus palabras en inglés) pueden inducir

simetría s de la onda del par de Cooper con cambio de signo del parámetro de orden entre las superficies de Fermi de tipo electrón y de tipo hueco. Este estado superconductor se caracterizó por una función de onda del par con simetría denominada como “ s_{\pm} ” o “ s_{\pm} -wave pairing” en inglés. Para una descripción más detallada ver el artículo [74] de Mazin *et al.*

Mazin junto a Schmalian [98] predicen teóricamente que en los IBSC la función de onda del par de Cooper tiene simetría s_{\pm} . Sin embargo, Onary y Kontani [75] plantean que existen varias discrepancias al introducir la simetría señalada. Los autores [75] señalan que se espera que el estado de la onda del par con simetría s_{\pm} sea muy frágil en presencia de impurezas debido a la dispersión entre bandas. Sin embargo, el estado superconductor obtenido es bastante resistente en presencia de impurezas. De acuerdo con experimentos de dispersión neutrónica [105] se observó un pico de resonancia que también se obtiene en el modelo de los autores [76] para una simetría de la función del par de electrones del tipo s_{++} y también para s_{\pm} . En el modelo de Onary y Kontani [75] el parámetro de orden no cambia de signo entre las superficies de Fermi de tipo electrón y de tipo hueco y se le denominó como simetría s_{++} de la función de onda del par de Cooper. Por otra parte, hasta donde se conoce, no existe una evidencia experimental concluyente en cuanto al tipo de simetría de la función de onda del par de Cooper para los IBSC.

En algunos estudios teóricos [106, 107, 108] publicados luego del descubrimiento de los IBSC, los autores consideran a los IBSC como aislantes de Mott dopados⁵, aunque esto no es del todo preciso como se puede ver en la reseña de Hosono y Kuroki [103]. En caso de que se considere a los IBSC como aislantes de Mott dopados, la simetría de la onda del par de electrones s_{\pm} debe surgir de forma natural, así como un orden antiferromagnético. Justo esto lo discuten Lee, Nagaosa y Wen [109] en su revisión dos años antes del

⁵ El concepto de aislantes de Mott fue introducido en 1949 por N.F. Mott [147] para explicar el comportamiento de materiales que deben ser metales de acuerdo con la teoría de bandas, pero son aislantes.

descubrimiento de los superconductores en base del hierro. En su aproximación buscaban explicar el mecanismo de la superconductividad para los cupratos, ya que en ellos si es aceptado que son aislantes de Mott dopados. Los autores [109] plantean que en esta aproximación el modelo de RVB, que fue propuesto por Anderson para los cupratos, puede aplicarse al modelo de los aislantes de Mott dopados.

La teoría RVB para los superconductores de alta T_c fue propuesta por P.W. Anderson [83] justo después del descubrimiento de los cupratos, se puede ver también Kivelson *et al.* [84]. En esta teoría, la red antiferromagnética se funde en una fase líquida de espín formada por pares de singletes. Cuando se dopa el material, los pares de singletes se cargan dando surgimiento al estado superconductor. La teoría RVB considera que el espín y la carga se encuentran separados. Esto permite presentar el espectro de las excitaciones electrónicas como dos ramas diferentes: carga sin espín *holones* y espín sin carga *spinones* [84, 85].

2 Algunos de los mecanismos de la superconductividad

En este capítulo se va a realizar una breve descripción de lo planteado en la teoría BCS y otro mecanismo basado en las fluctuaciones de espín antiferromagnético. Se empleará el formalismo de la segunda cuantización que son los conocimientos necesarios para comprender esta teoría, que se puede encontrar en libros de textos [110].

Como ya se dijo con antelación, el mecanismo BCS de la superconductividad se basa en la atracción entre electrones con momento y espín opuestos a través de la interacción con las vibraciones de la red cristalina que se denominan fonones.

Imaginemos que se cuenta con una red cristalina metálica (ya que fue la que se consideró en la formulación de la teoría BCS) donde los iones se encuentran en los sitios de la red cristalina.

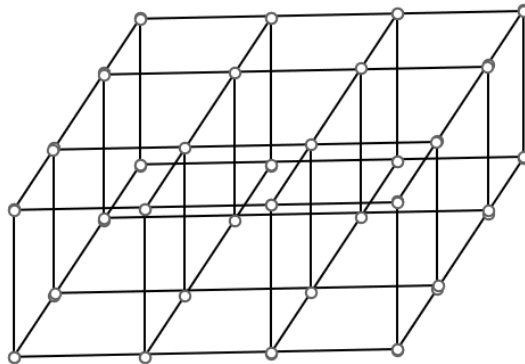


Figura 13. Ejemplo de distribución de los iones en una red cristalina cúbica simple.

Los electrones, que se encuentran distribuidos en bandas, van a estar por debajo y por encima de la superficie de Fermi⁶. Los electrones que se encuentran por encima de la superficie de Fermi se denominan electrones de conducción. Un

⁶ La superficie de Fermi se define como la superficie de energía en el espacio recíproco que corresponde a la energía de Fermi, E_F . La E_F está determinada por el valor absoluto del momento de la red cristalina, $|k_F|$, y este a su vez por la cantidad de electrones por átomos en un material, ver capítulo 4 del libro [148].

electrón de la banda de conducción, o sea que posee energías del orden de 5 – 10 eV para los metales convencionales y de 0.1 eV para los HTSC, polariza la red cristalina cuando pasa cerca de un ion, deformándola y creando una acumulación de cargas positivas. Este centro de cargas positivas atrae a otro electrón de la banda de conducción. El efecto neto es la atracción entre dos electrones mediante la interacción con la red cristalina. Esta atracción puede tener distancias muy largas comparadas con los tamaños de la red cristalina, del orden de los 1000 Å para los superconductores convencionales y del orden de las decenas de angstroms para los HTSC. Mediante el formalismo de la segunda cuantización es posible describir este efecto.

2.1 El Hamiltoniano BCS y el cálculo de la energía del par de Cooper

Sea $|0\rangle$ el estado base al nivel de Fermi, esto es, $|0\rangle$ es un producto antisimétrico de todas las funciones de onda para todos los electrones que se encuentran en el material con energías entre 0 y E_F . Luego, la función de onda de un par de Cooper puede representarse como,

$$|\psi\rangle = \sum_{k>k_F} a_k c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3)$$

donde, la suma se toma sobre el espacio recíproco en k , k_F es el momento de Fermi o vector de onda de Fermi y a_k es una constante de normalización. El término $c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ |0\rangle$ va a crear dos electrones con momentos y espín $k \uparrow$ y $-k \downarrow$ cuyas energías van a ser superiores a la E_F a partir de los electrones en el estado base descrito por $|0\rangle$. La función de onda conjugada para los pares de Cooper es,

$$\langle\psi| = \sum_{k>k_F} a_k c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \langle 0|, \quad (4)$$

donde se emplean los operadores de aniquilación y se tiene la condición de normalización,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{k > k_F} |a_k|^2 c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ \langle 0 | 0 \rangle = \sum_{k > k_F} |a_k|^2 = 1. \quad (5)$$

La atracción entre los electrones se introduce mediante el Hamiltoniano que tiene la siguiente forma,

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k'\downarrow}, \quad (6)$$

donde, el primer término de este Hamiltoniano toma en cuenta la energía de cada uno de los electrones y el segundo término considera la interacción de los electrones tomados dos a dos mediante un potencial $V_{k,k'}$. Luego proyectando sobre los posibles valores de espín para el primer término,

$$H = \sum_k \epsilon_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} c_{-k'\downarrow}. \quad (7)$$

Aplicando el Hamiltoniano a la función de onda para el par de Cooper se tiene,

$$H|\psi\rangle = \sum_{k,q} \epsilon_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) a_q c_{q\uparrow}^+ c_{-q\downarrow}^+ |0\rangle - \sum_{k,k',q} V_{k,k'} (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k'\downarrow}) a_q c_{q\uparrow}^+ c_{-q\downarrow}^+ |0\rangle. \quad (8)$$

Multiplicando por la derecha por $\langle \psi |$ y trabajando sobre esta expresión se puede obtener la expresión para la energía,

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = 2 \sum_k \epsilon_k |a_k|^2 - \sum_{k,k'} V_{k,k'} a_k^* a_{k'}. \quad (9)$$

Luego empleando el método de multiplicadores de Lagrange⁷, con la condición de normalización presentada en (5) y minimizando con respecto a a_k^* , se obtiene,

$$\frac{\partial E}{\partial a_k^*} = \frac{\partial}{\partial a_k^*} \left[2 \sum_k \epsilon_k |a_k|^2 - \sum_{k,k'} V_{k,k'} a_k^* a_{k'} - \lambda \left(\sum_k a_k^* a_k - 1 \right) \right] = 0, \quad (10)$$

y derivando, resulta en,

$$\left[2 \sum_k \epsilon_k a_k - \sum_{k,k'} V_{k,k'} a_{k'} - \lambda \sum_k a_k \right] = 0. \quad (11)$$

Reacomodando la expresión anterior se obtiene,

$$\sum_k (2\epsilon_k - \lambda) a_k - \sum_{k,k'} V_{k,k'} a_{k'} = 0. \quad (12)$$

Multiplicando (12) por a_k^* y restando con la ecuación (9) se obtiene,

$$\lambda \sum_k |a_k|^2 = E, \quad (13)$$

empleando la condición de normalización se obtiene que $\lambda = E$ y sustituyendo este valor en (12) se obtiene,

$$\sum_k (2\epsilon_k - E) a_k - \sum_{k,k'} V_{k,k'} a_{k'} = 0. \quad (14)$$

La integral $V_{k,k'}$ es complicada de evaluar por lo que se asume un potencial promedio entre las interacciones entre los electrones, los fonones y el

⁷ Los multiplicadores de Lagrange permiten optimizar una función a partir de una condición. Si se quiere minimizar una función $f(x, y)$ a partir de la condición $g(x, y) = c$ se establece que $\nabla_{x \text{ ó } y} [f(x, y) - \lambda(g(x, y) - c)] = 0$

comportamiento de los electrones libres. En la aproximación de BCS, la interacción electrón-fonón domina la repulsión Coulombiana de la forma,

$$-V = \left\langle -\frac{2|V_{k,k'}|^2}{\hbar\omega_D} + \frac{4\pi e^2}{\kappa^2} \right\rangle_{prom} < 0, \quad (15)$$

donde, $\frac{4\pi e^2}{\kappa^2}$ es la interacción Coulombiana en el espacio del momento para un sistema de electrones libres. El vector de onda κ puede expresarse en forma de oscilaciones de plasma y puede denotarse como $\kappa = k' - k^8$.

Con esta suposición del potencial de interacción se puede determinar el valor para el coeficiente a_k , quedando de la forma siguiente,

$$a_k = \frac{a}{2\epsilon_k - E}. \quad (16)$$

donde a es una constante. Luego sustituyendo el valor de a_k en (14) se obtiene,

$$\begin{aligned} a - V \sum_{k'} a_{k'} &= a - V \sum_{k'} \frac{a}{2\epsilon_{k'} - E} = 0, \\ 1 &= V \sum_{k'} \frac{1}{2\epsilon_{k'} - E} = N(0)V \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} \\ &= \frac{1}{2} N(0)V * \ln \left(\frac{2E_F + 2\hbar\omega_D - E}{2E_F - E} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

En esta última expresión se ha pasado a la forma integral empleando el límite para transformar $\sum f(x) = N(0) \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} f(x) dx$, donde $N(0)$ es la densidad de estados al nivel de la superficie de Fermi y E_F es la energía de Fermi como ya se había mencionado con antelación. Por lo que resolviendo para la energía E se obtiene,

⁸ Los autores de la teoría BCS [2, 3], también mencionan otras aproximaciones para el cálculo del vector de onda κ .

$$E = 2E_F + \frac{2\hbar\omega_D}{\left(1 - e^{\frac{2}{N(0)V}}\right)}. \quad (18)$$

Si se tienen valores del acoplamiento electrón fonón débiles, $N(0)V \ll 1$, la energía del par de Cooper va a ser menor que la energía de dos electrones no acoplados. El caso donde el acoplamiento electrón-fonón es fuerte, $N(0)V \gg 1$, fue considerado por Eliashberg [49]. A partir de varias modificaciones matemáticas es posible reproducir la termodinámica de los superconductores tradicionales, sin embargo, los cambios no son en el fundamento de la física, pues la descripción sigue siendo sobre la física de los pares de Cooper.

2.2 Otro mecanismo para la superconductividad

La teoría BCS, que es una teoría aproximada, describe muy bien a los superconductores de acoplamiento electrón-fonón débil y que luego fue extendida a acoplamiento fuerte por Eliashberg. Sin embargo, existen materiales simples como el Al, cuyos parámetros superconductores están alejados de los valores predichos por la teoría BCS. A continuación, se presenta una tabla donde se comparan algunos valores típicos de los superconductores convencionales y los de alta temperatura crítica.

Tabla 1 Algunos valores de interés que pueden tener los diferentes tipos de superconductores.

Valores	Metales convencionales	HTSC no-convencionales
T_C	hasta ~ 22 K [51]	~ 30 K [53]
E_F	$5 - 10$ eV	0.1 eV
ξ_0	$100 - 1000$ Å	~ 25 Å

Por otra parte, con el surgimiento en 1986 de los HTSC, nuevas teorías y aproximaciones tuvieron que formularse. Ya no era tan claro que la interacción electrón-fonón fuera el único mecanismo responsable de la superconductividad.

En esta sección se hará una breve revisión de una teoría alternativa al mecanismo electrón-fonón, conocida como fluctuaciones del espín antiferromagnético. Es importante mencionar que, si bien el mecanismo puede no ser el mismo, la superconductividad sigue siendo hasta este momento, la física de los pares de Cooper.

2.2.1 Las fluctuaciones del espín antiferromagnético

Una de las características que presentan los superconductores convencionales es la simetría de la onda de apareamiento de tipo s y también la brecha es diferente de cero sobre toda la superficie de Fermi. Sin embargo, cuando se tienen interacciones de carácter magnético se obtienen ceros en la brecha que pueden atribuirse a la presencia de electrones que no se encuentran apareados incluso a temperaturas por debajo de la temperatura crítica. Justo este comportamiento de la brecha con ceros sobre la superficie de Fermi y también la presencia de múltiples brechas son características claves en los HTSC.

Es importante destacar que un Hamiltoniano ampliamente empleado para describir este tipo de interacción es el Hamiltoniano de Hubbard [111],

$$\hat{H} = \sum_{i,k,\sigma} t_{ik} c_{i\sigma}^+ c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (19)$$

donde t_{ik} son elementos de una matriz, conocidos como la integral de transferencia entre los estados i y j . En este caso los operadores de creación $c_{i\sigma}^+$ y de aniquilación $c_{k\sigma}$ van a crear un electrón en el estado i con espín σ y a destruir un electrón en el estado k con espín σ . El operador del número de electrones es $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$. La energía potencial, U , representa la interacción entre dos electrones en un mismo estado y con espín opuestos. Por otro lado, en los metales es importante tomar en cuenta la interacción entre dos estados electrónicos diferentes y para esto se presenta el Hamiltoniano extendido de Hubbard,

$$\hat{H} = \sum_{i,k,\sigma} t_{ik} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (20)$$

donde V es potencial de interacción entre dos electrones en los estados i y j . El símbolo $\langle \dots \rangle$ es para denotar que la interacción se considera a primeros vecinos solamente.

Este Hamiltoniano permite tomar en cuenta la siguiente descripción. Supongamos que se tiene una red cristalina formada por iones. Esta red cristalina va a ser antiferromagnética en nuestro caso. Cada ion va a generar un potencial U y los electrones van a tener una energía cinética dada por la integral de intercambio t_{ik} . Generalmente los electrones van a tener energías muy inferiores a U , pero pueden existir algunos electrones que hagan tunelaje y puedan permanecer durante un tiempo de relajación más cerca de un ion.

De esta forma un electrón de la banda de conducción con proyección de espín hacia arriba puede quedar atrapado virtualmente en la cercanía de un ion por un tiempo determinado. Cuando un segundo electrón se acerque a un ion vecino pueden darse dos situaciones. Si el segundo electrón tiene espín hacia arriba, este electrón será dispersado. Sin embargo, si el segundo electrón tiene la proyección del espín hacia abajo, este electrón será capturado virtualmente por el ion vecino. Luego de transcurrido el tiempo de relajamiento, los electrones tunelan de regreso al espacio "libre". Este proceso volverá a repetirse solo que esta vez los electrones tendrán las proyecciones de espín invertidas.

Justo esto se puede describir empleando el formalismo del Hamiltoniano de Hubbard. Esta teoría describe bien el antiferromagnetismo y los aislantes. Cuando se aplica a bandas llenas hasta la mitad (solo un electrón por sitio de la red cristalina), se obtiene como resultado metales antiferromagnéticos y aislantes dependiendo de la interacción electrón-electrón o la relación U/t . Sin embargo, cuando esta teoría se aplica a aislantes, se obtienen metales paramagnéticos para temperaturas por encima de la temperatura de Néel, cuando en realidad los

aislantes antiferromagnéticos continúan siendo aislantes por encima de dicha temperatura.

3 Metodología para el cálculo al nivel de correlación electrónica del Cúmulo Embebido

3.1 Algunas aproximaciones necesarias

La solución de la ecuación de Schrödinger es exacta solamente para el átomo de hidrógeno. Para un sistema arbitrario de una molécula con N electrones y K núcleos, esta ecuación puede resolverse solamente a través de aproximaciones.

La función de onda del sistema debe satisfacer el Hamiltoniano no relativista

$$\hat{H}\Psi(R', r') = E\Psi(R', r'), \quad (21)$$

donde las coordenadas espaciales de los núcleos se denotan por R' y las coordenadas espaciales de los electrones se denotan por r' en el marco de referencia de laboratorio.

El Hamiltoniano no relativista puede ser expresado a partir del Hamiltoniano correspondiente a los núcleos aislados y a las interacciones entre ellos con los electrones. Esto expandido se expresa de la siguiente forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_{R'_a}^2}{M_a} + \frac{\nabla_{R'_b}^2}{M_b} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r'_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{|r'_i - R'_a|} + \frac{Z_b e^2}{|r'_i - R'_b|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r'_i - r'_j|} + \frac{e^2 Z_a Z_b}{|R'_a - R'_b|}, \quad (22)$$

donde M_a y M_b son las masas de los núcleos a y b respectivamente, m es la masa de los electrones, $|r'_i - R'_a|$ y $|r'_i - R'_b|$ es la distancia entre el núcleo a o b y el electrón i en el marco de referencia del laboratorio, $|r'_i - r'_j|$ es la distancia entre el electrón i y el electrón j en el marco de referencia del laboratorio, Z_a y Z_b son los números atómicos de los núcleos a y b respectivamente y $|R'_a - R'_b|$ es la distancia entre el núcleo a y el núcleo b también en el marco de referencia del laboratorio.

El primer término de la ecuación es la energía cinética de los núcleos. El segundo término es la energía cinética de los electrones. El tercer término es la

energía potencial de atracción electrón-núcleo. El cuarto y quinto término son las energías de repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Los potenciales de interacción Coulombiana dependen solamente de las distancias entre los elementos del sistema, por lo que un cambio de coordenadas a coordenadas relativas favorece la resolución del Hamiltoniano por la presencia de simetrías. Se emplea entonces el cambio de variables siguiente,

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_a \mathbf{R}'_a + M_b \mathbf{R}'_b}{M_a + M_b}. \quad (23)$$

Luego de separar el movimiento del centro de masa, el Hamiltoniano correspondiente al movimiento relativo,

$$\hat{H}_{rel} = \hat{H}_e + \hat{K}_R, \quad (24)$$

donde \hat{H}_e es el Hamiltoniano que describe el movimiento del electrón relativo al núcleo fijo y se expresa

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{e^2 Z_a Z_b}{R}, \quad (25)$$

las distancias entre el electrón i y el núcleo a o b está dada por $r_{ai} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|$ o $r_{bi} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|$, la distancia entre los núcleos está dada por R .

El operador \hat{K}_R se define mediante el operador de la energía cinética del movimiento nuclear relativo más un término de polarización de la masa

$$\hat{K}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[\sum_i \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right], \quad (26)$$

donde $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$ es la masa reducida de los núcleos.

Los electrones se mueven mucho más rápidos que los núcleos debido a su pequeña masa. Si se toma como ejemplo un protón con masa m_p y un electrón con masa m_e , se tiene la relación $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1840}$, entonces la masa del electrón es 5 *

10^{-4} veces menor que la del protón. Para núcleos más pesados esta relación solo va a decrecer. Por tanto, se puede suponer con buena precisión el movimiento de los electrones alrededor de núcleos fijos.

Luego, la función de onda que describe el movimiento de los electrones, $\psi_n(r, R)$, depende de la distancia entre núcleos como un parámetro R , y r es el conjunto $3N$ de coordenadas de todos los electrones relativas al marco de referencia del centro de masa. Esta función de onda de los electrones satisface el Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_e \Psi_n(r, R) = E_n(R) \psi_n(r, R), \quad (27)$$

donde la energía n -ésima, $E_n(R)$, es función de las distancias entre los núcleos.

Luego, la función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano total del movimiento relativo (24)

$$\hat{H}_{rel} \Psi(R, r) = E \Psi(R, r), \quad (28)$$

se puede representar como una serie expandida sobre el conjunto completo de funciones propias $\{\psi_n(R, r)\}$ del Hamiltoniano \hat{H}_e

$$\Psi(R, r) = \sum_n \chi_n(R) \psi_n(R, r), \quad (29)$$

donde los coeficientes $\chi_n(R)$ dependen de R y corresponden al movimiento relativo de los núcleos. Sustituyendo (29) en (28), multiplicando por $\psi_n^*(R, r)$, integrando en todo el espacio y tomando en cuenta la ortogonalidad mutua entre las funciones $\{\psi_n(R, r)\}$ se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_n(R) = \sum_n W_{mn}(R) \chi_n(R), \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (30)$$

donde $W_{mn}(R)$ tiene la forma

$$W_{mn}(R) = \int \psi_m^*(R, r) \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R \psi_n(R, r) \nabla_R - \hat{K}_R \psi_n(R, r) \right] dV_r \quad (31)$$

$$= \int \psi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[\sum_i \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right] \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] dV_{\mathbf{r}}.$$

El conjunto de ecuaciones (30) es exacto, pero puede ser resuelto solo por métodos aproximados.

Debido a la amplia diferencia entre la masa de los núcleos y de los electrones, el término $W_{mn}(R)\chi_n(R)$ es pequeño. La aproximación adiabática consiste en la separación del movimiento nuclear y electrónico. Esta aproximación se puede llevar a cabo de diversas formas. La aproximación de *Born-Oppenheimer* [112] corresponde a despreciar los términos de acoplamiento en la parte derecha de la expresión (30). Luego descomponiendo (30) en la siguiente ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_m(R) \right] \chi_n(R) = E_{mv} \chi_n(R), \quad (32)$$

donde la energía del movimiento electrónico en el m-ésimo estado cuántico, $E_m(R)$, representa la energía potencial para el movimiento nuclear.

Entonces en la aproximación de *Born-Oppenheimer* la función de onda del sistema se reduce al producto

$$\Psi_{mv}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_{mv}(R) \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (33)$$

esto indica que a cada m-ésimo estado cuántico electrónico le corresponde un conjunto de estados del núcleo, que está caracterizado por v .

Aquí el núcleo se mueve dentro de un potencial electrónico. Esto es un movimiento vibracional con niveles energéticos vibracionales. Entonces todas las energías del núcleo deben estar comprendidas dentro del nivel de energía electrónico básico por lo que es necesario se cumpla que

$$E_m - E_n \gg \Delta E_{vib}. \quad (34)$$

La distancia entre el nivel electrónico base y el primer nivel electrónico excitado debe ser mucho mayor que la separación de los niveles vibracionales. Para estados electrónicos degenerados la aproximación adiabática no es válida. Generalmente el estado electrónico base no es degenerado, sin embargo, los estados excitados si pueden ser degenerados. En un estado degenerado no se puede separar el movimiento nuclear del electrónico, ellos se encuentran acoplados por las denominadas interacciones vibrónicas.

Si se cumple la condición (34), el estado electrónico base del sistema puede ser determinado al resolver el Hamiltoniano electrónico \hat{H}_e y luego se resuelve el Hamiltoniano para el núcleo empleando el valor propio obtenido, E_m , como energía potencial para el Hamiltoniano electrónico de manera independiente.

Este potencial tiene luego una corrección denominada aproximación adiabática de *Born* ([113] en apéndice VII) que toma en cuenta los términos diagonales $W_{mm}(R)$ (estos términos surgen del acoplamiento del movimiento electrón núcleo), reemplazando luego en la ecuación (32) por el potencial $E_m(R)$ por este nuevo potencial

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_n(R) = E_{mv} \chi_n(R), \quad (35)$$

donde la energía potencial $V_m(R)$ denominada potencial interatómico o intermolecular es

$$V_m(R) = E_m(R) - W_{mm}(R), \quad (36)$$

que es conocida como la mejor aproximación adiabática.

3.2 El modelo de Hartree-Fock (HF)

En la década de 1930 se establecieron las bases fundamentales para la implementación de la teoría del orbital molecular de sistemas de muchos electrones por parte de Hartree y Fock. Hartree [114] primero desarrolló un modelo para átomos que no tenía en cuenta el principio de Pauli. El modelo fue luego modificado por Fock [115] para tener en cuenta las propiedades de antisimetría

de los fermiones. Posteriormente el modelo sería generalizado por Roothaan [116, 117] para moléculas en la versión algebraica del modelo Combinación Lineal de Orbitales Moleculares (LCAO-MO, siglas por sus palabras en inglés).

En el marco de la teoría de Hartree-Fock los electrones son tratados como si se movieran en medio de un campo auto-consistente debido a la interacción con los otros electrones y los núcleos fijos. Cada electrón se caracteriza por una función de onda de un electrón, o simplemente un orbital.

Si se toma por ejemplo una molécula con N electrones y todos los orbitales doblemente ocupados (capa cerrada, implicando que N es un número par de electrones), a la cual se le asigna un conjunto de funciones de onda orbital $\varphi_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$. Entonces, la función de onda total de la molécula puede ser descrita mediante el determinante de Slater [116, 118, 119]

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \det \left[(\varphi_1 \eta_\alpha) (\varphi_1 \eta_\beta) (\varphi_2 \eta_\alpha) \dots (\varphi_{N/2} \eta_\beta) \right]. \quad (37)$$

Los orbitales moleculares φ_i son ortonormales, η_α y η_β son las funciones de espín que corresponden a $\eta_\alpha (s_z = \frac{1}{2})$ y $\eta_\beta (s_z = -\frac{1}{2})$. Al emplear este determinante se cumple el Principio de Exclusión de Pauli y se describe la configuración de capa cerrada para la molécula con espín $S = 0$.

El método de campo auto-consistente (SCF, siglas por sus palabras en inglés) pertenece a la aproximación de un electrón. El Hamiltoniano adiabático para un sistema de N electrones contiene el término de un electrón y dos electrones

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j}^N g_{ij}, \quad (38)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{f}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}, \\ g_{ij} &= \frac{e^2}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (39)$$

En la expresión (38) es necesario transformar la suma de dos electrones en sumas del Hamiltoniano de un electrón. Para ello se emplea el principio variacional

$$\delta E = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0, \quad (40)$$

con la condición

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (41)$$

Las funciones de prueba se restringen a la forma del determinante de Slater. De la solución del problema variacional para la función de onda en forma de determinante se obtiene la mejor solución para las funciones de este tipo.

El valor esperado de la energía en el estado descrito por la función con forma de determinante puede expresarse como la integral de un electrón, f_n , y dos integrales de dos electrones, denominadas, Integral de Coulomb, α_{nm} , y la Integral de Intercambio, β_{nm}

$$E = 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \quad n, m = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (42)$$

El primer término es la energía de todos los electrones en el campo de un solo núcleo, como cada orbital molecular se encuentra doblemente ocupado aparece el factor 2. La segunda suma representa las interacciones electrónicas de repulsión que clásicamente se esperarían entre los 2 electrones de φ_n y φ_m . Los términos restantes β_{nm} representan interacciones adicionales entre los pares de electrones con espín paralelo, es la energía de Coulomb de dos densidades de electrones deslocalizados entre los átomos. Este término no tiene análogo en la física clásica, su origen es puramente cuántico y se debe a la antisimetría de la función de onda, esto es el principio de Pauli en su máxima expresión.

La energía orbital del campo nuclear f_n , la integral de Coulomb α_{nm} y la integral de intercambio β_{nm} se definen de la siguiente manera

$$f_n = \langle \varphi_n(i) | \hat{f}_i | \varphi_n(i) \rangle, \quad (43)$$

$$\alpha_{nm} = \langle \varphi_n(i)\varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle, \quad (44)$$

$$\beta_{nm} = \langle \varphi_n(i)\varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(j)\varphi_m(i) \rangle. \quad (45)$$

Se considera el caso cuando el Hamiltoniano no depende de las interacciones del espín. Por tal razón, en la ecuación (43) sólo aparece reflejado la configuración orbital. Por esto mismo, en (44) y (45) se expresan mediante los orbitales φ_n .

La determinación de las ecuaciones de HF se ven simplificadas al introducir los operadores de Coulomb $\hat{\alpha}_m$ y de Intercambio $\hat{\beta}_m$. Estos operadores se definen a continuación

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_m(i)\varphi_n(i) &= \left[\int \varphi_m^*(j)\varphi_m(j)g_{ij}dV_j \right] \varphi_n(i), \\ \hat{\beta}_m(i)\varphi_n(i) &= \left[\int \varphi_m^*(j)\varphi_n(j)g_{ij}dV_j \right] \varphi_m(i). \end{aligned} \quad (46)$$

Al aplicar estos operadores a las integrales de Coulomb y de intercambio es posible expresarlas como integrales de un electrón

$$\begin{aligned} \alpha_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\alpha}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\alpha}_n | \varphi_m \rangle, \\ \beta_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\beta}_n | \varphi_m \rangle. \end{aligned} \quad (47)$$

Entonces la expresión (42) puede ser expresada de la siguiente forma,

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | f_n | \varphi_n \rangle + \sum_{nm} \langle \varphi_n | (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \varphi_n \rangle. \quad (48)$$

Luego, empleando el principio variacional (40) con la condición correspondiente (41) el problema se reduce a la búsqueda de los extremos de la expresión

$$J = \sum_n \langle \varphi_n | 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \varphi_n \rangle - \sum_{n,m} \varepsilon_{nm} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle, \quad (49)$$

donde ε_{nm} son los multiplicadores de Lagrange. Igualando a cero la variación de primer orden de esta función y tomando en cuenta la independencia lineal de la variación $\delta\varphi_n^*$ (ó $\delta\varphi_n$) se determina que los orbitales que minimizan la energía de la configuración electrónica de capa cerrada tiene que ser la solución de la ecuación,

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \sum_m \varepsilon_{mn}\varphi_m(i), \quad n, m = 1, 2, \dots, N/2, \quad (50)$$

donde i hace referencia al electrón descrito por el orbital $\varphi_n(i)$. Luego el Hamiltoniano de HF de un electrón es

$$\hat{h}^{HF}(i) = \hat{f}(i) + \sum_m [2\hat{\alpha}_m(i) - \hat{\beta}_m(i)]. \quad (51)$$

Ya que el conjunto de orbitales $\{\varphi_n\}$ son ortonormales, los multiplicadores de Lagrange pueden ser expresados como los elementos de la matriz

$$\varepsilon_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{h}^{HF} | \varphi_n \rangle. \quad (52)$$

El Hamiltoniano de HF de un electrón permanece invariante ante cualquier variación unitaria de los orbitales [116]. Por tal razón, siempre existirá una transformación que diagonaliza la matriz Hamiltoniana ε . Luego, es posible escribir (50) de la siguiente manera,

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \varepsilon_n\varphi_n(i) \quad n = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (53)$$

Las ecuaciones de HF pertenecen al tipo de ecuaciones integro-diferenciales no-lineales de tercer orden en la función desconocida. Para resolver este tipo de ecuaciones en sistemas moleculares (mucho más complejos que los sistemas atómicos), es necesario realizar la expansión de los orbitales desconocidos en un conjunto de funciones base, reduciendo el problema a uno algebraico para los coeficientes de la expansión [116].

3.3 El modelo de combinación lineal de orbitales moleculares

Este modelo fue empleado por Roothaan y obtiene las ecuaciones de Roothaan [116]. Se supone que los orbitales moleculares φ_i , están conformados por una combinación lineal de un conjunto base con v funciones conocidas χ_q , con $q = 1, 2, \dots, v$.

Si k son los orbitales desconocidos φ_n (si se tienen N electrones, al ser capa cerrada $k = N/2$) la expansión queda

$$\begin{aligned}\varphi_n(i) &= \sum_{q=1}^v c_{qn} \chi_q(i), \\ \varphi_n^*(i) &= \sum_{p=1}^v c_{pn}^* \chi_p^*(i).\end{aligned}\tag{54}$$

Se escoge un conjunto base de forma tal que $v > k$ para que el sistema no se indetermina y aparezcan más incógnitas que soluciones. Sustituyendo (54) en (53) se obtiene

$$\hat{h}^{HF} \varphi_n(i) = \hat{h}^{HF} (\sum_{q=1}^v c_{qn} \chi_q(i)) = \epsilon_n (\sum_{q=1}^v c_{qn} \chi_q(i)).\tag{55}$$

Multiplicando por $\chi_p^*(i)$ e integrando en todo el volumen dV_i

$$\sum_{q=1}^v c_{qn} \langle \chi_p | \hat{h}^{HF} | \chi_q \rangle = \epsilon_n \sum_{q=1}^v c_{qn} \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad p = 1, 2, \dots, v.\tag{56}$$

Las ecuaciones (55) y (56) son las *Ecuaciones de Roothaan*, que se pueden expresar en forma matricial

$$f_{pq} = \langle \chi_p | \hat{f} | \chi_q \rangle,\tag{57}$$

$$s_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle,\tag{58}$$

$$g_{pp',qq'} = \langle \chi_p(i) \chi_{p'}(j) | g_{ij} | \chi_q(i) \chi_{q'}(j) \rangle,\tag{59}$$

la primera y segunda expresión son los elementos de la matriz de *Fock*, f , y la de *Traslape*, S , respectivamente. La tercera expresión, $g_{pp',qq'}$, son los elementos de la matriz que toma en cuenta la interacción de Coulomb entre dos electrones.

Luego se obtiene la ecuación algebraica para los coeficientes c_{qn}

$$\begin{aligned}\sum_q c_{qn} f_{pq} + \sum_m \sum_{q,p',q'} [2c_{qn} c_{p'm}^* c_{q'm} g_{pp',qq'} - c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'n} g_{pp',q'q}] = \\ \epsilon_n \sum_q c_{qn} s_{pq} \quad p = 1, 2, \dots, v \quad n = 1, 2, \dots, k.\end{aligned}\tag{60}$$

Los orbitales, φ_n , se definen por los v coeficientes c_{qn} de la expansión. El conjunto $\{c_{qn}\}$ se puede expresar como el vector c_n y se define como

$$\mathbf{c}_n = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \\ \vdots \\ c_{vi} \end{pmatrix}. \quad (61)$$

Similar a como se hizo en la sección anterior se pueden introducir las matrices α_m y β_m que se definen por los elementos de matriz

$$\begin{aligned} (\alpha_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q (\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{q'm}) c_{qn}, \\ (\beta_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q (\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',q'q'} c_{q'n}) c_{qn}, \end{aligned} \quad (62)$$

Esto permite expresar las integrales de Coulomb y de intercambio de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \alpha_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \alpha_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \alpha_n \mathbf{c}_m, \\ \beta_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \beta_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \beta_n \mathbf{c}_m. \end{aligned} \quad (63)$$

Al introducir la matriz cuadrada $(v \times v)$ \mathbf{h}^{HF} , definida sobre el conjunto de bases $\{\chi_q\}$ se obtiene

$$\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{f} + \sum_{m=1}^k (2\alpha_m - \beta_m). \quad (64)$$

La ecuación (56) se puede entonces expresar de la siguiente manera

$$\mathbf{h}^{HF} \mathbf{c}_n = \epsilon \mathbf{S}_{pq} \mathbf{c}_n, \quad (65)$$

esto es un sistema de ecuaciones no lineal. \mathbf{h}^{HF} y \mathbf{S} son matrices dadas y los c_i y ϵ son incógnitas por encontrar. El procedimiento general para la solución de la ecuación (65) es suponer un conjunto de vectores $\mathbf{c}_i^{(0)}$, que se sustituyen en los elementos matriciales de \mathbf{h}^{HF} .

Los autovalores, ϵ , se encuentran a partir de resolver el determinante,

$$\text{Det}(\mathbf{h}^{HF} - \epsilon \mathbf{S}_{pq}) = 0. \quad (66)$$

De la solución se toman los k menores valores propios. Luego de resolver el sistema linear algebraico se obtiene un nuevo conjunto de coeficientes, $c_i^{(1)}$, y se comparan los $c_i^{(1)}$ resultantes con los $c_i^{(0)}$ supuestos inicialmente. Si no cumplen un criterio de convergencia deseado los valores $c_i^{(1)}$ se sustituyen nuevamente en la matriz \mathbf{h}^{HF} . Este procedimiento se repite hasta alcanzar la auto-consistencia.

El método descrito se basa en una función de onda en forma de determinante donde todos orbitales se encuentran doblemente ocupados. Debido a dicha condición se denomina *capa abierta restringida de Hartree-Fock* (ROHF, siglas por sus palabras en inglés). En la siguiente sección se

3.4 Los métodos de capa abierta no restringida de Hartree-Fock (UHF) y de capa abierta restringida de Hartree-Fock (ROHF)

Los métodos descritos en las secciones anteriores son aplicables a moléculas que presenten capa cerrada. Pero no todas las moléculas presentan igual número de electrones con espín α y β . No solo esto, también la función de onda se debe construir de forma tal que no permita a dos electrones ocupar el mismo punto del espacio, esto es para los electrones con espín paralelo. Dicha restricción no se aplica a los electrones con espín antiparalelo permitiéndoles ocupar el mismo orbital espacial.

El método desarrollado por Pople y Nesbet [120] resuelve el problema de la posible imparidad de electrones. En este método [120] los autores asignan diferentes orbitales espaciales a los electrones con espín antiparalelo. Esta configuración se define al emplear el determinante,

$$\Psi_0^{UHF} = (N!)^{-1/2} \det[(\psi_{1\alpha})(\psi_{2\beta})(\psi_{3\alpha}) \dots (\psi_{N\beta})]. \quad (67)$$

Este determinante proporciona la certeza de que ningún electrón ocupará el mismo punto en el espacio que otro electrón. A partir de aquí se emplearán las

notaciones $\psi_{1\alpha}$ y $\psi_{1\beta}$ para denominar el orbital espacial y de espín, siendo $\psi_{1\alpha} = \varphi_1\eta_\alpha$ y $\psi_{2\beta} = \varphi_2\eta_\beta$. Esta solución al problema de imparidad de la cantidad total de electrones, N , implica que la energía calculada con la función de onda Ψ_0^{UHF} siempre será menor que la calculada con la función de onda Ψ^{RHF} ya que se emplean un mayor número de parámetros variacionales. Sin embargo, Ψ_0^{UHF} posee un punto en contra, pues la función de onda no es función propia del operador espín cuadrado total.

En los cálculos cuánticos no relativistas, el Hamiltoniano no depende del espín, por lo que el operador del cuadrado del momento angular de espín conmuta con el Hamiltoniano y el espín S es un buen número cuántico. Esta condición es fundamental para que la función de onda describa correctamente el sistema y puede expresarse de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2\Psi_0^{UHF} &\neq S(S+1)\Psi_0^{UHF}, \\ \widehat{S}_z\Psi_0^{UHF} &= S_z\Psi_0^{UHF}.\end{aligned}\tag{68}$$

Esto implica que, aunque Ψ^{UHF} posee el valor definitivo para la proyección del espín en z , no es así para el valor del espín total, por tanto

$$\Psi_0^{UHF} = \sum_S c_S \Psi_S,\tag{69}$$

$$\widehat{S}^2\Psi_S = S(S+1)\Psi_S,\tag{70}$$

La suma (69) se realiza sobre todos los valores posibles de S y puede efectuarse para un sistema con N electrones.

Esta situación se denomina contaminación de espín. Por lo que para obtener la función de onda que responde al valor correcto de S , la función (69) se debe proyectar sobre el estado de espín correspondiente una vez determinado los cálculos UHF.

En el caso del ROHF, ver Anexo A3.2 del libro [23], se presenta una modificación a los procedimientos antes expuestos. Pues aquí se permite que los electrones con espín antiparalelo ocupen los mismos orbitales espaciales hasta

formar una capa cerrada y los electrones de valencia son tratados como UHF. Este método se logra por medio de la forma de construcción del determinante de la función de onda. Es un método más complicado que el UHF y las energías que aporta son siempre mayores. Como ventaja este método no presenta contaminación de espín.

3.5 Teoría de perturbación de Möller-Plesset

En las secciones previas se describieron modelos para la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos. Sin embargo, estos modelos no toman correctamente en cuenta la interacción electrónica. Por lo que es necesario emplear modelos que describan correctamente la estructura electrónica de la molécula. Para lograr esto Chr. Möller y M. S. Plesset [121] emplean la teoría de perturbaciones (*Möller-Plesset Perturbation Theory MPPT*) para obtener las correcciones.

Se propone emplear la aproximación de HF como orden cero y representar el Hamiltoniano de la forma,

$$H = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i) + V. \quad (71)$$

La perturbación se define entonces como la diferencia

$$V = H - \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i). \quad (72)$$

La aproximación de orden cero de la función de onda es

$$\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{UHF} = (N!)^{-1/2} \det[(\psi_{1\alpha})(\psi_{2\beta})(\psi_{3\alpha}) \dots (\psi_{N\beta})]. \quad (73)$$

Si se considera el estado base. Entonces el valor esperado de la energía en dicho estado viene dado por la expresión

$$E_0^{UHF} = \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle = \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \quad (74)$$

$$n, m = 1, 2, \dots, N.$$

La energía de orden cero es definida por el valor propio de la ecuación de Schrödinger

$$H_0 \Psi_0^{(0)} = [\sum_i \hat{h}^{UHF}(i)] \Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)}. \quad (75)$$

Luego, al nivel de UHF se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{h}^{UHF}(i) \psi_{n\sigma}(i) &= \varepsilon_n \psi_{n\sigma}(i), \\ \varepsilon_n &= f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \end{aligned} \quad (76)$$

Trabajando el álgebra es posible demostrar que

$$[\sum_i \hat{h}^{UHF}(i)] \Psi_0^{(0)} = (\sum_{n=1}^N \varepsilon_n) \Psi_0^{(0)}, \quad (77)$$

de donde se obtiene,

$$E_0^{UHF} = E_0^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \quad (78)$$

La diferencia entre ambas energías es debido a la interacción de cada electrón con el resto del entorno y con él incluido.

La corrección de primer orden en la MPPT está definida por la ecuación siguiente,

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{UHF} | H + \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{UHF} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle - \langle \Psi_0^{UHF} | \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{UHF} \rangle \\ &= E_0^{UHF} - \sum_n \varepsilon_n, \end{aligned} \quad (79)$$

de donde se llega a

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_0^{UHF}. \quad (80)$$

Esto implica que la perturbación de primer orden no introduce ninguna mejora al valor esperado. Para notar esta mejoría se debe calcular la corrección de segundo orden. Partiendo de las expresiones para la energía de segundo orden, de acuerdo con la teoría de perturbaciones (ver apéndice A3.3 de [118])

$$E_0^{(2)} = \sum_j \frac{|V_{j0}|^2}{(E_0^{(0)} - E_j^{(0)})}. \quad (81)$$

Ahora si introducimos el término K_1 , que representa la configuración del estado base del UHF descrita por determinantes, entonces las funciones del estado excitado $\Psi_j^{(0)}(K_j)$ (ver apéndice A3.2.2.2 de [118]) se pueden seleccionar como un determinante para cada posible configuración excitada, ya sea excitación simple $\Psi_j^{(0)}((K_j)_n^e)$, doble $\Psi_j^{(0)}((K_j)_{nm}^{ei})$, etc. Los elementos de la matriz se determinan mediante,

$$\begin{aligned} V_{j0} &= \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| H - \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| H \right| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle, \end{aligned} \quad (82)$$

ya que

$$\begin{aligned} &\left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle \\ (\sum_n \varepsilon_n) \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle &= (\sum_n \varepsilon_n) \delta_{j0} = 0 \quad j \neq 0. \end{aligned} \quad (83)$$

Mientras tanto puede probarse que,

$$\left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| H \right| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle \neq 0 \text{ solo para } K_j = (K_j)_{nm}^{ei}. \quad (84)$$

La ecuación (84) es válida en tanto que los elementos de la matriz sean igual a cero para las configuraciones excitadas triples, cuádruples, etc., debido a que el Hamiltoniano contiene solo operadores electrónicos simples y dobles, la configuración excitada no puede diferir del estado base en más de dos orbitales. El teorema de Brillouin plantea que las configuraciones excitadas simples no están mezcladas con el estado base

$$\left\langle \Psi_j^{(0)}((K_j)_n^e) \left| H \right| \Psi_0^{(0)}(K_j) \right\rangle = 0. \quad (85)$$

La demostración de (85) se puede encontrar en apéndice 4 de la referencia [122].

Ya que la configuración de los elementos matriciales de la ecuación (84) difieren por dos orbitales, solo el operador de interacción de Coulomb da una contribución no nula. Resultando esto en

$$E_0^{(2)} = \sum_{n,m} \sum_{ei} \frac{\left| \langle \Psi^{(0)} \left((K_j)_{nm}^{ei} \right) \left| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi^{(0)}(K_j) \right|^2}{\varepsilon_n + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_i}, \quad (86)$$

y la energía queda de la siguiente manera,

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}. \quad (87)$$

Ésta es la formulación denominada como MP2. Existen otras de ordenes mayores, pero no forman parte del objetivo de estudio del presente trabajo. Para el lector interesado puede revisar la referencia [123].

3.6 Metodología del Cúmulo embebido

Al estudiar la estructura electrónica de un material a través de cálculos de primeros principios es indispensable poder recrear la estructura del cristal. Para lograr esto es común que se emplee el método de cúmulo embebido (ECM) [3, 78, 79, 124]. Este método ha sido empleado en diversas ocasiones [3, 78, 79, 124] para determinar las propiedades de materiales con enlace iónico y parcialmente iónico. Las condiciones que se deben cumplir para obtener un correcto embebido son:

- Se debe preservar la simetría del cristal.
- El potencial de Madelung de un cristal infinito se debe reproducir en todos los átomos del cúmulo.
- El sistema resultante del cúmulo y las cargas de fondo deben ser neutrales.

A partir de un esquema de embebido que se describe a continuación es posible cumplir con las condiciones antes señaladas.

Inicialmente se construye un sistema finito de cargas donde se toman en cuenta los elementos de simetría del cristal. Las cargas de los iones externos se ajustan para obtener el valor correcto del potencial de Madelung en los puntos del cúmulo y que se conserve también la neutralidad eléctrica del arreglo final (tómese como ejemplo la Figura 14, donde los átomos del cúmulo están representados por un sistema finito de cargas). El procedimiento de embebido logra estas condiciones y fue originalmente propuesto por Kelires junto a Das [125, 126].

- Cada capa n_i de cargas exteriores iguales, q_i , que crea en el sitio j un potencial $V_i(j)$ se le asocia un factor de escalamiento f_i de manera que el potencial de Madelung en el sitio j generado por el cristal infinito, $V_M(j)$, es igual al potencial de cada capa con carga escalada más las cargas creadas por el arreglo completo de cargas menos aquellas incluidas en la capa denotadas como $V_q(j)$.
- Para determinar el factor de escalamiento f_i , el potencial de Madelung del arreglo infinito se reproduce en diferentes k sitios del cúmulo (el valor de k está determinado por la simetría de cúmulo, por lo general existen más sitios del cúmulo que el valor de k , pero al existir sitios equivalentes en el cúmulo simplemente es necesario tomar en cuenta los k sitios indistinguibles). Donde se obtiene un sistema de $k + 1$ ecuaciones lineales [124]:

$$\begin{aligned}
f_1 V_1(1) + f_2 V_2(1) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(1) - V_q(1) &= V_M(1), \\
f_1 V_1(2) + f_2 V_2(2) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(2) - V_q(2) &= V_M(2), \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\
f_1 V_1(k) + f_2 V_2(k) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(k) - V_q(k) &= V_M(k), \\
f_1 n_1 q_1 + f_2 n_2 q_2 + \dots + f_{k+1} n_{k+1} q_{k+1} - Q &= 0.
\end{aligned} \tag{88}$$

La última expresión del sistema de ecuaciones (88), está asociada a la neutralidad eléctrica del conjunto completo de cargas de fondo y cúmulo cuántico. Q es la carga neta del arreglo de cargas no incluidas en las capas escaladas. La reproducción del potencial de Madelung en todos los sitios del cúmulo es posible a través de la solución del sistema de ecuaciones (88). Los requerimientos de aplicar esta metodología son:

- Se deben definir las $k + 1$ capas en la superficie externa del arreglo completo de cargas.
- Se debe conocer el potencial de Madelung en los distintos sitios k del cúmulo.

3.7 Potencial de Madelung

Para hacer posible el cálculo de los factores de escalamiento antes expuesto es necesario conocer el valor del potencial de Madelung en cada uno de los puntos del cúmulo. El potencial de Madelung es la solución de la ecuación de Poisson para distribuciones gaussianas de cargas que representan el arreglo periódico de cargas positivas y negativas del cristal, que se expresa de la forma siguiente [124]

$$V_M(j) = \sum_{i,l} \Gamma(1/2, \eta^2 R_{il}^2) \left(q_i / \pi^{1/2} R_{il} \right) + \left(\frac{1}{\pi V} \right) \sum_k S_k \frac{\exp\left(-\frac{g_k^2}{\eta^2}\right)}{g_k^2 - 2\pi^{(-1/2)} \eta q_j}, \tag{89}$$

donde R_{il} es el vector de posición del i -ésimo ion en la l -ésima celda y q_i es su carga. g_k es el vector recíproco de la red. El índice i recorre todos los iones de la

celda unitaria cuyo volumen es V . S_k es el factor de la estructura. η es el ancho de la distribución gaussiana. $\Gamma\left(\frac{1}{2}, \eta^2 R_{il}^2\right)$ es la función gamma incompleta. El potencial de Madelung se encuentra definido por dos sumas, la primera toma en cuenta la contribución directa de los puntos de la red. La segunda suma es sobre los puntos recíprocos de la red y es una serie convergente cuyo valor es independiente de η .

3.8 El cúmulo

El cúmulo del presente caso de estudio y la celda unitaria se muestran en la Figura 14. El cúmulo seleccionado está constituido por un arreglo de 17 átomos que preservan la simetría del cristal, téngase en cuenta que diversos tipos de cúmulos se pueden elegir en dependencia del estudio que se quiera realizar. Al elegir este cúmulo se garantiza que el ion central Fe tenga sus siguientes vecinos incluidos, permitiendo el estudio de la estructura electrónica al ser sustituido por un dopante. El BaFe_2As_2 es un semimetal como ya se expresó en la sección 1, que presenta cambios estructurales y magnéticos a 140 K, además con la introducción de dopantes aparece una fase superconductora a temperaturas suficientemente bajas, para el caso del Rh como dopante la máxima $T_c = 23.2$ K y para el caso del Pd se tiene una máxima $T_c = 19$ K [91].

La selección del cúmulo permite la modificación de la estructura electrónica a partir de la sustitución del Fe central por Rh o Pd. El cúmulo seleccionado presenta simetría puntual D_2 , que es un subgrupo del grupo espacial del cristal BaFe_2As_2 perteneciente al sistema ortorrómbico. El número de átomos en el cúmulo es 17 y es menor que la celda unitaria que contiene 20 átomos. El cúmulo seleccionado es pequeño en comparación con los últimos cálculos que se pueden realizar empleando el método de DFT, por lo general las superceldas empleadas en este tipo de estudios tienen una longitud de dos veces el parámetro de la red. Sin embargo, esta selección es justo lo que se desea, pues se estudiarán las propiedades locales de estructura electrónica ante la introducción de dopantes.

Los átomos de la frontera se encuentran en contacto con las cargas de fondo. Es importante recordar que con el método de embebido lo que se obtiene es un

arreglo de cargas de fondo que reproducen el potencial de Madelung del cristal infinito. Los resultados que se obtengan en los átomos de la frontera de cúmulo pueden no ser precisos. Nótese que, aunque en la Figura 14 los átomos de Ba parecen cercanos, en realidad se encuentran alejados en la dirección *c* y son apantallados por una capa de átomos de As(*n. n.*) y Fe(*n. n.*). Es útil la selección del cúmulo, pues permite conocer en detalle la estructura electrónica de todos los átomos primeros vecinos que son Fe(*n. n.*) – *a*, Fe(*n. n.*) – *b* y As(*n. n.*) para el cúmulo puro y en presencia de dopantes.

Las distancias inter-iónicas del cúmulo se tomaron de los estudios experimentales realizados por M. Rotter *et al.* [127]. El arreglo completo de las cargas se construye a partir de posicionar el cúmulo en el centro de un arreglo tridimensional de forma tal que se obtenga un bloque de 3 X 3 X 3 celdas. Por propósitos computacionales, prácticamente se aplicará a un grupo de iones que corresponden a 1/8 de la celda unitaria los elementos de simetría básica del grupo espacial *Pmmm*, asegurando así que se preserve la simetría.

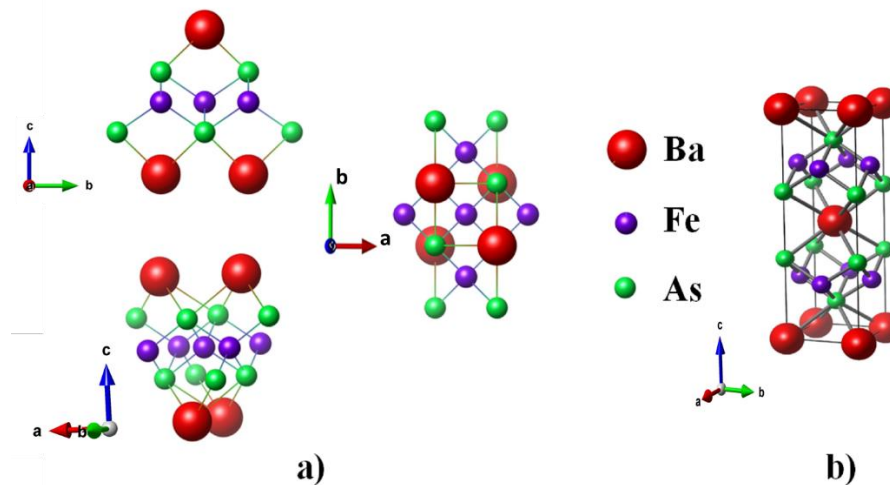


Figura 14 Estructura del cúmulo. a) Muestra diferentes vistas del cúmulo $Ba_4Fe_5As_8$. b) La celda unitaria.

Se identifican los sitios diferentes del cúmulo, en este caso, 6 puntos diferentes del cúmulo son equivalentes. Los puntos son, Fe central que puede apreciarse como la esfera azul en el centro en la vista del plano **ab** de la Figura

14 a), $\text{Fe}(n.n) - a$ que son los átomos que se encuentran a la derecha e izquierda del Fe central en el plano **ab** de la Figura 14 a), $\text{Fe}(n.n) - b$ que son los átomos que se encuentran por encima y por debajo del Fe central en el plano **ab** de la Figura 14 a), $\text{As}(n.n)$ que son los átomos, esferas verdes, que se encuentran más próximos del Fe central en el plano **ac** de la Figura 14 a), $\text{As}(n.n.n)$ (que son los átomos, esferas verdes, que se encuentran luego de los más próximos del Fe central en el plano **ac** de la Figura 14 a) y Ba. Luego, se definen las $k + 1$ capas para reproducir el potencial de Madelung.

Luego de conformar las capas, se calculan los factores de escalamiento tan pequeños como sea posible que están asociados a la energía propia del fondo (Energía electrostática de los puntos de carga del fondo).

Después se calcula el potencial de Madelung en cada sitio del cúmulo con el arreglo finito ajustado y se comprueba que se reproduzca el potencial de Madelung para el cristal infinito.

Al efectuar el cálculo al nivel RO-MP2, las cargas iónicas del cúmulo difieren de las cargas de los iones del fondo y en el caso en que el cúmulo no coincida con la celda unitaria provoca que la celda unitaria se asocie con una nueva carga iónica que no es neutral. Con el fin de obtener consistencia entre el cúmulo y las cargas de fondo una serie de cálculos se deben llevar a cabo. Las cargas obtenidas como resultado de los cálculos se toman como cargas de fondo para el próximo cálculo. En cada paso las cargas iónicas deben ser modificadas de forma tal que aseguren la neutralidad eléctrica de la celda unitaria. Para realizar esto se determinan dos parámetros Δq_c y Δq_a (variación de la carga del catión y anión respectivamente) por medio de un sistema de 2 ecuaciones que expresan la neutralidad de la celda unitaria y que la carga del cúmulo debe ser un entero q_0 cuyo valor está determinado por la distribución de carga inicial. Entonces en cada paso iterativo se debe preservar la carga del cúmulo y la neutralidad de la celda unitaria.

$$n_c^{CU} \Delta q_c + n_a^{CU} \Delta q_a = 0, \quad (90)$$

$$n_c^{cl} \Delta q_c + n_a^{cl} \Delta q_a = q_0,$$

donde n_a^{CU} y n_c^{CU} son la cantidad de aniones y cationes presentes en la celda unitaria. n_a^{cl} y n_c^{cl} son la cantidad de aniones y cationes presentes en el cúmulo.

El siguiente proceso de iteración como se muestra en la Figura 15 busca obtener la auto consistencia del embebido,

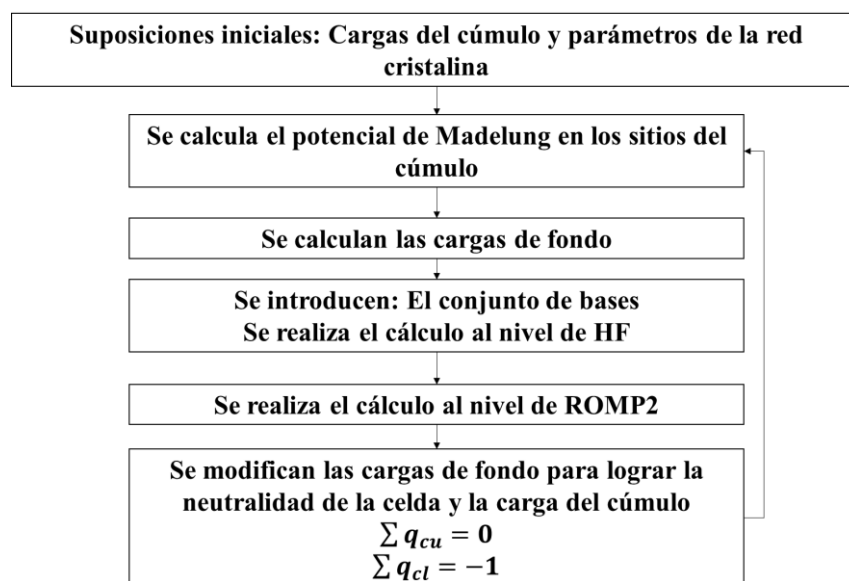


Figura 15 Ciclo de iteración para alcanzar la auto consistencia al calcular las cargas de fondo. Creado a partir de los que se presenta en [124]

A través del método iterativo se llega a la consistencia donde finalmente las cargas tomaron los valores $0.0138 e$, $0.333 e$ y $-0.3402 e$ para el Ba, Fe y As respectivamente en el caso de estudio.

3.9 Cálculos cuánticos del cúmulo

Los cálculos cuánticos ab-initio se llevan a cabo empleando el programa MOLPRO 2021.2 [80, 81]. Se emplea el conjunto bases $6 - 31G(d, p)$ [128] para el Fe y el $6 - 311G(d, p)$ [129] para el As. Por lo que se cuenta con una suma de 6 funciones gaussianas para cada capa de valencia interna. Se considera además

3 + 1(+1) funciones gaussianas para las capas de valencia externas. Estas funciones fueron proporcionadas por la base de datos *Basis Set Exchange* [130, 131, 132] y fueron empleadas para los cálculos al nivel ROHF y RO-MP2. Las funciones bases se toman difusas y polarizadas para el tratamiento de la anisotropía de los enlaces.

La limitante de este conjunto de funciones base es que sólo se puede emplear hasta los elementos de la tercera fila de la tabla periódica. Para los núcleos pesados se emplea el conjunto de bases al nivel de cálculos cuasi-relativista de *Wood-Boring* [133, 134] con pseudopotenciales. Para los átomos Rh y Pd se emplea el conjunto de bases ECP28MWB [135], mientras que para el Ba se empleará el conjunto de bases ECP46MWB [136]. Estos conjuntos de bases emplean un pseudopotencial con 28 electrones y 46 electrones, respectivamente, que definen un pseudopotencial. Un punto importante en la obtención de estos conjuntos de bases fue la elección de las capas de valencia de acuerdo con las experiencias de los autores [135, 136].

Los autores en sus artículos [135, 136] determinaron que los nuevos conjuntos de bases con pseudopotenciales casi no difieren al compararse con los resultados que consideran a todos los electrones. Por otra parte, estos nuevos cálculos conllevan mucho menos esfuerzo computacional.

Para el cálculo de la distribución de cargas se emplea el Análisis Poblacional de Natural (NPA, siglas por sus palabras en inglés). Para la realización de este es necesario crear la matriz de densidad que se ingresa en un software especializado que lleva el nombre JANPA, creado por Nikolaienko *et al.* [137, 138].

Resulta importante describir los pasos que se siguen para obtener la matriz de densidad empleando el software mencionado. Inicialmente se debe contar con un archivo *“.molden”* que es una salida de la suite de programas MOLPRO. En dicho archivo se deben guardar las configuraciones de los orbitales que se obtuvieron de los cálculos para el estado base del cúmulo. Esta información, debe estar separada en las dos componentes de las proyecciones de espín. El software es altamente intuitivo y ofrece diferentes opciones de cálculo de la población

orbital. Entre las opciones disponibles se encuentra el NPA, Orbitales Atómicos Naturales (NAO, siglas por sus palabras en inglés) y análisis de índices de Wiberg. El paquete de JANPA consiste en tres programas y su implementación se puede consultar en su página web, además es un software libre.

Los cálculos *ab-initio* dependen en gran medida del tamaño y la calidad del conjunto de funciones base empleado, sin embargo, hay que tener en cuenta el costo computacional. De estudios anteriores [3, 139] se conoce que la base propuesta arroja buenos resultados con un nivel de exactitud y convergencia adecuada.

Es importante tomar en cuenta que se debe definir la población orbital inicial para poder realizar los cálculos en la suite de programas MOLPRO. Para valores del espín total pequeños la suite de programas MOLPRO puede determinar las configuraciones óptimas de la población orbital inicial. El software luego de realizar los cálculos al nivel requerido va a entregar una población orbital modificada que responde a las condiciones que se han establecido.

Por otra parte, para valores elevados de espín ($S > 5/2$ para el cúmulo puro y para el cúmulo dopado con Pd o $S > 2$ para el cúmulo dopado con Rh) el software no puede determinar con precisión la población orbital inicial. Para ello es necesario definir esta población en el input del programa. La población se puede obtener variando las poblaciones obtenidas de los cálculos para valores bajos de espín. Debe tomarse en cuenta que van a existir varias configuraciones de la población orbital inicial y, por ende, los valores de energía que se obtendrán van a ser diferentes. Se debe realizar una búsqueda variando las diferentes configuraciones de la población orbital inicial.

Los pasos generales para la obtención de los resultados empleando el ciclo iterativo presentado en la Figura 15, son los siguientes:

1. Se calcula el sistema con las cargas de fondo al nivel RO-HF con convergencia 10^{-6} y se observa que no existe contaminación de espín de acuerdo con el software empleado.
2. Se procede al cálculo al nivel de RO-MP2.

3. Se selecciona el estado base que es aquel con menor energía de los distintos valores de espín.
4. Se realiza el análisis poblacional empleando software especializado.

4 Resultados de los cálculos y análisis

En mecánica cuántica, uno de los principios más empleados es la clasificación de los términos atómicos de acuerdo con el momento angular orbital total, \mathcal{L} . Sin embargo, para los electrones no existe una ley de conservación del momento angular orbital total \mathcal{L} , ya que el campo eléctrico de múltiples núcleos no es centro-simétrico. Un caso especial son las moléculas diatómicas por presentar simetría axial definida por el eje que une los centros de los dos átomos que componen las moléculas. De aquí se obtiene que los estados electrónicos, ya sean de átomos, moléculas, cúmulos metálicos, se caracterizan por el espín total, S , de todos los electrones considerados en el sistema. Si $S \neq 0$, existirá un grado de degeneración $2S + 1$ con respecto a las direcciones del espín total. El número $2S + 1$ se le conoce como *multiplicidad*.

En el caso del cúmulo seleccionado se definió además el estado orbital inicial. Este estado inicial se determina a partir del número total de electrones que se consideran para el cálculo. En nuestro caso, se consideraron 435 electrones para el cúmulo puro, 426 electrones para el cúmulo dopado por Rh y 427 para el Pd como dopante. Evidentemente, el empleo de pseudopotenciales para el Rh y Pd se hace presente cuando se observa una disminución en la cantidad total de electrones.

En algunos estudios se emplean solamente los electrones de valencia, pues son estos los más activos químicamente y son los que se encuentran al nivel energético de la FS. En nuestro caso, también se quiere comprobar si existirán excitaciones de los electrones con energías por debajo de la energía de Fermi, E_F , que pudieran estar implicadas en el mecanismo de la superconductividad, ergo, el empleo de todos los electrones posibles.

4.1 El estado base

En la Tabla 2 se presentan las energías calculadas del cúmulo puro y dopado de acuerdo con su multiplicidad empleando la suite de programas MOLPRO 2020.1. Para el cúmulo puro el estado base calculado tiene multiplicidad $M = 2$ (S

= 1/2). Ya que se está empleando el método de capa abierta restringida (*Restricted Open Shell*) todos los *valores propios* que se obtienen para el operador \widehat{S}^2 son exactos. El estado base calculado para el cúmulo dopado por Rh es $M = 3$ ($S = 1$) y por Pd es $M = 2$ ($S = 1/2$).

Tabla 2 Valores de energía de los estados calculados al nivel RO-MP2 empleando la suite de programas MOLPRO 2021.2 de acuerdo con las diferentes multiplicidades para el cúmulo aislado y embebido, puro y dopado.

Multiplicidad	Cúmulo embebido (MOLPRO RO-MP2)		Cúmulo aislado (MOLPRO RO-MP2)	
	Energía (Hartree)	\widehat{S}^2 (\hbar^2)	Energía (Hartree)	\widehat{S}^2 (\hbar^2)
Ba₄Fe₅As₈				
2	-24288.8038001	0.75(0.75)	-24286.86140	0.75(0.75)
4	-24288.1955127	3.75(3.75)	-24287.14783	3.75(3.75)
6	-24287.9551222	8.75(8.75)	-24287.72156	8.75(8.75)
8	-24288.0924433	15.75(15.75)	-24286.57866	15.75(15.75)
Ba₄Fe₄RhAs₈				
1	-23135.7686462	0(0)	-23134.14784	0(0)
3	-23137.1645838	2(2)	-23133.63805	2(2)
5	-23136.6737546	6(6)	-23135.19875	6(6)
7	-23136.4913259	12(12)	-23134.03125	12(12)
Ba₄Fe₄PdAs₈				
2	-23154.8427642	0.75(0.75)	-23150.69902	0.75(0.75)
4	-23153.1261771	3.75(3.75)	-23152.54293	3.75(3.75)
6	-23153.7146883	8.75(8.75)	-23151.60083	8.75(8.77)
8	-23153.2263467	15.75(15.75)	-23151.78103	15.75(15.87)

* Se presenta el valor de \widehat{S}^2 esperado y en paréntesis el valor calculado por el programa.

Tabla 3 Diferencia de energía de los estados calculados al nivel RO-MP2 empleando la suite de programas MOLPRO 2021.2 de acuerdo con las diferentes multiplicidades para el cúmulo aislado y embebido, puro y dopado.

Multiplicidad	Cúmulo embebido (MOLPRO RO-MP2)	Cúmulo aislado (MOLPRO RO-MP2)
Ba₄Fe₅As₈	Diferencia de Energía con respecto al estado base (Hartree)	Diferencia de Energía con respecto al estado base (Hartree)
2	0	0.86016
4	0.6082874	0.57373
6	0.8486779	0
8	0.7113568	1.1429
Ba₄Fe₄RhAs₈		
1	1.3959376	1.05091
3	0	1.5607
5	0.4908292	0
7	0.6732579	1.1675
Ba₄Fe₄PdAs₈		
2	0	1.84391
4	1.7165871	0
6	1.1280759	0.9421
8	1.6164175	0.7619

Cuando el cúmulo puro se encuentra aislado, sin cargas de fondo, el estado base es $M = 6$ ($S = \frac{5}{2}$). Cuando se dopa al cúmulo aislado con Rh el estado base obtenido es $M = 5$ ($S = 2$) y cuando se dopa con Pd es $M = 4$ ($S = \frac{3}{2}$). Se obtuvo que cuando el cúmulo se encuentra aislado tiene estados base con espín elevado. Estos valores de espín del cúmulo se reducen cuando se toma en cuenta la distribución de las cargas de fondo.

Desde el punto de vista cuantitativo, existe una diferencia de $\sim -10^3$ Hartree (-31×10^3 eV) entre la energía del cúmulo puro y la del cúmulo en presencia de dopantes, que es un valor muy elevado. La energía de los cúmulos en presencia de dopantes es mucho mayor que la energía en el cúmulo puro. Esto puede indicar que la energía del cúmulo puede estar afectada por el menor número de electrones del sistema debido al empleo de pseudopotenciales en los

dopantes. Los efectos de la repulsión de los iones del dopante con respecto a los otros iones de la red cristalina reducen la energía total del sistema al verse menos apantallados por la nube de electrones.

La diferencia de 1.0822401 Hartree (29 eV) entre el cúmulo puro aislado y el cúmulo puro con cargas de fondo está dada precisamente por considerar las cargas de fondo. Al tomarse en cuenta las cargas de fondo la energía del cúmulo se reduce. Este mismo comportamiento se obtiene para los cúmulos dopados cuando se comparan entre aislado y con cargas de fondo. Otro factor que aparece con la consideración de las cargas de fondo en los cálculos es que el estado base cambia, por ejemplo, el cúmulo puro cambia de $M = 6$ a $M = 2$.

Es importante señalar que la energía que se calculó depende en gran medida de la suposición inicial de la población orbital. De acuerdo con el manual de MOLPRO [140], cuando el cúmulo calculado tiene valores elevados de espín, el número de combinaciones de la población inicial de los orbitales se incrementa y el software no puede definirlos. Es por esto que se realizó una búsqueda manual tomando como punto de partida variaciones de las combinaciones encontradas para los valores bajos de espín, justo como se expresó en la Sección 3.9.

A continuación, se presenta una comparación entre los valores de la energía para las diferentes multiplicidades del cúmulo embebido calculadas empleando MOLPRO 2021.2 y GAUSSIAN 2016. En ambos cálculos se considera la correlación electrónica.

Tabla 4 Valores de energía de los estados calculados al nivel RO-MP2 empleando la suite de programas MOLPRO 2021.2 y MP2 empleando la suite de programas GAUSSIAN 2016 [4], de acuerdo con las diferentes multiplicidades para el cúmulo embebido, puro y dopado.

Multiplicidad	Cúmulo embebido (MOLPRO RO-MP2)		Cúmulo embebido (GAUSSIAN 2016 MP2)	
	Energía (Hartree)	\widehat{S}^2 (\hbar^2)	Energía (Hartree)	\widehat{S}^2 (\hbar^2)
Ba₄Fe₅As₈				
2	-24288.8038001	0.75 (0.75)	-24310.14749	0.75 (0.75)
4	-24288.1955127	3.75 (3.75)	-24310.14388	3.75 (3.75)
6	-24287.9551222	8.75 (8.75)	-24310.20111	8.75 (8.75)
8	-24288.0924433	15.75 (15.75)	-24310.10686	15.75 (15.75)
Ba₄Fe₄RhAs₈				
1	-23135.7686462	0 (0)	-24141.44594	0 (0.00)
3	-23137.1645838	2 (2)	-24141.42368	2 (2.00)
5	-23136.6737546	6 (6)	-24141.30910	6 (6.06)
7	-23136.4913259	12 (12)	-24141.27509	12 (12.01)
Ba₄Fe₄PdAs₈				
2	-23154.8427642	0.75 (0.75)	-23174.63554	0.75 (2.93)
4	-23153.1261771	3.75 (3.75)	-23174.61090	3.75 (3.76)
6	-23153.7146883	8.75 (8.75)	-23174.58909	8.75 (8.76)
8	-23153.2263467	15.75 (15.75)	-23174.52517	15.75 (15.76)

Como se puede apreciar, los valores de energía obtenidos mediante la suite de programas GAUSSIAN son significativamente menores que los obtenidos mediante MOLPRO, ~22 Hartree menos para el caso del cúmulo puro, ~1000 Hartree menos para el cúmulo del dopado por Rh y ~20 Hartree menos para el cúmulo dopado por Pd. Esto es esperado, pues en el caso de GAUSSIAN se emplea un método de capa abierta no restringida que debe proporcionar valores más bajos de energía ya que se consideran un mayor número de parámetros variacionales.

Por otra parte, es de esperarse que los valores de la energía para el cúmulo dopado se encuentren dentro de un mismo orden de magnitud. Esto no ocurre en el caso de los cálculos presentados en GAUSSIAN, donde se tiene una diferencia aproximada de ~1000 Hartree entre el cúmulo dopado por Rh y el dopado por Pd.

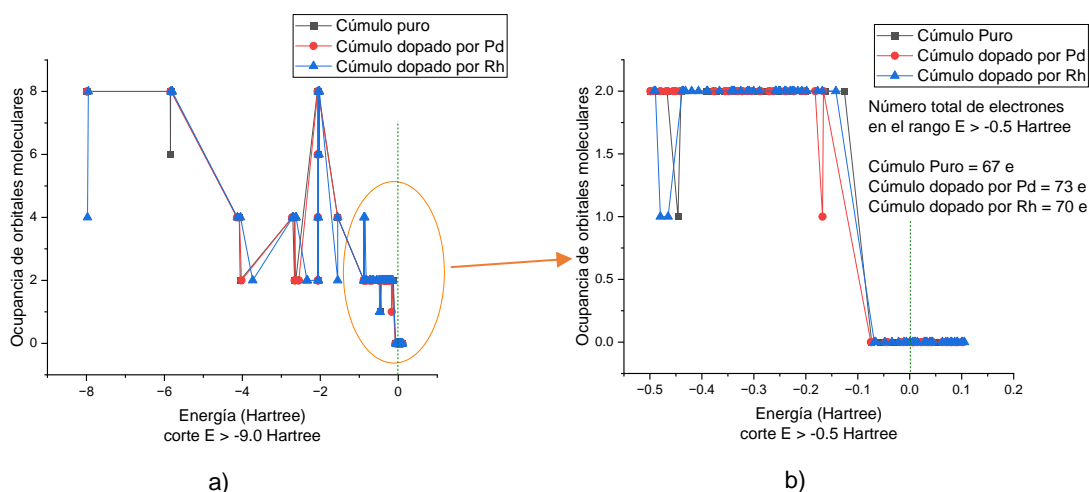
Sin embargo, en el caso de los cálculos por MOLPRO, la diferencia entre los valores de energía para el estado base entre los dopantes, es de 17 Hatree. El resultado lógico es que las energías del cúmulo calculado se encuentren en un mismo orden de magnitud, ya que las condiciones del problema son muy similares. Exactamente esto es lo que se obtiene en los cálculos realizados en MOLPRO.

En otro aspecto de los resultados, en los cálculos realizados empleando GAUSSIAN se obtiene contaminación de espín, ver, por ejemplo, el cúmulo dopado por Pd con multiplicidad $M = 2$. Debido a este problema de contaminación de espín este valor de multiplicidad no se puede considerar en la valoración del estado base. Sin embargo, todos los resultados obtenidos mediante MOLPRO tienen valores exactos del autovalor del operador \widehat{S}^2 y esto significa que todos los resultados obtenidos se pueden considerar.

De esta breve discusión se puede concluir que los nuevos resultados presentados son más precisos. Estos nuevos resultados representan mejor el estado base del cúmulo embebido. Resulta interesante poder realizar esta misma comparación a partir del empleo de otro método como: la Teoría del Funcional de Densidad (DFT, siglas por sus palabras en inglés). Sin embargo, los estudios de este tipo, raramente se centran en buscar el estado base a partir de la consideración de las multiplicidades del sistema, aunque si se puede considerar la población orbital natural. Estos estudios de DFT se enfocan más en la obtención de propiedades espectroscópicas, de la estructura de bandas, entre otras, que son posibles determinar con un alto grado de confianza. Por otra parte, el método DFT falla en considerar con una alta precisión la correlación electrónica que resulta ser una de las ventajas en los cálculos presentados. No se encontraron artículos que emplearan DFT donde se reportaran resultados de los valores de energía obtenidos contra los cuales poder comparar.

4.2 Análisis de los orbitales moleculares y su conexión con la aparición de la superconductividad

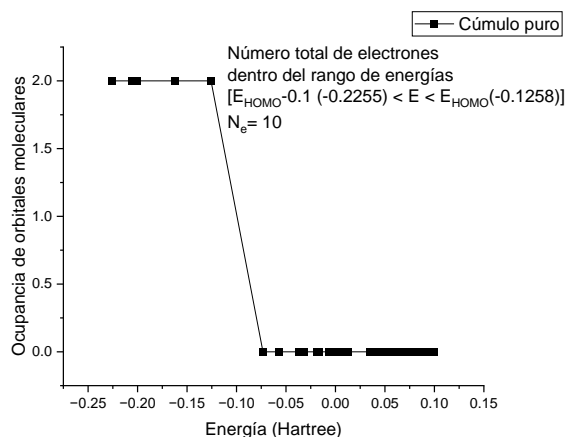
Es importante tomar en cuenta la población de los orbitales moleculares antes de considerar la proyección de estos sobre los átomos del cúmulo. Esto permitirá analizar el comportamiento de los electrones en la vecindad de las energías de la superficie de Fermi. En los cálculos realizados se tomarán en cuenta los orbitales moleculares ocupados con la mayor energía (HOMO, siglas por sus palabras en inglés). A continuación, se presenta la siguiente gráfica con la ocupación de los orbitales moleculares distribuidos de acorde con su energía.



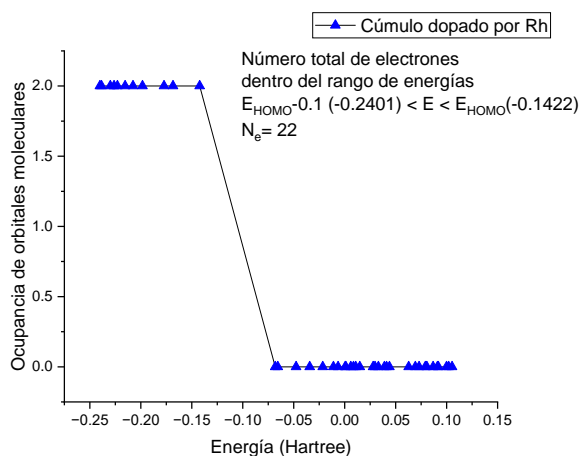
Gráfica 1 Ocupación de los orbitales moleculares contra la energía del orbital para el cúmulo puro, y el cúmulo dopado por Rh y Pd. Las gráficas se elaboraron empleando el software Origin [141] y los datos disponibles de la distribución de energía y ocupación de los orbitales moleculares para el estado base calculado.

Como se puede apreciar, la distribución electrónica de los orbitales moleculares del cúmulo puro y dopado por Pd son similares. En el caso del cúmulo dopado por Pd, el orbital con un electrón se encuentra con una energía más cercana a la energía más elevada. En el caso del cúmulo dopado por Rh se puede observar que existen dos orbitales ocupados por un electrón, que refleja precisamente la multiplicidad calculada del estado base, y dichos orbitales tiene energías del orden del orbital ocupado por un electrón del cúmulo puro.

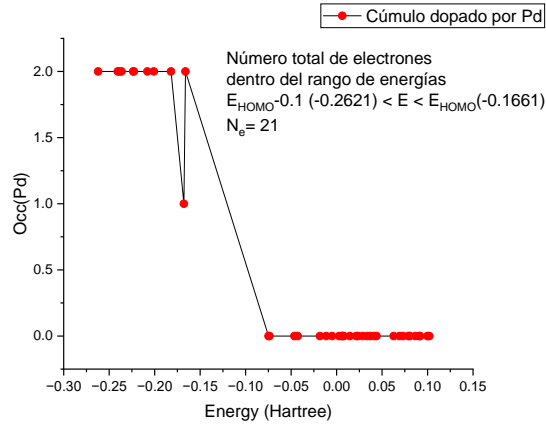
En la parte b) de la Gráfica 1, se presenta la cantidad de electrones que tienen una energía superior a $E > -0.5 \text{ Hartree}$. Se puede observar que al dopar con Pd y con Rh, aumenta la cantidad de electrones en este rango de energías. Sin embargo, es necesario comprobar qué tanto aumentan esta población electrónica en las energía más cercanas a la energía del orbital HOMO. Para ello se presentan las siguientes gráficas:



Gráfica 2 Ocupación de los orbitales moleculares dentro del rango de energías $E_{HOMO} - 0.1 \leq E \leq E_{HOMO}$, para el cúmulo puro.



Gráfica 3 Ocupación de los orbitales moleculares dentro del rango de energías $E_{HOMO} - 0.1 \leq E \leq E_{HOMO}$, para el cúmulo dopado por Rh



Gráfica 4 Ocupación de los orbitales moleculares dentro del rango de energías $E_{HOMO} - 0.1 \leq E \leq E_{HOMO}$, para el cúmulo dopado por Pd

En estos cálculos discretos de la ocupación de los orbitales moleculares cerca de la energía del orbital HOMO muestran que existe un incremento en 12 e y 11 e de la población electrónica para el intervalo seleccionado. Esto ratifica el hecho de que, ante la introducción de los dopantes en el sistema, se observará el aumento de la densidad de electrones en la cercanía de las energías del orbital HOMO.

El aumento de la población electrónica en este rango de energías debe influir directamente en el aumento de la densidad de estados al nivel de Fermi, $N(0)$. El aumento de la densidad de estados, $N(0)$, provocará que aumente el factor de acoplamiento $N(0)V$ y a su vez la T_c aumenta. Esto se muestra a partir de la siguiente relación,

$$T_c \approx \theta e^{-\frac{1}{N(0)V}}, \quad (91)$$

donde θ depende del espectro fonónico, $\sim \hbar \omega_D$. Luego, si el factor de acoplamiento se incrementa por el aumento de la densidad de estados, el exponencial decrece. Como este exponencial se encuentra en el denominador, el efecto neto es el de aumentar la T_c .

Por otra parte, el aumento de la densidad de estados cercanos a la superficie de Fermi introduce una perturbación en el mar de Fermi. Esta perturbación va a destruir el estado antiferromagnético del material, que es un estado muy rígido, y va a propiciar la formación de pares de Cooper y el surgimiento de la superconductividad. Este comportamiento de la población de los orbitales moleculares también puede explicar la razón del incremento de la T_c con el incremento de la concentración de los dopantes.

4.3 Análisis de la población natural: la distribución de carga

La carga atómica y la población de los orbitales de valencia obtenida del Análisis de Población Natural (NPA, siglas por sus palabras en inglés) se presenta en la Tabla 5. Solo se toman en cuenta los átomos primeros vecinos del átomo central. Los átomos en la frontera del cúmulo no se consideraron para el análisis. Los cálculos en estos átomos de la frontera del cúmulo pueden dar resultados alterados por su interacción con las cargas de fondo. En cualquier caso, el interés principal radica en la interacción del átomo central, Fe o los dopantes, con sus primeros vecinos. Por otra parte, existe una determinada población orbital de Rydberg, que son orbitales en estado excitado, que no se presentan en las tablas pero que se tomaron en cuenta para calcular la carga atómica.

Tabla 5 Distribución de carga para el estado base del cúmulo embebido, $Ba_4Fe_5As_8$, puro y en presencia de dopantes al nivel RO-MP2 empleando el análisis NPA.

	Carga atómica	Población de carga de los orbitales de valencia
$Ba_4Fe_5As_8$ $S = 1/2$		
Fe	0.64	$4s^{0.46}3d^{6.57}$
Fe(n. n.) _a	0.99	$4s^{0.49}3d^{6.42}$
Fe(n. n.) _b	0.29	$4s^{0.61}3d^{7.77}$
As(n. n.)	-1.71	$4s^{1.54}4p^{4.92}$
$Ba_4Fe_4RhAs_8$ $S = 2$		
Rh	-1.62	$5s^{0.29}4d^{7.42}5p^{1.92}$
Fe(n. n.) _a	1.10	$4s^{0.52}3d^{6.08}$
Fe(n. n.) _b	0.16	$4s^{1.12}3d^{4.9}$
As(n. n.)	-1.15	$4s^{1.7}4p^{4.69}$
$Ba_4Fe_4PdAs_8$ $S = 1/2$		

Pd	-1.81	$5s^{0.25}4d^{8.8}5p^{1.98}$
Fe(<i>n. n.</i>) _a	0.91	$4s^{0.45}3d^{6.59}$
Fe(<i>n. n.</i>) _b	0.22	$4s^{0.68}3d^{5.9}$
As(<i>n. n.</i>)	-1.10	$4s^{1.67}4p^{4.58}$

De acuerdo con la Tabla 5, la carga atómica es positiva en los átomos de Fe y esta no se distribuye simétricamente en las direcciones *a* y *b*. El panorama cambia cuando se introducen los dopantes. En presencia de los dopantes, el átomo central se carga negativamente resultado de su alto valor de número atómico, *Z*. Con el fin de evitar que los átomos vecinos sientan la alta repulsión del ion dopante, los electrones se desplazan hacia el ion central para apantallar esta repulsión. El origen de los electrones desplazados puede ser desde los átomos As(*n. n.*) o bien desde los átomos Fe(*n. n.*), para determinar esto con más detalle hay que verificar el comportamiento de los orbitales de valencia, como se muestra más abajo.

Resulta interesante comparar cómo se modifica la estructura electrónica en la formación del compuesto. Para ellos vamos a verificar la estructura electrónica de los átomos aislados y la vamos a contrastar con la estructura obtenida en los cálculos para el cúmulo puro. Es válido hacer la salvedad, solamente nos vamos a centrar en los orbitales de valencia que son los más activos. Luego se analizará cómo cambia estos mismos orbitales de valencia cuando se introduce el dopante. Esta parte puede resultar algo tediosa pues vamos a estar comparando números muy específicos de nuestros cálculos, pero se le recomienda al lector no perder la generalidad de lo que se está estudiando, esto no es más que los cambios en la estructura electrónica del material correspondiente al desplazamiento de los electrones.

El átomo Fe presenta la estructura muy conocida, incluso desde los cursos más elementales de química, de la forma $[Ar]3d^64s^2$. Cuando se compara esta estructura con la calculada para el cúmulo puro notamos que existe un déficit de electrones en promedio de $-1.48 e$ en los orbitales *4s* de los átomos del Fe central,

a y b . Por otra parte, los orbitales p tiene un exceso de electrones en promedio $+0.92 e$.

En el caso del As la estructura electrónica del átomo aislado es $[\text{Ar}]4s^24p^3$. Cuando se compara esta estructura con el mismo átomo en la posición de primer vecino del cúmulo, $\text{As}(n.n.)$, se observa que se tiene un déficit de $-0.46 e$ en el orbital s y un exceso de $+1.92 e$ en el orbital p . Recordemos que existen 4 átomos de As que son primeros vecinos y debido a la simetría del cúmulo la configuración electrónica es la misma para cada uno de ellos.

En la formación del compuesto se modifica la estructura electrónica de los átomos aislados para crear los enlaces. La densidad electrónica en los orbitales s de los átomos de interés del cúmulo se reduce y aumenta en los orbitales d y p de los átomos Fe y As respectivamente. Este aumento en la población de los orbitales que presentan diferentes proyecciones puede estar relacionado con las características prácticamente planares en este material. Ver también las publicaciones experimentales [141, 142] donde el superconductor en base de Fe sin dopantes, BaFe_2As_2 , se estudió mediante la espectroscopía de óptica y la dispersión de neutrones, respectivamente.

Ahora veamos el caso del material dopado por Rh y Pd. La estructura electrónica del Rh es $[\text{Kr}]4d^85s^1$. Se aprecia una disminución en la población de los orbitales $5s$ y $4d$ de $0.71 e$ y $0.58 e$ respectivamente. Aparece una nueva población de $1.92 e$ en el orbital $5p$, que en el átomo aislado no existe. Se evidencia que existe una transferencia de electrones desde los átomos vecinos hacia el átomo dopante. Para determinar qué átomos son los donadores de electrones analicemos la estructura de los primeros vecinos.

La población en el orbital $4s$ del átomo $\text{Fe}(n.n)$ en la dirección a prácticamente no varía, mientras que en la dirección b aumenta en $0.51 e$ si se compara con el cúmulo sin dopar. Si se compara con la estructura del átomo aislado sigue existiendo un déficit en la ocupación de los orbitales $4s$ en ambas direcciones. Por otra parte, existe una reducción en la población en los orbitales $3d$ de ambas direcciones a y b . La reducción más significativa de $2.87 e$ en el orbital $3d$ para el

$Fe(n.n)$ en la dirección b puede ser indicativo del origen de los electrones en el átomo dopante.

En el átomo $As(n.n)$ se observa un aumento de 0.16 electrones en el orbital $4s$ y una disminución de 0.23 e en el orbital $4p$ al comparar las poblaciones del cúmulo puro y dopado. Cuando comparamos con el átomo aislado, se obtiene que sigue existiendo un déficit en la población orbital $4s$ y un exceso en la población $4p$. Se evidencia de esta manera que la población orbital del $As(n.n)$ sufre pequeños cambios al introducir el dopante.

Al dopar con el átomo Pd, el cual presenta una estructura electrónica $[Kr]4d^{10}$ se observa una disminución de 1.2 e en la población orbital $4d$, mientras que aparecen nuevas poblaciones en los orbitales $5s$ de 0.25 e y de 1.98 e en el orbital $5p$. Nuevamente, debe existir una transferencia de electrones desde los átomos primeros vecinos hacia el dopante.

Analizamos los átomos a primeros vecinos, se observa que cuando se dopa el cúmulo, los orbitales $4s$ de los $Fe(n.n.)$ presentan variaciones insignificantes, mientras que se manifiesta un aumento de 0.17 e en la población del orbital $3d$ del $Fe(n.n.)$ en la dirección a y una disminución 1.87 e en la dirección b . Nuevamente, llama la atención el alto valor de pérdida de electrones en el orbital $3d$ del Fe primer vecino al introducir el dopante, indicando que este puede ser el donante de los electrones.

En el caso del átomo $As(n.n)$ se observa un incremento de la población de en 0.33 e en el orbital $4s$ y un incremento de 1.58 e en el orbital $4p$ al comparar contra el átomo aislado, un comportamiento muy similar al presentado en el cúmulo sin dopar. Cuando comparamos ambos átomos $As(n.n)$, el del cúmulo sin dopar contra el del cúmulo dopado, vemos que la población del orbital $4s$ aumenta en 0.13 e y la población del orbital $4p$ disminuye en 0.34 e , que son variaciones pequeñas comparadas con las presentadas en el átomo $Fe(n.n)$ en la dirección b . Las variaciones de la población orbital en el átomo $As(n.n)$ no parecen dar cuenta por las variaciones en la población orbital del dopante.

Las diferentes proyecciones de los orbitales de valencia para los diferentes átomos del cúmulo calculado se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6 Población detallada de la carga orbital, para $3d(Fe)$, $4d(Rh, Pd)$, $5p(Rh, Pd)$ y $4p(As)$, en el estado base mediante el método RO-MP2 de la suite de programas MOLPRO para los cúmulos embebidos $Ba_4Fe_5As_8$ puro y dopados empleando el análisis NPA.

$Ba_4Fe_5As_8$		$S = 1/2$
Fe		$d_{xy}^{1.37} + d_{xz}^{0.06} + d_{yz}^{1.93} + d_{x^2-y^2}^{1.58} + d_{z^2}^{1.63}$
Fe(n. n.) <i>a</i>		$d_{xy}^{1.03} + d_{xz}^{0.5} + d_{yz}^{1.38} + d_{x^2-y^2}^{1.76} + d_{z^2}^{1.75}$
Fe(n. n.) <i>b</i>		$d_{xy}^{1.56} + d_{xz}^{0.72} + d_{yz}^{1.81} + d_{x^2-y^2}^{1.84} + d_{z^2}^{1.84}$
As(n. n.)		$p_x^{1.6} + p_y^{1.66} + p_z^{1.66}$
$Ba_4Fe_4RhAs_8$		$S = 2$
Rh		$d_{xy}^{1.72} + d_{xz}^{1.16} + d_{yz}^{1.45} + d_{x^2-y^2}^{1.29} + d_{z^2}^{1.8}$ $p_x^{0.52} + p_y^{0.63} + p_z^{0.77}$
Fe(n. n.) <i>a</i>		$d_{xy}^{1.11} + d_{xz}^{1.1} + d_{yz}^{1.03} + d_{x^2-y^2}^{1.04} + d_{z^2}^{1.8}$
Fe(n. n.) <i>b</i>		$d_{xy}^{1.01} + d_{xz}^{1.03} + d_{yz}^{1.01} + d_{x^2-y^2}^{1.85} + d_{z^2}^0$
As(n. n.)		$p_x^{1.69} + p_y^{1.5} + p_z^{1.5}$
$Ba_4Fe_4PdAs_8$		$S = 1/2$
Pd		$d_{xy}^{1.74} + d_{xz}^{1.71} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.68} + d_{z^2}^{1.93}$ $p_x^{0.66} + p_y^{0.55} + p_z^{0.77}$
Fe(n. n.) <i>a</i>		$d_{xy}^{1.53} + d_{xz}^{1.44} + d_{yz}^{0.98} + d_{x^2-y^2}^{1.15} + d_{z^2}^{1.49}$
Fe(n. n.) <i>b</i>		$d_{xy}^{1.59} + d_{xz}^{0.71} + d_{yz}^{1.78} + d_{x^2-y^2}^{1.82} + d_{z^2}^0$
As(n. n.)		$p_x^{1.5} + p_y^{1.54} + p_z^{1.54}$

El cúmulo puro presenta una distribución cuasi uniforme de la población en los orbitales $3d$ de los distintos átomos Fe. Solamente los orbitales d_{xz} en el átomo central y en el átomo Fe(n. n.)*a* no presentan población. El átomo de Fe(n. n.) en la dirección *b* también presenta una población reducida en este orbital. Por su parte las proyecciones del orbital $3p$ en el átomo As(n. n.) tienen una población uniformemente distribuida.

Cuando se dopa el cúmulo con Rh, todas las proyecciones del orbital $4d$ del dopante tienen población orbital no nula, siendo el orbital de menor ocupación el d_{xz} . El nuevo orbital $5p$ con población del átomo dopante Rh tiene sus tres proyecciones uniformemente ocupadas. El átomo Fe(n. n.)*a* presenta una disminución de su población en los orbitales d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$, la población en el orbital d_{xz} aumenta y las otras dos poblaciones permanecen inalteradas. En el átomo Fe(n. n.) en la dirección *b* nuevamente en orbital d_{xz} aumenta su población

mientras que los orbitales d_{xy} y d_{yz} disminuyen sus poblaciones, es interesante notar que la población en el orbital d_{z^2} disminuye a 0 electrones. Las tres proyecciones del orbital $3p$ del $As(n.n.)$ sufren cambios despreciables en su población orbital.

Cuando se dopa el cúmulo con el átomo Pd, el orbital $5p$ distribuye homogéneamente su población orbital entre sus proyecciones. Los orbitales $4d$ se encuentran casi completamente ocupados. En los átomos $Fe(n.n.)$ en la dirección a , la población electrónica en los orbitales d_{xy} y d_{xz} aumenta, mientras que las demás proyecciones disminuyen. Para los mismos átomos, pero en la dirección b , la única diferencia radica en el orbital d_{z^2} donde desaparece la población orbital. Las tres proyecciones del orbital $3p$ del $As(n.n.)$ presentan cambios no considerables en su población orbital al dopar con Pd.

Cuando se dopa el cúmulo con Rh o Pd, los orbitales d_{z^2} del $Fe(n.n.)$ pierden completamente su población. Las poblaciones en dichos átomos se vuelven netamente planares.

4.4 Análisis de la población natural: la distribución de espín

En este punto resulta interesante estudiar el comportamiento de la distribución del espín. En las Tabla 7 y Tabla 8 se presenta los valores de espín en cada átomo, los valores en cada orbital y sus proyecciones detalladas para los orbitales de valencia.

Tabla 7 Distribución de espín a partir del NPA para el estado base del cúmulo embebido, puro y dopado al nivel RO-MP2.

	Espín (\hbar)	Población del espín de los orbitales de valencia
Ba₄Fe₅As₈		
		$S = 1/2$
Fe	0.72	$4s^0 3d^{0.71}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>a</i>	0.03	$4s^{0.01} 3d^{0.04}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>b</i>	-0.05	$4s^{0.03} 3d^{-0.05}$
As(<i>n. n.</i>)	0.04	$4s^0 4p^{0.08}$
Ba₄Fe₄RhAs₈		
		$S = 2$
Rh	1.61	$5s^{0.01} 4d^{1.46} 5p^{0.24}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>a</i>	3.86	$4s^{0.04} 3d^{3.84}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>b</i>	-4.62	$4s^{0.14} 3d^{-3.88}$
As(<i>n. n.</i>)	0.18	$4s^0 4p^{0.37}$
Ba₄Fe₄PdAs₈		
		$S = 1/2$
Pd	0.08	$5s^{0.01} 4d^{-0.08} 5p^{0.16}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>a</i>	-0.03	$4s^{-0.01} 3d^{-0.01}$
Fe(<i>n. n.</i>) <i>b</i>	0.01	$4s^{0.02} 3d^{0.02}$
As(<i>n. n.</i>)	0.07	$4s^{-0.01} 4p^{0.06}$

En el cúmulo puro aparece una alta densidad de espín en el átomo central. La población de espín en los átomos restantes es nula. Cuando se introducen los dopantes ocurren dos situaciones muy diferentes. Cuando se dopa con Rh, el espín en el átomo central se eleva al comparar con el cúmulo puro. En la dirección *a*, aparece una población de espín elevada en el Fe(*n. n.*) y dicha población presenta una proyección de espín α . En el átomo Fe(*n. n.*) que se posiciona en la dirección *b* aparece una elevada población de espín con proyección de espín β . Esto se asemeja al antiferromagnetismo, donde una hilera de átomos se alinea con una dirección de espín y la siguiente hilera con la dirección opuesta. Por otra parte, cuando el cúmulo se dopa con Pd el espín desaparece en todos los átomos del cúmulo. Estos dos comportamientos tan diferentes parecen estar relacionados con la cantidad de electrones del sistema.

Tabla 8 Población detallada del espín para los orbitales 3d(Fe), 4d(Rh, Pd), 5p(Rh, Pd) y 4p(As) en el estado base mediante el método RO-MP2 de la suite de programas MOLPRO para los cúmulos $Ba_4Fe_5As_8$ puro y dopados empleando el análisis NPA.

$Ba_4Fe_5As_8$		$S = 1/2$
Fe	$d_{xy}^{0.59} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.24} + d_z^{0.35}$	
Fe(n.n.) _a	$d_{xy}^{0.09} + d_{xz}^{-0.04} + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_z^{-0.01}$	
Fe(n.n.) _b	$d_{xy}^{-0.04} + d_{xz}^{-0.02} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^0 + d_z^0$	
As(n.n.)	$p_x^{0.04} + p_y^{0.04} + p_z^0$	
$Ba_4Fe_4RhAs_8$		$S = 2$
Rh	$d_{xy}^{0.22} + d_{xz}^{0.24} + d_{yz}^{0.31} + d_{x^2-y^2}^{0.53} + d_z^{0.16}$	
	$p_x^{0.08} + p_y^{0.11} + p_z^{0.05}$	
Fe(n.n.) _a	$d_{xy}^{0.87} + d_{xz}^{0.88} + d_{yz}^{0.95} + d_{x^2-y^2}^{0.94} + d_z^{0.2}$	
Fe(n.n.) _b	$d_{xy}^{-0.86} + d_{xz}^{-0.97} + d_{yz}^{-0.95} + d_{x^2-y^2}^{-0.97} + d_z^{-0.13}$	
As(n.n.)	$p_x^{0.09} + p_y^{0.14} + p_z^{0.14}$	
$Ba_4Fe_4PdAs_8$		$S = 1/2$
Pd	$d_{xy}^{0.12} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^0 + d_z^{0.01}$	
	$p_x^{-0.02} + p_y^{-0.03} + p_z^{-0.03}$	
Fe(n.n.) _a	$d_{xy}^{-0.09} + d_{xz}^{0.02} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_z^{0.05}$	
Fe(n.n.) _b	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{-0.03} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.02} + d_z^{-0.02}$	
As(n.n.)	$p_x^{0.02} + p_y^0 + p_z^{0.04}$	

A partir de las Tablas Tabla 6 y Tabla 8 es posible apreciar que las distribuciones de carga registradas poseen proyecciones de espín α y β en diferentes proporciones. En el cúmulo puro se aprecian distribuciones de espín que están en correspondencia con la máxima y la mínima ocupación de la carga de los orbitales. Por otra parte, aparecen ocupaciones de espín parciales para orbitales que cuentan con población de 1 electrón.

Cuando se dopa el cúmulo con Rh se obtiene que las proyecciones de los orbitales 3d del Fe(n.n.) en ambas direcciones tienen espín, $S = \frac{1}{2}$ para la dirección *a* y $S = -\frac{1}{2}$ para la dirección *b*, que está de acuerdo con la población de 1 electrón para estos orbitales y de $S = 0$ para 0 electrones en el orbital d_z . Como caso interesante se obtiene que el orbital $d_{x^2-y^2}$ con una población orbital de 2 electrones presenta también un espín $S = -\frac{1}{2}$. Por otra parte, en el caso del dopado con Pd, se obtienen resultados importantes, pues los orbitales d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$ del Fe(n.n.)_a, y d_{xz} del Fe(n.n.)_b presentan una población orbital de 1 electrón

con espín $S = 0$. Estos resultados se encuentran de acuerdo con los holones sin espín propuestos por Anderson en su modelo RVB para los superconductores de alta T_c [84, 85]. Es importante mencionar que, en el año 2012, Schmitt *et al.* [143] observaron experimentalmente la presencia del orbitón en un compuesto unidimensional mediante la dispersión inelástica de rayos X. Sin embargo, de nuestros cálculos no fue posible observar la presencia de los orbitones, ni de los espinones.

Los resultados de los cálculos dependen de las condiciones que se consideren. El caso del cúmulo puro con las cargas de fondo se corresponde con las condiciones del material precursor, $BaFe_2As_2$. Por ejemplo, en este caso estas condiciones son para el material sin dopantes y a temperatura cero. Donde se obtienen asimetrías en la población de la carga y del espín de los orbitales. Como se aprecia en la Tabla 7, los valores positivos y negativos de la proyección del espín en las direcciones a y b del cúmulo se pueden asociar al ordenamiento antiferromagnético del material, sin embargo, los valores del espín obtenidos son muy bajos, en el orden del error de los cálculos.

Cuando se considera el caso del cúmulo embebido en presencia de dopantes es posible correlacionar los cálculos realizados con el cristal con dopantes en la fase superconductor. Al introducir los dopantes Rh y Pd en el cúmulo, existe un desplazamiento de los electrones que se encuentran en átomos primeros vecinos hacia los átomos dopantes. Los electrones que se transfieren hacia los átomos dopantes tienen energías del orden de la energía de Fermi, recordemos que los orbitales $3d$ del Fe son los principales contribuyentes a la superficie de Fermi. Esto puede indicar que la transferencia de carga y espín puede estar implicada en la formación de los pares de Cooper. Por otra parte, de los cálculos se obtiene que la transferencia de carga y de espín son independientes y además se observó la presencia de orbitales con carga $1e$ y sin población de espín. Es por esto que se sugiere considerar la teoría RVB de Anderson como un posible mecanismo de la superconductividad en el material. Esto no quiere decir que se desestimen otras

teorías que tomen en consideración la separación entre la carga y el espín, así como la coexistencia entre el magnetismo y la superconductividad.

Luego, de la población calculada no es posible predecir la existencia de la superconductividad en el material. Sin embargo, es posible arribar a importantes conclusiones que se relacionan con los posibles mecanismos para la superconductividad.

Conclusiones

En la presente tesis se estudió comparativamente la estructura electrónica del superconductor en base de hierro, BaFe_2As_2 , puro y en presencia de diferentes dopantes, Rh y Pd. Se empleó el método del cúmulo embebido con cálculos al nivel de correlación electrónica Möller-Plesset de segundo orden con capa abierta restringida. El empleo de un cúmulo embebido permitió determinar el estado base y la transferencia de carga y de espín en los átomos primeros vecinos del átomo central del cúmulo.

En el caso del cúmulo puro y dopado por Rh y Pd se obtuvieron los valores de multiplicidad del estado base $M = 2, 3$ y 2 , respectivamente. Dichos valores de multiplicidad difieren de los calculados previamente [144] donde se empleó el método de capa abierta no restringida. Los cálculos realizados son más precisos y no presentan contaminación de espín. A partir de esto, fue posible estudiar las poblaciones orbitales de los cúmulos con un espín total más bajo, que no se habían considerado con antelación por las mismas deficiencias que presenta el uso de métodos de capa abierta no restringida.

El análisis de la población orbital natural mostró que existe un desplazamiento de la carga desde los orbitales $3d$ de los átomos $\text{Fe}(n. n.)_b$ hacia los dopantes. La distribución de carga en las direcciones **a** y **b** del cúmulo no es simétrica. Se observó también que la población orbital de espín presentó indicios de ordenamiento antiferromagnético. Para el cúmulo embebido dopado por Rh y Pd, se obtuvo que la población de algunos orbitales de los átomos primeros vecinos disminuye, mostrando una estructura planar en la dirección **b**.

Para ambos dopantes, Rh y Pd, se observa un incremento en su carga. Por otra parte, para el dopante Pd, el espín desaparece, mientras que para el dopante Rh se incrementa su espín. De aquí se concluye que la transferencia de carga y de espín son completamente independientes. Las distribuciones de la población de los orbitales naturales muestran que existen orbitales con carga y sin espín. Esto se asemeja a los holones propuestos por Anderson en su teoría RVB y

observados experimentalmente por Kim *et al.* [145]. Todo lo expuesto con antelación parece indicar que el posible mecanismo de la superconductividad para este material puede ser el propuesto por Anderson en su teoría RVB.

Referencias

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper, y J.R. Schrieffer , «Microscopic theory of superconductivity,» *Phys. Rev.* , vol. 106, pp. 162-164 , 1957.
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, «Theory of superconductivity,» *Phys. Rev.* , vol. 108, pp. 1175-1204, 1957.
- [3] J. Soullard y I. Kaplan, «Comparative Study of the Magnetic Structure of BaFe₂As₂ Doped with Co or Ni,» *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, pp. 3147-3154, 2016.
- [4] R. Columbié-Leyva, U. Miranda, A. López-Vivas y I.G. Kaplan, «Theoretical studies of high-T_c Fe-superconductors based on BaFe₂As₂ in presence of dopants Rh and Pd,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 54, pp. 95-100, 2022.
- [5] H. K. Onnes, *Commun. Leiden 122b*, 1911.
- [6] D. van Delft, *Freezing physics Heike Kamerlingh Onnes and the quest for cold*, Amsterdam: Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, 2007.
- [7] Nobel Foundation, *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1967.
- [8] Heisenberg W. , «Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations,» *Z. Phys.* 33, vol. 33, pp. 879-895, 1925.
- [9] M. Born, and P. Jordan, «Zur Quantenmechanik,» *Z. Phys.* 34, vol. 34, pp. 858-888, 1925.
- [10] L. de Broglie, «Recherches sur la théorie des quanta,» *Ann. der Phys.*, vol. 3, pp. 22-128, 1925.

- [11] E. Schrödinger, «Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik,» *Naturwissenschaften* 14, vol. 14, p. 664–666, 1926.
- [12] E. Schrödinger, «An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,» *Phys. Rev.* 28, vol. 28, pp. 1049-1070, 1926.
- [13] W. Pauli, «Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt,» *Zs. Phys.*, vol. 31, p. 373–385, 1925.
- [14] W. Pauli, «Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren,» *Zs. Phys.*, vol. 31, pp. 765-783, 1925.
- [15] W. Pauli, «Exclusion principle and quantum mechanics,» de *Nobel Lecture, in Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, Vols. 1 de 261. Pauli W., “Exclusion principle and quantum mechanics” Nobel Lecture, in *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, Elsevier, Amsterdam, 1964., Amsterdam, Elsevier, 1964, pp. 27-43.
- [16] I.G. Kaplan, *The Pauli Exclusion Principle: Origin, Verifications and Applications*, Chichester: Wiley, 2017.
- [17] W. Heisenberg, «Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik,» *Z. Phys.*, vol. 38, pp. 411-426, 1926.
- [18] P. A. M. Dirac, «On the theory of quantum mechanics,» *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 112, pp. 661-677, 1926.
- [19] I.G. Kaplan, «Modern State of the Pauli Exclusion Principle and the Problems of Its Theoretical Foundation,» *Symmetry*, vol. 13, pp. 21-37, 2021.
- [20] J.M. Leinaas y J. Myrheim, «On the theory of identical particles,» *J. Nuovo Cimento B*, vol. 37, pp. 1-23, 1977.

- [21] F. Wilczek, «Quantum Mechanics of Fractional-Spin Particles,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 957-959, 1982.
- [22] I.G. Kaplan, «The Pauli Exclusion Principle and the Problems of Its Experimental Verification,» *Symmetry*, vol. 12, pp. 320-335, 2020.
- [23] I.G. Kaplan, *Intermolecular Interaction: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Chichester, England: John Wiley & Sons, 2006.
- [24] W. Kolos y J. Rychlewski, «Improved theoretical dissociation energy and ionization potential for the ground state of the hydrogen molecule,» *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 3960-3967, 1993.
- [25] L. Wolniewicz, «Nonadiabatic energies of the ground state of the hydrogen molecule,» *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 1792-1799, 1995.
- [26] W. Meissner y R. Ochsenfeld, «Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit,» *Naturwiss.*, vol. 21, pp. 787-788, 1933.
- [27] C. J. Gorter y H. Casimir, «On superconductivity I,» *Physica*, vol. 1, pp. 306-320, 1934.
- [28] F. London y H. London, «The electromagnetic equations of the superconductor,» *Proc. Roy. Soc. (London) A*, vol. 149, pp. 71-88, 1935.
- [29] F. London y H. London, «The electromagnetic equations of the superconductor,» *Physica*, vol. 2, pp. 341-354, 1935.
- [30] J.N. Rjabinin y L.W. Shubnikov, «Magnetic Properties and critical currents of superconducting alloys,» *Nature*, vol. 7, pp. 221-237, 1935.
- [31] L.W. Shubnikov, V.I. Khotkevich, J.D. Shepelev y J.N. Rjabinin, «Magnetic properties of superconducting metals and alloys,» *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, vol. 7, pp. 221-237, 1937.

- [32] V.L. Ginzburg, y L.D. Landau, «On the Theory of Superconductivity,» *Soviet Physics JETP* , vol. 20, pp. 1064-1087 , 1950.
- [33] V.L. Ginzburg, y L.D. Landau, «On the Theory of Superconductivity,» de *On Superconductivity and Superfluidity*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2009, pp. 113-137 .
- [34] A.A. Abrikosov, «Determination of the value of the dielectric constant and normal conductivity of superconductors,» *Doklady Akademii Nauk SSSR* , vol. 86, p. 489 , 1952.
- [35] A.A. Abrikosov, «On the magnetic properties of superconductors of the second group,» *Soviet Physics JETP*, vol. 5, pp. 1174-1182, 1957.
- [36] C. A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright, y L.B. Nesbitt, «Superconductivity of Isotopes of Mercury,» *Phys. Rev.*, vol. 78, p. 487, 1950.
- [37] E. Maxwell, «Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury,» *Phys. Rev.*, vol. 78, p. 477, 1950.
- [38] H. Frohlich, «Isotope Effect in Superconductivity,» *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 63, p. 778, 1950.
- [39] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Course of theoretical Physics: Vol. 5 Statistical Physics*, Oxford: Pergamon Press, 1969.
- [40] L.P. Gor'kov , «Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity,» *Soviet Physics JETP* , vol. 36, pp. 1364-1367 , 1959.
- [41] T.D. Lee y C.N Yang , «Question of parity conservation in weak interaction,» *Phys. Rev.*, vol. 104, n° 1956, pp. 254-258, 1956.

- [42] C.S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, y R. P. Hudson, «Experimental test of parity conservation in Beta decay,» *Phys. Rev.*, vol. 105, pp. 1413-1415, 1957.
- [43] L.D. Landau, «On the conservation laws for weak interactions,» *Nucl. Phys.*, vol. 3, pp. 127-131, 1957.
- [44] A.A. Abrikosov, «Nobel lecture: Type-II superconductors and the vortex lattice,» *Rev. mod. Phys.*, vol. 76, pp. 975-979, 2004.
- [45] B. Rosenstein y D. Li, «Ginzburg-Landau theory of type II superconductors in magnetic field,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 109-168, 2010.
- [46] Nobel Foundation, Nobel Lectures, Physics 1942-1962, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1964.
- [47] N.N. Bogoljubov , V.V. Tolmachov y D.V. Širkov, «A New Method in the Theory of Superconductivity,» *Fortschritte der Physik* , vol. 6, pp. 605-682, 1958.
- [48] A.B. Migdal, «Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal,» *Sov. Phys. JETP*, vol. 34(7), pp. 996-1001, 1958.
- [49] G.M. Éliashberg , «Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor,» *Sov. Phys JETP*, vol. 11, pp. 696-702, 1960.
- [50] R. Baquero, «La Superconductividad: sus orígenes, sus teorías, sus problemas candentes hoy,» *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* , vol. 38, pp. 18-33, 2014.
- [51] G.-i. Oya y E.J. Saur , «Preparation of Nb₃Ge films by chemical transport reaction and their critical properties,» *J. Low Temp. Phys.*, vol. 34, p. 569–583 , 1979.
- [52] B.T. Matthias, T.H. Geballe, S. Geller y E. Corenzwit, «Superconductivity of Nb₃Sn,» *Phys. Rev.* , vol. 95, pp. 1435-1435 , 1954.

- [53] J.G. Bednorz y K.A. Müller, «Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,» *Z. Phys. B - Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189-193, 1986.
- [54] P. Chaudhari, R.T. Collins, P. Freitas, R.J. Gammino, J. R. Kirtley; R.H. Koch, R.B. Laibowitz, F.K. LeGoues, T.R. McGuire, T. Penney, Z. Schlesinger, A.P. Segmuller, S. Foner, y E.J. McNiff, Jr., «Properties of epitaxial films of YBa₂Cu₃O_{7-d},» *Phys. Rev. B*, vol. 36, nº 16, pp. 8903-8906, 1987.
- [55] P.H. Hor, L. Gao, R.L. Meng, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, K. Forster J. Vassilious y C.W. Chu, «High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 911-912, 1987.
- [56] H. Shun-hui, Z. Yu-lin, H. Han y L. Yong, «Pressure effects on the new high- T_c superconductor Tl-Ba-Ca-Cu-O,» *Physica C*, vol. 156, pp. 113-115, 1988.
- [57] M.B. Maple, N.Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier, y C.L. Seaman, «Magnetism, specific heat, and pressure-dependent resistivity of the electron-doped compounds Ln_{2-x}MxCuO_{4-y} (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; M = Ce, Th),» *Physica C*, Vols. %1 de %2162-164, pp. 296-299, 1989.
- [58] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, «Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,» *Phys Rev Lett.*, vol. 58, pp. 908-910, 1987.
- [59] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo y H.R. Ott, «Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system,» *Nature*, vol. 363, p. 56-58, 1993.
- [60] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert y H. K. Mao, «Superconductivity up to 164 K in under quasihydrostatic pressures,» *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 4260(R), 1994.

- [61] C.C. Tsuei y J.R. Kirtley, «d-Wave pairing symmetry in cuprate superconductors—fundamental implications and potential applications,» *Physica C*, vol. 367, pp. 1-8, 2002.
- [62] J.R. Kirtley, C.C. Tsuei, Ariando, C.J.M. Verwijs, S. Harkema y H. Hilgenkamp, «Angle-resolved phase-sensitive determination of the in-plane gap symmetry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,» *Nature Phys.*, vol. 2, p. 190–194, 2006.
- [63] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov y S.I. Shylin, «Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system,» *Nature*, vol. 525, pp. 73-76, 2015.
- [64] L.P. Gor'kov y V.Z. Kresin, «High Pressure and road to room temperature superconductivity,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 90, p. 011001(1–16), 2018.
- [65] A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F.F. Balakirev, D.E. Graf, V.B. Prakapenka, E. Greenberg, D.A. Knyazev, M. Tkacz y M.I. Eremets, «Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures,» *Nature*, vol. 569, pp. 528-531, 2019.
- [66] J.E. Hirsch y F. Marsiglio, «Clear evidence against superconductivity in hydrides under high pressure,» *Matter Radiat. Extremes*, vol. 7, p. 058401, 2022.
- [67] M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin y R.J. Hemley, «Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 027001(6), 2019.
- [68] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Venkatasamy, K.V. Lawler, A. Salamat y R.P. Dias, «Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride,» *Nature*, vol. 586, pp. 373-377, 2020.

- [69] J.E. Hirsch y F. Marsiglio, «Unusual width of the superconducting transition in a hydride,» *Nature* , vol. 596, p. E9–E10, 2021.
- [70] M.I. Erements, V.S. Minkov, A.P. Drozdov, P.P. Kong, V. Ksenofontov, S.I. Shylin, S.L. Bud'ko, R. Prozorov, F.F. Balakirev, Dan Sun, S. Mozaffari, L. Balicas, «High-temperature superconductivity in hydrides: experimental evidence and details,» *J. Sup. Nov. Magn.*, vol. 35, pp. 965-977, 2020.
- [71] E. Snider, N. Dasenbrock. R. Gammon, R. McBride, X. Wang, N. Meyers, K.V. Lawler, E. Zurek, A. Salamat y R.P. Dias, «Synthesis of Yttrium Superhydride Superconductor with a Transition Temperature up to 262 K by Catalytic Hydrogenation at High Pressures,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 126, p. 117003(6) , 2021.
- [72] Y. Kamihara, M. Watanabe y H. Hosono , «Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K,» *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 130, pp. 3296-3297 , 2008.
- [73] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano y H. Hosono , «Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound LaO_{1-x}F_xFeAs,» *Nature (London)* , vol. 453, pp. 376-378 , 2008.
- [74] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes y M.H. Du , «Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of LaFeAsO_{1-x}F_x,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 101, p. 057003(4) , 2008.
- [75] S. Onari y H. Kontani, «Violation of Anderson's Theorem for the Sign-Reversing s-Wave State of Iron-Pnictide Superconductors,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 103, p. 177001(4), 2009.
- [76] S. Onari, H. Kontani y M. Sato, «Structure of neutron-scattering peaks in both s₊₊-wave and s_±-wave states of an iron pnictide superconductor,» *Phys. Rev. B* , vol. 81, p. 060504(4) , 2010.

- [77] I.G.Kaplan, J. Hernandez-Cobos y J. Soullard, «Influence of Electron Correlation on the Electronic Structure of Superconducting Y-Ceramics,» de *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, eds. A. Hernández-Laguna, J. Maruani, R. McWeeny and S. Wilson, Dordrecht, Kluwer Academic, 1998, p. 143–158 .
- [78] I. G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, R. Pandey, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, pp. 1049-1058, 1999.
- [79] I. G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, *Physical Review B*, vol. 65, p. 214509 (7), 2002.
- [80] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby y M. Schütz , «Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package,» *WIREs Comput. Mol. Sci.* , vol. 2, pp. 242-253 , 2012.
- [81] H.-J. Werner, P.J. Knowles, F.R. Manby, J.A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D.A. Kreplin, Q. Ma, T.F. Miller, A. Mitrushchenkov, K.A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut y M. Sibaevev, «The Molpro quantum chemistry package,» *J. Chem. Phys.*, vol. 152, p. 144107(25) , 2020.
- [82] J.P. Foster y F. Weinhold, «Natural hybrid orbitals,» *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 102, pp. 7211-7218 , 1980.
- [83] P.W. Anderson , «The Resonating Valence Bond State in La₂CuO₄ and Superconductivity,» *Science* , vol. 235, pp. 1196-1198 , 1987.
- [84] S.A. Kivelson, D.S. Rokhsar y J.P. Sethna , «Topology of the resonating valence-bond state: Solitons and high-T_c superconductivity,» *Phys. Rev. B* , vol. 35, pp. 8865-8868 , 1987.
- [85] P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou y T. Hsu, «Resonating–valence-bond theory of phase transitions and superconductivity in La₂CuO₄-based compounds,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 2790-2793 , 1987.

- [86] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano y H. Hosono , «Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP,» *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 128, pp. 10012-10013 , 2006.
- [87] M.R. Norman , «High-temperature superconductivity in the iron pnictides,» *Physics*, vol. 1, p. 21(5(2008)., 2008.
- [88] R.G. Stewart , «Superconductivity in iron,» *Rev. Mod. Phys.* , vol. 83, pp. 1589-1652 , 2011.
- [89] X.C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao y Z. Xu , «Thorium-doping–induced superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO,» *Europhysics Letters* , vol. 83, p. 67006(4), 2008.
- [90] M. Rotter, M. Tegel y D. Johrendt, «Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide (Ba_(1-x)K_x)Fe₂As₂,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 101, p. 107006(4), 2008.
- [91] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, «Phase diagrams of Ba(Fe_{x-1}M_x)₂As₂ single crystals (M=Rh and Pd),» *Physical Review B*, vol. 80, p. 24511, 2009.
- [92] A.S. Sefat, D.J. Singh, L.H. Van Bebber, Y. Mozharivskij, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, V. Keppens y D. Mandrus , «Absence of superconductivity in hole-doped BaFe_{2-x}Cr_xAs₂ single crystals,» *Phys. Rev. B* , vol. 79, p. 224524(7) , 2009.
- [93] A.S. Sefat, K. Marty, A.D. Christianson, B. Sapiro, M.A. McGuire, M.D. Lumsden, W. Tian y B.C. Sales, «Effect of molybdenum 4d hole substitution in BaFe₂As₂,» *Phys. Rev. B* , vol. 85, p. 024503(6) , 2012.
- [94] Y. Texier, Y. Laplace, P. Mendels, J.T. Park, G. Friemel, D.L. Sun, D.S. Inosov, C.T. Lin y J. Bobroff, «Mn local moments prevent superconductivity in iron pnictides Ba(Fe_{1-x}Mn_x)₂As₂,» *Eur. Phys. Lett.* , vol. 99, p. 17002(6) , 2012.

- [95] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, N. Ni, J.Q. Yan y A. Kracher , «Decoupling of the superconducting and magnetic/structural phase transitions in electron-doped BaFe₂As₂,» *Phys. Rev. B* , vol. 80, p. 060501(4), 2009.
- [96] E.D. Mun, S.L. Bud'ko, N. Ni, A.N. Thaler y P.C. Canfield, «Thermoelectric power and Hall coefficient measurements on Ba(Fe_{1-x}Tx)₂As₂ (T=Co and Cu),» *Phys. Rev. B* , vol. 80, p. 054517(6) , 2009.
- [97] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh y D. Mandrus, «Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe₂As₂ Crystals,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 101, p. 117004(4) , 2008.
- [98] I.I. Mazin y J. Schmalian , «Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview,» *Physica C* , vol. 469, pp. 614-627 , 2009.
- [99] I.I. Mazin, «Superconductivity gets an iron boost,» *Nature* , vol. 464 , pp. 183-186, 2010.
- [100] M.R. Norman, «The Challenge of Unconventional Superconductivity,» *Science*, vol. 332, pp. 196-200, 2011.
- [101] F. Wang y D.-H. Lee, «The Electron-Pairing Mechanism of Iron-Based Superconductors,» *Science*, vol. 332, pp. 200-204, 2011.
- [102] A. Chubukov, «Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors,» *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* , vol. 3, pp. 57-92 , 2012.
- [103] H. Hosono y K. Kuroki, «Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism,» *Physica C* , vol. 514, pp. 399-422, 2015.
- [104] R. Prozorov, M. Kończykowski, M.A. Tanatar, H.H. Wen, R.M. Fernandes y P.C. Canfield, «Interplay between superconductivity and itinerant magnetism in

underdoped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.2$) probed by the response to controlled point-like disorder,» *NPJ Quantum Materials*, vol. 4 , p. 34(6), 2019.

- [105] A. Christianson, E.A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M.D. Lumsden, C.D. Malliakas, I.S. Todorov, H. Claus, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, R.I. Bewley y T. Guidi, «Unconventional superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from inelastic neutron scattering,» *Nature* , vol. 456, p. 930–932, 2008.
- [106] J.K. Dong, S.Y. Zhou, T.Y. Guan, H. Zhang, Y.F. Dai, X. Qiu, X.F. Wang, Y. He, X.H. Chen y S.Y. Li, «Quantum Criticality and Nodal Superconductivity in the FeAs-Based Superconductor KFe_2As_2 ,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 087005(4), 2010.
- [107] J.-Ph. Reid, M.A. Tanatar, A. Juneau-Fecteau, R.T. Gordon, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, R. Prozorov y L. Taillefer, «Universal Heat Conduction in the Iron Arsenide Superconductor KFe_2As_2 : Evidence of a d-Wave State,» *Phys. Rev. Lett.* , vol. 109, p. 087001(5), 2012.
- [108] Q. Si y E. Abrahams , «Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High T_c Iron Pnictides,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 076401(4), 2008.
- [109] P.A. Lee, N. Nagaosa y X.-G. Wen , «Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity,» *Rev. Mod. Phys.* , vol. 78, pp. 17-85, 2006.
- [110] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, MA: Addison-Wesley, 1965.
- [111] J. Hubbard, «Electron correlation in narrow energy bands,» *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 276, p. 1365, 1963.
- [112] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, vol. 84, pp. 457-484, 1927.

- [113] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, London: Oxford University Press, 1956, p. 402.
- [114] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.
- [115] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [116] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, vol. 23, pp. 69-89, 1951.
- [117] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, pp. 179-185, 1960.
- [118] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions*, Chichester: Wiley, 2006.
- [119] J. A. Pople, *Review of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1267-1274, 1999.
- [120] J. A. Pople R. K. Nesbet, *Journal of Chemical Physics*, vol. 22, pp. 571-572, 1954.
- [121] Chr. Möller, M. S. Plesset, *Physical Review*, vol. 46, pp. 618-622, 1934.
- [122] J. C. Slater, *Electronic Structure of Molecules*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1963.
- [123] R. Krishnan, J. A Pople, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 14, pp. 91-100, 1978.
- [124] I. G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, J. Soullard, «Influence of Electron Correlation on the Electronic Structure of Superconducting Y-Ceramics,» de *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, eds. A. Hernández-Laguna, J. Maruani, R. McWeeny and S. Wilson, vol. 1, Dordrecht, Kluwer Academic, 1998, p. 143–158.
- [125] P. C. Kelires, T. P. Das, *Hyperfine Interactions*, vol. 34, pp. 285-288, 1987.
- [126] N. Sahoo, Sigrid Markert, T. P. Das, K. Nagamine, *Physical Review B*, vol. 41, pp. 220-224, 1990.

- [127] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes y R. Pöttgen, «Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe₂As₂,» *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 020503(4), 2008.
- [128] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner y T.L. Windus, «6-31G* basis set for atoms K through Zn,» *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 1223-1229, 1998.
- [129] L.A. Curtiss, M.P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N.E. Davis, R.C. Binning y L. Radom, «Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga–Kr,» *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 6104-6113, 1995.
- [130] D. Feller, «The role of databases in support of computational chemistry calculations,» *J. Comput. Chem.*, vol. 17, pp. 1571-1586, 1996.
- [131] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li y T.L. Windus, «Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences,» *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 47, pp. 1045-1052, 2007.
- [132] B.P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T.D. Gibsom y T.L. Windus, «New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community,» *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 59, pp. 4814-4820, 2019.
- [133] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 75, pp. 173-194, 1989.
- [134] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 7535-7542, 1994.
- [135] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll y H. Preuss, «Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements,» *Theor. Chem. Acc.*, vol. 77, pp. 123-141, 1990.

- [136] M. Kaupp, P.v.P. Schleyer, H. Stoll y H. Preuss, «Pseudopotential approaches to Ca, Sr, and Ba hydrides. Why are some alkaline earth MX₂ compounds bent?,» *J. Chem. Phys.* , vol. 94, pp. 1360-1366 , 1991.
- [137] T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin y D.M. Hovorun, «JANPA: an open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform,» *Comp. and Theo. Chem.* , vol. 1050, pp. 15-22 , 2014.
- [138] T.Y. Nikolaienko y L.A. Bulavin, «Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties,» *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 119, pp. e25798(1-18), 2019.
- [139] J. Soullard, R. Pérez-Enriquez, I. G. Kaplan, *Physical Review B*, vol. 91, pp. 184517-184526, 2015.
- [140] H.J. Werner y P.J. Knowles, «MOLPRO Users Manual,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.molpro.net/manual/doku.php>.
- [141] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, y S. Uchida, «Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe₂As₂ revealed by optical spectroscopy,» *PNAS*, vol. 108, n° 30, pp. 12238-12242, 2011.
- [142] N. Qureshi, P. Steffens, S. Wurmehl, S. Aswartham, B. Büchner y M. Braden, «Local magnetic anisotropy in BaFe₂As₂: A polarized inelastic neutron scattering study,» *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 060410, pp. 1-5, 2012.
- [143] J. Schlappa, K. Wohlfeld, K. J. Zhou, M. Mourigal, M. W. Haverkort, V. N. Strocov, L. Hozoi, C. Monney, S. Nishimoto, S. Singh, A. Revcolevschi, J.-S. Caux, L. Patthey, H. M. Rønnow, J. van den Brink y T. Schmitt, «Spin-orbital separation in the quasi-one-dimensional Mott insulator Sr₂CuO₃,» *Nature*, vol. 485, pp. 82-85, 2012.

- [144] R. Columbié-Leyva, J. Soullard y I.G. Kaplan, «Electronic structure study of new family of high-Tc Fe-superconductors based on BaFe₂As₂ in presence of dopants Rh and Pd,» *MRS Adv.*, vol. 4, n° 61-62, pp. 3365-3372, 2019.
- [145] C. Kim, A. Y. Matsuura, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama y S. Maekawa, «Observation of Spin-Charge Separation in One-Dimensional SrCu,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 19, pp. 4054--4057, 1996.
- [146] A. Abrikosov, Interviewee, *Personal comunicaaion with Ilya G. Kaplan*. [Entrevista]. 2012.
- [147] N.F. Mott, «The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals,» *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 62, pp. 416-422, 1949.
- [148] A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford: Clarendon Press, 1993.

Artículos Publicados

Artículo publicado en Cambridge Press: MRS Advances

MRS Advances © 2019 Materials Research Society
DOI: 10.1557/adv.2019.409



Electronic structure study of new family of high- T_c Fe-superconductors based on BaFe_2As_2 in presence of dopants Rh and Pd.

Ronald Columbié-Leyva¹, Jacques Soullard², Ilya G. Kaplan^{1*}

¹ Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, AP 70-360, 04510, CDMX, Mexico.

² Instituto de Física, UNAM, AP 20-364, 010000 CDMX, México.

Abstract

The superconductivity has a long history. One of the most recent discoveries is the superconductivity in the Fe- based family with anti-ferromagnetic state at ambient temperature. In this type of material, the transition to the superconductivity state was found in presence of different dopants. In this report we present the results of calculations of the cluster representing $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ in presence of Rh and Pd as dopants. The methodology of Embedded Cluster Method at the MP2 electron correlation level was employed. The population analysis showed two main features: the independence of charge density transfer from the spin density transfer and, the presence of orbitals with electron density but without spin density. The observed properties correspond to the RVB mechanism for the superconductivity transition proposed by Anderson for cuprates. This confirms our conclusions obtained in the same material doped by Co and Ni.

INTRODUCTION

Iron pnictides are one of the last superconductors (SC) family of high- T_c that was recently in 2008 discovered [1, 2]. This family include six groups of iron-based compounds [3]. The mostly convenient studies are Ba-based 122 group, BaFe_2As_2 . The pure compound is not SC, it is a paramagnetic semimetal. SC appears when it is doped by d-electrons atoms. SC phase in the 122 materials was first discovered by Co

* Corresponding author, kaplan@unam.mx

substitution of the Fe [4]. However, SC-phase is also occurred, if Ba or As are substituted by d-electron atoms. On the other hand, some d-electron atoms: Cr [5], Mo [6] Mn [7] and Cu [8,9] suppress the magnetism without stabilizing the high- T_c superconducting phase. To the best of our knowledge the reason for this is still unknown.

Just after the discovery of the Fe- SCs, the DFT calculations revealed that all five 3d-orbitals of Fe are involved in the formation of the Fermi surfaces (FSs) [10, 11]. Three hole-FSs are located in the center of the Brillouin zone and two electron-FSs are located at the corner of the Brillouin zone.

At present is well-known that Fe-SCs possess non-conventional SC, see [12, 13]. Calculations of the magnetic susceptibility [14] showed that these new SCs materials form antiferromagnetic order at zero doping. Fe-SCs belong to the broad category of strongly correlated superconductors such as heavy fermions and cuprates high- T_c SCs, although the latter have rather different mechanism of SC. In many theoretical studies Fe-SCs are considered as doped Mott insulators [15] with effective nearest-neighbor antiferromagnetic exchange interactions [16, 17].

In our previous publications [18, 19] we performed the comparative studies of the electronic structure of the pure BaFe_2As_2 and doped with substitutions of Fe by small concentration of Co and Ni, using the Embedded Cluster Method at the Möller-Plesset second order (ECM-MP2) electron correlation level [20, 21]. The detailed charge and spin distribution at the NBO level was obtained. The peculiarities of the electronic structure with Co and Ni dopants, for instance the presence of spinless electron on the 3d orbitals point out on the Anderson resonance valence bond (RVB) model [22, 23] as the possible mechanism for superconductivity for this new type of material.

Anderson proposed his RVB model for high temperature superconductors just after the discovery high- T_c copper superconductors. According to Anderson, in the RVB state the antiferromagnetic (Néel) lattice will be melted into a spin-liquid phase consisting of singlet pairs. Upon carrier doping, these singlet pairs become charged, resulting in the SC state. Basing on the so-called separation of charge and spin, the electronic excitation spectra in the RVB state can be presented as two separated branches: charge spinless called holons, and chargeless spin called spinons.

In the present paper we discuss our studies of the electronic structure of the pure BaFe_2As_2 and doped with substitutions of Fe by Rh and Pd, using the ECM-MP2 method.

METHODOLOGY

In this study, as in the previous publications [18, 19] the ECM-MP2 approach [20, 21] was used. The ECM-MP2 methodology includes two stages. At the first stage, the cluster representing the crystal is selected and quantum-mechanical calculations at the MP2 level are performed with the unrestricted Hartree-Fock (UHF) method as the zero-order approximation. A detailed description of MP2 is given in Appendix 3 of book [24].

The BaFe_2As_2 is a paramagnetic semimetal, it undergoes structural and magnetic changes below 140K. The phase diagram for this material doped by Rh has SC dome with maximum $T_c = 23.2\text{K}$ and if it is doped by Pd a maximum $T_c = 19\text{K}$ [25]. The detailed structural information is taken from [26] and it is used to create the cluster. The selected cluster is represented on Fig. 1. It is composed by 17 atoms and the selection of this structure is based in the necessity to change the central Fe atom by the dopants Rh and Pd.

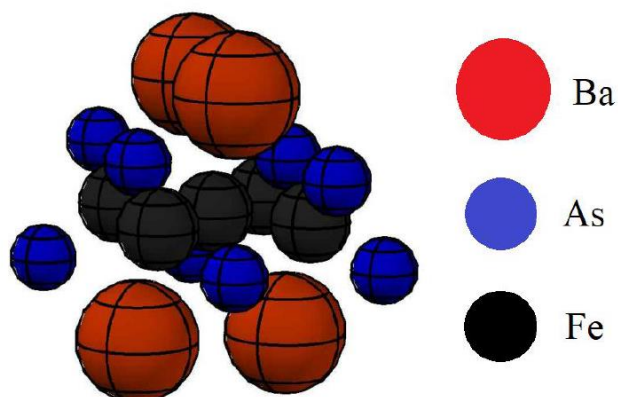


Fig. 1 $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ cluster

At the second stage the cluster is embedded in a background charges that reproduce the Madelung potential for the infinite crystal, the symmetry of the crystal must be preserved and the cluster with the background charges must be neutral, in our study the background charges are taken from previous studies [18, 19]. Then the cluster with the background charges is calculated at the MP2 level. The charges are then modified and the whole system is recalculated, repeating this process until self-consistency is achieved, see Ref. [21]. The calculation scheme is presented on Fig. 2.

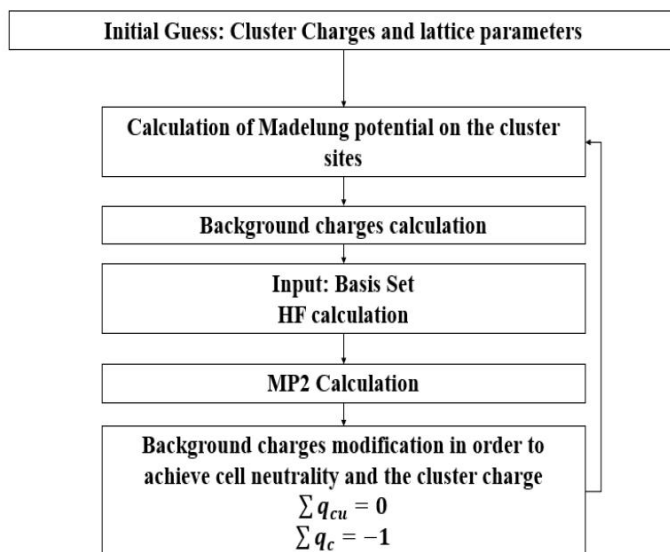


Fig. 2 Calculation scheme for self-consistency

The calculations are performed with the Gaussian-16 program [27]. For Fe and As all electrons are taken into account and the triply split valence basis set is used (6-

311G(d)) for both of this atoms. For Ba, Rh and Pd, the Wood-Boring pseudopotential [28, 29] is used for the core electrons and the associated basis set is used for the valence electrons. Using this basis set, the UHF calculations are performed, and then the MP2 calculations are performed using HF results as initial guess. The electron and spin distribution are studied using the Natural Bond Orbital (NBO) analysis.

RESULTS

The operator of the square of the spin angular momentum S^2 commutes with the Hamiltonian when the Hamiltonian does not depend on the spin, as occurs with our study for non-relativistic quantum-mechanic calculation, therefore the spin S is a good quantum number. So, the energy levels of the clusters calculated are ordered in agreement with the values of the total cluster spin S , or the multiplicity $M = 2S + 1$.

In Table 1 the energy levels for the different clusters and multiplicities are reported. In the table the eigenvalues of the operator S^2 calculated as $S(S+1)$ and the corrected on the spin contamination values (given in parenthesis) are also presented.

Table 1 Cluster energy obtained by ECM-MP2

Multiplicity	Energy (a.u.)	$S^2 (\square^2)$
Ba ₄ Fe ₅ As ₈		
2	-24310.14749	0.75(0.75)
4	-24310.14388	3.75(3.75)
6	-24310.20111	8.75(8.75)
8	-24310.10686	15.75(15.75)
Ba ₄ Fe ₄ RhAs ₈		
1	-24141.44594	0(0.00)
3	-24141.42368	2(2.00)
5	-24141.30910	6(6.06)
7	-24141.27509	12(12.01)
Ba ₄ Fe ₄ PdAs ₈		
2	-23174.63554	0.75(2.93)
4	-23174.61090	3.75(3.76)
6	-23174.58909	8.75(8.76)
8	-23174.52517	15.75(15.76)

The ground state for the undoped cluster has the multiplicity 6 ($S = 5/2$). The multiplicity of the ground state for cluster doped by Rh and Pd is equal to 1 ($S = 0$) and 2 ($S = 1/2$), respectively. For all multiplicities, the values after correction on the spin contamination practically coincide with $S(S+1)$, except the case of $M = 2$ for Pd. This indicates that all calculated energies with only one mentioned exception can be accepted as correct.

The ground state of cluster doped by Rh is singlet, that is, it corresponds to $S = 0$ and is a non-magnetic state. However, we are interested in magnetic states. Thus, we should study states beginning from triplet.

As follows from Table 1, for the cluster doped with Pd the state with multiplicity 2 ($S=1/2$) could not be obtain accurately. It has a large spin contamination.

For this reason, the state with multiplicity 2 will not be considered. The ground state for the cluster doped with Pd has the multiplicity 4 ($S = 3/2$). As we see, the ground state multiplicity depends from the dopant and cannot be predicted unless the corresponding calculation be done.

The atomic charge and valence orbital population obtained from the NBO analysis are presented in the Table 2. It is showed only the values for the nearest neighbours (n.n.) to the central atom. The outer atoms of As and Ba are not presented because they are in the boundary of the cluster, and the influence of the background charge could modify the orbital population. For this reason, we substitute the central atom of the cluster by the dopant. The excited Rydberg orbitals are not presented, but they are taken into account for calculation of the atomic charges.

Table 2 Charge distribution at the MP2 level in pure and doped $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ cluster using NBO analysis.

	Atomic Charge	Valence orbital population	Detailed charge population on $3d(\text{Fe})$, $4d(\text{Rh, Pd})$, $5p(\text{Rh, Pd})$ and $4p(\text{As})$ orbitals
$\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ $S = 5/2$			
Fe	0.08	$4s^{0.4}3d^{7.45}$	$d_{xy}^{1.72} + d_{xz}^{0.66} + d_{yz}^{1.14} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_z^{1.96}$
Fe(n.n.) <i>a</i>	0.76	$4s^{0.47}3d^{6.64}$	$d_{xy}^{1.28} + d_{xz}^{1.09} + d_{yz}^{0.64} + d_{x^2-y^2}^{1.81} + d_z^{1.82}$
Fe(n.n.) <i>b</i>	0.49	$4s^{1.03}3d^{6.36}$	$d_{xy}^{0.65} + d_{xz}^{0.88} + d_{yz}^{1.45} + d_{x^2-y^2}^{1.78} + d_z^{1.55}$
As(n.n.)	-1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$
As(n.n.)	-1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{RhAs}_8$ $S = 1$			
Rh	-2.61	$5s^{0.55}4d^{9.10}5p^{1.72}$	$d_{xy}^{1.56} + d_{xz}^{1.81} + d_{yz}^{2.17} + d_{x^2-y^2}^{1.93} + d_z^{1.63}$ $p_x^{0.51} + p_y^{0.61} + p_z^{0.61}$
Fe(n.n.) <i>a</i>	0.68	$4s^{0.45}3d^{6.74}$	$d_{xy}^{1.74} + d_{xz}^{0.69} + d_{yz}^{0.77} + d_{x^2-y^2}^{1.73} + d_z^{1.81}$
Fe(n.n.) <i>b</i>	0.18	$4s^{1.38}3d^{6.32}$	$d_{xy}^{1.52} + d_{xz}^{1.78} + d_{yz}^{0.6} + d_{x^2-y^2}^{1.05} + d_z^{1.48}$
As(n.n.)	-0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$
As(n.n.)	-0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{PdAs}_8$ $S = 3/2$			
Pd	-1.74	$5s^{0.46}4d^{9.20}5p^{1.85}$	$d_{xy}^{1.89} + d_{xz}^{1.69} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_z^{1.91}$ $p_x^{0.58} + p_y^{0.6} + p_z^{0.67}$
Fe(n.n.) <i>a</i>	0.84	$4s^{0.45}3d^{6.59}$	$d_{xy}^{1.9} + d_{xz}^{0.48} + d_{yz}^{1.02} + d_{x^2-y^2}^{1.36} + d_z^{1.82}$
Fe(n.n.) <i>b</i>	0.24	$4s^{0.98}3d^{6.70}$	$d_{xy}^{0.56} + d_{xz}^{1.92} + d_{yz}^{1.91} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_z^{0.35}$
As(n.n.)	-0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	$p_x^{1.24} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$
As(n.n.)	-0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	$p_x^{1.24} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$

In the table 2 it is observed that if in the pure material, the central atom has almost not charge after doping the large negative charge appear on both dopants. Thus, there is an electron transfer from As(n.n.) atoms to dopants. The Fe(n.n.) does not change their values too much.

For analysis of the undoped cluster we should compare the valence orbital population of the atoms in the cluster with the valence orbital population of free atoms: Fe: $[\text{Ar}]3d^64s^2$ and As: $[\text{Ar}]4s^24p^3$. The valence orbital population of the atoms in the pure cluster shows a decrease in the population of the 4s orbital of the Fe (1.6e for the central, 1.53e for the Fe(n.n.)*a*, 0.97e for the Fe(n.n.)*b*) and an increase in the population of the 3d orbitals (1.45e for the central atom, 0.64e for the Fe(n.n.)*a*, 0.36e for the Fe(n.n.)*b*). Meanwhile for the As, is observed also a decrease in the 4s orbital population (0.51e en el orbital 4s) and an increase in the 4p orbital population (1.53e en el orbital 4p).

When the crystal is doped with Rh it is observed a decrease in the population for the Fe(n.n.) in both directions (0.08e for Fe(n.n.)*a* and 0.31e Fe(n.n.)*b*). It is also

observed a large decrease in the population of the As(n.n.) (0.85e). When comparing the valence orbital population of the free atom Rh: $[\text{Kr}]4d^85s^1$ with the doped crystal it is observed that there is a decrease in the 5s orbital population (0.45e) and an increase in the 4d and 5p orbital population (1.10e and 1.72e, respectively). It is observed that there is a charge transfer from As(n.n.) atoms to the central atom Rh, this can be due to the screening effect. It is also observed that many d-orbitals for the Rh are almost fully occupied ($4d_{yz}$ shows a wrong value for the population, greater than 2, qualitatively this means that the orbital is fully occupied). Also, a Rh 5p orbital population is distributed equally in all directions. The Fe(n.n.)a exhibits the fully occupied d_{xy} orbital population, while when undoped was occupied by one electron only. The d_{xz} orbital population decreases, meanwhile the rest of the directions remain without change. In the Fe(n.n.)b direction it is observed an increase on the d_{xy} and d_{xz} orbital population on about one electron in comparison with the pure cluster, and a decrease in the d_{yz} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population. As we will see from Table 3, both orbitals have not spin distribution, see discussion below. Finally, the d_{z^2} does not change its population.

When doping with Pd, which have the electronic structure $[\text{Kr}]4d^{10}$, it is observed a decrease in the 4d orbital population (0.8e) and an increase in the 5s and 5p (0.46e and 1.85e). As in the Rh doping, in this case it is observed a charge transfer from As(n.n.) atoms to the central Pd. In the Fe(n.n.)a it is observed that d_{xy} and d_{yz} orbital population is fully occupied, while when undoped they were occupied by only one electron. The d_{xz} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population decreases, meanwhile the rest of the directions remains without change. In the Fe(n.n.)b direction it is observed a decrease in the d_{z^2} orbital population (from 2 electrons to almost 0), while an increase in the d_{xz} and d_{yz} orbital population. Finally, the d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population does not change.

Table 3 Spin distribution at the MP2 level in pure and doped $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ cluster using NBO analysis.

	Atomic spin density	Valence orbital spin population	Detailed spin population on 3d(Fe), 4d(Rh, Pd), 5p(Rh, Pd) and 4p(As) orbitals
$\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ $S = 5/2$			
Fe	0.32	$4s^{-0.01}3d^{0.33}$	$d_{xy}^{-0.62} + d_{xz}^{0.12} + d_{yz}^{0.82} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$
Fe(n.n.)a	0.07	$4s^{0.01}3d^{0.06}$	$d_{xy}^{0.1} + d_{xz}^{-0.07} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^0$
Fe(n.n.)b	0.65	$4s^{0.59}3d^{0.06}$	$d_{xy}^{0.18} + d_{xz}^{0.06} + d_{yz}^{-0.07} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.11}$
As(n.n.)	0.23	$4s^{0.02}4p^{0.21}$	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$
As(n.n.)	0.23	$4s^{0.02}4p^{0.21}$	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{RhAs}_8$ $S = 1$			
Rh	-0.05	$5s^04d^{-0.05}5p^0$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.06} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$
Fe(n.n.)a	0.03	$4s^{0.01}3d^{0.02}$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
Fe(n.n.)b	0.04	$4s^{-0.02}3d^{0.02}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.04} + d_{x^2-y^2}^{-0.02} + d_{z^2}^{-0.01}$
As(n.n.)	0.02	$4s^04p^{0.02}$	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.03} + d_{z^2}^0$
As(n.n.)	0.02	$4s^04p^{0.02}$	$p_x^{0.01} + p_y^{0.01} + p_z^0$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{PdAs}_8$ $S = 3/2$			
Pd	-0.04	$5s^{0.02}4d^{-0.08}5p^{0.02}$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{-0.04} + d_{yz}^{-0.02} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.01}$
Fe(n.n.)a	-0.01	$4s^{0.01}3d^{-0.02}$	$p_x^{0.01} + p_y^0 + p_z^{0.03}$
Fe(n.n.)b	0.96	$4s^{0.33}3d^{0.63}$	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.03} + d_{x^2-y^2}^{0.02} + d_{z^2}^0$
As(n.n.)	0	$4s^04p^0$	$d_{xy}^{0.47} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_{z^2}^{0.15}$
As(n.n.)	0	$4s^04p^0$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
As(n.n.)	0	$4s^04p^0$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$

The spin distribution is presented in Table 3. Let us analyze the modifications of the spin distribution when the pure crystal is doped with Rh and Pd. If on the central Fe the spin density is equal to 0.32, on both dopant the spin disappears. But it also practically disappears in doped crystals from all other atoms. The only exception is for Fe(n.n.)b when crystal is doped by Pd. Comparing with Table 2, we see that there is a

great difference between charge and spin transfer obtained in our non-relativistic calculations. Let us note that the zero spin density on all orbitals of the dopant is in agreement with the charge populations in both dopants, their d-orbitals are fully occupied, that is, spins of two electrons are coupled.

As follows from Tables 2 and 3, the orbitals d_{xz} and d_{yz} of $\text{Fe}(n.n.)a$, and d_{yz} and $d_{x^2-y^2}$ of $\text{Fe}(n.n.)b$ for Rh doping, and the orbitals d_{yz} of $\text{Fe}(n.n.)a$ for Pd doping are practically occupied by one electron with zero spin population. These spinless electrons resemble the spinless holons in the Anderson RVB model of high T_c -SC [22, 23].

CONCLUSIONS

In our study the ECM-MP2 methodology was applied to analyze the electronic structure of BaFe_2As_2 doped at low concentration with Rh and Pd. The comparison of the electronic structure of the pure cluster and the cluster with dopants demonstrated that the charge transfer occurs from nearest neighbor atoms to the central atom. There are asymmetries in the occupancy of the orbitals of the $\text{Fe}(n.n.)$ for both, a and b crystallographic directions. The spin disappears completely in the central atom when doping with Rh and Pd takes place.

No dependency between the charge and spin transfer are observed. The charge transfer from neighbor atoms to the central atom is indicated, but there is no evident direction for spin transfer. The charge and spin systems are completely independent although this is determined by non-relativistic approximation of our calculations. Obtained orbital charge distributions demonstrated the existence of spinless electrons (Anderson's holon). This indicates on the possibility that the superconductivity mechanism in this material doped by Rh and Pd could be similar to the proposed by Anderson in his RVB theory.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thanks to the DGTIC computer staff for providing access to the MITZLI cluster Universidad Nacional Aut3noma de M3xico. This work was supported by grant from DGAPA PAPIT IN111519.

REFERENCES

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3296 (2008).
- [2] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature (London)* 453, 376 (2008).
- [3] R.G. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 83, 1589 (2011).
- [4] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* 101, 117004 (2008).
- [5] A.S. Sefat, D.J. Singh, L.H. Van Bebber, Y. Mozharivskyy, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, V. Keppens, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* 79, 224524 (2009).
- [6] A.S. Sefat, K. Marty, A.D. Christianson, B. Saparov, M.A. McGuire, M. D. Lumsden, W. Tian, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B* 85, 024503 (2012).
- [7] Y. Texier, Y. Laplace, P. Mendels, J.T. Park, G. Friemel, D.L. Sun, D.S. Inosov, C.T. Lin, and J. Bobroff, *Eur. Phys. Lett.* 99, 17002 (2012).
- [8] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, N. Ni, J.Q. Yan, and A. Kracher, *Phys. Rev. B* 80, 060501 (2009).
- [9] E.D. Mun, S.L. Bud'ko, N. Ni, A.N. Thaler, and P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* 80, 054517 (2009).
- [10] D.J. Singh and M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 100, 237003 (2008).
- [11] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, and M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 101, 057003 (2008).
- [12] F. Wang, D.-H. Lee, *Science* 332, 200 (2011).
- [13] M.R. Norman, *Science* 332, 196 (2011).

- [14] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, and M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 101, 057003 (2008).
- [15] P.A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* 78, 17 (2006).
- [16] Q. Si and E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* 101, 076401 (2008).
- [17] W.-Q. Chen, K.-Y. Yang, Y. Zhou, and F.-C. Hang, *Phys. Rev. Lett.* 102, 047006 (2009).
- [18] J. Soullard, R. Pérez-Enriquez, and I. Kaplan, *Phys. Rev. B* 91 184517 (2015).
- [19] J. Soullard and I. Kaplan, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 3147 (2016).
- [20] I.G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernandez-Cobos, and R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 1049 (1999).
- [21] I.G. Kaplan, J. Hernandez-Cobos, and J. Soullard, *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, 143–158 Kluwer Academic, Dordrecht (2000).
- [22] P.W. Anderson, *Science* 235, 1196 (1987).
- [23] P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2790 (1987).
- [24] I.G. Kaplan, “*Intermolecular Interaction: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*”, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2006, p. 367.
- [25] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J.Q. Yan, S.L. Bud’ko, and P.C. Canfield, *Phys. Rev. B*, 80, 24511 (2009).
- [26] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, *Phys. Rev. B* 78, 020503 (2008).
- [27] M.J. Frisch, *et al.*, Gaussian 16, Revision A.03 Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
- [28] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 100, 7535 (1994).
- [29] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Theo. Chem. Acc.*, 75, 173 (1989).



Theoretical studies of high- T_c Fe-superconductors based on BaFe_2As_2 in presence of dopants Rh and Pd

Ronald Columbié-Leyva^a, Ulises Miranda^b, Alberto López-Vivas^a, Ilya G. Kaplan^{a,*}

^aInstituto de Investigación en Materiales, UNAM, AP 70-360, 04510 CDMX, México

^bInstitute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Jelgavas st. 3, Rīga LV-1004, Latvia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 September 2020

Received in revised form 28 April 2021

Accepted 23 November 2021

Available online 7 December 2021

Keywords:

Iron-based high- T_c superconductors

Superconductivity

Embedded cluster method

Natural bonding orbitals analysis

ABSTRACT

One of the recent discoveries is the superconductivity in the Fe-based materials with anti-ferromagnetic state at ambient temperature. The pure material BaFe_2As_2 is a semi-metal and has not superconductivity. The transition to the superconductivity state appeared in presence of different dopants. In this report we present the results of calculations using the embedded cluster method at the RO-MP2 electron correlation level and two suites of programs MOLPRO 2019 and Gaussian 16. The cluster $\text{Ba}_4\text{Fe}_8\text{As}_8$ in presence of Rh and Pd as dopants was used. The NBO population analysis showed two main features: the independence of charge density transfer from the spin density transfer and, the presence of orbitals with electron density but without spin density. The observed properties correspond to the RVB mechanism for the superconductivity proposed by Anderson for cuprates. This confirmed the conclusions made in our publications for the same material doped by Co and Ni.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the International Conferences & Exhibition on Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine – NANOTECHNOLOGY 2020.

1. Introduction

Iron-based superconductors (IBSC) are one of the newest superconductors (SC) family of high- T_c that was recently discovered in 2008 [1,2]. This family is built of six groups of iron-based compounds [3]. Due to the easy to grow crystals the most convenient is Ba-based 122 group, BaFe_2As_2 . Superconducting phase in this material was first discovered by Co substitution of the Fe [4]. The parent compound is a paramagnetic semimetal which becomes superconductor upon electron doping by some d-electrons atoms (substitution of Fe atoms by Co, Ni, Rh or Pd) or upon hole doping in the plane of the Ba atoms (e.g. substitution of Ba atoms by K). Also, the isovalent doping (substitution of Fe atoms by Ru) also gives rise to SC state. On the other hand, some d-electron atoms suppress the magnetism without stabilizing the high- T_c superconducting phase, see Refs. [5–9]. To the best of our knowledge the reason for this is still unknown. This material undergoes structural and magnetic transition below 140K, and also showing superconducting dome as depicted in Fig. 1. When the material is doped

by Rh has maximum $T_c = 23.2\text{K}$ and if doped by Pd a maximum $T_c = 19\text{K}$ [10].

The DFT calculations performed just after the discovery of the IBSC, revealed that all five 3d-orbitals of Fe atoms are involved in the formation of the Fermi surfaces (FSs) [11,12]. Three hole-FSs are placed in the center of the Brillouin zone and two electron-FSs are located at the corner of the Brillouin zone.

At present, it is well-known that IBSC is characterized by non-conventional SC, see [13,14]. Calculations of the magnetic susceptibility [12] showed that these new SCs materials form antiferromagnetic order at zero doping. IBSC belong to the broad category of strongly correlated superconductors such as heavy fermions and cuprates high- T_c SC, although the latter have rather different mechanism of SC. In the same year when IBSC was revealed Lee et al. [15], see also Refs. [16,17], attributed it to so-called doped Mott insulators [18] with effective nearest-neighbour antiferromagnetic exchange interactions.

In our previous publications [20,21] we performed the comparative studies of the electronic structure of the pure BaFe_2As_2 and doped with substitutions of Fe by small concentration of Co, Ni and Rh, Pd, using the Embedded Cluster Method at the Möller-Plesset second order (ECM-MP2) electron correlation level [21–24]. The detailed charge and spin distribution at the NBO level

* Corresponding author.

E-mail address: kaplan@unam.mx (I.G. Kaplan).

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.430>

2214-7853/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the International Conferences & Exhibition on Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine – NANOTECHNOLOGY 2020.

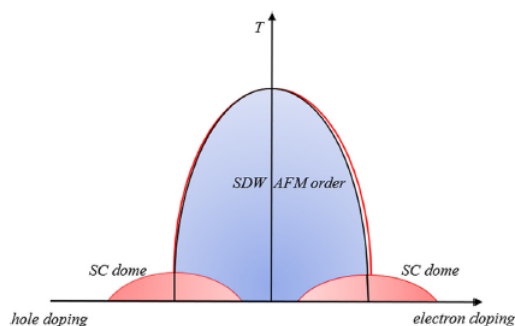


Fig. 1. Phase diagram for temperature-doping for BaFe_2As_2 . The left side of the diagram corresponds to hole doping, whereas the right side, corresponds to electron doping. The magnetic transition (black line) from AFM order to paramagnetic order is shown. The structural transition (red line) from orthorhombic structure to tetragonal structure is shown as the temperature descend. The formation of a superconducting dome-like phase on both sides of the diagram is shown.

was obtained. The peculiarities of the electronic structure with Co, Ni, and Rh, Pd dopants, for instance the presence of spinless electron on the 3d orbitals point out on the Anderson resonance valence bond (RVB) model as the possible mechanism for superconductivity for this new type of material [24,25].

Anderson proposed his RVB model for high temperature superconductors just after the discovery high-Tc copper superconductors. According to Anderson, in the RVB state the antiferromagnetic (Néel) lattice is melted into a spin-liquid phase consisting of singlet pairs. Upon carrier doping, these singlet pairs become charged, resulting in the SC state. Basing on the introduced by Anderson separation of charge and spin, the electronic excitation spectra in the RVB state was presented as two separated branches: charge spinless holons and chargeless spinons.

In the present paper we discuss our new studies of the electronic structure for the not-embedded pure $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ cluster and cluster doped by Rh and Pd, using restricted open shell Möller-Plesset second order (RO-MP2) method. By using this method, problems with spin contamination presented in our previous works are easily solved. In this paper we performed calculation by the suite of programs MOLPRO 2019.2 [26,27], while in our previous paper only Gaussian 2016.03 [28] suite of programs was used. The MOLPRO 2019.2 suite of programs allow us to obtain more correct results with high accuracy and without spin contamination. These new results are compared with previous results by Gaussian 2016.03 presented in Ref. [20], where unrestricted open shell method was used.

2. Methodology

We implemented the embedded cluster method ECM-ROMP2 at the electron correlation level [21–23]. With this approach the influence of the spin contamination is avoided, while in the GAUSSIAN case can be used only the UMP2 which can lead to large spin contamination.

The methodology ECM-ROMP2 consists by two stages [21,22]. In this study we will use only the quantum mechanical stage of the ECM-ROMP2. The cluster, representing the crystal is selected and quantum-mechanical calculations at the RO-MP2 electron correlation level are performed with the restricted open shell Hartree-Fock (RHF) method as the zero-order approximation. A detailed description of UMP2 and RO-MP2 is given in Appendix 3 of book [29]. The selected cluster is presented in Fig. 2 and with its selection the symmetry of the crystal (D_2) is preserved.

The calculations are performed with MOLPRO 2019.2 [26,27] suite of programs. For Fe and As all electrons are taken into account. We use the triple split valence basis set with polarization and diffuse gaussian functions, 6-31G(d, p) for Fe atoms and the 6-311G(d, p) for As. As for Ba, Rh and Pd, the Wood-Boring pseudopotentials are employed. For Ba we use ECP46MWB and for Rh and Pd we use the ECP28MWB [30,31].

Once the calculations are done, we analyze the orbital population using the NBO analysis with the Multiwfn program [32].

3. Results and discussion

3.1. Dependence of the cluster energy on the multiplicity of the state

In Table 1 we present the pure and doped cluster energy calculated by MOLPRO 2019.2 according to its multiplicity, which is defined by $M = 2S + 1$ where S is the total spin of the state. For the pure cluster, the ground state corresponds to multiplicity $M = 6$ ($S = 5/2$). Since restricted open shell method is used, all the eigenvalues of the S^2 operator are exact; the eigenvalue of the operator $S^2 = S(S + 1)$. The ground state of the cluster doped by Rh has $M = 5$ ($S = 2$) and for Pd has $M = 4$ ($S = 3/2$).

We also compare presented results with results published in Ref. [20]. The ground state for the pure cluster has $M = 6$, but when is doped by Rh it is in the singlet state, which is a non-magnetic state. However, we are interested in magnetic states. Thus, we should study states beginning from triplet state, $M = 3$. In the case of Pd, the ground state has $M = 4$. The values of the operator S^2 after correction on the spin contamination practically agree with the correct value $S(S + 1)$, except for the cluster doped by Pd with $M = 2$. This indicates that all calculated energies with only one mentioned exception can be accepted as correct. We would like to mention that in the unrestricted approximation case large spin contamination can emerge.

3.2. Natural bond orbital analysis

The obtained from the NBO analysis atomic charges and generalized valence orbital population are presented in Table 2. They are calculated by UMP2 and RO-MP2 approaches. In Table 3 the detailed valence orbital population is given. In both tables only the values of the central and nearest neighbors (n.n.) atoms are presented. The outer atoms of As and Ba are not presented because they are on the boundary of the cluster. Although the excited Rydberg orbitals are not presented, they are taken into account for calculating the atomic charges.

According to Table 2, the central atom of the pure cluster is almost neutral for the GAUSSIAN case, whereas in MOLPRO case there is a small negative charge. After doping a large negative charge appear on both dopant atoms, Rh and Pd, for both suite of programs. For the As(n.n.), a decrease in the negative charge is observed, it is associated with the charge transfer from As(n.n.) to the dopant atom. Whereas, in all Fe(n.n.) a small change in their charge is observed. Thus, there is a charge transfer from As(n.n.) atoms to dopants. This situation is common for both populations obtained from MOLPRO and GAUSSIAN.

We compare the valence orbital population of the atoms in the undoped cluster with the valence orbital population of free atoms: Fe: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ and As: $[\text{Ar}] 4s^2 4p^3$. According to Table 2, in the GAUSSIAN case the Fe atoms in the pure cluster show a decrease in its 4s orbital population of 1.6e for the central atom, 1.53e for the Fe (n.n.)a and 0.97e for the Fe (n.n.)b. On the other hand, in the case of MOLPRO there is also a decrease for the 4s orbital of 1.8e for the central Fe, 1.76e for the Fe (n.n.)a and 1.78e for the Fe (n.n.)b; a and b denote the crystallographic directions.

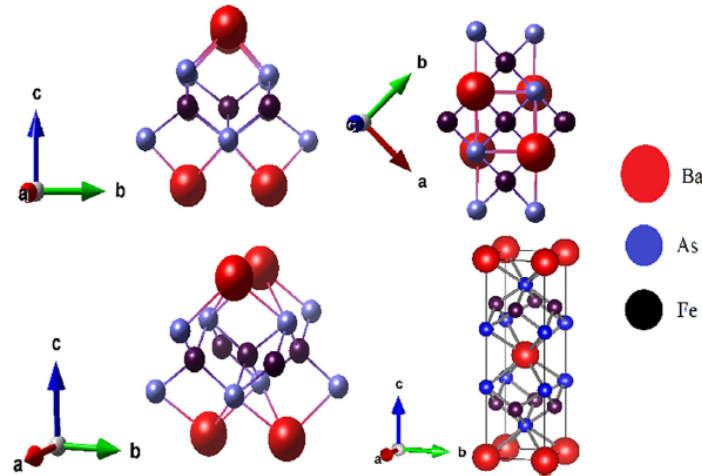
Fig. 2. Different views of the cluster $Ba_4Fe_2As_8$ and the unit cell $Ba_2Fe_2As_2$ in the bottom right.

Table 1
Pure and doped cluster energy for different multiplicities calculated by the RO-MP2 using MOLPRO and by UMP2 using GAUSSIAN.

Multiplicity	From GAUSSIAN		From MOLPRO	
	Energy (a.u.)	S^2 (h^2)	Energy (a.u.)	S^2 (h^2)
$Ba_4Fe_2As_8$				
2	-24310.14749	0.75(0.75)	-24286.33761	0.75(0.75)
4	-24310.14388	3.75(3.75)	-24286.94252	3.75(3.75)
6	-24310.20111	8.75(8.75)	-24287.67034	8.75(8.75)
8	-24310.10686	15.75(15.75)	-24286.54416	15.75(15.75)
$Ba_4Fe_4RhAs_8$				
1	-24141.44594	0(0.00)	-23134.14784	0(0)
3	-24141.42368	2(2.00)	-23133.63805	2(2)
5	-24141.30910	6(6.06)	-23135.19875	6(6)
7	-24141.27509	12(12.01)	-23134.03125	12(12)
$Ba_4Fe_4PdAs_8$				
2	-23174.63554	0.75(2.93)	-23150.69902	0.75(0.75)
4	-23174.61090	3.75(3.76)	-23152.03032	3.75(3.75)
6	-23174.58909	8.75(8.76)	-23151.60083	8.75(8.75)
8	-23174.52517	15.75(15.76)	-23151.78103	15.75(15.75)

Table 2
Charge distribution at the ground state by the UMP2 and RO-MP2 methods in pure and doped $Ba_4Fe_2As_8$ cluster, using NBO analysis for GAUSSIAN and MOLPRO.

	GAUSSIAN (UMP2)		MOLPRO (RO-MP2)	
	Atomic Charge	Valence orbital population	Atomic Charge	Valence orbital population
$Ba_4Fe_2As_8$	$S = 5/2$		$S = 5/2$	
Fe	0.08	$4s^{0.4}3d^{7.45}$	-0.20	$4s^{0.19}3d^{4.96}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>a</i>	0.76	$4s^{0.47}3d^{6.64}$	0.08	$4s^{0.24}3d^{4.85}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>b</i>	0.49	$4s^{1.03}3d^{6.36}$	0.26	$4s^{0.22}3d^{5.13}$
As (<i>n.n.</i>)	-1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	-0.38	$4s^{0.91}4p^{3.99}$
$Ba_4Fe_4RhAs_8$	$S = 1$		$S = 2$	
Rh	-2.61	$5s^{0.55}4d^{9.10}5p^{1.72}$	-2.67	$5s^{0.10}4d^{2.05}5p^{0.71}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>a</i>	0.68	$4s^{0.45}3d^{6.74}$	-0.10	$4s^{0.23}3d^{4.83}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>b</i>	0.18	$4s^{1.38}3d^{6.32}$	0.20	$4s^{0.18}3d^{5.08}$
As (<i>n.n.</i>)	-0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	-0.10	$4s^{0.91}4p^{3.98}$
$Ba_4Fe_4PdAs_8$	$S = 3/2$		$S = 3/2$	
Pd	-1.74	$5s^{0.46}4d^{9.20}5p^{1.85}$	-2.57	$5s^{0.10}4d^{1.97}5p^{0.82}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>a</i>	0.84	$4s^{0.45}3d^{6.59}$	0.06	$4s^{0.23}3d^{4.85}$
Fe (<i>n.n.</i>) <i>b</i>	0.24	$4s^{0.98}3d^{6.70}$	0.26	$4s^{0.18}3d^{5.14}$
As (<i>n.n.</i>)	-0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	-0.06	$4s^{0.91}4p^{3.98}$

Table 3
Detailed valence orbital population at the ground state by the UMP2 and RO-MP2 methods for the pure and doped $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{As}_8$ cluster using NBO analysis for GAUSSIAN and MOLPRO.

	GAUSSIAN (UMP2)	MOLPRO (RO-MP2)
	Detailed charge orbital population for 3 d (Fe), 4 d (Rh, Pd), 5 p (Rh, Pd) and 4 p (As)	Detailed charge orbital population for 3 d (Fe), 4 d (Rh, Pd), 5 p (Rh, Pd) and 4 p (As)
$\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{As}_8$	$S = 5/2$	$S = 5/2$
Fe	$d_{xy}^{1.72} + d_{xz}^{0.66} + d_{yz}^{1.14} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.96}$	$d_{xy}^{0.03} + d_{xz}^{0.67} + d_{yz}^{0.58} + d_{x^2-y^2}^{2.42} + d_{z^2}^{1.20}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.28} + d_{xz}^{1.09} + d_{yz}^{0.64} + d_{x^2-y^2}^{1.81} + d_{z^2}^{1.82}$	$d_{xy}^{0.35} + d_{xz}^{0.45} + d_{yz}^{0.29} + d_{x^2-y^2}^{2.48} + d_{z^2}^{1.22}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.65} + d_{xz}^{0.88} + d_{yz}^{1.45} + d_{x^2-y^2}^{1.78} + d_{z^2}^{1.55}$	$d_{xy}^{0.37} + d_{xz}^{1.22} + d_{yz}^{1.13} + d_{x^2-y^2}^{1.61} + d_{z^2}^{0.70}$
As (n.n.)	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$	$p_x^{1.33} + p_y^{1.33} + p_z^{1.33}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{RhAs}_8$	$S = 1$	$S = 2$
Rh	$d_{xy}^{1.56} + d_{xz}^{1.81} + d_{yz}^{2.17} + d_{x^2-y^2}^{1.93} + d_{z^2}^{1.63}$	$d_{xy}^{0.36} + d_{xz}^{0.36} + d_{yz}^{0.37} + d_{x^2-y^2}^{0.64} + d_{z^2}^{0.32}$
	$p_x^{0.51} + p_y^{0.61} + p_z^{0.61}$	$p_x^{0.27} + p_y^{0.21} + p_z^{0.23}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.74} + d_{xz}^{0.69} + d_{yz}^{0.77} + d_{x^2-y^2}^{1.73} + d_{z^2}^{1.81}$	$d_{xy}^{0.20} + d_{xz}^{0.71} + d_{yz}^{0.24} + d_{x^2-y^2}^{2.57} + d_{z^2}^{1.22}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{1.52} + d_{xz}^{1.78} + d_{yz}^{0.6} + d_{x^2-y^2}^{1.05} + d_{z^2}^{1.48}$	$d_{xy}^{0.70} + d_{xz}^{0.79} + d_{yz}^{0.85} + d_{x^2-y^2}^{1.93} + d_{z^2}^{0.82}$
As (n.n.)	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$	$p_x^{1.33} + p_y^{1.32} + p_z^{1.32}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{PdAs}_8$	$S = 3/2$	$S = 3/2$
Pd	$d_{xy}^{1.89} + d_{xz}^{1.69} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.91}$	$d_{xy}^{0.34} + d_{xz}^{0.35} + d_{yz}^{0.34} + d_{x^2-y^2}^{0.63} + d_{z^2}^{0.31}$
	$p_x^{0.58} + p_y^{0.6} + p_z^{0.67}$	$p_x^{0.24} + p_y^{0.31} + p_z^{0.27}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.9} + d_{xz}^{0.48} + d_{yz}^{1.02} + d_{x^2-y^2}^{1.36} + d_{z^2}^{1.82}$	$d_{xy}^{0.24} + d_{xz}^{0.71} + d_{yz}^{0.24} + d_{x^2-y^2}^{2.41} + d_{z^2}^{1.23}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.56} + d_{xz}^{1.92} + d_{yz}^{1.91} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.35}$	$d_{xy}^{0.44} + d_{xz}^{0.74} + d_{yz}^{0.71} + d_{x^2-y^2}^{2.15} + d_{z^2}^{0.89}$
As (n.n.)	$p_x^{1.24} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$	$p_x^{1.33} + p_y^{1.32} + p_z^{1.33}$

For the GAUSSIAN case, the population of the 3d orbitals is increased by 1.45e on the central atom, 0.64e on the Fe (n.n.)a and 0.36e on the Fe (n.n.)b. While for MOLPRO, the 3d orbital population is decreased by 1.05e on the central atom, 0.87e on the Fe (n.n.)a and 0.92e on the Fe (n.n.)b. Whereas, for GAUSSIAN on As(n.n.) a decrease is observed in the 4s orbital population of 0.51e and an increase of 1.53e in the orbital 4p. For MOLPRO, on As(n.n.) a decrease of 1.09e in the orbital 4s and an increase of 0.99e in the orbital 4p is observed.

In the GAUSSIAN case for the cluster doped by Rh, a decrease in the population for the Fe(n.n.) in both directions, 0.08e on Fe (n.n.)a and 0.31e on Fe (n.n.)b is observed. In the MOLPRO case, a decrease 0.18e on Fe (n.n.)a and 0.06e on Fe (n.n.)b is observed. A large decrease is observed in the population of the As(n.n.) 0.85e and 0.28e for GAUSSIAN and MOLPRO, respectively.

As follows from Table 2, the comparison of the valence orbital population of the isolated atom Rh: $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$ with the doped crystal revealed the following; for the GAUSSIAN case there is a decrease on the 5s orbital population of 0.45e and an increase of 1.10e on the 4d orbital and of 1.72e on the 5p orbital. However, for the MOLPRO case a decrease on the 5s orbital population of 0.90e and of 0.71e on the 5p orbital population, whereas a great decrease of 5.95e on the 4d orbital was observed. In both kind of calculations, it is also observed that there is a charge transfer from As(n.n.) atoms to the central atom Rh that can be due to the screening effect. In the case of MOLPRO there is a rearrangement in the distribution of the orbital population due to higher population in the Rydberg orbitals for the central atom in the cluster.

In the case of Pd doping, for which the electronic structure is $[\text{Kr}] 4d^{10}$, for GAUSSIAN calculations a decrease on the 4d orbital population of 0.8e, an increase on the 5s of 0.46e and also an increase of 1.85e on the 5p orbital population was observed. On the other hand, using MOLPRO it was observed a large decrease on the 4d orbital population of 8.03e, an increase on the 5s orbital of 0.10e and also an increase of 0.82e on the 5p orbital population. For the cluster doped by Pd, as in the case of Rh doping, it was also observed a charge transfer from As(n.n.) atoms to the central atom and a rearrangement of the orbital population in Pd, due to more significant population in the Rydberg orbitals.

As follows from Table 3, for Rh doping in the GAUSSIAN case, the 5p orbital population is distributed uniformly in all directions. The Fe (n.n.)a exhibit the fully occupied d_{xy} orbital, while in the pure cluster it is occupied by one electron only, the d_{xz} orbital population decreases, whereas all other directions remain without change. In the Fe (n.n.)b atom, it is observed an increase on the d_{xy} and d_{xz} orbital population of about one electron in comparison with the pure cluster, and a decrease in the d_{yz} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population.

In the MOLPRO case and same dopant, it is observed that the 5p orbital population of Rh is distributed homogeneously in all directions just like in the GAUSSIAN case. However, the 4d orbitals are not fully occupied and all directions have almost the same population, except the $d_{x^2-y^2}$ which have doubled occupancy. In Fe (n.n.)a while the $d_{x^2-y^2}$ and d_{xz} orbital population remains the same, the d_{yz} orbital population increases and the remaining other populations decrease comparing with the pure cluster. In the Fe (n.n.)b atom, an increase of the population on the d_{xy} orbital is observed, while in all other directions of the 3d orbital the population decreases. The only orbital on the Fe(n.n.) that is fully occupied is $d_{x^2-y^2}$, but in the b direction its occupancy decreases.

As follows from Table 3 for the GAUSSIAN program with Pd doping, all 4d orbitals of Pd are fully occupied and not doubled filled 5p are homogeneously occupied. In Fe (n.n.)a, the d_{xy} and d_{yz} orbitals are fully occupied, whereas when the cluster is undoped, they are occupied by only one electron; the d_{xz} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population decreases and the d_{z^2} remains without change when compared with the undoped cluster. In Fe (n.n.)b, a large decrease in the d_{z^2} orbital population in comparison with the undoped cluster and an increase in the d_{xz} and d_{yz} orbital population were observed, while the d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbital population did not change.

For MOLPRO an homogeneous orbital population distribution on the 4d orbitals of Pd except $d_{x^2-y^2}$, which doubles the rest of the populations, is observed. On the 5p orbital, the p_y has a little more occupancy than the other two orbitals. In Fe (n.n.)a the orbital populations on $d_{x^2-y^2}$ and d_{xz} remains the same, while the d_{yz} orbital population increases and the remaining other populations

Table 4
Spin distribution at the NBO level for the ground state for the pure and doped Ba₄Fe₃As₈ cluster obtained by the UMP2 and RO-MP2 methods.

	GAUSSIAN (UMP2)		MOLPRO (RO-MP2)	
	Spin (h)	Valence orbital spin population	Spin (h)	Valence orbital spin population
Ba ₄ Fe ₃ As ₈	S = 5/2		S = 5/2	
Fe	0.32	4s ^{0.013} d ^{0.333}	0.02	4s ⁰ 3d ^{0.01}
Fe (n.n.)a	0.07	4s ^{0.013} d ^{0.06}	0.01	4s ⁰ 3d ^{0.01}
Fe (n.n.)b	0.65	4s ^{0.593} d ^{0.06}	1.89	4s ⁰ 3d ^{1.16}
As (n.n.)	0.23	4s ^{0.02} 4p ^{0.21}	0.04	4s ⁰ 4p ⁰
Ba ₄ Fe ₃ RhAs ₈	S = 1		S = 2	
Rh	-0.05	5s ⁰ 4d ^{-0.05} 5p ⁰	0.01	5s ⁰ 4d ⁰ 5p ⁰
Fe (n.n.)a	0.03	4s ^{0.013} d ^{0.02}	0.00	4s ⁰ 3d ⁰
Fe (n.n.)b	0.04	4s ^{-0.023} d ^{0.02}	1.96	4s ⁰ 3d ^{1.25}
As (n.n.)	0.02	4s ⁰ 4p ^{0.02}	0.00	4s ⁰ 4p ⁰
Ba ₄ Fe ₃ PdAs ₈	S = 3/2		S = 3/2	
Pd	-0.04	5s ^{0.02} 4d ^{-0.08} 5p ^{0.02}	0.10	5s ⁰ 4d ⁰ 5p ^{0.04}
Fe (n.n.)a	-0.01	4s ^{0.013} d ^{-0.02}	0.06	4s ⁰ 3d ^{0.03}
Fe (n.n.)b	0.96	4s ^{0.333} d ^{0.63}	0.96	4s ^{0.013} d ^{0.56}
As (n.n.)	0	4s ⁰ 4p ⁰	0.05	4s ⁰ 4p ⁰

Table 5
Detailed spin valence orbital population at the NBO level for the ground state for the pure and doped Ba₄Fe₃As₈ cluster obtained by the UMP2 and RO-MP2 methods.

	GAUSSIAN (UMP2)	MOLPRO (RO-MP2)
		Detailed spin orbital population for 3 d (Fe), 4 d (Rh, Pd), 5 p (Rh, Pd) and 4 p (As)
Ba ₄ Fe ₃ As ₈	S = 5/2	S = 5/2
Fe	$d_{xy}^{-0.62} + d_{xz}^{0.12} + d_{yz}^{0.82} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^{0.01}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{0.1} + d_{xz}^{-0.07} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.18} + d_{xz}^{0.06} + d_{yz}^{0.07} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.11}$	$d_{xy}^{0.24} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.05} + d_{x^2-y^2}^{0.59} + d_{z^2}^{0.27}$
As (n.n.)	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
Ba ₄ Fe ₃ RhAs ₈	S = 1	S = 2
Rh	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.06} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
Fe (n.n.)a	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.04} + d_{x^2-y^2}^{-0.02} + d_{z^2}^{-0.01}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
As (n.n.)	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.03} + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^{0.38} + d_{xz}^{0.24} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{0.22} + d_{z^2}^{0.39}$
Ba ₄ Fe ₃ PdAs ₈	S = 3/2	S = 3/2
Pd	$p_x^{0.01} + p_y^{0.01} + p_z^0$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.04} + d_{yz}^{-0.02} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.01}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.01} + p_y^0 + p_z^{0.03}$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
As (n.n.)	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.03} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^{0.01} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
	$d_{xy}^{0.47} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_{z^2}^{0.15}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.37} + d_{x^2-y^2}^{0.13} + d_{z^2}^{0.06}$
	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$

decrease when compared with the pure cluster. Whilst, for Fe (n.n.)b the orbitals population of d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} is increased, however the d_{xy} and d_{yz} decrease their population.

As follows from Table 4 for GAUSSIAN in the undoped cluster, the spin on the central Fe is equal to 0.32 h, while for MOLPRO is almost zero. For both suites of programs, the spin practically disappears on the dopant atoms. The spin also disappears on other atoms excepting on Fe (n.n.)b for the cluster pure and doped. According to the results obtained, for the doped cluster for both suite of programs the status of the spin distribution does not change compared to the pure cluster. Let us note that the zero-spin density on all orbitals of the dopant is in agreement with the charge populations in both dopants. The d-orbitals of the dopant are fully occupied for GAUSSIAN whereas for MOLPRO there is almost no charge in the same orbitals.

As follows from Tables 3 and 5 for GAUSSIAN, the orbitals d_{xz} and d_{yz} of Fe (n.n.)a, and d_{yz} and $d_{x^2-y^2}$ of Fe (n.n.)b for Rh doping are practically occupied by one electron with zero spin population. The same happen for the orbitals d_{yz} of Fe (n.n.)a for the Pd doping.

In the MOLPRO case at the orbitals d_{xz} and d_{z^2} , the presence of one electron charge in the orbital population with no spin population is observed. This is in agreement with the spinless holons proposed by Anderson in his RVB model of high T_c-SC [24,25].

4. Conclusions

The use of the RO-MP2 method showed an improvement of the UMP2 calculation, since all the calculated results are accurate and can be considered for analysis. The study of the orbital population at the NBO level demonstrated that for both calculation methods similar behavior on doping is observed.

For Rh we obtained a decrease of 0.9e on the 5p orbital population, while for Pd a small increase of 0.1e on the same orbital. For both dopants in the cluster, a charge transfer from the As atoms to the central atom was observed. There was shown asymmetries in the occupancy of the Fe(n.n.) 3d orbitals in a and b directions, which is in agreement with experiments [33,34]. The charge

transfers from nearest neighbor atom to the dopants, whereas there was no spin transfer.

It is important to mention that for both dopants, the spin disappears on the dopants and the charge and spin transfer are completely independent. Thus, obtained in our calculations charge and spin orbital distributions, are in agreement with the spinless electrons proposed by Anderson (Anderson's holon). This indicates the possibility of the superconductivity mechanism in this material proposed by Anderson in his RVB theory.

CRedit authorship contribution statement

Ronald Columbié-Leyva: Software, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Ulises Miranda:** Software, Writing – review & editing. **Alberto López-Vivas:** Software. **Ilya G. Kaplan:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thanks to the DGTIC computer staff for providing access to the MITZLI cluster at Universidad Nacional Autónoma de México. This work was partly supported by grants from DGAPA PAPIIT IN111519. We also thanks Tec. Cain González for technical support.

References

- [1] Y. Kamihara, M. Watanabe, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3296.
- [2] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nature (London)* 453 (2008) 376.
- [3] R.G. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 1589.
- [4] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 117004.
- [5] A.S. Sefat, D.J. Singh, L.H. Van Bebber, Y. Mozharivskiy, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, V. Keppens, D. Mandrus, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 224524.
- [6] A.S. Sefat, K. Marty, A.D. Christianson, B. Sapiro, M.A. McGuire, M.D. Lumsden, W. Tian, B.C. Sales, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 024503.
- [7] Y. Texier, Y. Laplace, P. Mendels, J.T. Park, G. Friemel, D.L. Sun, D.S. Inosov, C.T. Lin, J. Bobroff, *Eur. Phys. Lett.* 99 (2012) 17002.
- [8] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, N. Ni, J.Q. Yan, A. Kracher, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 060501.
- [9] E.D. Mun, S.L. Bud'ko, N. Ni, A.N. Thaler, P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 054517.
- [10] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, *Ann. Rev. Cond. Matt. Phys.* 1 (2010) 27–50.
- [11] D.J. Singh, M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 237003.
- [12] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 057003.
- [13] F. Wang, D.H. Lee, *Science* 332 (2011) 200.
- [14] M.R. Norman, *Science* 332 (2011) 196.
- [15] P.A. Lee, N. Nagaosa, X.G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 17.
- [16] M.R. Norman, *Physics* 1 (2008) 21.
- [17] Q. Si, E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 076401.
- [18] W.Q. Chen, K.Y. Yang, Y. Zhou, F.C. Hang, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 047006.
- [19] J. Soullard, I. Kaplan, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 3147.
- [20] R. Columbié-Leyva, J. Soullard, I. Kaplan, *MRS Adv.* 4 (2019) 3365–3372.
- [21] I.G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 1049–1058.
- [22] I.G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, J. Soullard, *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2000, pp. 143–158.
- [23] I.G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 214509.
- [24] P.W. Anderson, *Science* 235 (1987) 1196.
- [25] P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2790.
- [26] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 242–253.
- [27] H.J. Werner, P.J. Knowles, F.R. Manby, J.A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D.A. Kreplin, Q. Ma, T.F. Miller III, A. Mitrushchenkov, K.A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, M. Sibaev, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 144107.
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, et. al., *Gaussian 16 Revision C.03*, 2016.
- [29] I.G. Kaplan, *Intermolecular Interaction: Physical Picture*, Computational Methods and Model Potentials, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2006, p. 367.
- [30] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7535.
- [31] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theo. Chem. Acc.* 75 (1989) 173.
- [32] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592.
- [33] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 107006.
- [34] N. Ni, S.L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G.E. Rustan, A.I. Goldman, S. Gupta, J.D. Corbett, A. Kracher, P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014507.



Quantum Mechanical Calculations of High- T_c Fe-Superconductors

Ronald Columbié-Leyva^{1*}, Ulises Miranda², Alberto López-Vivas¹, Jacques Soullard³, Ilya G. Kaplan¹

¹Instituto de Investigación en Materiales, National Autonomous University of Mexico, Ciudad de México, México

²Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Riga, Latvia

³Instituto de Física, National Autonomous University of Mexico, Ciudad de México, México

Email: *naldor1401@gmail.com

How to cite this paper: Columbié-Leyva, R., Miranda, U., López-Vivas, A., Soullard, J. and Kaplan, I.G. (2021) Quantum Mechanical Calculations of High- T_c Fe-Superconductors. *Journal of Quantum Information Science*, 11, 84-98.
<https://doi.org/10.4236/jqis.2021.112007>

Received: May 21, 2021

Accepted: June 22, 2021

Published: June 25, 2021

Copyright © 2021 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In introduction we presented a short historical survey of the discovery of superconductivity (SC) up to the Fe-based materials that are not superconducting in a pure state. For this type of material, the transition to SC state occurs in presence of different dopants. Recently in the Fe-based materials at high pressures, the SC was obtained at room critical temperature. In this paper, we present the results of calculations of the isolated cluster representing infinity crystal with Rh and Pd as dopants. All calculations are performed with the suite of programs Gaussian 16. The obtained results are compared with our previous results obtained for embedded cluster using Gaussian 09. In the case of embedded cluster our methodology of the Embedded Cluster Method at the MP2 electron correlation level was applied. In the NBO population analysis two main features are revealed: the independence of charge density transfer from the spin density transfer and, the presence of orbitals with electron density but without spin density. This is similar to the Anderson's spinless holon and confirms our conclusions in previous publications that the possible mechanism for superconductivity can be the RVB mechanism proposed by Anderson for high T_c superconductivity in cuprates.

Keywords

Superconductivity, Fe-Based Superconductors, Embedded Cluster Method, MP2 Method, NBO Analysis

1. Introduction

In 1911 Kamerlingh Onnes [1] discovered the superconductivity (SC) of the Hg (at critical $T_c = 4.19$ K), while he was doing his experiments on the resistivity of

gold and mercury wires at low temperature. At that time, Kamerlingh was the only one who could reach very low temperatures because he was the first who obtained the liquid helium. At that moment, a new state of the matter was discovered, the SC state. For explaining the mechanism of SC, it was required the creation of quantum mechanics (1925), see [2] [3] [4] [5] [6], the formulation of the Pauli Exclusion Principle (1925) [7] [8], the creation of quantum field theory (QFT) [9], and many other developments in quantum mechanics, before in 1957 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [10] [11] formulated their famous microscopic theory of superconductivity.

The BCS theory was based on creation of Cooper pairs (pair of electrons that attract each other, instead of repelling, through the interaction with the lattice vibrations). Later on, Gor'kov [12] generated the microscopic formulation of the phenomenological macroscopic Ginzburg-Landau (G-L) theory [13] [14]. After, Eliashberg [15] created a new approach to the conventional superconductors, broadening the range of application of the BCS theory to systems with strong electron-phonon interaction.

For many years the critical temperature T_c was low, the maximum critical temperature was obtained for Nb₃Sn, $T_c = 18.5$ K. In 1986 Bednorz and Müller [16] discovered the high T_c (~30 K) SC in the cuprates family. For YBa₂Cu₃O₇ the lowest $T_c = 65$ K [17] was obtained for zero pressure. As was shown in [18] [19] [20] for different materials, the increase of pressure leads to an increase of T_c .

One of the long-standing challenges was the observation of room-temperature SC. For many years numerous laboratories failed to increase T_c . The progress arises after Drozdov *et al.* [21] using high pressure obtained for sulfur hydride system a $T_c = 203$ K. At last, in 2020 Snider *et al.* [22] obtained the really room-temperature SC with the $T_c = 287.7$ K (15°C) for a photochemically transformed carbonaceous sulfur hydride. They used the diamond anvil cell with a palladium thin film that assisted the synthesis by protecting the sputtered yttrium from oxidation and promoting subsequent hydrogenation. These types of materials are characterized by high frequencies vibration that increases the electron-phonon coupling, which is needed for high T_c phonon mediated SC, that is, for conventional SC.

The discovery in 2008 by Hosono and coworkers [23] [24] of the superconductivity in the La[O_(1-x)F_x]FeAs with ($x = 0.05 - 0.12$) represented the rise of a new era with the family of high- T_c Fe-based superconductors (Fe-SC), which are also named as iron-based superconductors (IBSC). This family is composed by six groups of IBSC compounds [25]. Among them, the Ba-based crystals, BaFe₂As₂, are widely used [26]-[32]. They have a high-quality single crystal and are easily growing. It is very important that for this crystal it is easy to produce SC materials with a variety of chemical doping. It is for this material that the SC phase was first observed by Co substitution on the Fe site [27]. The parent compound is a paramagnetic semimetal, it turns into superconductor upon electron

doping by d-electrons atoms (substitution of Fe atoms by Co, Ni, Rh or Pd) or upon hole doping in the plane of the Ba atoms (e.g., substitution of Ba atoms by K).

IBSC materials were intensively studied by theorists, see [33]-[46] and references therein. It was shown that the IBSC material has a quite complicated band structure and several disconnected Fermi surfaces (FSs) [33] [34] [35]. According to these studies all five 3d orbitals of the Fe are involved in the formation of the FSs. IBSC belong to the broad category of strongly correlated superconductors such as heavy fermions and cuprates high- T_c SC, although the latter has rather different mechanism of SC. We recommend the readers the popular and comprehensive reviews by Norman [36] [37], Mazin [38], Wang and Lee [39], Chubukov [40], Kordyuk [41], Baquero [42] and Prosnorov *et al.* [43].

From the first year of the discovery of the IBSC, it has been accepted that the superconductivity in these materials is non-conventional, presenting an anti-ferromagnetic (AFM) order. As was proposed by Mazin *et al.* [33] [34], these new superconducting materials tend to form AFM order, and the magnetism existing in the parent crystal at zero doping is suppressed by the AFM spin fluctuations, similar results were obtained also by Singh and Du [35]. The AFM spin fluctuations can induce s-wave pairing with sign change of the order parameter between the electron like FSs and hole like FSs, denoted as s_{\pm} . At the same time, Kuroki *et al.* [44] applied multiorbital random-phase approximation [45] to the model of five d-orbitals and obtained similar results as in [33] [35], but they also accepted the d-wave symmetry. Other types of symmetry have been proposed by Onari and Kontani [46], being d-wave symmetry, and also opposing to the s_{\pm} -wave symmetry [47].

The parent compound in IBSC can be considered as some kind of Mott insulator [48] [49] [50] [51] [52] and the physics of a Mott insulator may play an important role in the IBSC mechanism. From this model also follows the anti-ferromagnetism and s_{\pm} pairing [48] [49] [50] [51] [52]. As was discussed in the review by Lee *et al.* [53], the Anderson resonating valence bond (RVB) theory, that was first proposed for cuprates, can be applied to the Mott insulating model naturally.

The RVB theory [54] for high T_c superconductors was proposed after the discovery of the cuprates. In this theory the antiferromagnetic lattice is melted into a spin-liquid phase composed by singlet pairs. When doping is applied, the singlets become charged giving rise to the superconducting state. This theory takes into account the separation between spin and charge, then the electronic excitation spectra can be presented as two different branches: charged spinless holons and chargeless spinons [55] [56].

In our previous publications devoted to IBSC [57] [58] [59], we performed the comparative studies of the electronic structure of the pure $\text{Ba}_4\text{Fe}_7\text{As}_8$ cluster and doped with substitutions of Fe atom by two pairs of dopants Co, Ni and Rh, Pd.

The Embedded Cluster Method at the Möller-Plesset second order electron correlation level (ECM-MP2) [60] [61] [62] was used and the detailed charge and spin distribution at the Natural Bond Orbital (NBO) analysis [63] [64] [65] was obtained. In these calculations, spinless electron on the 3d orbitals was obtained, pointing out on the Anderson RVB model as the possible mechanism for superconductivity for this new type of material.

In this article we study the electronic structure of the isolated Ba₄Fe₅As₈ cluster doped by Rh and Pd using unrestricted Möller-Plesset second order (MP2) method. The presented results obtained by the GAUSSIAN 2016 A.03 [66] suite of programs and will be compared with our previous results performed also by GAUSSIAN 2016 A.03 [62] but for the embedded cluster. We will analyze the energy difference between the isolated cluster and the embedded cluster and the NBO orbital population as well.

2. Methodology

The embedded cluster method at the Möller-Plesset second order electron correlation level (ECM-MP2) was used. The ECM-MP2 methodology includes two stages. At the first stage, the cluster representing the crystal is selected and the quantum-mechanical MP2 calculations are performed with the unrestricted Hartree-Fock (UHF) method, as the zero-order approximation. A detailed description of MP2 is given in Appendix 3 of book [67].

The complete structural information is taken from [26]. The selected cluster composed by 17 atoms is depicted on **Figure 1**. This selection must maintain the symmetry of the crystal. Since we study the influence of local effects in the electronic structure, we placed one of the Fe atoms, which will be substituted by dopants in the centre of the cluster.

At the second stage, the cluster is embedded in a background charges that reproduce the Madelung potential for the infinite crystal. Two conditions must be fulfilled: 1) the symmetry of the crystal must be preserved; 2) the cluster with the background charges must be neutral. The background charges are taken from our previous studies [57] [58]. Then the cluster with the background charges is calculated at the MP2 level. The charges are modified and the whole system is recalculated, repeating this process until self-consistency is achieved, see [60] [61].

The calculations are performed with the Gaussian 2016 A.03 suite of programs [66]. The triply split valence basis set is used (6-311G(d)) for Fe [68] [69] [70] and As [71] [72] [73] and all electrons are taken into account for both atoms. For heavier atoms, the relativistic Wood-Boring pseudopotential [74] [75] for the core electrons on Ba [76], Rh [77] and Pd [77] was used, and its associated basis sets were used for the valence electrons. The UHF calculations and then the MP2 calculations are performed using unrestricted HF results as initial guess. The electron and spin distribution are studied using the NBO analysis [63] [64] [65].

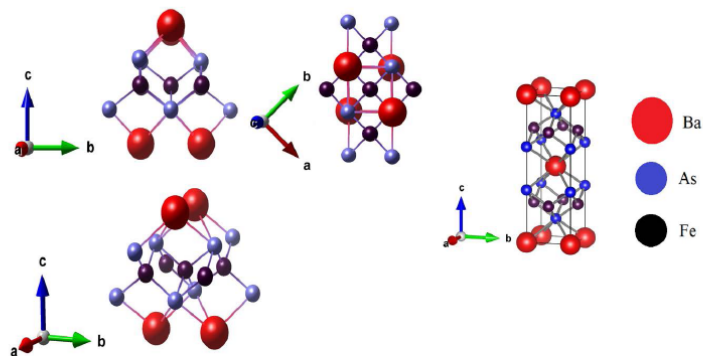


Figure 1. The cluster $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{As}_8$ from different directions and the unit cell of studied crystal BaFe_2As_2 (right).

3. Results and Discussion

3.1. The Isolated and Embedded Cluster Energy and Its Dependence on the Multiplicity of the State

In **Table 1** we present the energy and multiplicity for ground state of the pure and doped isolated cluster $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{As}_8$ calculated by GAUSSIAN 2016 A.03 [66]. The multiplicity is defined as $M = 2S + 1$ where S is the total spin of the state. The eigenvalues of the S^2 operator, $S^2 = S(S + 1)$, which is used for checking the spin contamination of the state and the corrected spin contamination values are given in parenthesis. In our non-relativistic quantum-mechanic calculations, the operator S^2 commutes with the Hamiltonian that does not depend on the spin, therefore the spin S is a good quantum number.

The presented new results correspond to the isolated cluster. According to **Table 1**, for the pure cluster the energy diminishes till the multiplicity $M = 8$ and this was the reason for the calculation until $M = 10$, where the energy begins to increase. Thus, as follows from **Table 1** the ground state in this case corresponds to multiplicity $M = 8$ ($S = 7/2$). The ground state for the cluster doped by Rh is the singlet state, which is a non-magnetic state. However, we are interested in magnetic states. Thus, we should analyse states beginning from triplet state, $S = 1$. It follows that the ground state has $M = 5$ ($S = 2$). In the case of Pd doping, a large spin contamination is observed for two multiplicities $M = 2$ and $M = 4$, therefore these results should not be trusted. Nevertheless, the most probable that the ground state for the Pd doping has $M = 6$ ($S = 5/2$).

In **Table 1**, it is also presented our old results from [59], where also unrestricted MP2 calculations were used, but for the embedded cluster. In this case, for the pure cluster the ground state has $M = 6$ ($S = 5/2$). When the cluster is doped by Rh, the ground state is a non-magnetic, $S = 0$. Thus, the lowest energy for a magnetic state for the cluster doped by Rh corresponds to $M = 3$ ($S = 1$). In the case of Pd, the ground state has $M = 4$ ($S = 3/2$). The values of the operator S^2 after correction on the spin contamination practically agree with the correct

value $S(S + 1)$, except when $S = 1/2$. This indicates that all calculated energies with only one mentioned exception can be accepted as correct.

3.2. Natural Bond Orbital Analysis

In **Table 2** and **Table 3**, the atomic charge and the valence orbital population at the NBO level for the central and nearest neighbors (n.n.) atoms are presented. The outer atoms of As and Ba are not presented because they are on the boundary of the cluster. Although the excited Rydberg orbitals are not presented, they are taken into account for calculating the atomic charges.

According to **Table 2**, the central atom of the pure cluster is almost neutral for the embedded cluster, whereas it is almost one electron for the isolated cluster. After doping by Rh and Pd, a large negative charge appears on both dopant atoms, for the isolated and embedded cluster. For As(n.n.), a decrease in the negative charge is observed, it is associated with the charge transfer from As(n.n.) to the dopant atom. Whereas, in all Fe(n.n.) a small change in their charge is observed. Thus, there is a charge transfer from As(n.n.) atoms to dopants. This situation is the same for isolated and embedded cluster.

Table 1. Energy of the states calculated at the MP2 level using GAUSSIAN 2016 A.03 according to different multiplicities for the embedded and isolated cluster, pure and doped.

Multiplicity	Embedded Cluster		Isolated Cluster		
	Ba ₁ Fe ₇ As ₈	Energy (a.u.)	$S^2 (\hbar^2)$	Energy (a.u.)	$S^2 (\hbar^2)$
2		-24,310.14749	0.75 (0.75)	-24,292.584548	0.75 (0.75)
4		-24,310.14388	3.75 (3.75)	-24,292.564423	3.75 (3.77)
6		-24,310.20111	8.75 (8.75)	-24,292.618489	8.75 (8.82)
8		-24,310.10686	15.75 (15.75)	-24,292.715159	15.75 (15.76)
10				-24,292.675436	24.75 (24.76)
Ba₁Fe₁RhAs₈					
1		-24,141.44594	0 (0.00)	-23,140.426635	0 (0)
3		-24,141.42368	2 (2.00)	-23,139.851233	2 (2.00)
5		-24,141.30910	6 (6.06)	-23,139.941032	6 (6.08)
7		-24,141.27509	12 (12.01)	-23,139.917454	12 (12.06)
Ba₁Fe₁PdAs₈					
2		-23,174.63554	0.75 (2.93)	-23,157.175340	0.75 (1.07)
4		-23,174.61090	3.75 (3.76)	-23,157.088309	3.75 (12.13)
6		-23,174.58909	8.75 (8.76)	-23,157.208473	8.75 (8.77)
8		-23,174.52517	15.75 (15.76)	-23,157.117429	15.75 (15.87)

Table 2. NBO charge distribution at the ground state of the embedded and isolated cluster, pure and doped, at the MP2 level.

	Embedded Cluster		Isolated Cluster	
	Atomic Charge	Valence orbital population	Atomic Charge	Valence orbital population
$\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{As}_8$	$S = 5/2$		$7/2$	
Fe	0.08	$4s^{0.4}3d^{7.45}$	0.73	$4s^{0.45}3d^{6.65}$
Fe (n.n.)a	0.76	$4s^{0.47}3d^{6.64}$	0.78	$4s^{0.50}3d^{6.57}$
Fe (n.n.)b	0.49	$4s^{1.03}3d^{6.36}$	0.73	$4s^{0.78}3d^{6.39}$
As (n.n.)	-1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	-1.50	$4s^{1.81}4p^{4.51}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{RhAs}_8$	$S = 1$		$S = 2$	
Rh	-2.61	$5s^{0.55}4d^{9.10}5p^{1.72}$	-2.77	$5s^{0.50}4d^{9.00}5p^{2.03}$
Fe (n.n.)a	0.68	$4s^{0.45}3d^{6.74}$	0.83	$4s^{0.55}3d^{6.49}$
Fe (n.n.)b	0.18	$4s^{1.38}3d^{6.32}$	0.77	$4s^{0.81}3d^{6.44}$
As (n.n.)	-0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	-0.79	$4s^{1.65}4p^{4.02}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{PdAs}_8$	$S = 3/2$		$S = 5/2$	
Pd	-1.74	$5s^{0.46}4d^{9.20}5p^{1.85}$	-2.17	$5s^{0.49}4d^{9.29}5p^{2.12}$
Fe (n.n.)a	0.84	$4s^{0.45}3d^{6.59}$	0.58	$4s^{0.42}3d^{6.88}$
Fe (n.n.)b	0.24	$4s^{0.98}3d^{6.70}$	0.81	$4s^{0.81}3d^{6.59}$
As (n.n.)	-0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	-0.94	$4s^{1.65}4p^{4.15}$

Table 3. NBO detailed valence orbital population at the ground state of the embedded and isolated cluster, pure and doped, at the MP2 level.

	Embedded Cluster	Isolated Cluster
	Detailed charge orbital population for 3d (Fe), 4d (Rh, Pd), 5p (Rh, Pd) and 4p (As)	Detailed charge orbital population for 3d (Fe), 4d (Rh, Pd), 5p (Rh, Pd) and 4p (As)
$\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{As}_8$	$S = 5/2$	
Fe	$d_{xy}^{1.72} + d_{xz}^{0.66} + d_{yz}^{1.14} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.96}$	$d_{xy}^{1.92} + d_{xz}^{1.91} + d_{yz}^{0.59} + d_{x^2-y^2}^{0.65} + d_{z^2}^{1.58}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.28} + d_{xz}^{1.06} + d_{yz}^{0.64} + d_{x^2-y^2}^{1.81} + d_{z^2}^{1.82}$	$d_{xy}^{1.18} + d_{xz}^{1.03} + d_{yz}^{0.80} + d_{x^2-y^2}^{1.64} + d_{z^2}^{1.61}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.65} + d_{xz}^{0.88} + d_{yz}^{1.45} + d_{x^2-y^2}^{1.78} + d_{z^2}^{1.55}$	$d_{xy}^{1.60} + d_{xz}^{1.75} + d_{yz}^{0.66} + d_{x^2-y^2}^{0.92} + d_{z^2}^{1.44}$
As (n.n.)	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$	$p_x^{1.44} + p_y^{1.56} + p_z^{1.50}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{RhAs}_8$	$S = 1$	
Rh	$d_{xy}^{1.56} + d_{xz}^{1.81} + d_{yz}^{2.17} + d_{x^2-y^2}^{1.93} + d_{z^2}^{1.63}$ $p_x^{0.51} + p_y^{0.61} + p_z^{0.61}$	$d_{xy}^{1.79} + d_{xz}^{1.90} + d_{yz}^{1.56} + d_{x^2-y^2}^{1.94} + d_{z^2}^{1.80}$ $p_x^{0.60} + p_y^{0.72} + p_z^{0.70}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.74} + d_{xz}^{0.69} + d_{yz}^{0.77} + d_{x^2-y^2}^{1.73} + d_{z^2}^{1.81}$	$d_{xy}^{1.45} + d_{xz}^{0.74} + d_{yz}^{0.72} + d_{x^2-y^2}^{1.65} + d_{z^2}^{1.94}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{1.52} + d_{xz}^{1.78} + d_{yz}^{0.6} + d_{x^2-y^2}^{1.05} + d_{z^2}^{1.48}$	$d_{xy}^{1.80} + d_{xz}^{1.95} + d_{yz}^{1.95} + d_{x^2-y^2}^{0.25} + d_{z^2}^{0.39}$
As (n.n.)	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$	$p_x^{1.28} + p_y^{1.28} + p_z^{1.46}$
$\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{PdAs}_8$	$S = 3/2$	
Pd	$d_{xy}^{1.89} + d_{xz}^{1.69} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.91}$ $p_x^{0.58} + p_y^{0.6} + p_z^{0.67}$	$d_{xy}^{1.87} + d_{xz}^{1.53} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.88}$ $p_x^{0.65} + p_y^{0.74} + p_z^{0.73}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{1.9} + d_{xz}^{0.48} + d_{yz}^{1.03} + d_{x^2-y^2}^{1.36} + d_{z^2}^{1.82}$	$d_{xy}^{1.63} + d_{xz}^{0.83} + d_{yz}^{0.68} + d_{x^2-y^2}^{1.82} + d_{z^2}^{1.91}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.56} + d_{xz}^{1.92} + d_{yz}^{1.91} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{0.35}$	$d_{xy}^{1.78} + d_{xz}^{1.95} + d_{yz}^{1.95} + d_{x^2-y^2}^{0.27} + d_{z^2}^{0.34}$
As (n.n.)	$p_x^{1.34} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$	$p_x^{1.43} + p_y^{1.37} + p_z^{1.36}$

It is instructive to compare the obtained valence orbital population for the embedded and isolated pure cluster with the valence orbital population of free atoms: Fe: [Ar] $3d^64s^2$ and As: [Ar] $4s^24p^3$. According to **Table 2**, for the embedded pure cluster, the Fe atoms in the pure cluster show a decrease in its 4s orbital population of 1.6e for the central atom, 1.53e for the Fe(n.n.)a, and 0.97e for the Fe(n.n.)b. The population of the 3d orbitals is increased by 1.45e on the central atom, 0.64e on the Fe(n.n.)a, and 0.36e on the Fe(n.n.)b. On As(n.n.) a decrease is observed in the 4s orbital population of 0.51e and an increase of 1.53e on the orbital 4p. On the other hand, for the isolated pure cluster, there is also a decrease on the 4s orbital by 1.55e for the central Fe, by 1.5e for the Fe(n.n.)a, and by 1.22e for the Fe(n.n.)b; a and b denote the crystallographic directions. The 3d orbital population increased by 0.65e for the central atom, by 0.57e for the Fe(n.n.)a, and by 0.39e for the Fe(n.n.)b. On As(n.n.) a decrease by 0.19e on the orbital 4s and an increase by 1.51e on the orbital 4p are observed.

Let us return to **Table 2** and **Table 3**. In comparison with the population of free atoms (Rh: [Kr] $4d^85s^1$ and Pd: [Kr] $4d^9$), as follows from **Table 2**, for the isolated and embedded cluster for both doping, it is observed the charge transfers from As(n.n.) atoms to the dopant atoms, that can be due to the screening effect. As follows from **Table 3** for both doping, the 3d orbital population on Fe(n.n.) depends on direction of the orbitals.

In **Table 4** and **Table 5**, the spin orbital population at the NBO level for the ground state of embedded and isolated cluster, pure and doped, are presented. As follows from **Table 4** for the embedded pure cluster, the spin on the central Fe is equal to 0.32 \hbar , whereas for the isolated cluster, the spin on the central Fe atom is almost zero. For the embedded cluster the spin is practically absent on both dopant atoms, whereas for the isolated cluster the Rh dopant has $S = -0.51 \hbar$. In the case of the isolated cluster, all atoms are practically spinless except As(n.n.) for Rh doping and Fe(n.n.)a for Pd doping. For embedded doped clusters, the distribution of the spin orbital population does not change comparing with the pure clusters. In the case of the isolated cluster for Rh doping, the β -electrons transfer to the Rh atom, whereas α -electron transfers to As(n.n.). For Pd doping, the β -electrons transfer to Fe(n.n.)a.

As follows from **Table 5** for the detailed spin valence orbital population, for the Rh doping there is a β -spin density population on d_{xy} and d_{yz} , whereas for Pd doping there is the zero-spin density on all orbitals. We would like to mention that for Pd doping, the spin density population does not depend on direction of Fe(n.n.). Also, for Rh doping there is spin density population for the Fe(n.n.)a on the d_{xy} and d_{xz} where α and β -spin density populations are observed.

The spin distribution obtained in **Table 5** is in agreement with the charge distribution in **Table 3**. We would like to mention that for the embedded cluster in the case of Rh doping, the orbitals d_{xz} and d_{yz} of Fe(n.n.)a, and d_{yz} and $d_{x^2-y^2}$ of Fe(n.n.)b are practically occupied by one electron with zero spin population. For the Pd doping, on the orbital d_{yz} of Fe(n.n.)a there is also one electron with zero

spin population. The spinless electron resembles the spinless holons proposed by Anderson in his RVB model of high T_c -SC [55] [56].

Table 4. NBO spin distribution at the ground state of the embedded and isolated cluster, pure and doped, at the MP2 level.

	Embedded Cluster		Isolated Cluster	
	Spin (\hbar)	Valence orbital spin population	Spin (\hbar)	Valence orbital spin population
Ba₄Fe₂As₈		$S = 5/2$		$S = 7/2$
Fe	0.32	$4s^{-0.01}3d^{0.33}$	-0.03	$4s^2 3d^{-0.04}$
Fe (n.n.)a	0.07	$4s^{0.01}3d^{0.06}$	0.08	$4s^{-0.02}3d^{0.08}$
Fe (n.n.)b	0.65	$4s^{0.59}3d^{0.06}$	-0.01	$4s^2 3d^{-0.03}$
As (n.n.)	0.23	$4s^{0.02}4p^{0.21}$	-0.02	$4s^{0.01}4p^{-0.04}$
Ba₄Fe₄RhAs₈		$S = 1$		$S = 2$
Rh	-0.05	$5s^0 4d^{-0.05}5p^0$	-0.51	$5s^0 4d^{-0.84}5p^{0.29}$
Fe (n.n.)a	0.03	$4s^{0.01}3d^{0.02}$	0.06	$4s^{0.11}3d^{-0.03}$
Fe (n.n.)b	0.04	$4s^{-0.02}3d^{0.02}$	0.09	$4s^{0.02}3d^{-0.02}$
As (n.n.)	0.02	$4s^0 4p^{0.02}$	0.33	$4s^0 4p^{-0.31}$
Ba₄Fe₄PdAs₈		$S = 3/2$		$S = 5/2$
Pd	-0.04	$5s^{0.02}4d^{-0.08}5p^{0.02}$	0.07	$5s^{0.01}4d^{0.04}5p^{0.03}$
Fe (n.n.)a	-0.01	$4s^{0.01}3d^{-0.02}$	-0.37	$4s^{-0.02}3d^{-0.34}$
Fe (n.n.)b	0.96	$4s^{0.33}3d^{0.63}$	0.05	$4s^0 3d^{0.02}$
As (n.n.)	0	$4s^0 4p^0$	-0.07	$4s^{0.01}4p^{-0.05}$

Table 5. NBO detailed spin valence orbital population at the ground state of the embedded and isolated cluster, pure and doped, at the MP2 level.

	Embedded Cluster	Isolated Cluster
	Detailed spin orbital population for $3d$ (Fe), $4d$ (Rh, Pd), $5p$ (Rh, Pd) and $4p$ (As)	Detailed spin orbital population for $3d$ (Fe), $4d$ (Rh, Pd), $5p$ (Rh, Pd) and $4p$ (As)
Ba₄Fe₂As₈	$S = 5/2$	$S = 7/2$
Fe	$d_{xy}^{-0.62} + d_{xz}^{0.12} + d_{yz}^{0.82} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{-0.01} + d_{yz}^{-0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^{-0.02}$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{0.1} + d_{xz}^{-0.07} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.13} + d_{yz}^{-0.05} + d_{x^2-y^2}^{-0.03} + d_{z^2}^{0.04}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.18} + d_{xz}^{0.06} + d_{yz}^{-0.07} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.11}$	$d_{xy}^{-0.03} + d_{xz}^{0.02} + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_{z^2}^{-0.01}$
As (n.n.)	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$	$p_x^{-0.04} + p_y^{-0.04} + p_z^0$
Ba₄Fe₄RhAs₈	$S = 1$	$S = 2$
Rh	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.06} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{-0.36} + d_{yz}^{-0.46} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.01}$
	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$	$p_x^{0.04} + p_y^{0.25} + p_z^0$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.04} + d_{x^2-y^2}^{-0.02} + d_{z^2}^{-0.01}$	$d_{xy}^{0.38} + d_{xz}^{-0.38} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.09} + d_{z^2}^{0.05}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.03} + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^{0.01} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.03} + d_{z^2}^0$
As (n.n.)	$p_x^{0.01} + p_y^{0.01} + p_z^0$	$p_x^{0.11} + p_y^{-0.21} + p_z^{-0.21}$
Ba₄Fe₄PdAs₈	$S = 3/2$	$S = 5/2$
Pd	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{-0.04} + d_{yz}^{-0.02} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.01}$	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.05} + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
	$p_x^{0.01} + p_y^0 + p_z^{0.03}$	$p_x^{-0.05} + p_y^{0.08} + p_z^0$
Fe (n.n.)a	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.03} + d_{x^2-y^2}^{0.02} + d_{z^2}^0$	$d_{xy}^{-0.07} + d_{xz}^{-0.15} + d_{yz}^{-0.16} + d_{x^2-y^2}^{0.03} + d_{z^2}^{0.01}$
Fe (n.n.)b	$d_{xy}^{0.47} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_{z^2}^{0.15}$	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^0 + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^0$
As (n.n.)	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$	$p_x^{-0.01} + p_y^{-0.02} + p_z^{-0.02}$

4. Conclusions

As follows from the discussion of our calculations by unrestricted open shell ECM-MP2, the ground state for the isolated cluster is characterized by a different multiplicity than the ground state of the embedded cluster. The background charges modify the energy of the cluster and the valence orbital population. It is also revealed that the calculation by unrestricted open shell MP2 method leads in some cases to high spin contamination of the state.

For the isolated cluster doped by Rh and Pd, we obtained a decrease in population of some valence orbitals. The orbital population for Fe(n.n.) depends on direction, this is in agreement with experiments. For the doped isolated cluster, a charge transfer from the As(n.n.) atoms to the central atom was observed, as in the case of the embedded cluster. Thus, for the embedded and isolated clusters for Rh and Pd doping, the charge transfers from nearest neighbor atoms to the dopants, whereas only for the isolated cluster doped by Rh we obtained spin transfer.

It is important to mention that for both dopants, the spin disappears on the dopants and the charge and spin transfer are completely independent. Thus, obtained in our calculations charge and spin orbital distributions, are in agreement with the spinless electrons proposed by Anderson (Anderson's holon). This indicates the possibility of the superconductivity mechanism in this material proposed by Anderson in his RVB theory.

Acknowledgements

The authors thank the DGTIC computer staff for providing access to the MITZLI cluster of Universidad Nacional Autónoma de México. This work was partly supported by grants from DGAPA PAPIT IN111519. We also gratitude Lic. Alejandro Pompa-García and Tec. Cain González for their technical support.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Kamerling Onnes, H. (1911) On the Change in the Resistance of Pure Metals at Very Low Temperatures. III The Resistance of Platinum at Helium Temperatures. *Communications, Leiden*, 124c, 799-802.
- [2] Heisenberg, W. (1925) Quantum-Theoretical Re-Interpretation of Kinematic and Mechanical Relations. *Zeitschrift für Physik*, 33, 879-893. <https://doi.org/10.1007/BF01328377>
- [3] Born, M. and Jordan, P. (1925) Zur Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 34, 858-888. <https://doi.org/10.1007/BF01328531>
- [4] de Broglie, L. (1925) Recherches sur la Théorie des Quanta. *Annals of Physics*, 3, 122-128. <https://doi.org/10.1051/anphys/192510030022>

- [5] Schrödinger, E. (1926) On the Relation between the Quantum Mechanics of Heisenberg, Born, and Jordan, and That of Schrödinger. *Annals of Physics*, 79, 361-376, 489-527, 734-756. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840804>
- [6] Schrödinger, E. (1926) An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28, 1049-1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [7] Pauli, W. (1925) Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-783. <https://doi.org/10.1007/BF02980631>
- [8] Dirac, P.A.M. (1926) On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 112, 661-677. <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0133>
- [9] Dirac, P.A.M. (1927) The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 114, 243-265. <https://doi.org/10.1098/rspa.1927.0039>
- [10] Bardeen, J., Cooper, L.N. and Schrieffer, J.R. (1957) Microscopic Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 106, 162-164. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.162>
- [11] Bardeen, J., Cooper, L.N. and Schrieffer, J.R. (1957) Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108, 1175-1204. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- [12] Gor'kov, L.P. (1959) Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the Theory of Superconductivity. *Soviet Physics JETP*, 36, 1364-1367.
- [13] Ginzburg, V.L. and Landau, L.D. (1950) On the Theory of Superconductivity. *Soviet Physics JETP*, 20, 1064.
- [14] Ginzburg, L.D. and Landau L.D. (2009) On the Theory of Superconductivity. In: *On Superconductivity and Superfluidity*, Springer, Berlin, 113-137.
- [15] Éliashberg, G.M. (1960) Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor. *Soviet Physics JETP*, 11, 696-702.
- [16] Bednorz, J.G. and Müller, K.A. (1986) Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift für Physik B—Condensed Matter*, 64, 189-193. <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- [17] Bucher, B., Karpinski, J., Kaldis, E. and Wachter, P. (1989) Strong Pressure Dependence of T_c of the New 80 K Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. *Physica C: Superconductivity*, 157, 478. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)90273-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)90273-6)
- [18] Hor, P.H., Gao, L., Meng, R.L., Huang, Z.J., *et al.* (1987) High-Pressure Study of the New Y-Ba-Cu-O Superconducting Compound System. *Physical Review Letters*, 58, 911. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.911>
- [19] Han, S.H., *et al.* (1988) Pressure Effects on the New High- T_c Superconductor Tl-Ba-Ca-Cu-O. *Physica C: Superconductivity*, 156, 113-115. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90114-1](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90114-1)
- [20] Maple, M.B., Ayoub, N.Y., Bjørnholm, T., Early, E.A., *et al.* (1989) Magnetism, Specific Heat, and Pressure-Dependent Resistivity of the Electron-Doped Compounds $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$). *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 162-164, 296. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)91029-0](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)91029-0)
- [21] Drozdov, A.P., Erements, M.I., Troyan, I.A., Ksenofontov, V. and Shylin, S.I. (2015) Conventional Superconductivity at 203 K at High Pressures in the Sulfur Hydride System. *Nature*, 525, 73-76. <https://doi.org/10.1038/nature14964>
- [22] Snider, E., Dasenbrock-Gammon, N., McBride, R., Debessai, M., *et al.* (2020)

- Room-Temperature Superconductivity in a Carbonaceous Sulfur Hydride. *Nature*, **586**, 373-377. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>
- [23] Kamihara, Y., Watanabe, M. and Hosono, H. (2008) Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3296-3297. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>
- [24] Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M. and Hosono, H. (2008) Superconductivity at 43 K in an Iron-Based Layered Compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Nature (London)*, **453**, 376-378. <https://doi.org/10.1038/nature06972>
- [25] Stewart, R.G. (2011) Superconductivity in Iron Compounds. *Reviews of Modern Physics*, **83**, 1589. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1589>
- [26] Rotter, M., Tegel, M. and Johrendt, D. (2008) Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 107006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107006>
- [27] Sefat, A.S., Jin, R., McGuire, M.A., Sales, B.C., Singh, D.J. and Mandrus, D. (2008) Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 117004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.117004>
- [28] Ni, N., Tillman, M.E., Yan, J.-Q., Kracher, A., Hannahs, S.T., Bud'ko, S.L. and Canfield, P.C. (2008) Effects of Co Substitution on Thermodynamic and Transport Properties and Anisotropic Hc_2 in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals. *Physical Review B*, **78**, Article ID: 214515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214515>
- [29] Kondo, T., Fernandes, R.M., Khasanov, R., Liu, Ch., Palczewski, A.D., et al. (2010) Rapid Communication Unexpected Fermi-Surface Nesting in the Pnictide Parent Compounds BaFe_2As_2 and CaFe_2As_2 Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 060507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.060507>
- [30] Canfield, P.C., Bud'ko, S.L., Ni, N., Yan, J.Q. and Kracher, A. (2009) Decoupling of the Superconducting and Magnetic/Structural Phase Transitions in Electron-Doped BaFe_2As_2 . *Physical Review B*, **80**, Article ID: 060501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.060501>
- [31] Mun, E.D., Bud'ko, S.L., Ni, N., Thaler, A.N. and Canfield, P.C. (2009) Thermoelectric Power and Hall Coefficient Measurements on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Co}$ and Cu). *Physical Review B*, **80**, Article ID: 054517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.054517>
- [32] Ni, N., Thaler, A., Kracher, A., Yan, J.Q., Bud'ko, S.L. and Canfield, P.C. (2009) Phase Diagrams of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals ($M = \text{Rh}$ and Pd). *Physical Review B*, **80**, Article ID: 024511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024511>
- [33] Mazin, I.I., Singh, D.J., Johannes, M.D. and Du, M.H. (2008) Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 057003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.057003>
- [34] Mazin, I.I. and Schmalian, J. (2009) Pairing Symmetry and Pairing State in Ferropnictides: Theoretical Overview. *Physica C: Superconductivity*, **469**, 614-627. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.03.019>
- [35] Singh, D.J. and Du, M.H. (2008) Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor near Itinerant Magnetism. *Physical Review Letters*, **100**, Article ID: 237003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.237003>
- [36] Norman, M.R. (2008) High-Temperature Superconductivity in the Iron Pnictides. *Physics*, **1**, 21. <https://doi.org/10.1103/Physics.1.21>

- [37] Norman, M.R. (2011) The Challenge of Unconventional Superconductivity. *Science*, 332, 196-200. <https://doi.org/10.1126/science.1200181>
- [38] Mazin, I.I. (2010) Superconductivity Gets an Iron Boost. *Nature*, 464, 183-186. <https://doi.org/10.1038/nature08914>
- [39] Wang, F. and Lee, D.H. (2011) The Electron-Pairing Mechanism of Iron-Based Superconductors. *Science*, 332, 200. <https://doi.org/10.1126/science.1200182>
- [40] Chubukov, A. (2012) Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 3, 57-92. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125055>
- [41] Kordyuk, A.A. (2012) Iron-Based Superconductors: Magnetism, Superconductivity, and Electronic Structure (Review Article). *Low Temperature Physics*, 38, 888. <https://doi.org/10.1063/1.4752092>
- [42] Baquero, R. (2014) La Superconductividad: Sus orígenes, sus teorías, sus problemas candentes hoy. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, 38, 18-33. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.152>
- [43] Prozorov, R., Kończykowski, M., Tanatar, M.A., Wen, H.H., Fernandes, R.M. and Canfield, P.C. (2019) Interplay between Superconductivity and Itinerant Magnetism in Underdoped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.2$) Probed by the Response to Controlled Point-Like Disorder. *NPJ Quantum Materials*, 4, Article No. 34. <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0171-2>
- [44] Kuroki, K., Onari, S., Arita, R., Usui, H., Tanaka, Y., Kontani, H. and Aoki, H. (2008) Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Physical Review Letters*, 101, Article ID: 087004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.087004>
- [45] Takimoto, T., Hotta, T. and Ueda, K. (2004) Strong-Coupling Theory of Superconductivity in a Degenerate Hubbard Model. *Physical Review B*, 69, Article ID: 104504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104504>
- [46] Onari, S. and Kontani, H. (2009) Violation of Anderson's Theorem for the Sign-Reversing s-Wave State of Iron-Pnictide Superconductors. *Physical Review Letters*, 103, Article ID: 177001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.177001>
- [47] Kontani, H. and Onari, S. (2010) Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model. *Physical Review Letters*, 104, Article ID: 157001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157001>
- [48] Si Q. and Abrahams, E. (2008) Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High Tc Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 101, Article ID: 076401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.076401>
- [49] Chen, W.Q., Yang, K.Y., Zhou, Y. and Hang, F.C., (2009) Strong Coupling Theory for Superconducting Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 102, Article ID: 047006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.047006>
- [50] Qazilbash, M.M., Hamlin, J.J., Baumbach, R.E., Zhang, L., Singh, D.J., Maple, M.B. and Basov, D.N. (2009) Electronic Correlations in the Iron Pnictides. *Nature Physics*, 5, 647-650. <https://doi.org/10.1038/nphys1343>
- [51] Haule, K., Shim, J.H. and Kotliar, G. (2008) Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Physical Review Letters*, 100, Article ID: 226402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.226402>
- [52] Laad, M.S., Craco, L., Leoni, S. and Rosner, H (2009) Electrodynamic Response of Incoherent Metals: Normal Phase of Iron Pnictides. *Physical Review B*, 79, Article ID: 024515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.024515>

- [53] Lee, P.A., Nagaosa, N. and Wen, X.G. (2006) Doping a Mott Insulator: Physics of High-Temperature Superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, **78**, 17. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17>
- [54] Anderson, P.W. (1987) The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity. *Science*, **235**, 1196-1198. <https://doi.org/10.1126/science.235.4793.1196>
- [55] Kivelson, S.A., Rokhsar, D.S. and Sethna, J.P. (1987) Topology of the Resonating Valence-Bond State: Solitons and High-Tc Superconductivity. *Physical Review B*, **35**, 8865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.8865>
- [56] Anderson, P.W., Baskaran, G., Zou, Z. and Hsu, T. (1987) Resonating-Valence-Bond Theory of Phase Transitions and Superconductivity in La_2CuO_4 -Based Compounds. *Physical Review Letters*, **58**, 2790. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2790>
- [57] Soullard, J., Pérez-Enriquez, R. and Kaplan, I. (2015) Comparative Study of Pure and Co-Doped BaFe_2As_2 . *Physical Review B*, **91**, Article ID: 184517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.184517>
- [58] Soullard, J. and Kaplan, I. (2016) Comparative Study of the Magnetic Structure of BaFe_2As_2 Doped with Co or Ni. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **29**, 3147-3154. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3626-8>
- [59] Columbié-Leyva, R., Soullard, J. and Kaplan, I. (2019) Electronic Structure Study of New Family of High-Tc Fe-Superconductors Based on BaFe_2As_2 in Presence of Dopants Rh and Pd. *MRS Advances*, **4**, 3365-3372. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.409>
- [60] Kaplan, I.G., Soullard, J., Hernández-Cobos, J. and Pandey, R. (1999) Electronic Structure of Ceramics at the MP2 Electron Correlation Level. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, 1049-1058. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/4/012>
- [61] Kaplan, I.G., Hernández-Cobos, J. and Soullard, J. (2000) Quantum Systems in Chemistry and Physics. Kluwer Academic, Dordrecht, 143-158.
- [62] Kaplan, I.G., Soullard, J. and Hernández-Cobos, J. (2002) Effect of Zn and Ni Substitution on the Local Electronic Structure of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconductor. *Physical Review B*, **65**, Article ID: 214509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214509>
- [63] Foster, J.P. and Weinhold, F. (1980) Natural Hybrid Orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 7211-7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- [64] Weinhold, F. and Landis, C.R. (2001) Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, **2**, 91-104. <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>
- [65] Glendening, E.D., Reed, A.E., Carpenter, J.E. and Weinhold, F. (2003) NBO Version 3.1.
- [66] Frisch, M.J., Trucks, G.W., *et al.* (2016) Gaussian 16 Revision A.03.
- [67] Kaplan, I.G. (2006) Intermolecular Interaction: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. John Wiley & Sons, Chichester, 367. <https://doi.org/10.1002/047086334X>
- [68] Wachters, A.J.H. (1970) Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, **52**, 1033-1036. <https://doi.org/10.1063/1.1673095>
- [69] Hay, P.J. (1977) Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations—Representation of 3D Orbitals in Transition-Metal Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, **66**, 4377-4384. <https://doi.org/10.1063/1.433731>

- [70] Raghavachari, K. and Trucks, G.W. (1989) Highly Correlated Systems. Excitation Energies of First Row Transition Metals Sc-Cu. *The Journal of Chemical Physics*, **91**, 1062-1065. <https://doi.org/10.1063/1.457230>
- [71] Binning, R.C. and Curtiss, L.A. (1990) Compact Contracted Basis-Sets for 3rd-Row Atoms: Ga-Kr. *Journal of Computational Chemistry*, **11**, 1206-1216. <https://doi.org/10.1002/jcc.540111013>
- [72] McGrath, M.P. and Radom, L. (1991) Extension of Gaussian-1 (G1) Theory to Bromine-Containing Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **94**, 511-516. <https://doi.org/10.1063/1.460367>
- [73] Curtiss, L.A., McGrath, M.P., Blaudeau, J.-P., Davis, N.E., Binning, R.C. and Radom, L. (1995) Extension of Gaussian-2 Theory to Molecules Containing Third-Row Atoms Ga-Kr. *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 6104-6113. <https://doi.org/10.1063/1.470438>
- [74] Dolg, M., Stoll, H., Savin, A. and Preuss, H. (1989) Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, **75**, 173-194. <https://doi.org/10.1007/BF00528565>
- [75] Küchle, W., Dolg, M., Stoll, H. and Preuss, H. (1994) Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Actinides. Parameter Sets and Test Calculations for Thorium and Thorium Monoxide. *The Journal of Chemical Physics*, **100**, 7535. <https://doi.org/10.1063/1.466847>
- [76] Kaupp, M., Schleyer, P.V.R., Stoll, H. and Preuss, H. (1991) Pseudopotential Approaches to Ca, Sr, and Ba Hydrides. Why Are Some Alkaline-Earth MX_2 Compounds Bent? *The Journal of Chemical Physics*, **94**, 1360-1366. <https://doi.org/10.1063/1.459993>
- [77] Andrae, D., Haeussermann, U., Dolg, M., Stoll, H. and Preuss, H. (1990) Energy adjusted ab initio pseudopotentials for the 2nd and 3rd row transition-elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, **77**, 123-141.

