



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

"DENSIDAD LOCAL DE SUSCEPTIBILIDAD DE ESPIN"

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

CARLOS AMADOR BEDOLLA

México, D. F.

1983



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.

INDICE.

I. INTRODUCCION.	... 1
II. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.	
a. Generalidades.	... 4
b. Susceptibilidad magnética de espín.	... 6
c. Modelo de Stoner.	...12
III. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA LOCAL DE ESPIN.	
a. Formalismo.	...14
b. Cálculo.	...23
IV. NIOBIO. RESULTADOS.	...31
V. CONCLUSIONES.	...35
VI. BIBLIOGRAFIA.	...46
APENDICE A.	...48

I. INTRODUCCION.

Este trabajo continúa una de las líneas de investigación seguidas por el Departamento de Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en los últimos años y, mas específicamente, la investigación del grupo de Materia Condensada. Este grupo ha desarrollado un formalismo para tratar sistemas de átomos ya sea que presenten una distribución espacial ordenada o no, principalmente sólidos cristalinos, amorfos y metales líquidos, y ha implementado el cálculo requerido por este formalismo, para obtener, en una primera etapa, la estructura electrónica del sistema, representada por la densidad de estados electrónicos. Este formalismo ha sido ampliamente utilizado para describir sólidos y líquidos de elementos representativos, transicionales, tierras raras, aleaciones, etc., con magníficos resultados⁽¹⁾. Este método ha sido adecuado además para tratar algunas otras propiedades de los sistemas tales como el enlace químico⁽²⁾, propiedades de transporte⁽³⁾, espectros fotoelectrónicos⁽⁴⁾, propiedades magnéticas⁽⁵⁾. Ha servido para calcular parámetros útiles en la descripción del fenómeno de superconductividad⁽⁶⁾, se ha empleado en la predicción e interpretación de propiedades ópticas⁽⁷⁾, etc. Es en esta línea que se inscribe el presente trabajo, en el que se plantea una extensión de los métodos para el cálculo de propiedades magnéticas dentro del mismo formalismo.

Las propiedades magnéticas de la materia constituyen un tema de investigación siempre actual, ya que, a pesar de haber sido estudiadas intensamente durante mucho tiempo, no han sido cabal y completamente explicadas. Así, en esta tesis se plantea la idea de aplicar métodos, ideas y conceptos desarrollados anteriormente por nosotros y por otros investigadores, generalizando éstos de una manera que, creemos, contribuirá a la solución del problema. Nuestro proyecto se centra en el cálculo de la susceptibilidad magnética local de espfn y en el establecimiento de

un criterio de estabilidad magnética local que permitirán la predicción tanto de las características magnéticas de metales sólidos o líquidos como de la existencia de antiferromagnetismo o ferromagnetismo itinerante. Este trabajo presenta una parte del proyecto: calculamos la susceptibilidad magnética local de espín, establecemos el criterio de estabilidad magnética local y lo aplicamos, como primer ejemplo a un sistema particular, el Niobio metálico que por ser magnéticamente estable puede servir para calibrar programas, métodos y analizar la utilidad de los conceptos básicos.

En la sección II presentamos algunas generalidades de la teoría del magnetismo, fundamentalmente aquellas que sirven de base a nuestro tratamiento del problema; así en IIa describimos someramente las características de la susceptibilidad magnética de un metal sin momentos localizados y la clasificación de las sustancias de acuerdo con el valor de ésta. Se ha mostrado conveniente separar el problema del cálculo de la susceptibilidad en dos partes, calculando primero el caso de un gas de electrones que no interactúan y posteriormente el efecto de las interacciones, de esta manera es posible expresarla como un cociente que representa el exacerbamiento medido con respecto al caso de no interacciones; la teoría en la cual está basada esta interpretación es la de Landau del líquido de Fermi y se describe en IIb. Para hacer posible el cálculo son necesarias algunas aproximaciones generales, el modelo que ha sido mas satisfactorio y por esto, mas ampliamente usado, es el denominado de Stoner que describimos en IIc.

El tratamiento numérico exacto de las interacciones mencionadas anteriormente es posible pero muy poco práctico, sin embargo, el tratamiento aproximado basado en la teoría de funcionales de la densidad electrónica produce un formalismo dentro del cual es posible efectuar el cálculo; este desarrollo se presenta en IIIa. El cálculo de la densidad electrónica se efectúa a través del método de cúmulos mencionado anteriormente, empleamos técnicas provenientes de la teoría de funcionales de la densidad y del método de dispersión múltiple; la secuencia del cálculo y

una breve descripción de los programas de computadora necesarios así como las fórmulas que permiten la obtención de resultados son presentados en la sección IIIb.

En IV presentamos los resultados obtenidos para Niobio, reservando para V las conclusiones y perspectivas de nuestro trabajo.

II. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

IIa. Generalidades.

Como se sabe la clasificación usual inicial, en grandes grupos, de las propiedades magnéticas está basada en la susceptibilidad magnética χ , definida a través de

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

en donde \underline{M} es la magnetización, definida como el momento magnético por mol y \underline{H} es la intensidad del campo magnético externo aplicado. La magnitud y el signo de χ servirán para distinguir entre dos tipos de sustancias: si $\chi < 0$ nos referimos a sustancias diamagnéticas y si $\chi > 0$ las llamamos paramagnéticas, esta clasificación incluye a la gran mayoría de las sustancias. Sin embargo existen sustancias con otro comportamiento, las que presentan orden magnético. En este caso, puede suceder que exista una magnetización finita aún en ausencia de campo y aún cuando esto no ocurra la ecuación (1) deja de ser válida, la relación entre \underline{M} y \underline{H} deja de ser lineal y no es posible definir una susceptibilidad.

Estos tres comportamientos están relacionados con la naturaleza de los entes responsables del magnetismo: nucleones y electrones. Los fenómenos magnéticos producidos por los primeros son siempre mucho menores que los producidos por los segundos de tal manera que, no tomarlos en cuenta en una primera aproximación no afecta esencialmente la descripción del sistema. Podemos asociar las distintas contribuciones a la susceptibilidad a fenómenos bien específicos, así, el efecto diamagnético es resultado de la inducción de una corriente eléctrica debida a la presencia de campo magnético, la cual modifica el momento orbital de los electrones y por tanto su momento magnético; una característica fundamental es que esta modificación en el momento magnético se produce en sentido opuesto al campo y por tanto la

susceptibilidad magnética será negativa; este fenómeno es característico de todos los sistemas electrónicos: átomos, iones, moléculas, sólidos, etc., si bien, en muchas ocasiones, es enmascarado por el paramagnetismo que es generalmente entre tres y cien veces mas intenso.

El paramagnetismo está causado por momentos magnéticos netos, ya sea del tipo orbital, de espín o ambos y que son orientados al aplicarse un campo magnético externo. Esta orientación provoca una magnetización en la dirección del campo la cual está asociada con una susceptibilidad magnética positiva. Una precisión pertinente es que en átomos o en aislantes y semiconductores con capas llenas no existirán momentos magnéticos netos ni será posible inducirlos y no será observado paramagnetismo, observándose únicamente el efecto diamagnético.

El ferromagnetismo ocurre en materiales en los que ya existe un momento magnético neto y consiste en un ordenamiento de éstos de tal manera que quedan dirigidos mas o menos en la misma dirección aún cuando no se aplique ningún campo magnético sobre la muestra. Este efecto de ordenamiento está producido esencialmente por la interacción de intercambio.

Al variar la temperatura se incrementan el número de colisiones entre átomos o la amplitud de las vibraciones en una malla, sabemos que en general este efecto no es suficientemente grande para alterar significativamente la configuración electrónica de los átomos, así entonces el diamagnetismo será independiente de la temperatura; sin embargo, el efecto térmico si es importante en la orientación de los momentos magnéticos permanentes en los átomos, esta orientación se tornará estadísticamente mas difícil conforme mayor sea la temperatura por tanto, la susceptibilidad paramagnética de una sustancia será fuertemente dependiente de la temperatura disminuyendo cuando ésta aumente. En el caso de sustancias con orden magnético el efecto de la temperatura es aún mas drástico observándose una transición a una fase paramagnética a cierta temperatura, llamada de Curie (T_C) en el caso de sistemas ferromagnéticos y de Néel (T_N) en el caso de sistemas antiferromagnéticos.

I Ib. Susceptibilidad magnética de espín.

La susceptibilidad magnética de espín es la constante de proporcionalidad entre la magnetización y el campo magnético externo cuando el origen de la primera es el desdoblamiento de las bandas de energía debido a la distinta acción del campo sobre los diferentes estados de espín. Los electrones con espín antiparalelo (-) al campo sufrirán un aumento en energía y los electrones con espín paralelo (+) una disminución. La ocupación de las bandas no permanece constante y cierto número de electrones con espín (-) pasarán a la banda de espín (+) (de menor energía) de tal manera que la energía mas alta ocupada (energía de Fermi, E_F) vuelva a ser común. En una primera aproximación el nuevo nivel de Fermi se encontrará a la mitad de la diferencia de energías (ΔE) debida al desdoblamiento (figura 1), esta situación corresponde a suponer $\Delta E \approx E_- - E_+$ o sea, toda la

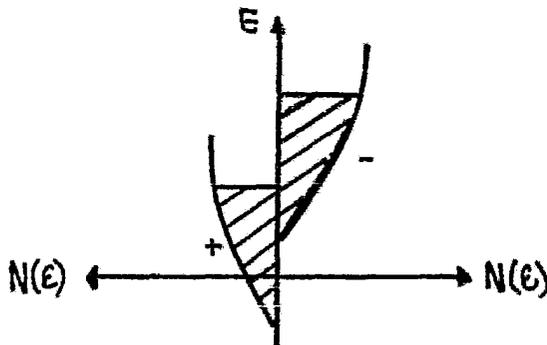


Figura 1.

energía disponible es empleada en la inversión del espín, y da lugar a una susceptibilidad que se conoce como de Pauli; si se incluye en el ΔE el término correspondiente a la mayor facilidad para lograr magnetización debida a la interacción de intercambio y correlación $\partial^2 E_{xc} / \partial m_x^2 \partial m_y^2$, se obtiene una susceptibilidad mayor que la de Pauli y se habla entonces de susceptibilidad exacerbada o de Stoner.

La susceptibilidad magnética de campo uniforme $\chi(0)$ ⁽⁸⁾

es importante por varias razones: la susceptibilidad magnética medida experimentalmente para un metal representa a la $\chi(o)$ más contribuciones del "core", diamagnetismo de electrones libres y, en metales de transición, paramagnetismo orbital. Cuando $\chi(o)$ se vuelve infinita o, más exactamente, cuando $[\chi(o)]^{-1}$ pasa por un cero y se convierte en negativa el estado no magnético se vuelve inestable con respecto a una polarización anti o ferromagnética.

Para partículas no interactuantes o para el tratamiento de Hartree-Fock de las interacciones, la manera más simple de calcular la susceptibilidad de campo uniforme es calculando la energía de un sistema con distintas esferas de Fermi para los distintos estados de espín + ó -, como función de la diferencia de sus tamaños; para la solución de Hartree-Fock la energía es

$$\mathcal{E} = \sum_n (n|T|n) + \frac{1}{2} \sum_{mn} (mn|G|mn) - \frac{1}{2} \sum_{mn} (mn|G|nm) \quad \dots(2)$$

en donde T es el operador de energía cinética, $G(r_i - r_j)$ es el potencial de interacción entre dos partículas i,j y m,n corren sobre los estados de una partícula ocupados. Si estos son del tipo de ondas planas que ocupan esferas de Fermi

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_- \quad \dots(3)$$

$$\mathcal{E}_\pm = N_\pm \left[\frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} k_{F\pm}^2 \right) + \frac{1}{2} \bar{G} - \frac{N_\pm}{2\Omega} \langle G(k - k') \rangle_\pm \right] \quad \dots(4)$$

con

$$N_\pm = \frac{\Omega}{6\pi^2} k_{F\pm}^3 \quad \dots(5)$$

el número de electrones de espín + ó -,

$$\bar{G} = \sum_n (mn | G | mn) = \frac{N}{\Omega} \int d^3r G(r) \quad \dots(6)$$

es el potencial Coulómbico, y $\langle G(\underline{k}-\underline{k}') \rangle_{\pm}$ es un promedio para \underline{k} y \underline{k}' corriendo sobre la esfera de Fermi con espín + ó -, del coeficiente de Fourier $G(\underline{k}-\underline{k}')$ donde

$$G(\underline{q}) = \int d^3r e^{-i\underline{q}\cdot\underline{r}} G(r) \quad \dots(7)$$

Definimos la magnetización relativa

$$\xi = (N_+ - N_-) / N \quad \dots(8)$$

y en términos de ésta, escribimos la energía (\mathcal{E} en u.a. Rydbergs y r_A en unidades de Bohr)

$$\frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{3}{20} \left(\frac{q\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_0^2} \left[(1+\xi)^{5/3} + (1-\xi)^{5/3} \right] - \frac{3}{8} \left(\frac{q}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_A} \left[(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} \right] \dots(9)$$

y la susceptibilidad de un gas de electrones por unidad de volumen es

$$\chi(o) = n \left(\frac{g \mu_B}{2} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left(\frac{E}{N} \right) \right]^{-1} = \frac{3 (\alpha g / 2)^2}{16 \pi r_s^3} \left[\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left(\frac{E}{N} \right)_{u.a.} \right]^{-1} \quad \dots (10)$$

en donde $n = N/\Omega$ es la densidad de partículas, μ_B es el magnetón de Bohr, g es el factor de Landé, $\alpha = 1/127$ es la constante de estructura fina y r_s es el parámetro usual de densidad definido por $\Omega/N = 4/3 \pi r_s^3$.

De esta manera se obtiene para el caso de no interacciones

$$\chi_{n.i.}(o) = \frac{3n}{2E_F} \left(\frac{g \mu_B}{2} \right)^2 \quad \dots (11)$$

y para el caso de Hartree-Fock con interacciones Coulómbicas

$$\chi(o) = \chi_{n.i.}(o) / [1 - 0.166 r_s] \quad \dots (12)$$

El efecto del principio de exclusión en mantener electrones de espines paralelos alejados provoca una disminución en la energía potencial al aumentar la magnetización, y por tanto el efecto del intercambio consistirá en aumentar la susceptibilidad, esto se muestra en el término negativo (energía potencial) que aparece en el denominador para el caso de Hartree-Fock. Sin embargo es importante llamar la atención sobre el hecho que la energía de correlación depende de la magnetización de una manera opuesta a la energía de intercambio, por tanto la verdadera susceptibilidad tendrá un valor entre los del caso de no in-

teracciones y el de Hartree-Fock.

En metales reales, el caso es distinto al del gas de electrones libres y es necesario incluir el efecto del potencial que en realidad sufren los electrones, que llamaremos potencial cristalino periódico aunque podemos estudiar así vidrios y líquidos metálicos.

Para electrones no interactuantes el potencial cristalino afecta la susceptibilidad (en campos magnéticos uniformes) sólo a través de la modificación de la densidad de estados en la superficie de Fermi. Para un metal no magnético la susceptibilidad de espín por unidad de volumen es el caso particular de (10)

$$\chi_{ni} = 2 \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{N(E_F)}{\Omega} \quad \dots(13)$$

en donde $N(E_F)$ es el número de estados electrónicos de un solo espín por unidad de energía al nivel de Fermi en un espécimen de volumen Ω . En esta aproximación "no interactuante", el cálculo de la susceptibilidad no involucra consideraciones de intercambio mas allá del uso del principio de exclusión de Pauli y la estadística de Fermi-Dirac.

Los efectos de las interacciones electrón-electrón son mas convenientemente discutidos en términos de la función de interacción de la teoría de Landau para el líquido de Fermi. Se define la energía de quasi-partículas $\mathcal{E}(\mathbf{k}, s)$ para el vector de onda \mathbf{k} , con espín s , y la función de interacción $f(\mathbf{k}, s; \mathbf{k}', s')$ en términos de la primera y segunda variaciones de la energía total \mathcal{E} con respecto a los números de ocupación (\mathbf{k} incluye tanto un vector de onda como un índice de banda).

Como en (10) el inverso de la susceptibilidad de espín de campo uniforme χ , mide el costo en energía de segundo orden para producir una polarización infinitesimal del espín. Supongamos que se pasa un número infinitesimal ΔN de electrones con espín - a espín +, ambos a la energía de Fermi, enton-

ces

$$\chi = \frac{4\mu_B^2}{\Omega} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \Delta N^2} \right]^{-1} \quad \dots (14)$$

Se puede entender a la susceptibilidad de espín como una relación entre la energía ganada al orientar el espín del electrón y la energía perdida por la necesidad de promoverlo a un estado desocupado de mayor energía.

Las simplificaciones mas comunmente usadas son dos:

i) Para metales no de transición las energías de intercambio y correlación frecuentemente se han supuesto, en una primera aproximación, iguales a las de un gas de electrones libres con la densidad adecuada. Esta aproximación está en desuso.

ii) Para metales de transición y tierras raras esto ya no es posible y en general se define una interacción de intercambio efectiva entre estados k y k' en la superficie de Fermi $I_{kk'}$ que se aproxima por una I

$$I = \frac{\int I_{kk'} P_{kk'} dk dk'}{\int P_{kk'} dk dk'} \quad \dots (15)$$

que incluye, en promedio, todos los efectos de intercambio y correlación; así la susceptibilidad se expresa finalmente por la fórmula

$$\chi = \frac{2\mu_B^2 N(E_F)}{1 - I N(E_F)} \quad \dots (16)$$

IIC. Modelo de Stoner.

La ecuación (16) introduce el concepto de exacerbamiento $[1 - I N(\epsilon_F)]^{-1}$ donde I recibe el nombre de integral de Stoner. Este modelo ha sido ampliamente empleado en la intención de correlacionar diversas propiedades de electrones de tipo d itinerantes en metales de transición y fué desarrollado originalmente por Stoner^{(9), (10)}. Ha sido usado para algunos efectos de la inclusión de la correlación en propiedades de metales de transición y aleaciones tales como el momento ferromagnético, la temperatura de Curie, la susceptibilidad paramagnética como función de la temperatura, el calor específico electrónico, etc.

El modelo, diseñado para permitir el cálculo de la función de partición a cualquier temperatura y campo magnético, requiere de las siguientes suposiciones en el caso de sólidos cristalinos:

- i) Los estados estacionarios posibles del metal están en una correspondencia uno a uno con los estados de los electrones no interactuantes en una o mas bandas de estados de Bloch. Esta suposición es análoga a la que se utiliza en la teoría de Landau del líquido de Fermi, pero va mas allá al suponer esta correspondencia aún cuando muchos electrones estén excitados.
- ii) La energía de cualquiera de estos estados estacionarios es la suma de un parámetro de energía de una partícula ϵ para cada electrón o hueco mas una energía de interacción que depende para cada material en una fase sólo de la componente z del espín total.
- iii) El parámetro de energía ϵ de la banda o bandas anteriormente mencionadas tiene una densidad de estados $N(\epsilon)$ que es sólo función de la energía, no de la temperatura ni de la concentración (en una aleación).
- iv) La energía de interacción de intercambio ϵ_{int} tiene también una forma funcional simple. En general ha sido tomada como

$$\epsilon_{int} = -\frac{1}{2} N_c k \Theta' \zeta^2 \quad \dots(17)$$

donde $N_e = N_+ + N_-$ es el número de electrones o huecos de ambos espines, ξ es la magnetización relativa, k es la constante de Boltzmann y Θ' es una constante con dimensiones de temperatura que posiblemente dependa de la composición de la aleación y de la fase del material.

En la siguiente sección se muestra el uso que se le ha dado al modelo y la manera como se emplea en el presente trabajo.

III. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA LOCAL DE ESPIN.

IIIa. Formalismo.

Describimos ahora una solución formal al problema de la susceptibilidad de espín basándonos en el trabajo de Vosko y Perdew⁽¹¹⁾.

Para electrones en un potencial escalar externo $v(\mathbf{r})$ y un campo magnético $B(\mathbf{r})$ en la dirección z ⁽¹²⁾:

i) La energía del estado basal puede escribirse como

$$E_{v,B}[n,m] = \int d\mathbf{r} \left\{ v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - B(\mathbf{r})m(\mathbf{r}) \right\} + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n,m] \quad \dots(18)$$

en donde G es un funcional universal de n y m , las densidades electrónicas y de momento magnético respectivamente, además $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ ($\sigma = + \text{ ó } -$), es la densidad electrónica para electrones con espín $+ \text{ ó } -$ de tal manera que $m(\mathbf{r}) = \mu_B [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})]$ y μ_B es el magnetón de Bohr. El funcional $G[n,m]$ contiene a la energía cinética y a la interacción de intercambio y correlación.

ii) $E_{v,B}$ es estacionaria con respecto a variaciones en $n(\mathbf{r})$ y $m(\mathbf{r})$ y las $n(\mathbf{r})$ y $m(\mathbf{r})$ correctas hacen (18) mínima.

Para un sistema paramagnético (m pequeña), basta desarrollar G alrededor del valor $m=0$

$$G[n,m] = G[n] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' m(\mathbf{r}) G[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n] m(\mathbf{r}') + \dots \quad \dots(19)$$

en donde $G[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n]$ es un funcional de n definido por

$$G[r, r'; n] \equiv \left. \frac{\delta^2 G[n, m]}{\delta m(r) \delta m(r')} \right|_{m=0} \quad \dots (20)$$

el término lineal en la expresión en m de $G[n, m]$ (19) es cero por simetría temporal. Debido a la propiedad estacionaria de (18) ⁽¹²⁾ se tiene que, a primer orden en B , n es la misma que para $m=0$ y se cumple

$$B(r) = \int dr' G[r, r'; n] m(r') \quad \dots (21)$$

Para encontrar la susceptibilidad se invierte formalmente la ecuación (21) definiendo el funcional de respuesta paramagnética $G^{-1}[r, r'; n]$ obteniéndose

$$m(r) = \int dr' G^{-1}[r, r'; n] B(r') \quad \dots (22)$$

de donde se deriva el funcional de la susceptibilidad

$$\chi[n] = \Omega^{-1} \int dr dr' G^{-1}[r, r'; n] \quad \dots (23)$$

donde Ω es el volumen del cristal.

La ecuación (23) es completamente general y exacta; sin embargo $G[r, r'; n]$ y $G^{-1}[r, r'; n]$, cantidades esenciales en la teoría, son desconocidas. Para llegar a una fórmula aproximada para $\chi[n]$

Kohn y Sham⁽¹³⁾ hace notar que para electrones en los que no haya dependencia del intercambio y correlación de $G[n, m]$ en m , el funcional es conocido; si llamamos a los funcionales correspondientes a este caso $G_A[n, m]$, $G_A[\rho, \rho'; n]$ y $G_A^{-1}[\rho, \rho'; n]$ se define $G_{xc}^{-1}[\rho, \rho'; n]$ por medio de

$$G^{-1}[\rho, \rho'; n] = G_A^{-1}[\rho, \rho'; n] + G_{xc}^{-1}[\rho, \rho'; n] \quad \dots(24)$$

notando que el funcional de susceptibilidad de espín para un sistema homogéneo interactuante se podrá obtener a partir de teoría de muchos cuerpos. Entonces, haciendo la aproximación de densidad uniforme sobre G_{xc}^{-1} en (24) se obtiene

$$\chi[n] \simeq \chi_A[n] + \Omega^{-1} \int d\epsilon \{ \chi_H(n(\epsilon)) - \chi(n(\epsilon)) \} \quad \dots(25)$$

en donde $\chi_0(n)$ es la susceptibilidad de un sistema homogéneo sin interacciones. El segundo término de (25) representa el exacerbamiento de intercambio y correlación de la susceptibilidad. Sin embargo esta aproximación no es la mas adecuada.

Se puede obtener una expresión mas útil de la siguiente manera. Se separa de $G[n, m]$, para un campo magnético en la dirección z , el funcional de la energía cinética

$$G[n, m] \equiv T_A[n, m] + E_{xc}[n, m] \quad \dots(26a)$$

$$\equiv T_A[n_+, n_-] + E_{xc}[n_+, n_-] \quad \dots(26b)$$

La restricción sobre (18) que debe ser estacionaria con respecto a variaciones en $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ da el conjunto autoconsistente de ecuaciones de Schroedinger monoeléctricas

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}[\mathbf{r}; n, m] - \sigma \mu_B (g(\mathbf{r}) - W_{xc}[\mathbf{r}; n, m]) \right\} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \dots (27)$$

donde $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del espín σ , y

$$n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r}) \dots (28)$$

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B \{ n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}) \} \dots (29)$$

$$v_{xc}[\mathbf{r}; n, m] = \frac{\partial E_{xc}[n, m]}{\partial n(\mathbf{r})} \dots (30)$$

$$W_{xc}[\mathbf{r}; n, m] = \frac{\partial E_{xc}[n, m]}{\partial m(\mathbf{r})} \dots (31)$$

Estas ecuaciones son completamente generales y se aplican tanto a los casos paramagnético como ferromagnético. Para tratar el caso paramagnético podemos desarrollar (30) y (31) en series de potencias alrededor de $m=0$, así, conservando sólo la potencia de m mas baja distinta de cero, se obtiene

$$v_{xc}[\mathbf{r}; n, m] \simeq v_{xc}[\mathbf{r}; n] + \int d\mathbf{r}' m(\mathbf{r}') \left. \frac{\partial^2 E_{xc}[n, m]}{\partial m(\mathbf{r}') \partial n(\mathbf{r})} \right|_{m=0} \dots (32)$$

$$W_{xc}[\mathbf{r}; n, m] \simeq W_{xc}[\mathbf{r}; n, m=0] + \int d\mathbf{r}' m(\mathbf{r}') \left. \frac{\partial^2 E_{xc}[n, m]}{\partial m(\mathbf{r}') \partial m(\mathbf{r})} \right|_{m=0} \dots (33)$$

Por simetría temporal $W_{xc}[\underline{r}; n, m=0] = 0$. Las derivadas funcionales de segundo orden en (32) y (33) pueden relacionarse con $G_{xc}[\underline{r}, \underline{r}'; n]$ haciendo expansiones análogas a (19)

$$G_{\Delta} [n, m] \equiv T_{\Delta} [n, m] + E_{xc} [n] \quad \dots (34a)$$

$$= T_{\Delta} [n] + E_{xc} [n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' m(\underline{r}) G_{\Delta} [\underline{r}, \underline{r}'; n] m(\underline{r}') \quad \dots (34b)$$

$$G_{xc} [n, m] = E_{xc} [n, m] - E_{xc} [n] \\ = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' m(\underline{r}) G_{xc} [\underline{r}, \underline{r}'; n] m(\underline{r}') + \dots \quad \dots (35)$$

De (35) se sigue que

$$\left. \frac{\partial^2 E_{xc} [n, m]}{\partial m(\underline{r}') \partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} = \int d\underline{r}'' m(\underline{r}'') \left. \frac{\partial G_{xc} [\underline{r}, \underline{r}''; n]}{\partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} = 0 \quad \dots (36)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{xc} [n, m]}{\partial m(\underline{r}') \partial m(\underline{r})} \right|_{m=0} = G_{xc} [\underline{r}, \underline{r}'; n] \quad \dots (37)$$

La ecuación (27) se reescribe como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\underline{r}) + v_{xc}(\underline{r}) + v_{xc}[\underline{r}; n] - \sigma_{\uparrow\downarrow} B_{\text{eff}}(\underline{r}) \right\} \psi_{i\sigma}(\underline{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\underline{r}) \quad \dots (38)$$

donde

$$B_{\text{eff}}(\underline{r}) = B(\underline{r}) - \int d\underline{r}' G_{xc} [\underline{r}, \underline{r}'; n] m(\underline{r}') \quad \dots (39)$$

La solución autoconsistente de (38) daría $n(\epsilon)$ y $m(\epsilon)$ correctos a primer orden en B , pero incluiría términos de orden mas altos que no serían realmente autoconsistentes con las aproximaciones (32) y (33). Para resolver el problema de manera formal se debe emplear teoría de perturbaciones autoconsistente a primer orden siendo la perturbación $\sigma \mu_0 B_{\text{eff}}(\epsilon)$. El resultado que se obtiene, es que resolver (38) equivale a resolver la ecuación integral

$$m(\epsilon) = \int d\epsilon' G_{\Delta}^{-1}[\epsilon, \epsilon'; n] \left\{ B(\epsilon') - \int d\epsilon'' G_{Xe}[\epsilon', \epsilon''; n] m(\epsilon'') \right\} \dots (40)$$

Janak⁽¹⁴⁾ reescribe (40) como

$$m(\epsilon) = \int d\epsilon' \chi(\epsilon, \epsilon') [H_e(\epsilon') - K(\epsilon') m(\epsilon')] \dots (41)$$

donde $H_e(\epsilon)$ es el campo externo relacionado con B por

$$B(\epsilon) = \mu_0 [H_e(\epsilon) + M(\epsilon)] \dots (42)$$

y $\chi(\epsilon, \epsilon')$ es la susceptibilidad en espacio real sin exacerbar. El término $K(\epsilon)m(\epsilon)$ representa el exacerbamiento de intercambio y correlación, por tanto la ecuación (41) es la magnetización como respuesta total al campo magnético. $K(\epsilon)$ viene dado por el límite local, $r \rightarrow r'$, de (37).

Para un campo uniforme se ha propuesto^{(11), (13)} una solución formal aproximada como función de la densidad de espín

$\gamma(\epsilon)$ producida por un desdoblamiento infinitesimal de Stoner en las bandas reales. Definimos esta densidad de espín por

$$\gamma(\epsilon) = \sum_{i,L} \frac{r_i^L(\epsilon_F) | \chi_{i,L}(\epsilon, \epsilon_F) |^2}{N(\epsilon_F)} \quad \dots(43)$$

donde $N(\epsilon_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi y $r_i^L(\epsilon_F)$ son los coeficientes de dispersión múltiple definidos por

$$r_i^L(\epsilon) = \frac{\text{Im } G_{ii,LL}^+(\epsilon)}{\text{Im } g_{ii,LL}(\epsilon)} \quad \dots(44)$$

en donde $G_{ii,LL}^+(\epsilon)$ es el propagador del cúmulo y $g_{ii,LL}(\epsilon)$ es el propagador de un solo dispersor. Los coeficientes de dispersión múltiple proporcionan una medida de la presencia de electrones de ciertas ℓ y m pertenecientes al i -ésimo centro a la energía ϵ con las condiciones a la frontera de materia condensada; es así que la densidad de espín se construye incluyendo el peso relativo de cada tipo de electrones.

Esta función es importante ya que debido a la ortogonalidad de las funciones de Bloch tenemos

$$\int \chi(\epsilon, r') dr' = \int \chi(r', \epsilon) dr' = N(\epsilon_F) \gamma(\epsilon) \quad \dots(45)$$

y con esto la ecuación (41) para un campo magnético uniforme se puede escribir como

$$m(\epsilon) = H_0 N(\epsilon_F) \gamma(\epsilon) - \int dr' \chi(\epsilon, r') K(r') m(r') \quad \dots(46)$$

para resolverla intentamos una aproximación de respuesta lineal para $m(\epsilon)$

$$m(\epsilon) \simeq C \chi(\epsilon) \quad \dots(47)$$

y así podemos integrar (46) para encontrar C ya que por definición de $\chi(\epsilon)$

$$\int d\epsilon' \chi(\epsilon') = 1 \quad \dots(48)$$

encontrando

$$C = H_0 N(\epsilon_F) / [1 + N(\epsilon_F) \int d\epsilon' \chi^2(\epsilon') K(\epsilon')] \quad \dots(49)$$

y

$$m(\epsilon) \simeq C \chi(\epsilon) = H_0 N(\epsilon_F) / [1 + N(\epsilon_F) \int d\epsilon' \chi^2(\epsilon') K(\epsilon')] \quad \dots(50)$$

Es importante hacer notar como el campo uniforme se ha factorizado automáticamente en esta expresión.

Definimos una primera densidad local de susceptibilidad exacerbada de espín $\chi(\epsilon)$ a través de

$$m(\epsilon) \equiv \chi(\epsilon) H_0 \quad \dots(51)$$

sustituyendo en (50) encontramos

$$\chi(\epsilon) = N(\epsilon_F) \gamma(\epsilon) / [1 + N(\epsilon_F) \int d\epsilon' \gamma^2(\epsilon') K(\epsilon')] \quad \dots (52)$$

Sucede que $K(\epsilon)$ es siempre negativa⁽¹⁴⁾, entonces

$$\chi(\epsilon) = N(\epsilon_F) \gamma(\epsilon) / [1 + N(\epsilon_F) I] \quad \dots (53)$$

definiéndose la integral de intercambio o parámetro de Stoner como

$$I = \int_{WS} d\epsilon \gamma^2(\epsilon) |K(\epsilon)| \quad \dots (54)$$

aún cuando esta integral, debido a la definición de $K(\epsilon)$ incluye también efectos de correlación en la medida en que el funcional empleado lo haga.

La cantidad entre paréntesis en la ecuación (53) proporciona un criterio de estabilidad magnética

$1 - N(\epsilon_F) I > 0$ corresponde al caso normal (paramagnético)

$1 - N(\epsilon_F) I \leq 0$ corresponde al caso de inestabilidad magnética (ferro o antiferromagnética)

este último caso estará asociado entonces con una gran densidad de estados al nivel de Fermi y/o con una gran integral de intercambio debida a una alta densidad de espín.

Otra, segunda manera de definir una densidad local de susceptibilidad consiste en hacer el desarrollo anterior utilizando un volumen de integración V sumamente pequeño y así obtener $\chi(\mathbf{r}) = \chi$ en ese volumen por lo que de (48) $\chi = 1/V$ y

$$N(E_F) = \sum_{i\ell} r_i^L(E_F) | \chi_{i,\ell}(\mathbf{r}, E_F) |^2 V \quad \dots(55)$$

$$I = |K(\mathbf{r})|/V \quad \dots(56)$$

ambas definiciones para $\chi(\mathbf{r})$ serán usadas en el ejemplo que presentaremos.

IIIb. Cálculo.

El cálculo de la susceptibilidad magnética local y la aplicación del criterio de estabilidad magnética se realiza de la siguiente manera:

i) Se debe obtener la estructura electrónica del metal para encontrar entre otros datos iniciales la energía de Fermi y la densidad de estados correspondiente. Este cálculo se debe hacer dentro de algún modelo; el empleado por nosotros ha sido descrito ampliamente en otros trabajos^{(15), (16), (17)} y consiste esencialmente en: la obtención de una densidad electrónica atómica dependiente de espín esféricamente simétrica para el átomo libre; la ocupación de los estados electrónicos se asigna igual a la que se supone existe en el sólido o a la que resulta de un proceso de autoconsistencia, este cálculo se realiza por medio de un programa de computadora llamado HEX^{(17), (18)} en el que se utiliza, para describir al potencial un funcional de intercambio estadístico

χ_{dep} con los parámetros universales $\alpha = 2/3$ y $\beta = 0.003$.

Se construye un potencial representativo del cristal⁽¹⁶⁾

dividiendo el espacio en regiones o celdas alrededor de cada sitio de la malla, esféricamente simétricas en el caso de la aproximación "muffin-tin" y se construye una densidad electrónica inicial superponiendo las densidades electrónicas previamente obtenidas para los átomos centrados en cada una de estas regiones o sea, de cierto número, suficientemente grande de capas de vecinos alrededor de un átomo central, de esta manera se obtiene un potencial representativo del cristal; se realiza a este nivel, un proceso de autoconsistencia por componente del momento angular de un solo átomo frente a ese potencial (aproximación de un solo sitio), integrando ésta y obteniendo así una energía de Fermi y una ocupación de los estados electrónicos, ésta es comparada con la supuesta originalmente y si es necesario se repite el proceso, logrando así la autoconsistencia en ocupación de estados (n,l) ; el programa utilizado, CRYSDERI, proporciona además los corrimientos de fase $\eta_l(\epsilon)$ que representan el efecto del potencial del cristal. Estos corrimientos de fase son utilizados para calcular, por medio de un programa de dispersión múltiple (MSR), la densidad de estados $N(\epsilon)$ de un cúmulo pequeño de átomos representativo del sólido y con la mayor simetría posible en el potencial del cristal; así se obtiene una nueva densidad de estados, también resuelta por l y m que sirve para encontrar el nivel de Fermi y su correspondiente densidad de estados. Esta última parte del cálculo merece un comentario adicional; está basada en la construcción del propagador $G_{iL,lL}$ del cúmulo⁽¹⁵⁾. La secuencia es: calcular las matrices k de un sólo centro o dispersor:

$$k_{L'L} = k_L \delta_{L'L} \quad \dots(57)$$

con

$$k_L = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \tan \eta_L(\epsilon) \quad \dots(58)$$

Construimos el propagador de estados libres $G_{0L,lL}^+$ como

$$G_{0L'L}^+ = \sqrt{E} \sum_{L_1} 4\pi i^{L_1} h_{L_1}^+ (\sqrt{E} |e - e'|) C_{L'L}^{L_1} Y_{L_1}(r) \quad \dots(59)$$

con éste formamos la matriz $(1 - G_0^+ k)$ y la invertimos, así obtenemos

$$G^+ = G_0^+ (1 - G_0^+ k)^{-1} \quad \dots(60)$$

Calculamos el propagador de un solo dispersor como

$$g_{LL}^+ = - \frac{i\sqrt{E}}{1 - i\sqrt{E}k_L} \quad \dots(61)$$

y definimos los coeficientes de dispersión múltiple^{(2), (5)} como

$$r_L(E) = \frac{\text{Im } G_{LL}^+(E)}{\text{Im } g_{LL}^+(E)} \quad \dots(62)$$

que representan una medida del efecto real del cristal y la presencia de un cierto número de vecinos, comparada con el efecto de este potencial sobre un solo átomo del sólido. Así entonces, la densidad de estados del metal estará dada por

$$N_i(E) = \sum_L r_i^L(E) n_i^L(E) = \sum_L r_i^L \int n_i^L(E, r) dr \quad \dots(63)$$

donde $n_i^L(E)$ es la densidad de estados en la aproximación de un solo sitio dada alternativamente por

$$N_L^{\pm}(\epsilon) = \left\{ \frac{4\pi}{\epsilon^{3/2}} \int_0^{r_{ms}} j(kr) r^2 dr + \frac{2}{\pi} \frac{dN_e(\epsilon)}{d\epsilon} \right\} \quad \dots (64)$$

Como se ha visto nuestro cálculo proporciona los coeficientes de dispersión múltiple para toda $L=(\ell, m)$, en general no estaremos interesados en el ejemplo presente en la resolución por m , por tanto promediamos los v_L obteniendo v_e .

ii) Procedemos ahora a describir el cálculo de la susceptibilidad magnética local.

Como se recordará, una cantidad esencial en el cálculo es el potencial de intercambio y correlación, empleamos un funcional de la densidad $\chi_{\alpha\beta}$ definido por

$$V_{xc} = \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \left[-6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \right] \quad \dots (65)$$

$$G(\rho) = \rho^{-2/3} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right] \quad \dots (66)$$

Los parámetros universales $\alpha = 2/3$ y $\beta = 0.0025$. De acuerdo con la ecuación (37) debemos calcular

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho; m]}{\partial m(\underline{r}) \partial m(\underline{r}')} \Big|_{m=0} \quad \dots (67)$$

o equivalentemente

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial m} \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial m} V_{xc}[\rho] \right\} \quad \dots (68)$$

La magnetización m es:

$$m(\rho) = \rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow} \quad \dots(69)$$

con

$$\rho = \rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow} \quad \dots(70)$$

la densidad electrónica total es constante

$$d\rho = 0 = d\rho^{\uparrow} + d\rho^{\downarrow} \quad \dots(71)$$

y un cambio en ella produce un cambio en la magnetización

$$dm = d\rho^{\uparrow} - d\rho^{\downarrow} = 2d\rho^{\uparrow} \quad \dots(72)$$

en el caso de espín restringido ρ^{\uparrow} es 1/2 de la densidad total y

$$\frac{dm}{d\rho^{\uparrow}} = 2 \quad \dots(73)$$

con esto, la ecuación (68) se puede escribir como

$$K(r) = \frac{1}{8} \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad \dots(74)$$

o sea

$$K(r) = \frac{1}{8} \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \left[-\frac{6\alpha}{3} \left(\frac{\beta}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{-2/3} \right] + \frac{1}{8} V_{xc}(\rho) \frac{\beta G'(\rho)}{\alpha} \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \quad (75)$$

esta cantidad se calcula en la parte principal del programa CRYSDERI. Para simplificar el cálculo se usó una aproximación importante: suponer que la función $G(\rho)$ de (66) varía lentamente con ρ en comparación con la función $\rho^{1/3}$ y no usar el segundo término de (75).

La función $K(r)$ es enviada a la subrutina LOGDER. En esta subrutina escribimos las formas asintóticas de las funciones de onda para estados de dispersión ⁽²¹⁾, en regiones donde el potencial es constante, como

$$R_\ell(r) = \sin \eta_\ell j_\ell(kr) - \cos \eta_\ell n_\ell(kr) \quad \dots (76)$$

$j_\ell(kr)$ y $n_\ell(kr)$ son las funciones esféricas de Bessel y Neumann respectivamente, la función $R_\ell(r)$ sirve para normalizar a la función de onda, correspondiente a esa ℓ , dentro del cristal, obteniéndose la $\chi_{i\ell}^i(r, E)$ que evaluada a la energía de Fermi, calculada en (i), servirá para conocer (43)

$$\chi_{i\ell}^i(r) = \frac{r_i^\ell(E_F) |\chi_{i\ell}(r, E_F)|^2}{N(E_F)} = \frac{v_i^\ell(E_F, r)}{N(E_F)} \quad \dots (77)$$

Toda vez que se conocen los coeficientes de dispersión múltiple $v_i^\ell(E_F)$ al nivel de Fermi y que, con las funciones $\chi_{i\ell}(r, E)$ renormalizadas calculamos una nueva densidad de estados de un solo si-

tio, y con ésta, los coeficientes de dispersión múltiple y (63), una nueva densidad de estados al nivel de Fermi.

El resto del cálculo se realiza en la subrutina SUSCEP presentada en el apéndice A. Calculamos una cantidad equivalente al integrando de (54)

$$I_{\ell, \ell'}(r) = \gamma_{\ell}(r) \gamma_{\ell'}(r) |K(r)| \quad \dots (78)$$

en donde separamos las contribuciones a la integral de intercambio por ℓ ($\ell = \ell'$) e incluimos los términos cruzados ($\ell \neq \ell'$) ; integrando estas cantidades obtenemos la integral de intercambio

$I_{\ell \ell'}$, la integral de intercambio total será directamente la suma de todas las $I_{\ell \ell'}$. De aquí se obtiene el parámetro de Stoner I por integración en la esfera de Wigner-Seitz del átomo.

Definimos por otro lado la densidad local del parámetro de Stoner como

$$I(r) = \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ \ell \neq \ell'}} \gamma_{\ell}(r) \gamma_{\ell'}(r) |K(r)| / \gamma^2(r) \quad \dots (79)$$

$$\gamma(r) = \sum_{\ell} \gamma_{\ell}(r) \quad \dots (80)$$

que usa localmente la teoría de Vosko y Perdew y por lo tanto, con condiciones a la frontera adecuadas, conserva el significado de una medida del exacerbamiento de la susceptibilidad de espín por electrón alrededor de r . Así la susceptibilidad local exacerbada de espín será

$$\chi_{\ell}(r) = \frac{\gamma_{\ell}(r)}{1 - \gamma_{\ell}(r) I(r)} \quad \dots (81)$$

y tenemos un criterio de inestabilidad magnética local

$$1 - \gamma(r)I(r) > 0 \quad \dots(82)$$

de esta manera podemos encontrar ferromagnetismo a ciertos valores del radio, aún cuando el sistema sea en conjunto paramagnético; esta característica se identifica con el ferromagnetismo itinerante. El ejemplo usado en esta tesis no debe presentar este efecto de acuerdo a sus propiedades medidas experimentalmente.

IV. NIOBIO. RESULTADOS.

La elección del Niobio para aplicar el método desarrollado en la sección anterior obedeció a diversas causas. Como se ha visto es necesaria la obtención de muchas cantidades intermedias en el cálculo de la susceptibilidad magnética local; cada una de estas cantidades requiere de un cálculo que, si bien mecanizado, es muy laborioso y complejo, en el cual se están probando de hecho, nuestros métodos; esta razón hizo que escogiéramos un tipo de sistema (un metal de transición) que estamos seguros de describir correctamente, esto es, un sistema para el cual la convergencia en las diversas cantidades que la exigen se alcanza rápidamente; y para el que son bien conocidas las propiedades tanto electrónicas como magnéticas . Ahora bien, este es el primer cálculo que se hace con este formalismo de tal manera que escogimos un metal paramagnético normal, en la idea de calibrar el método.

El Niobio es un metal ligeramente paramagnético, con una susceptibilidad magnética molar de 195×10^{-6} emu/mol⁽¹⁹⁾, su estructura cristalina es BCC con una constante de malla de 3.30Å.

El cálculo se hizo asignando inicialmente al Niobio, para la obtención de la densidad electrónica atómica, la ocupación $5s^{0.36} 5p^{0.80} 4d^{3.51} 4f^{0.33}$, los resultados están graficados en las figuras 2 a 4, los resultados numéricos para materia condensada son los siguientes:

TABLA 1.

Ocupación de la banda de conducción.	s	p	d	f
Un solo sitio.	0.45	0.22	4.21	0.12
Dispersión múltiple.	0.60	0.63	3.77	--

En un cálculo futuro la ocupación de la banda d debe aumentarse, lo cual la pondrá a energías un poco mayores y aumentará en consecuencia la densidad de estados al nivel de Fermi. Esto no debe afectar sin embargo el análisis general aquí presentado si bien no permitirá comparar directamente con el experimento.

TABLA 2.

	s	p	d
Corrimientos de fase al nivel de Fermi.	-0.9126	-0.3667	1.4853
Coefficientes de dispersión múltiple al nivel de Fermi.	0.10	3.00	0.17

TABLA 3.

	Este trabajo	MJW ⁽²⁰⁾
Nivel de Fermi.	0.72	0.68
Densidad de estados.	9.10	19.00

Resultados que estamos comparando con los cálculos autoconsistentes reportados por Moruzzi, Janak, Williams, nótese la mayor densidad de estados al nivel de Fermi.

Los resultados obtenidos para la integral de intercambio parcial según la fórmula (78) integrada según (54) y la integral de intercambio total son:

TABLA 4.

l	l'	$I_{ll'}$
s	s	5.2622×10^{-5}
s	p	2.7714×10^{-3}
p	p	1.6188×10^{-1}
s	d	1.1013×10^{-3}
p	d	5.2294×10^{-2}
d	d	5.3272×10^{-2}
Total		2.7131×10^{-1}

es importante notar la magnitud relativa de las contribuciones a la integral de intercambio, la "p-p" es muy grande y se debe a que el CDM para $l=1$ es muy grande (3.00), de hecho esta contribución es mas de la mitad del total, o sea el exacerbamiento Niobio se debe fundamentalmente a este tipo de electrones y en menor medida a la interacción de electrones "p-d" y "d-d" las que, juntas constituyen el 99% del total.

El criterio de estabilidad magnética (53) se satisface ya que

$$1 - N(\epsilon_F)I = 1 - 0.2469 = 0.7531 > 0$$

obteniéndose como se esperaba que el Niobio es un metal ligeramente paramagnético.

El criterio de estabilidad magnética local (82) nos permite saber en qué regiones del átomo es mas fácil inducir momentos magnéticos; se encuentra graficado en la figura 5 ,donde se observa que el Niobio es más paramagnético en la frontera con la región intersticial, donde esta cantidad es menor, o sea, donde interactúan los electrones de mas de un átomo y donde finalmente, es que se establece el enlace. Para el Niobio el miembro derecho de la desigualdad(82) nunca es menor que 0.7 lo que indica que el metal es en todos puntos sólo ligeramente paramagnético.

El promedio esférico de la densidad de susceptibilidad local exacerbada de espín $\bar{\chi}_l(r)$ calculada según (81) nos indica como varía la respuesta al campo externo aplicado en función del radio al centro atómico, la figura 6 corresponde a $l=0$ y como esperábamos es muy pequeña, los nodos en ésta corresponden a casos en que localmente los electrones de tipo s no contribuyen al paramagnetismo, la máxima susceptibilidad de este tipo se observa a grandes distancias del núcleo, en la región intersticial; la figura 7 presenta el caso $l=1$, es muy grande en concordancia con el valor de I_{ll} , su máximo se encuentra también en la región intersticial; la figura 8 ($l=2$) muestra el máximo a un radio menor pero que también está ya en la región interatómica. Nótese los cambios de escala.

En la figura 9 se grafican estas tres contribuciones juntas para efectos de comparación y en la figura 10 su suma, o sea la densidad de susceptibilidad local exacerbada de espín total.

La susceptibilidad magnética total de espín es⁽¹⁴⁾

$$\chi_M = \frac{g\mu_B}{4} \frac{\chi}{\chi_0} N(E_F) \quad \dots(83)$$

$$\text{exacerbamiento} = \frac{\chi}{\chi_0} \quad \dots(84)$$

los valores que obtenemos por integración en la esfera de Wigner-Seitz, de acuerdo con las dos definiciones de la susceptibilidad local, ecuaciones (53) y (81) son

TABLA 5.

	1	0	1	2	Total
Ecuación (53)		0.31	16.41	11.99	28.71 x10 ⁻⁶ emu/mol
Ecuación (81)		0.31	16.90	11.28	18.49 x10 ⁻⁶ emu/mol

los resultados son similares si bien la ecuación (81) proporciona mayor información del comportamiento local del sistema. Los valores obtenidos son muy bajos debido a la muy baja densidad de estados al nivel de Fermi que disminuye tanto a la χ_0 como al exacerbamiento. Esto se debió a la baja ocupación inicial de la banda d según la Tabla 1, su comparación directa con el valor medido experimentalmente es posible si se incluyen otros efectos paramagnéticos, el diamagnetismo de los electrones interiores y el de la banda de conducción.

V. CONCLUSIONES,

La aplicación de este método al Niobio metálico nos permite concluir lo siguiente:

i) El método describe adecuadamente las características fundamentales de un metal paramagnético; en este sentido se cumple el objetivo planteado en esta tesis, se ha calibrado inicialmente el método, se ha visto la utilidad de los conceptos aquí presentados y se ha comprobado, otra vez, que la descripción del sistema por el método de dispersión múltiple es muy adecuada y permite la predicción correcta de otra propiedad de los sistemas. Sin embargo es imperativa la implementación de algún criterio más estricto para la autoconsistencia en estos cálculos.

ii) El Niobio es un metal ligeramente paramagnético incluso localmente, el exacerbamiento más grande que se presenta es de 1.39 veces la susceptibilidad de un gas de electrones homogéneo de la misma densidad.

iii) La mayor susceptibilidad de espín que alcanza el Niobio aparece lejos del núcleo, en la región intersticial, lo que indica una mayor facilidad de inducir momentos magnéticos en los electrones más externos que indica a su vez mayor facilidad de formar enlaces que la que se esperaría dada su susceptibilidad macroscópica.

La continuación de este trabajo es directa y se ha hecho evidente a lo largo de esta tesis, consiste en su aplicación a sistemas que presenten inestabilidades magnéticas (sistemas ferro o antiferromagnéticos) en los que esperamos terminar de comprobar su eficacia para poder aplicarlo a casos en los que las inestabilidades tenga carácter local o sea, a sistemas que presentan ferromagnetismo itinerante. Sobre estas líneas se está ya trabajando y esperamos contar con resultados en poco tiempo.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS.

Figura 2. Corrimientos de fase $\nu_{\ell}(\epsilon)$ de Nb.Vint:potencial inters-ticial. (22).

Figura 3. Densidad de estados acumulada por ℓ , $N(\epsilon)$. (22)

Figura 4. Coeficientes de dispersión múltiple CDM (multiple scattering ratios MSR⁽²²⁾).

Figura 5. Criterio de estabilidad magnética local (82).

Figura 6. Densidad de susceptibilidad de espín para $\ell=0$, "s".

Figura 7. Densidad de susceptibilidad de espín para $\ell=1$, "p".

Figura 8. Densidad de susceptibilidad de espín para $\ell=2$, "d".

Figura 9. Densidad de susceptibilidad de espín resuelta por ℓ .

Figura 10. Densidad de susceptibilidad de espín total.

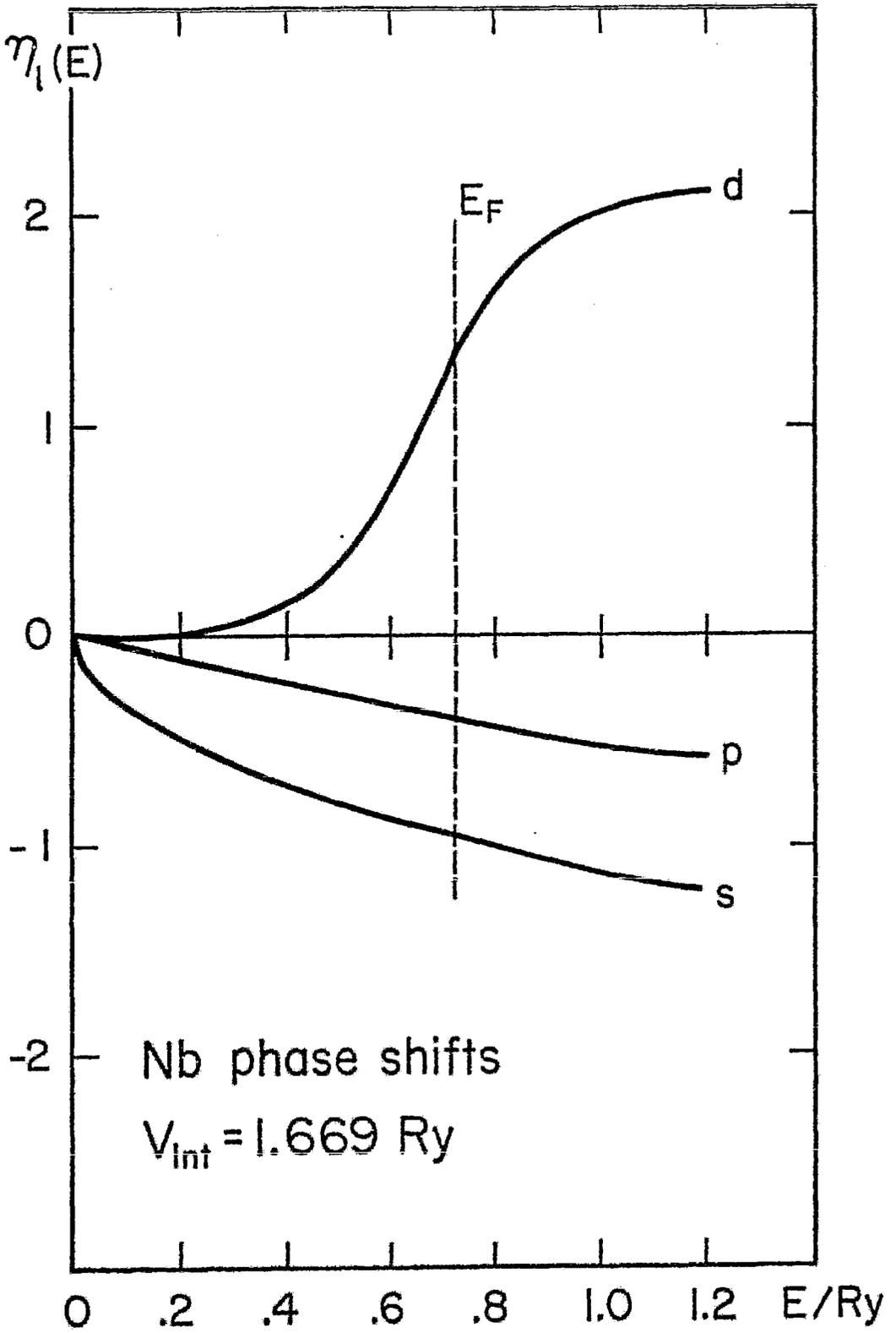


Figura 2.

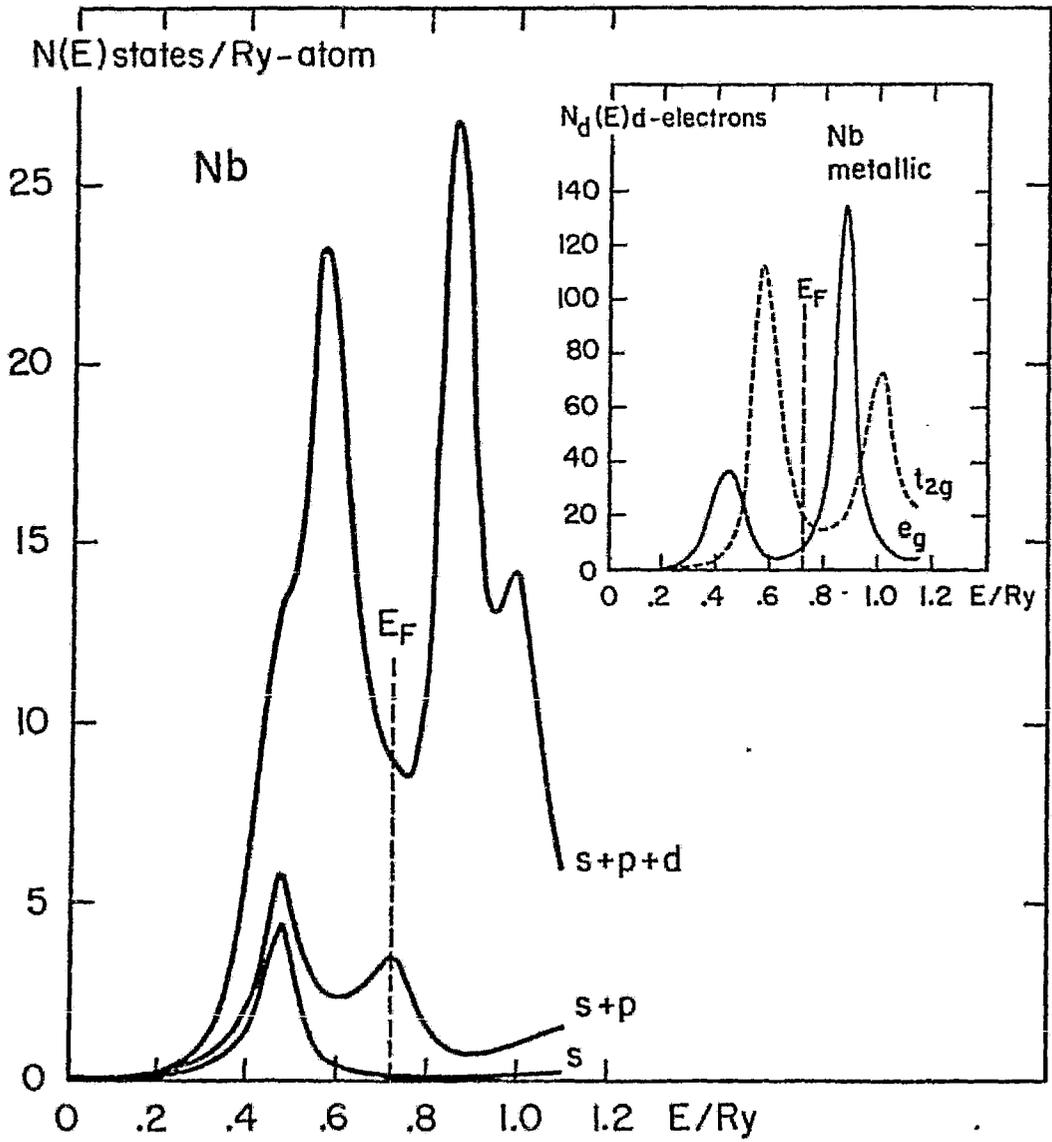


Figura 3.

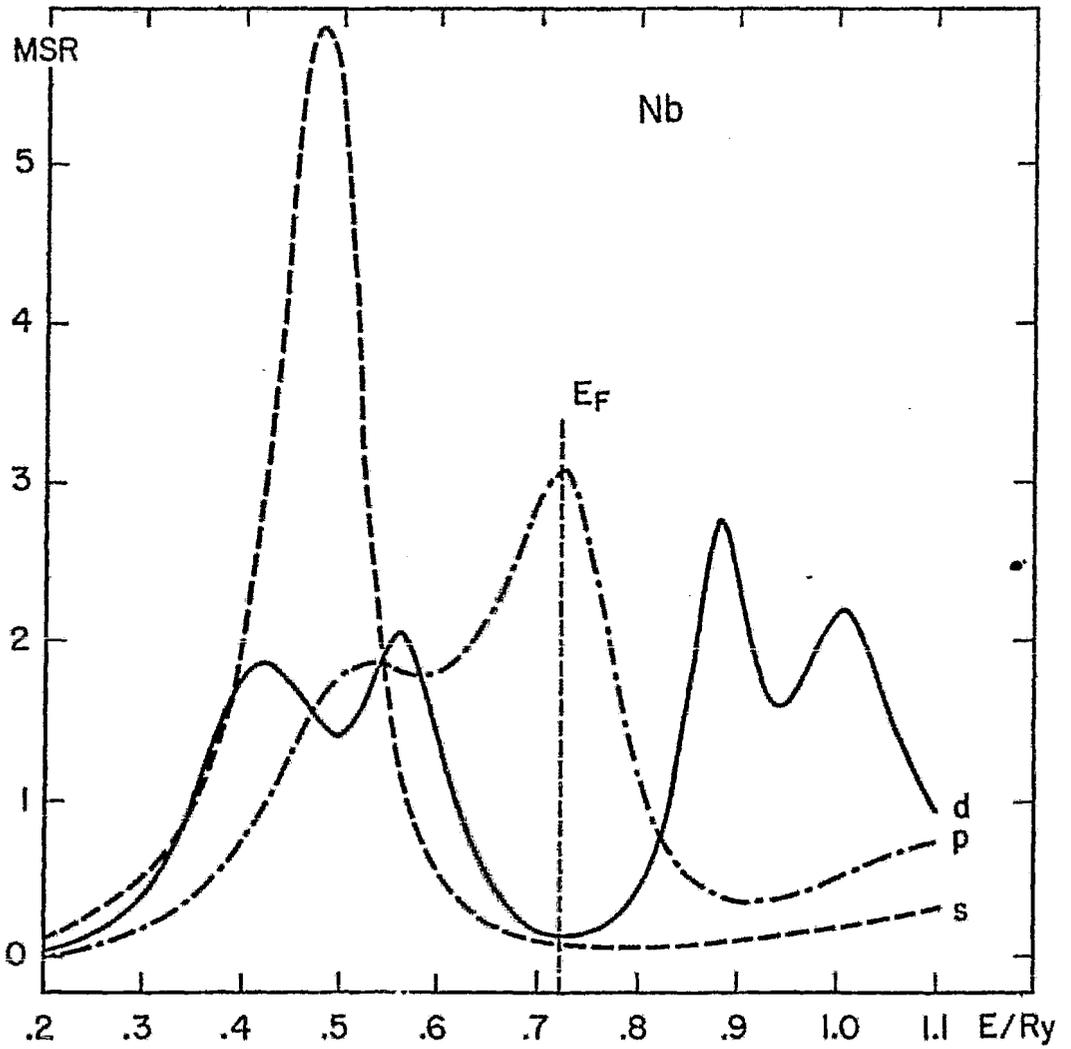
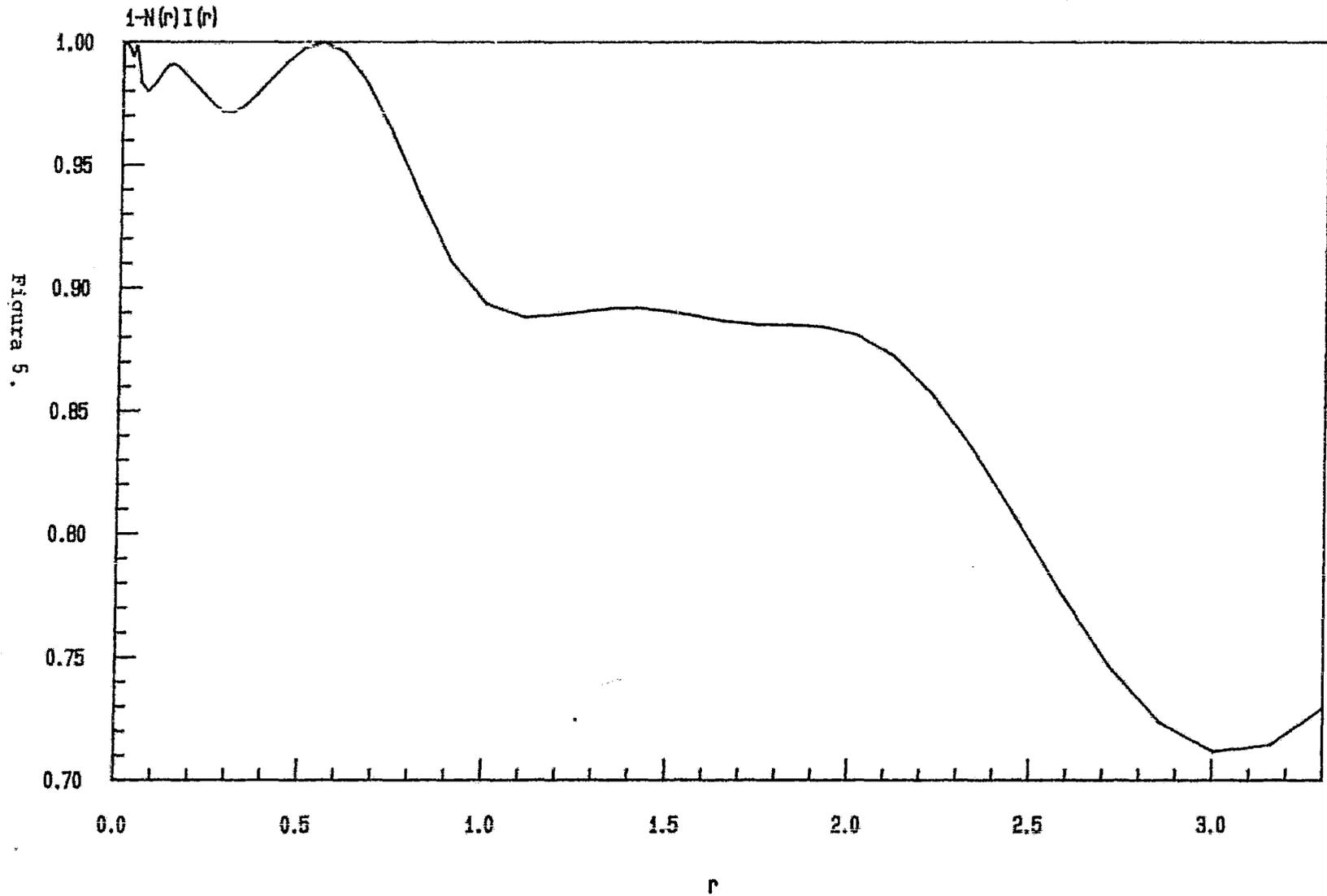


Figura 2.

Estabilidad Magnetica



Densidad de Susceptibilidad de espin [1]

$I=0 \text{ 's'}$

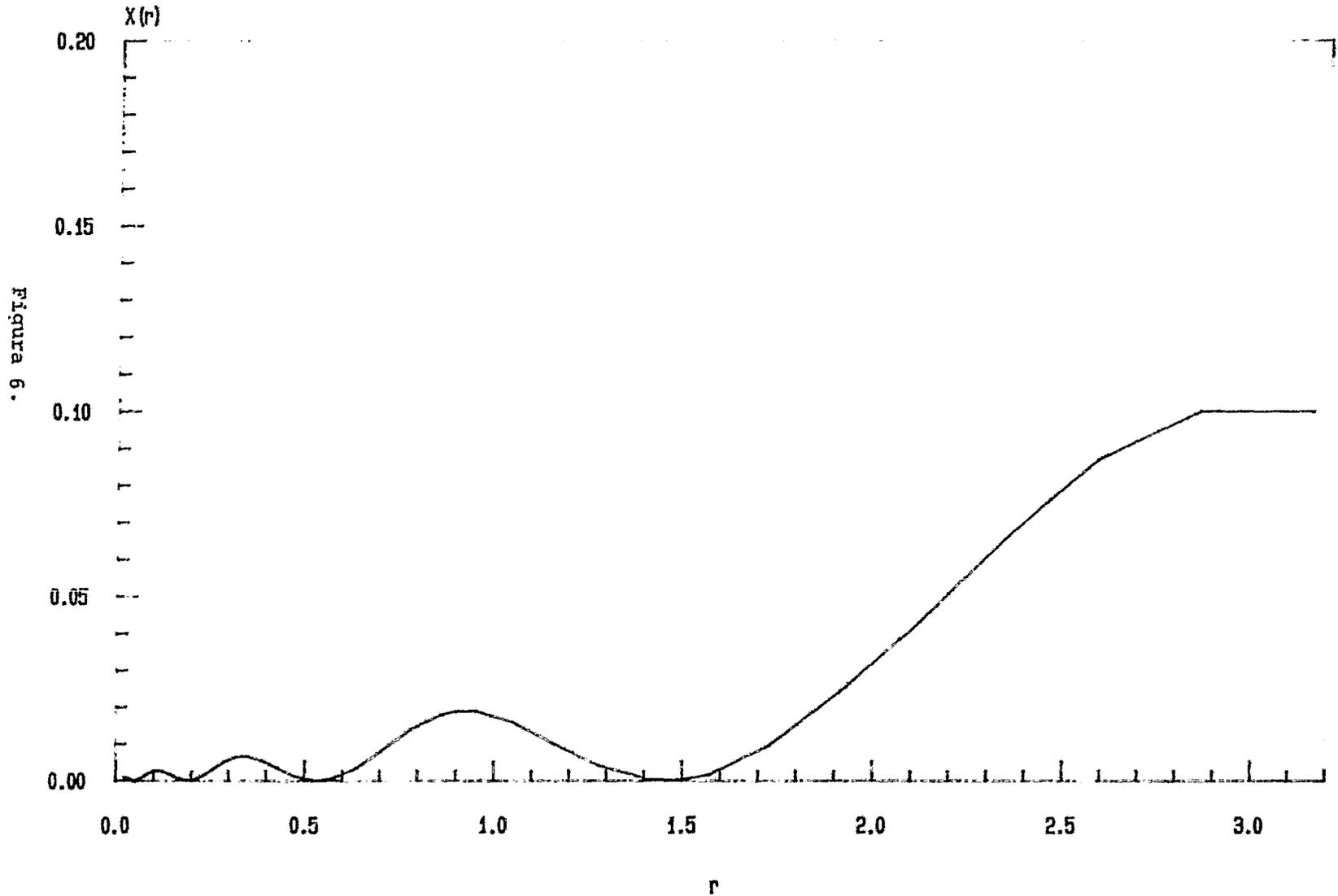
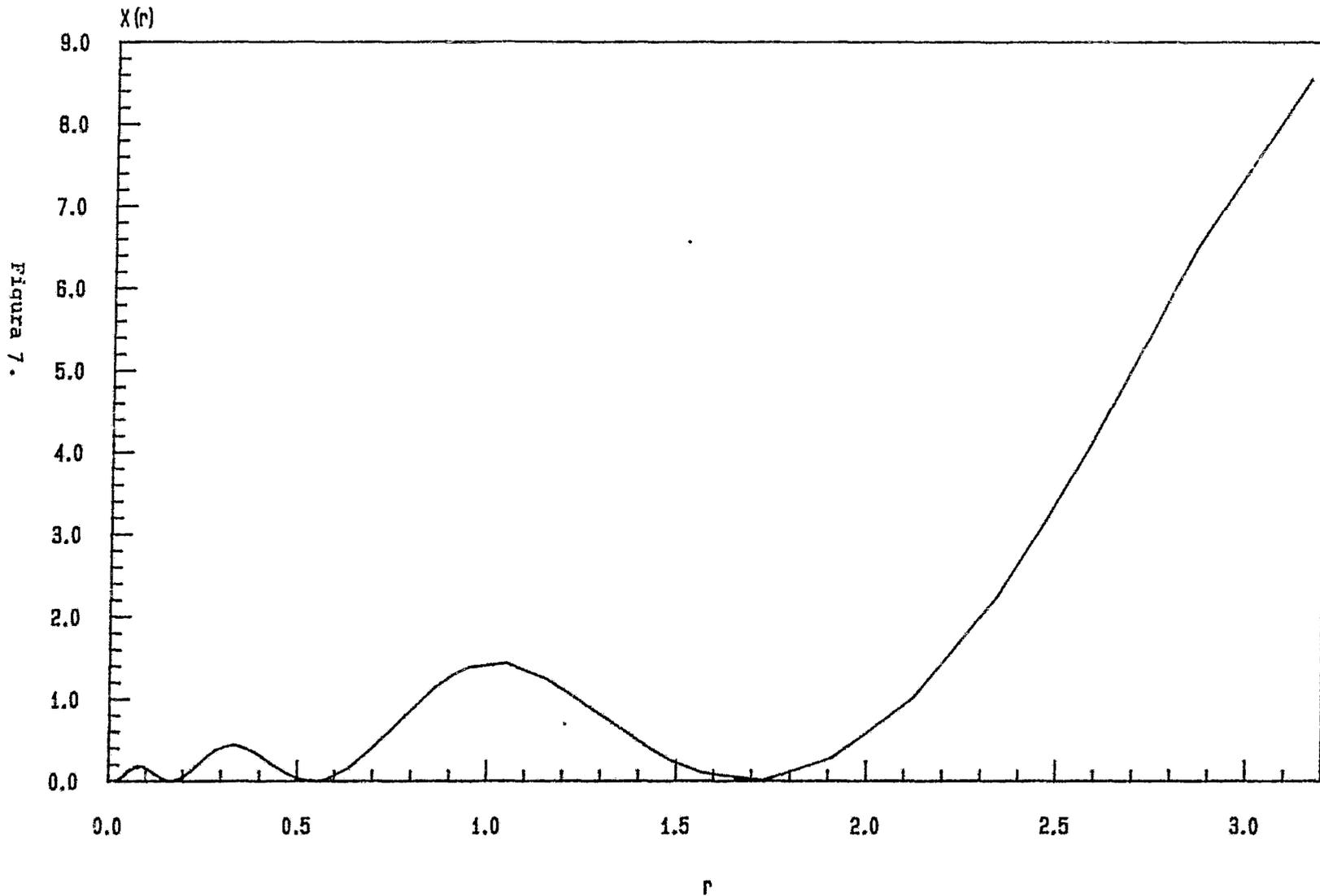


Figura 6.

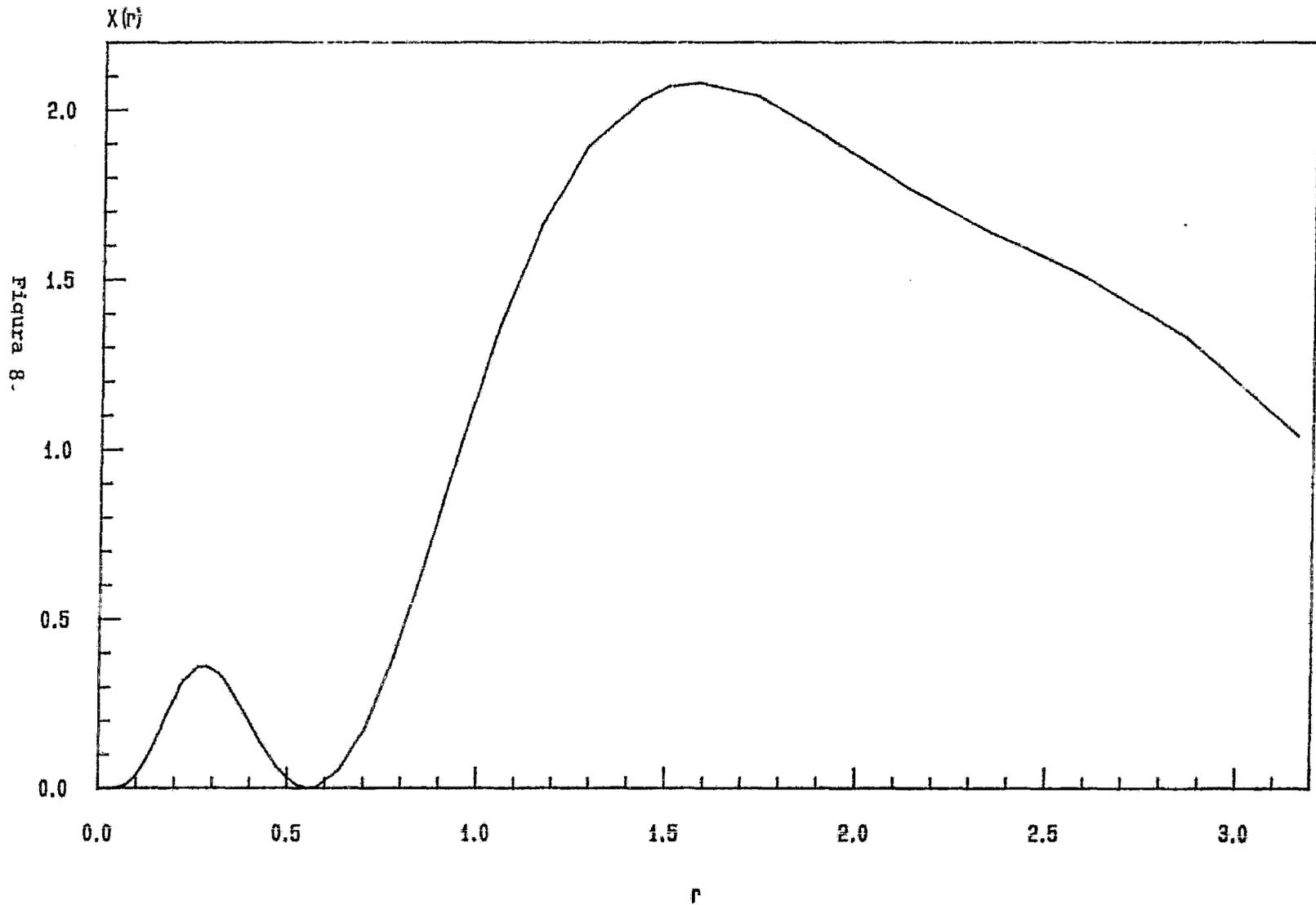
Densidad de Susceptibilidad de espin [1]

$l=1$ "p"

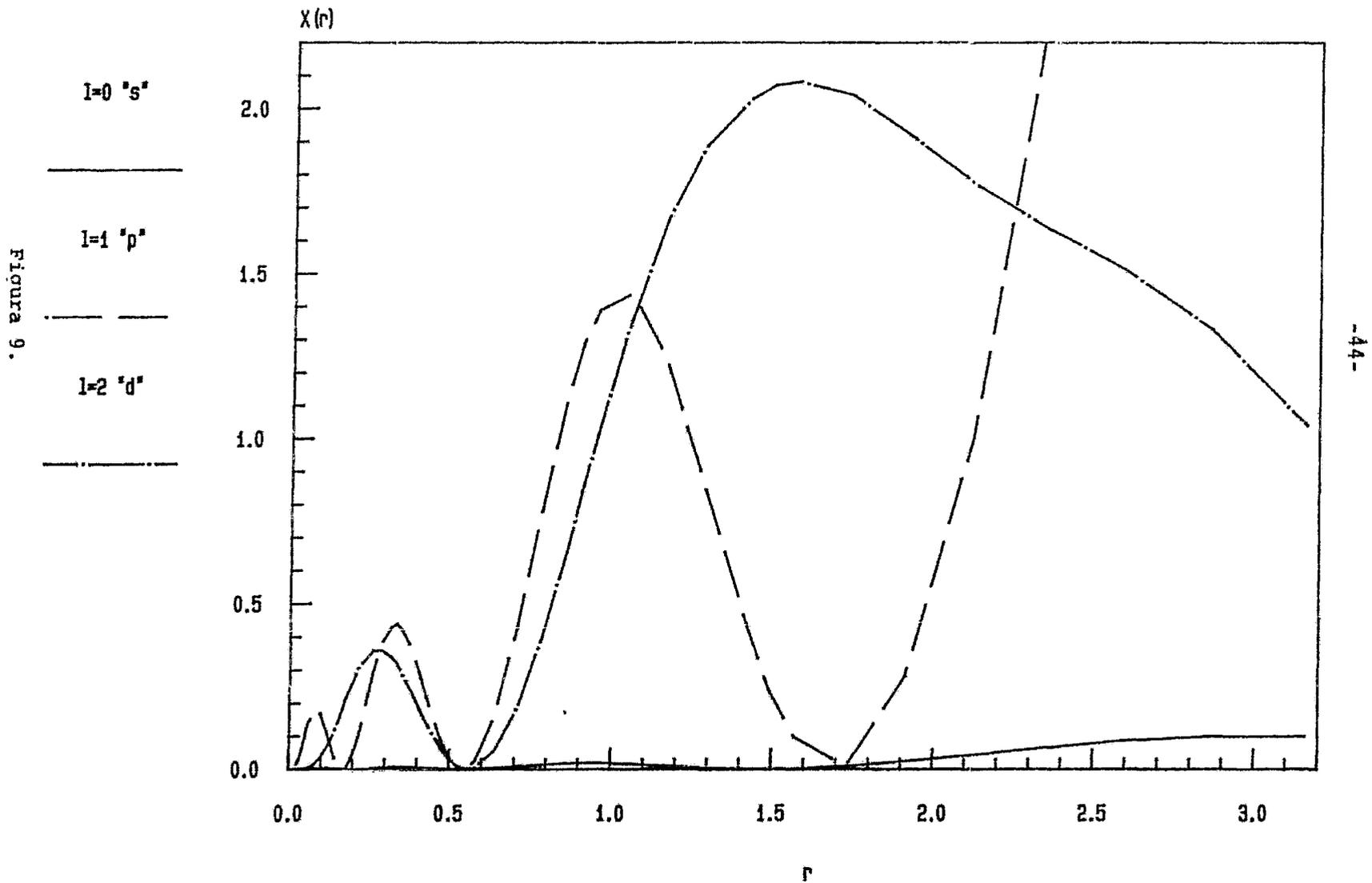


Densidad de Susceptibilidad de espín [1]

$$l=2 \text{ "d"}$$



Densidad de Susceptibilidad de espín [1]



Densidad de Susceptibilidad de espin TOTAL

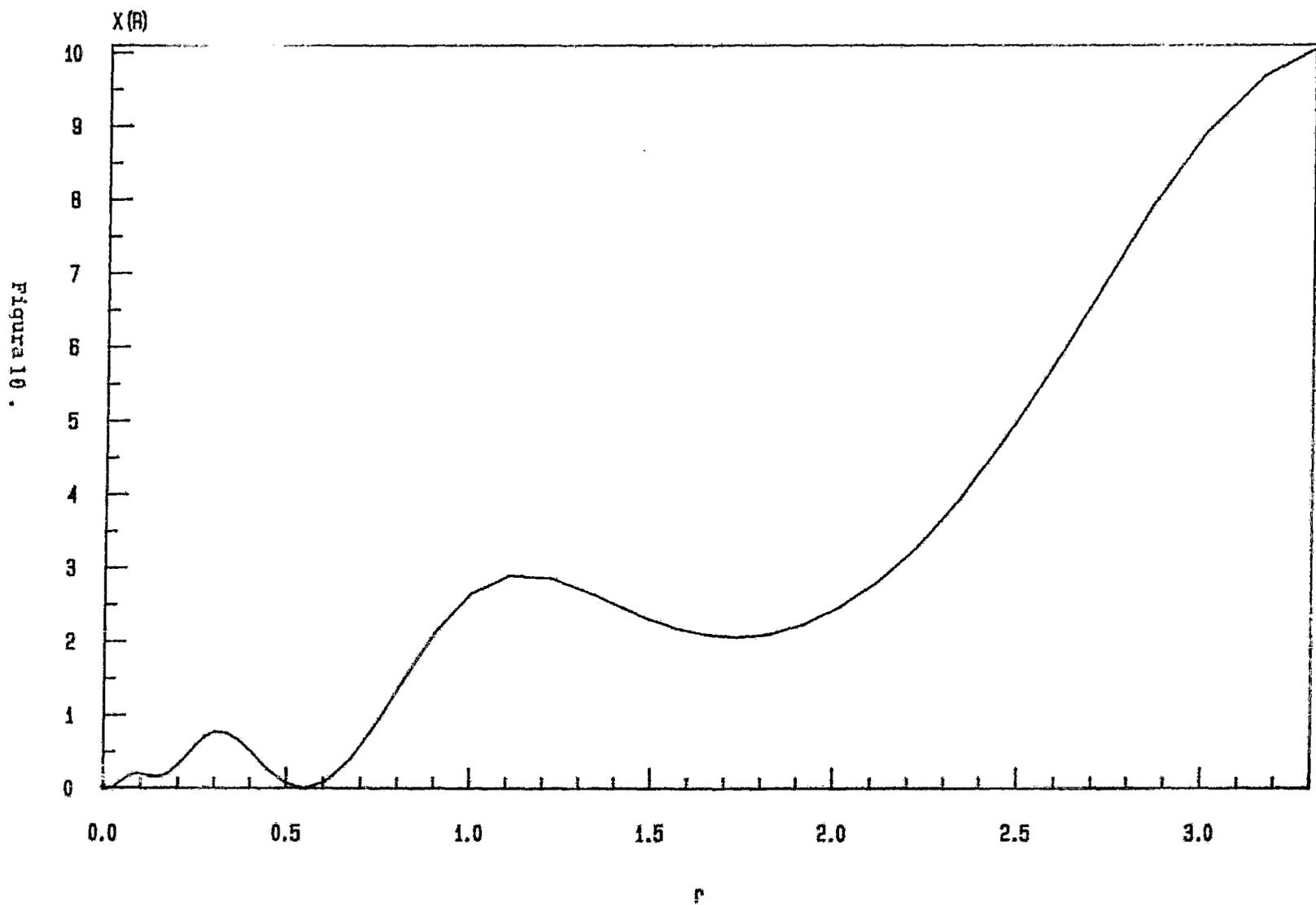


Figura 10 .

VI, BIBLIOGRAFIA.

- (1) Keller J. Trabajo presentado en "III International Conference on Computers in Chemical Research, Education and Technology". Venezuela 1976.
- (2) Keller J., Castro M. y Amador C. *Physica B*, 102 , 129, (1980).
- (3) Keller J., Castro M., Amador C. y Orgaz E. *Hyperfine Interactions*, 8 , 483, (1981).
- (4) Erbudak M., Keller J. "Theoretical Aspects and New Developments in Magneto-Optics"., Devreese J.T. Ed. Plenum Puc.Co. (1980).
- (5) Amador C., de Teresa C., Keller J. y Pisanty A. *Inst.Phys.Conf. Ser.* 55 , 225, (1981).
- (6) Orgaz E. Tesis Profesional. Fac. Química. UNAM. (1982).
- (7) Amador C., Pisanty A. y Soto G. "XVII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada", SQM. México D.F. 1982.
- (8) Herring C. "Magnetism". Vol. IV. Rado G.T., Suhl H. Ed. Academic Press. N.Y. (1966).
- (9) Stoner E.C. *Proc.Roy.Soc. A*, 169 , 339, (1939).
- (10) Stoner E.C. *Proc.Roy.Soc. A*, 154 , 656, (1936).
- (11) Vosko S.H. y Perdew J.P. *Can.J.Phys.* 53 , 1385, (1975).
- (12) Hohenberg P. y Hohn W. *Phys.Rev.* 136 , 3864, (1964).
- (13) Kohn W. y Sham L.J. *Phys.Rev.* 140 , A1133, (1965).
- (14) Janak J.F. *Phys.Rev.B.* 16, 255, (1977).
- (15) Pisanty A. Tesis Profesional. Fac. Química. UNAM. (1977).
- (16) De Teresa C. Tesis Profesional. Fac. Química. UNAM. (1978).
- (17) Arango J. Tesis Profesional. Fac. Química. UNAM. (1977).
- (18) Liberman D., Waber J.T. y Cromer D.T. *Phys.Rev.* 137, A27, (1964).
- (19) Smithells C.J. Editor. *Metals Reference Book*. Butterworths. London. (1978).

- (20) Moruzzi B.L., Janak J.F. y Williams A.R. "Calculated Electronic Properties of Metals". Pergamon Press. (1980).
- (21) Merzbacher E. "Quantum Mechanics". John Wiley & Sons. N.Y. (1970)
- (22) Keller J. Theo.Chem. Gamba A. Ed. Elsevier. Amsterdam (1983).

APENDICE A. SUBROUTINA SUSCEP.

Presentamos en este apéndice la subrutina de computadora que permite el cálculo de las propiedades descritas anteriormente. Esta es una subrutina del programa CRYSDERI en una versión llamada CRYSDERI/SUSCEPLOCAL ; la ejecución de este programa se realiza de la manera habitual⁽²⁷⁾ incluyéndose una última tarjeta de datos para leer lo solicitado por las líneas:

```
READ(5,31)(CDM(L),L=1,MAXL+1),EF,NEF,(PH(L),L=1,MAXL+1)
31 FORMAT(8F10.6)
```

CDM(L) son los coeficientes de dispersión múltiple de ℓ a la energía de Fermi $v_\ell(E_F)$.

EF es la energía de Fermi en Rydbergs.

NEF es la densidad de estados a la energía de Fermi.

PH(L) son los corrimientos de fase de ℓ a la energía de Fermi $\varphi_\ell(E_F)$.

SUBROUTINA SUSCEP.

```

SUBROUTIN. SJSJC P(GAMMA, L, F, F, FK, L, B, J, K, JS)
DIMENSION Y(25), CDM(4), EK(25), X(25), XINT(25), SJSJC(25, 1), GAMMA(25)
DIMENSION GAMMAL(25, 1), XINT(25, 1), Y(25), SJSJC(25, 1)
DIMENSION ROTGAL(25), XINT(25), Y(25), SJSJC(25, 1)
DIMENSION SUS+PI(25), ST+G(25)
DATA P14/12.566371/
DATA ROTGAL/'S-S', 'S-P', 'P-P', 'P-D', 'S-D', 'D-D', 'D-F', 'P-F',
+ 'S-F', 'F-F'/
REAL I, F
I=1
*** CALCULO DE LA NUEVA N(E).
DO 10 I=1, 25
DO 10 K=1, 25
GAMMA(K)=GAMMA(K, I)+GAMMAL(K, I)
10 CONTINUE
RNEF=INTEGR(GAMMA, 25, KAPW, RNS)
WRITE(6, 7) I, F, I-F
NEF=K I-F
DO 20 I=0, NL
J=
IF(I=0) GO TO 1
J=I+
DO 40 K=1, 25
XINT(K, I)=SJSJC(K, I)*SJSJC(K, I)+J*(FK(K))/(C F+ F)
40 CONTINUE
I=I+1
IF(I=J) ST, DGO TO 2
DO 50 K=1, 25
XINT(K, I)=(GAMMAL(K, I)** J)+SJSJC(K, I)/(C F+ F)
50 CONTINUE
I=I+1
30 CONTINUE
CALL GNT JC(XINT, Y, Y(25), Y(25), Y(25))
NDDM=I*(NL+ 1)/2
DO 80 I=1, NDDM
WRITE(6, 7) I, Y(25), Y(25), Y(25)
Y(25)=Y(25)+Y(25)
80 CONTINUE
WRITE(6, 7) Y(25)

```

```

DO 4 I=1,NOCOMR
DO 4 K=1,25
SUSC(K,I)=GAMMAL(K,I)/(1.-NEF*YNTTOT)
XINTO(K)=XINTO(K)+EXINT(K,I)
4 CONTINUE
CONTINUE
DO 9 K=1,25
CEXINT(K)=GAMMA(K)/(NcF)
SUSC(K,NL+1)=GAMMA(K)/(1.-NEF*YNTTOT)
9 CONTINUE
CALL SNTFGL(SJSC,25,RAPW,YNSUNL,R4S)
CEXI=SNTFGL(CEXINT,25,RAPW,RWS)
WRITE(6,9)CEXI
WRITE(6,5)
DO 7 K=1,25
7 WRITE(6,6)K,RAPW(K),(SUSC(K,I),I=1,NL+1)
DO 12 K=1,25
IF(GAMMA(K).EQ.0.)GO TO 12
YNTLOC(K)=(NEF*NEF)*XINTO(K)/GAMMA(K)/(GAMMA(K))
ESTMAG(K)=1.-GAMMA(K)*YNTLOC(K)
SUSLOC(K,NL+1)=GAMMA(K)/(ESTMAG(K))

```

001864J0
001865J0
001866J0
001867J0
001868J0
001869J0
001870J0
001871J0
001872J0
001873J0
001873J0
001874J0
001875J0
001876J0
001877J0
001878J0
001879J0
001880J0
001881J0
001881J0
001882J0

```

120 SUS4PI(K,NL+1)=SUSLOC(K,NL+1)*PI4*RAPW(K)*RAPW(K)
CONTINUE
DO 13 I=1,NL
DO 13 K=1,25
SUSLOC(K,I)=GAMMAL(K,I)/(1.-GAMMA(K)*YNTLOC(K))
SUS4PI(K,I)=SUSLOC(K,I)*PI4*RAPW(K)*RAPW(K)
13 CONTINUE
CALL SNTFGL(SUSLOC,25,RAPW,YNSULL,PWS)
WRITE(6,12)
DO 14 R=1,25
WRITE(6,11)K,RAPW(K),YNTLOC(K),(SUSLOC(K,I),I=1,NL+1),ESTMAG(K)
14 CONTINUE
WRITE(6,14)
DO 15 R=1,25
WRITE(6,13)K,RAPW(K),(SUS4PI(K,I),I=1,NL+1)
15 CONTINUE
WRITE(6,15)(YNSUNL(I),I=1,NL+1),(YNSULL(I),I=1,NL+1)
15 FORMAT(//," SUSCEPTIBILIDAD LOCAL Y NO",5(4X,E14.7),/,
*" SUSCEPTIBILIDAD LOCAL LOCAL",5(5X,E14.7))
5 FORMAT(10X,"DENSIDAD DE SUSCEPTIBILIDAD LOCAL",///,15X,
*"R(RAPW)",1X,"X(R)",///)
6 FORMAT(2X,13,7X,F11.7,7X,E(14.7,3X))
7 FORMAT(1X,"INTEGRAL D. INTERCAMBIO PARCIAL NO.",12," : ",
*E14.7,2X,A4)
8 FORMAT(1(1X,"INTEGRAL D. INTERCAMBIO TOTAL: ",E14.7,///)
9 FORMAT(" PARA CH.CAR G**2 / H.F**2=",E14.7)
11 FORMAT(2X,13,7(2X,E14.7))
12 FORMAT(//,3X,"K",7X,"R,PW",13X,"YNTLOC",13X,"DENSIDAD DE ",
*"SUSCEPTIBILIDAD LOCAL X(R)",2X,"ESTMAG",//)
13 FORMAT(2X,13,5(2X,E14.7))
14 FORMAT(//," DENSIDAD D SUSCEPTIBILIDAD LOCAL POR 4PI**R**2.",//,
*3X,"K",2X,"X(R)",*PI**R**2.,//)
11:1 FORMAT(1X,"R4 F=",E14.7," Y F=",E14.7)
R-TURN
END

```

001883J0
001884J0
001885J0
001886J0
001887J0
001888J0
001889J0
001889J0
001890J0
001891J0
001892J0
001893J0
001894J0
001895J0
001896J0
001897J0
001897J0
001897J0
001898J0
001899J0
001900J0
001901J0
001902J0
001903J0
001904J0
001905J0
001906J0
001907J0
001908J0
001909J0
001910J0
001911J0
001912J0
001913J0

No. de Línea.

182400-183400 Se preparan los arreglos, se dan datos generales.

183500-184200 Se calcula una nueva densidad de estados al nivel de Fermi (RNEF) que es la integral del número local de estados (GAMMA(K)) dada por (77).

184300-185600 Se calculan los integrandos de las integrales de intercambio parciales (78) para cada pareja l, l' (índices $l, l-j$).

185700-186300 Se integran las cantidades recién calculadas (subrutina SNTEGL) y se escriben las distintas contribuciones así como su suma, la integral de intercambio total.

186400-187320 Se calcula la densidad de susceptibilidad local según (53) para cada l , se integran para dar las distintas contribuciones a la susceptibilidad de espín total.

187900-188900 Se calcula la densidad local del parámetro de Stoner (79) YNTLOC, el criterio de estabilidad magnética local (82) ESTMAG y la densidad de susceptibilidad de espín local (81) SUSLOC.

188950 Se integra esta densidad.

189000-189750 Se imprimen los resultados: YNTLOC(K), SUSLOC(K,I), ESTMAG(K) donde K es el índice del radio e I uno de momento angular y la susceptibilidad magnética de espín resuelta por l y total en sus dos definiciones (53) y (81), YNSUNL(I), YNSULL(I).

189760-END Zona de formatos.