

34
2 Gen.



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas de los Sistemas CuMn y CuNi

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

JOSE FEDERICO DEL RIO PORTILLA



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

	Página
INTRODUCCION.	1
I.- FUNDAMENTOS TEORICOS.	4
I.1. Comportamiento magnético.	4
I.2. Relación entre momento magnético y momento angular.	6
I.3. Dependencia de χ respecto a T.	9
I.4. Origenes mecánico cuánticos del magnetismo.	11
I.5. Integral de intercambio y Hamiltoniano de Heisenberg.	16
I.6. Resultados experimentales.	22
I.7. Teoría sobre estructuras electrónicas de aleaciones intermetálicas	29
II.- RESULTADOS.	35
II.1. Método empleado.	35
II.2. Parámetros del cálculo.	38
II.3. Discusión de los resultados.	42
III.- CONCLUSIONES.	68
APENDICE.	70
BIBLIOGRAFIA.	72

INTRODUCCION

El objetivo principal de este trabajo es el de aportar elementos para explicar, dentro de lo posible, el siguiente fenómeno: Siendo el níquel un material ferromagnético y el manganeso un material paramagnético, ¿por qué al formar aleaciones diluídas de estos materiales con cobre, la aleación CuMn posee un momento magnético dos millones de veces mayor que la de CuNi?

El problema radica en explicar la formación o ausencia de momentos magnéticos en estas aleaciones, ya que los resultados experimentales son contrarios a lo esperado a priori.

Estos resultados experimentales motivaron a Keller y Pisanty(25.a) a realizar un estudio de las aleaciones CuMn y CuNi por el método de la suma de Friedel generalizada (30) y, para la aleación CuNi, una serie de cálculos con el método Celular de Dispersión Múltiple con Intercambio Estadístico $X\alpha\beta$, tratando de seguir, en cierta forma, la metodología empleada para una descripción tipo bandas sugeridas por Keller y Garritz(11, 18.c y 18.e). Estos autores propusieron un modelo de átomo-en-materia-condensada y una forma para la ocupación electrónica, donde la carga para cada estado dentro de la esfera del átomo central a tratar (conocida como esfera de Wigner-Seitz) se obtiene llevando a la autoconsistencia el potencial en esa región. Este tipo de cálculos se realizan con un sólo átomo central y se simula la existencia del número de átomos, a diferentes distancias, requeridas para simular materia condensada, con un potencial esféricamente simétrico generado por las densidades electrónicas de

estos átomos. Mientras que el potencial dentro del átomo central se lleva a la autoconsistencia, el potencial fuera de éste permanece invariable durante todo el cálculo.

El objetivo de los cálculos realizados fue, en primera instancia, poner a prueba el modelo propuesto por Keller y Garritz, programándolo para realizarlo en forma automática y, segundo, aplicarlo para analizar la situación de las aleaciones de CuMn y CuNi .

Se modificó el programa Celular para que la carga dentro de la esfera de Wigner-Seitz fuera autoconsistente. Se realizó el cálculo de CuNi , esperando obtener resultados similares a los de Pisanty, y de CuMn .

En este trabajo se intentó, de esta forma, dar una explicación a la formación de momento magnético en la aleación de CuMn y la ausencia -- del mismo en CuNi .

El presente trabajo pretende, primero: dar ciertos fundamentos teóricos y, segundo: con base en lo anteriormente expuesto, exponer y discutir los resultados obtenidos en el desarrollo del cálculo. Por esto el -- trabajo se ha dividido en tres capítulos.

En el primero se revisa la clasificación fenomenológica de los materiales, dependiendo del comportamiento observado cuando se someten a un campo magnético. Allí se exponen las nociones básicas de mecánica cuántica para comprender el fenómeno del magnetismo, al igual que una descripción del problema físico a resolver y de algunos modelos cuánticos que -- pretenden explicar y predecir el comportamiento magnético de la materia.

En el segundo, se explica el método empleado en el trabajo, se describe el desarrollo de los cálculos, se proporcionan los resultados obte-

nidos y, por último, se discuten y, hasta donde es posible, se comparan - con otros resultados teóricos.

Al final, en el tercer capítulo, se presentan las conclusiones.

CAPITULO I

Fundamentos Teóricos

En el presente capítulo se expone en forma breve:

1.- El comportamiento empírico de la materia cuando es expuesta a un campo magnético.

2.- La explicación de la mecánica cuántica al respecto y algunos otros conceptos necesarios para comprender el siguiente capítulo.

3.- Una descripción del problema físico al cual pertenece el problema a tratar; y,

4.- Algunos modelos cuánticos que intentan explicar y predecir el comportamiento magnético de ciertas aleaciones.

I.1. Comportamiento magnético.

Desde la antigüedad se conoce que ciertos materiales tienen propiedades magnéticas. En el siglo XIX se comienza a formular la teoría del magnetismo y a considerarlo parte de un todo; el electromagnetismo.

El material que posee las propiedades magnéticas más sorprendentes es el hierro (ferromagnético). Existen otros elementos como el níquel, cobalto, y el gadolinio y disprosio a bajas temperaturas, que tienen propiedades magnéticas análogas a las del hierro, al igual que ciertas aleaciones especiales.

Se ha observado que al colocar cualquier material en un campo magnético puede tener dos tipos de comportamiento. Ciertos materiales ---

ejercen una fuerza contraria al campo magnético aplicado (repelidos) y otros ejercen una fuerza en sentido contrario (atraídos). Así surge la primera clasificación: aquéllos que son atraídos por el campo magnético se les llama paramagnéticos y los que son repelidos diamagnéticos.

Estas observaciones llevaron a la conclusión que los materiales pueden tener momentos dipolares intrínsecos(9), como los imanes, o momentos dipolares inducidos en ellos debidos a la aplicación de un campo magnético externo. En presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos elementales actuarán de cierta forma para establecer entre ellos mismos un campo de inducción que modificará el campo original, figura 1(7).

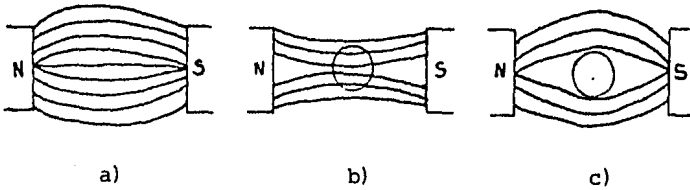


Figura 1.- Líneas de campo magnético: a) normal, b) con un material paramagnético y c) con un material dia magnético.

Se ha encontrado empíricamente que para ciertos materiales en condiciones específicas, como bajas temperaturas y campos magnéticos pequeños, se cumple con la relación:

$$M = \chi H$$

donde H es la intensidad de campo magnético y está asociada con las corrientes macroscópicas, χ se conoce como susceptibilidad magnética y M es la magnetización dada por:

$$M = \mu / V \quad 1.2$$

donde μ es el momento magnético del material y V es el volumen. El trabajo en el estudio de propiedades magnéticas de los materiales radica en determinar χ y encontrar su dependencia con la temperatura y el valor de H .

La susceptibilidad magnética en ciertos materiales puede ser un número real. Cuando es negativa, implica que el material es repelido por el campo magnético, es diamagnético; su origen es la ley de Lenz (26.a): El momento magnético dipolar que proviene de las corrientes inducidas por un campo aplicado se opone a dicho campo. El orden de magnitud de χ es de 10^{-6} emu.

Si χ es positiva, el momento dipolar del material tiende a alinearse en la dirección del campo aplicado, por lo tanto es atraído hacia él y la sustancia es paramagnética; el orden de χ es de $0-10^{-4}$ emu.

1.2. Relación entre momento magnético y momento angular.

El hecho de que un material posea χ positiva, implica que posee un momento magnético (mm). El mm en el material es producido por los mm de los átomos. El mm del átomo puede expresarse como un acoplamiento entre el mm de los electrones y el mm de los nucleones; y cada uno de ellos es proporcional a los momentos angulares de cada partícula:

$$\mu = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{q_e}{2m_e} (\mathbb{L}_i + 2\mathbb{S}_i) + \sum_{j=1}^{N_n} \alpha_j (\mathbb{L}_j + \mathbb{S}_j) \quad 1.3$$

donde N_e es el número de electrones, N_n es el número de nucleones, q_e es la carga del electrón, m_e su masa, α_j es una constante que depende del nucleón (protón o neutrón) y es inversamente proporcional a la masa de la partícula, g_n es el factor de Landé para el nucleón a tratar (5.58 para el protón), L_j es el momento angular orbital de la partícula j y S_j es el momento angular de espín de la misma.

Dado que $q_e/2m_e \sim 1836\alpha_j$, la ecuación I.3 puede escribirse como:

$$\mu \approx \sum_{i=1}^{N_e} \frac{q_e}{2m_e} (L_i + 2S_i) \quad \text{I.4}$$

Esto lleva a concluir que cuando se tienen átomos con subcapas llenas, los m_l de espín y, separadamente, los m_l dipolares orbitales se cancelan por pares, como ocurre en los iones, gases nobles y átomos con configuraciones electrónicas con subcapas llenas. Solamente los átomos con subcapas no saturadas pueden tener electrones no apareados, el momento angular de espín no se cancela y produce el paramagnetismo.

Algunos materiales poseen magnetización espontánea, es decir, no se requiere la presencia de un campo magnético externo para observar el comportamiento magnético. Como ejemplo de magnetización espontánea están los imanes. Este fenómeno se explica por la formación de regiones pequeñas del material que poseen un m_l neto. Estos arreglos son de orden macroscópicos. Los más conocidos son: el ferromagnetismo, el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo.

El ferromagnetismo es un tipo de magnetización que el material posee independientemente que exista un campo magnético.

Consideremos el caso del níquel, cobalto y hierro, los cuales tienen

parcialmente llenas las subcapas internas 3d. Los números cuánticos m_l y m_s para los electrones 3d, en un átomo de éstos, tendrán aquellos valores que minimicen la energía del sistema y que sean consistentes con el principio de exclusión de Pauli. El factor de Landé, que especifica la relación del m_m dipolar total con el momento angular total, tiene un valor para estos materiales cercano a dos, que corresponde al valor para el momento angular de espín del electrón; esto indica que la formación del m_m se debe al paralelismo de los espines y no a los m_m dipolares orbitales; por tanto, los electrones en la subcapa 3d de un átomo de los elementos citados, se alinean entre ellos mismos, de tal forma que los espines están paralelos, ya que ello reduce la energía total del átomo. Así, un átomo de hierro, en particular, posee un m_m neto. Se dice que el acoplamiento de espín se debe a la interacción de intercambio**. Este fenómeno ocurre en el átomo.

Si consideramos una red cristalina de átomos de hierro, existe interacción de intercambio entre átomos adyacentes (ver sección I.4.), debido a que los átomos están suficientemente cerca. Esta interacción entre átomos conduce, también, a un acoplamiento de espín paralelo. Así, por el fenómeno cooperativo de muchos átomos, se forma un m_m intrínseco del material, originando el ferromagnetismo.

Mediante la teoría de bandas, se explica que la banda parcial de un espín será disminuída en energía por la interacción de intercambio y la banda parcial del otro espín será aumentada en energía por esta inte-

** La interacción de intercambio será descrita más adelante en este trabajo, y proviene del acoplamiento del espín electrónico.

racción; ésto hace que la energía total del sistema disminuya.

Cuando la interacción de intercambio produce un acoplamiento de es pín antiparalelo entre átomos con m iguales, se produce el fenómeno de - antiferromagnetismo, como en el MnO_2 .

Si la interacción de intercambio produce un acoplamiento de espín antiparalelo, pero con m diferentes, como en la ferrita, donde los iones involucrados son el Ni^{2+} y el Fe^{3+} , se forma un acoplamiento de espín antiparalelo. Como la magnitud de los m son diferentes, se produce una mag netización distinta de cero, llamando al material ferrimagnético.

El comportamiento ferromagnético, antiferromagnético y ferrimagnético se puede representar figurativamente como:



Ferromagnetismo



Antiferromagnetismo



Ferrimagnetismo

donde la magnitud del m está representada por el tamaño de las flechas.

I.3. Dependencia de χ respecto a T.

Se ha encontrado experimentalmente que la susceptibilidad magnética en la mayoría de los casos, depende de la temperatura.

Para los materiales diamagnéticos, se observa la menor dependencia con la temperatura.

El paramagnetismo de materiales aislantes a bajas temperaturas cumple con la relación:

$$\chi = C/T$$

I.5

llamada ley de Curie, donde T es la temperatura y C una constante del material a tratar. Esta relación nos dice que el campo magnético requerido para alinear los m del material será mayor mientras aumente la temperatura.

Ciertos materiales paramagnéticos metálicos tienen la característica que la susceptibilidad no varía con respecto a la temperatura, a este tipo de paramagnetismo se le llama de Pauli.

Existen ciertos casos en donde el material presenta una dependencia con la temperatura semejante a la del magnetismo de Curie-Weiss:

$$\chi = C / (T - \theta) \quad \text{I.6}$$

donde θ es la corrección a la temperatura, a partir de la cual tienen ese comportamiento.

Los materiales ferromagnéticos poseen un máximo de magnetización en los 0 K. Aquella temperatura donde la magnetización espontánea desaparece, se le llama temperatura de Curie, T_c ; a partir de la cual el material cumple con la relación:

$$\chi = C / (T - T_c) \quad \text{I.7}$$

comportándose como un material paramagnético simple.

Para los materiales antiferromagnéticos, al ir aumentando la temperatura, la magnetización se incrementa hasta llegar a un máximo, conocida la temperatura como de Neel, T_n ; después de la cual, se comporta como un material paramagnético. El comportamiento de estos materiales puede esquematizarse y resumirse en la figura 2.

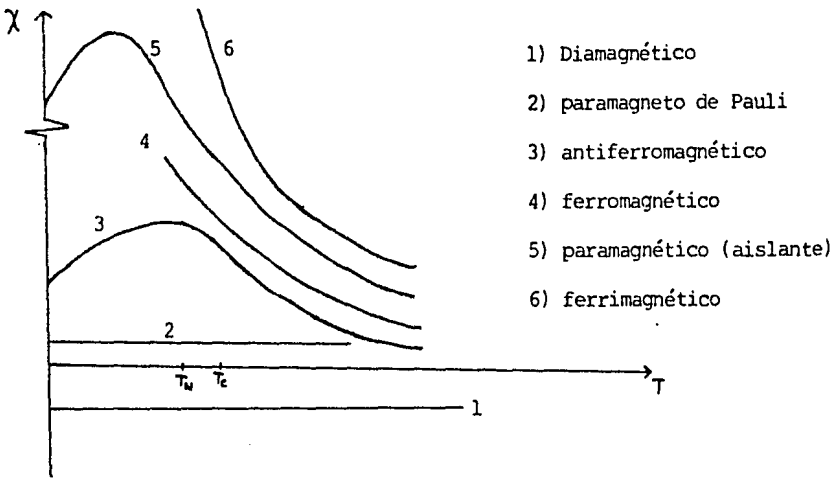


Figura 2.- Dependencia de la susceptibilidad magnética de los materiales con respecto a la temperatura.

I.4. Orígenes mecánico cuánticos del magnetismo.

A partir de la mecánica cuántica es posible dar explicaciones plausibles a la mayoría de los fenómenos magnéticos. Cuando se quiere conocer la magnetización de un material, es necesario determinar su m , el cual es función del momento angular de espín, una propiedad de origen cuántico (21.a).

Para describir los fenómenos magnéticos de acuerdo a la mecánica cuántica, puede considerarse un sistema de electrones en un campo magnético uniforme y, por conveniencia, dirigido en la dirección del eje z (24), así, se tiene el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{k}}^2 + \hat{U} + H_z \frac{e \hbar^2}{2imc} \sum_{\mathbf{k}} (X_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial Y_{\mathbf{k}}} - Y_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial X_{\mathbf{k}}}) + H_z \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}} \hat{S}_{z\mathbf{k}} + H_z^2 \frac{e^2}{8mc^4} \sum_{\mathbf{k}} (X_{\mathbf{k}}^2 + Y_{\mathbf{k}}^2). \quad \text{I.8}$$

donde \hat{S}_z es el operador de la componente en z del espín, \hat{U} es el operador de energía potencial originada por la interacción de los electrones con ellos mismos y el núcleo, H_z es la componente en z del campo magnético y el índice k corre sobre todos los electrones.

Se puede observar que la suma del tercer término de la ecuación I.8 corresponde a la componente en z del momento angular y si se analiza aparte, los términos lineales de H_z en I.8, se obtiene:

$$-H_z \hat{\mu}_z = H_z \frac{e}{2mc} \sum_k (\hat{L}_{zk} + 2\hat{S}_{zk}) \quad \text{I.9}$$

donde $\hat{\mu}_z$ es el operador de la componente en z del mm total citado en I.4.

Si se efectúa el cálculo de la energía por teoría de perturbaciones(22) hasta segundo orden y se supone simetría esférico; como:

$$\hat{\mu}_n = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad \text{I.10}$$

donde E_n es la energía de la función espín-orbital n-ésima del sistema, se obtiene:

$$\hat{\mu}_z = \langle n | \hat{\mu}_z^{(0)} | n \rangle + 2 H_z \sum_{n'} \frac{|\langle n | \hat{\mu}_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} + H_z \frac{e^2}{4mc^2} \sum_k \langle n | x_k^2 + y_k^2 | n' \rangle. \quad \text{I.11}$$

donde n representa la función de onda definida por los números cuánticos $\{n, j, m_j\}$ y n' a otra función de onda con números cuánticos diferentes, $\hat{\mu}_z^{(0)}$ es el mm del estado basal y la prima sobre la suma indica que el término n=n' se excluye.

El tercer término de I.11 corresponde al diamagnetismo clásico. Este fenómeno se presenta en todo átomo, ión o molécula a la cual se le aplica un campo magnético. Si se supone que la sustancia no tiene mm intrínse

co, el único término que queda es éste.

Al aplicar un campo magnético a una sustancia, ésta pierde su neutralidad por la acción del campo eléctrico inducido, provocándose así, -- que los electrones adquieran una velocidad angular adicional, llamada precesión de Larmor. Este fenómeno sólo es observable en materiales donde el mm resultante se anula. Si se supone simetría esférica en un material donde sólo exista diamagnetismo, de la ecuación I.11 se tiene:

$$\hat{\mu}_z = -H_z \frac{e^2}{6mc^2} \sum_k \langle n | r_k^2 | n \rangle \quad \text{I.12}$$

la constante de este término es de magnitud pequeña, por tanto se espera que este término sea despreciable y contrario al campo aplicado.

Si no se supone simetría esférica, el segundo término en I.11 no se anula y se tiene la relación para el mm promedio como:

$$\hat{\mu}_z = 2H_z \sum_n' \frac{|\langle n | \hat{\mu}_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{\epsilon_{n'}^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} - H_z \frac{e^2}{6mc^2} \sum_k \langle n | r_k^2 | n \rangle \quad \text{I.13}$$

El primer factor en I.13 representa una polarización cuántica, relacionada con las transiciones virtuales entre los estados estacionarios del átomo cuando no hay campo magnético aplicado. Este término se conoce como paramagnetismo de van Vleck, por haber sido éste el primero en estudiar este efecto.

El primer término en I.11 es el responsable del paramagnetismo de orientación, o sea, de la magnetización originada por el momento angular del átomo; es el único término de los tres de dicha ecuación, que depende fuertemente de la temperatura y predomina sobre los otros(21).

Para estudiar un caso en particular, considérese un sistema con si

metría esférica, que no tenga contribución orbital al m y donde sólo haya un electrón(7). Con estas aproximaciones, como la contribución paramagnética a la susceptibilidad surge del espín de los electrones que interactúan al aplicar un campo magnético, el m asociado al sistema está dado por:

$$\hat{\mu} = -g\beta\hat{S} \quad \text{I.14}$$

El Hamiltoniano que describe la interacción de este momento con el campo aplicado es:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \hat{H} \quad \text{I.15}$$

el cual tiene dos valores propios, al operar sobre las funciones de onda de espín, con energías dadas por:

$$E = m_s g\beta H \quad \text{I.16}$$

donde $m_s = \pm \frac{1}{2}$, con una diferencia de energía dada por:

$$\Delta E = g\beta H \quad \text{I.17}$$

A temperatura ambiente existe la energía necesaria para pasar de un nivel a otro, ya que ΔE es del orden de 2 cm^{-1} comparado con kT de 200 cm^{-1} . En estas condiciones no se observa que el sistema posea paramagnetismo, salvo un ligero exceso en el estado basal.

La proyección en la dirección del campo del m , μ_n , de un estado n , es la derivada parcial de la energía de ese estado E_n , con respecto al campo:

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial H} = - m_s g \beta \quad \text{I.18}$$

Para determinar el mm de cualquier material, se deben considerar los mm individuales de cada estado ponderados por su distribución estadística.

El factor de Boltzmann para calcular la probabilidad, P_n , para cada estado discreto que tiene la energía E_n en el equilibrio térmico es:

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \frac{\text{EXP}[-E_n/kT]}{\sum_n \text{EXP}[E_n/kT]} \quad \text{I.19}$$

que es únicamente el número de estados con esa energía, N_n , entre el número total de estados existentes, N . En este caso se tiene una función de onda para cada estado y el término "nivel" indica los estados que tienen la misma energía. Para obtener el mm macroscópico, al que se le ha llamado magnetización, se suma cada mm de los estados individuales pesados por su probabilidad:

$$M_{||} = N_a \sum_{m_s} \mu_n \hat{P}_n \quad \text{I.20}$$

donde N_a es el número de Avogadro, ya que en esta relación se considera una mol de material. Al substituir en esta ecuación el valor de P_n y para este sistema se tiene:

$$M_{||} = \frac{N_a g \beta \sum_{m_s} m_s \text{EXP}[-E_n/kT]}{\sum_{m_s} \text{EXP}[-E_n/kT]} \quad \text{I.21}$$

Al substituir el valor de E_n por la ecuación I.16 y sumar para los valores de m_s y ya que S tiene el valor de $1/2$, la ecuación I.21 se transforma en:

$$M = \frac{N_a g \beta}{2} \left(\frac{\text{EXP}[g\beta H/2kT] - \text{EXP}[-g\beta H/2kT]}{\text{EXP}[g\beta H/2kT] + \text{EXP}[-g\beta H/2kT]} \right) \quad \text{I.22}$$

Al considerar que $g\beta H/kT \ll 1$, se tiene la aproximación:

$$\text{EXP}\left[\frac{\pm g\beta H}{2kT}\right] \sim \left[1 \pm \frac{g\beta H}{2kT}\right] \quad \text{I.23}$$

y la ecuación I.22 se transforma en:

$$M = \frac{N_a g^2 \beta^2 H}{4kT} \quad \text{I.24}$$

de I.1 la ecuación I.24 puede escribirse como:

$$\chi_m = \frac{N_a g^2 \beta^2}{4kT} \quad \text{I.25}$$

donde χ_m es la susceptibilidad molar.

Si a $N_a g^2 \beta^2 / 4k$ le llamamos C , se obtiene la ecuación I.4 que es la ley de Curie.

Este es un ejemplo sencillo de como la mecánica cuántica predice el comportamiento de ciertas sustancias en condiciones dadas.

I.5. Integral de Intercambio y Hamiltoniano de Heisenberg.

Quando se considera un sólido formado por N átomos, existe la llamada interacción de intercambio. Este efecto es el producto de las interacciones coulombicas entre los electrones y el resultado del principio de exclusión de Pauli.

Para el estudio de átomos o moléculas es necesario incluir en el Hamiltoniano la interacción de intercambio(13, 21).

Diarc propuso en 1929 un Hamiltoniano en donde considera la interacción de intercambio, con la aproximación de que hay n electrones distribuidos entre n orbitales monoeléctronicos mutuamente ortogonales:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k,l} J_{k,l} (1 + 4 \hat{S}_k \cdot \hat{S}_l) \quad \text{I.26}$$

(electrones)

donde \hat{S}_i representa el operador de espín total del átomo i -ésimo y $J_{k,l}$ es la constante de acoplamiento isotrópica, que es una medida del desdoblamiento de niveles debido al acoplamiento de los momentos de espín. Si se considera que todos los orbitales en el mismo átomo son iguales, se obtiene de I.26:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \text{I.27}$$

(átomos)

que es conocido como el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck. A pesar que este Hamiltoniano es obtenido al hacer aproximaciones muy drásticas, puede interpretar correctamente propiedades magnéticas de muchos materiales.

Heisenberg fue el primero en obtener la ecuación I.27 de manera fenomenológica. Este Hamiltoniano lo obtuvo del análisis de la molécula de hidrógeno por la teoría de Heitler y London (unión valencia). Este análisis se estudiará brevemente, y de ninguna manera formal (13 y 21.a) para comprender un poco la interacción de intercambio.

Para el sistema de la molécula de hidrógeno, dos protones, a y b , y dos electrones, 1 y 2 , se tiene el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{I.28}$$

donde los primeros términos consideran un átomo de hidrógeno con núcleo a y electrón 1, $\hat{H}_a(1)$; el tercero y cuarto otro átomo de hidrógeno con núcleo b y electrón 2, $\hat{H}_b(2)$; el quinto y sexto las atracciones faltantes de núcleo y electrón, y el último término la repulsión electrónica, \hat{H}' . Se ha considerado la aproximación de Born-Oppenheimer.

Si se resuelve el sistema por teoría de perturbaciones, la solución de la ecuación de Schrödinger se aproxima como el producto de las soluciones para dos átomos de hidrógeno en estado basal:

$$\Psi_1 = 1S_a(1)1S_b(2) \quad \text{I.29}$$

donde $1S_a(1)$ representa la función 1s con núcleo a y electrón 1 y, de la misma forma, $1S_b(2)$ para b y 2.

Como no se puede distinguir entre el electrón 1 y el 2, debe considerarse el intercambio de la partícula, teniendo la solución:

$$\Psi_2 = 1S_a(2)1S_b(1). \quad \text{I.30}$$

La función de onda a orden cero será una combinación lineal de Ψ_1 y Ψ_2 . Estas funciones son linealmente independientes y con valores propios iguales, por esto, se dice que existe degeneración de intercambio. Los niveles de los átomos de hidrógeno que eran degenerados, sufren desdoblamiento por la perturbación producida por el acercamiento de los átomos para formar la molécula.

De acuerdo a la teoría de perturbaciones para el caso degenerado, debe cumplirse con:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{I.31}$$

donde:

$$S_{ij} = \langle \Psi_i^* | \Psi_j \rangle \quad \text{I.32}$$

y para H_{ij} :

$$H_{ij} = \langle \Psi_i^* | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad \text{I.33}$$

donde \hat{H} esta dada por I.28.

Un intercambio de coordenadas no debe afectar al Hamiltoniano en sí; entonces $H_{11} = H_{22}$ y $H_{12} = H_{21}$. Si Ψ_i y Ψ_j son funciones ortonormales e $i=j$, entonces $S_{ij}=1$; y cuando $i \neq j$, $S_{ij} \neq 0$ por ser un estado no degenerado.

H_{11} puede escribirse como:

$$H_{11} = \langle 1S_a(1) | \hat{H}_a(1) | 1S_a(1) \rangle + \langle 1S_b(2) | \hat{H}_b(2) | 1S_b(2) \rangle + \langle 1S_a(1) | 1S_b(2) | \hat{H}' | 1S_a(1) | 1S_b(2) \rangle. \quad \text{I.34}$$

donde el primer término es el valor esperado para el átomo de hidrógeno, con centro en a y electrón 1, de $-1/2$ Hartree; el segundo término tiene el mismo valor. Si se define la integral coulombica como:

$$K \equiv \langle 1S_a(1) | 1S_b(2) | \hat{H}' | 1S_a(1) | 1S_b(2) \rangle \quad \text{I.35}$$

se obtiene que H_{11} :

$$H_{11} = -1 + K \quad \text{I.36}$$

Para H_{12} se tiene que:

$$H_{12} = \langle 1S_a(2)1S_b(1) | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}' | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle \quad \text{I.37}$$

los términos correspondientes a $\hat{H}_a(1)$ y $\hat{H}_b(2)$ tienen el valor de $-\frac{1}{2}S_{12}$.

Si definimos la integral de intercambio como:

$$J \equiv \langle 1S_a(2)1S_b(1) | \hat{H}' | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle \quad \text{I.38}$$

entonces:

$$H_{12} = -S_{12} + J \quad \text{I.39}$$

y las energías que resuelven I.31 pueden escribirse como:

$$E_1 = -1 + \frac{K+J}{(1+S_{12})} \quad ; \quad E_2 = -1 + \frac{K-J}{(1-S_{12})} \quad \text{I.40}$$

con las soluciones:

$$\varphi_1 = \frac{\psi_1 + \psi_2}{(2(1+S_{12}))^{1/2}} \quad ; \quad \varphi_2 = \frac{\psi_1 - \psi_2}{(2(1-S_{12}))^{1/2}} \quad \text{I.41}$$

Al exigir que se cumpla el principio de exclusión de Pauli, el cual dice que las funciones de onda total, espacial y de espín, deben ser anti simétricas ante el intercambio de coordenadas; φ_1 habrá que multiplicarla por una función de espín antisimétrica, que representa espines antiparalelos:

$$\varphi_{1\sigma}^* = \frac{(\psi_1 + \psi_2)}{2(1+S_{12})^{1/2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \text{I.42}$$

donde $\alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2}$ y $\beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2}$; y, ψ_a se multiplicará por funciones de espín simétricas, que representa espines paralelos:

$$\psi_{\text{rea}}^- = \frac{2^{-1/2} (\psi_1 - \psi_2)}{(1 - S_{12})^{1/2}} \begin{cases} \alpha(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \\ [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)] 2^{-1/2} \end{cases} \quad \text{I.43}$$

La función ψ_{rea}^+ tiene espín total nulo y se dice que es un estado -singulete ($2S+1=1$). La función ψ_{rea}^- tiene espín total igual a uno y se dice que es un estado de triplete ($2S+1=3$).

Para la molécula de hidrógeno, $J < 0$, al graficar I.40 se espera obtener la gráfica:

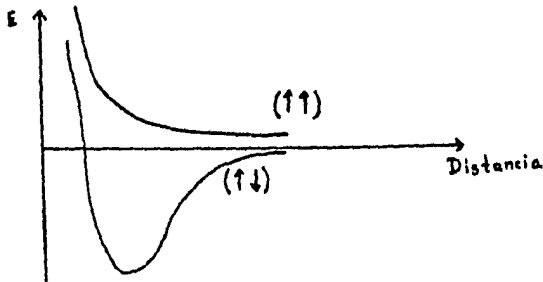


Figura 3.- Esquema de energía-distancia obtenida por la teoría de Heitler y London para la molécula de Hidrógeno.

Se espera que el estado basal sea el de espines paralelos por ser el de menor energía.

Ahora, el problema consiste en obtener un Hamiltoniano de espín -- que describa correctamente esta situación. Para esto, el producto punto -- de los operadores de espín está dado para ψ_{rea}^+ y ψ_{rea}^- como:

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \varphi_{\uparrow\uparrow}^+ = -\frac{3}{4} \hbar^2 \varphi_{\uparrow\uparrow}^+ ; \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \varphi_{\uparrow\downarrow}^- = \frac{1}{4} \hbar^2 \varphi_{\uparrow\downarrow}^- \quad \text{I.44}$$

Con los cuales se puede obtener una ecuación para la energía total del singlete o del triplete:

$$E_{1,2} = E_a^0 + E_b^0 + \frac{1}{(1 \pm S_{12})} \left[K - \frac{1}{2} J - \frac{2}{\hbar^2} (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) J \right] \quad \text{I.45}$$

que está en función de un acoplamiento entre los momentos angulares de espín.

Si se supone que el sistema molecular de hidrógeno puede escribirse como en I.45, la parte del Hamiltoniano correspondiente al acoplamiento de los momentos angulares de espín es:

$$\hat{H} = -2 J_{ab} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{I.46}$$

que es el Hamiltoniano de Heisenberg para dos átomos y está de acuerdo -- con la ecuación I.27. Se puede, de esta manera, ver el papel tan importante que desempeña el intercambio en la mecánica cuántica.

I.6. Resultados experimentales.

Las propiedades características de ciertas aleaciones donde un metal de transición se presenta como impureza en una matriz de un metal noble - Cu, Au y Ag-, ha recibido atención especial en los últimos veinticinco años y ha originado numerosos experimentos a bajas temperaturas y - varios análisis teóricos. El origen y explicación de los estados electrónicos de las impurezas de estas aleaciones está poco entendido, aún en la actualidad.

Este interés se origina porque en ciertas aleaciones, como CuMn, - AgMn, CuFe y CuCr se forman mm localizados en los metales que están como impurezas, y en otras no, como CuNi, AlCo y AlNi, lo que se ha constatado al medir sus diferentes propiedades.

Se definen los sistemas magnéticos(27) como aquéllos cuya susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss, ecuación I.6; de esta ecuación es posible obtener momentos magnéticos efectivos, p_{eff} , por átomo, dado por:

$$C = P_{eff}^2 \beta^3 / 4k \quad \text{I.47}$$

donde el momento magnético efectivo se define como:

$$P_{eff} = g [S(S+1)]^{1/2} \quad \text{I.48}$$

donde S es el momento angular total de espín.

Se han estudiado especialmente, desde el punto de vista experimental, los efectos debidos a la presencia de átomos aislados (aleaciones diluídas), donde la dilución es tal, que las propiedades observadas varían linealmente con la concentración. La dificultad radica en eliminar - por dilución- las interacciones entre las impurezas; porque existe la formación de cúmulos químicos y cúmulos magnéticos que dificultan la interpretación de los experimentos.

Las propiedades que constituyen el campo de investigación común, - proporcionan información necesaria para establecer modelos teóricos para explicar este tipo de sistemas. Estas propiedades se discuten a continuación, considerando la contribución de la impureza a las propiedades del -

elemento huésped y describiendo las propiedades relacionadas con las aleaciones CuMn y CuNi.

Propiedades Magnéticas:

El comportamiento magnético de varias aleaciones permite clasificarlos en tres grupos(27):

Clase A: Los sistemas que representan susceptibilidades magnéticas bajas y aproximadamente independientes de la temperatura. Este tipo de paramagnetismo se puede explicar con un modelo de electrones libres.

A esta clase de sistemas pertenece la aleación CuNi. Su susceptibilidad magnética, varía muy poco al variar la temperatura, y tiene un valor de:

$$\chi(0) = 1.19 \times 10^{-6} \text{ emu/mol\%}$$

Los estudios teóricos de Blaha y Callaway(3) concuerdan con la proposición de Beaglehole(4) sobre la existencia de fluctuaciones de espín - para esta aleación.

Clase B: La susceptibilidad magnética de estas aleaciones presenta una dependencia con la temperatura del tipo Curie-Weiss, dada por la ecuación I.6. En estos casos la temperatura de Curie puede utilizarse como parámetro, para establecer el intervalo de validez de la ley para estos sistemas.

La aleación de CuMn pertenece a esta clase. Los datos experimentales reportados son:

$$\chi(0) = 2.6 \text{ emu/mol\%}$$

$$p_{\text{eff}} = 4.44 \pm 0.03$$

$$\theta_x = 0.0095 \text{ K}$$

$$\Rightarrow n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 3.5 e^-$$

este tipo de comportamiento se manifiesta entre 0.0095 y 0.25 K; esto es, entre θ_x y $25 \theta_x$ (14).

Los valores de $\chi(0)$ en aleaciones al 1% de la impureza transicional presentan un máximo alrededor de la región central de la serie d:

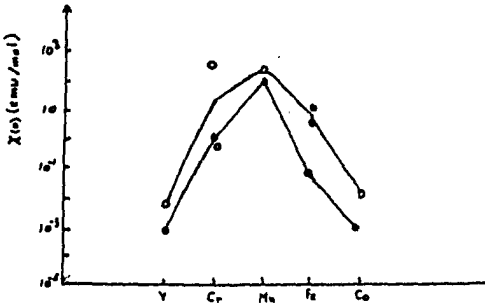


Figura 4.- Resultados experimentales para la susceptibilidad a $T=0$ K para aleaciones de cobre(●) y oro(○).

que también se observa en los valores experimentales obtenidos para p_{eff} :

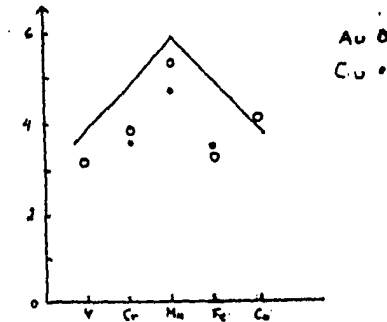


Figura 5.- Resultados experimentales y teóricos(27) (ecuación I.48, línea continua), del p_{eff} de la impureza en Au y Cu.

Para el estudio del diagrama de fases magnéticas en función de la temperatura y la concentración revisar la referencia (12).

Clase C: La contribución orbital al μ_m del sistema se considera nula. Se sigue la ley de Curie, ecuación I.5.

Resistividad Eléctrica:

Las vibraciones de la malla originan cierta resistencia eléctrica por la dispersión fonónica de los electrones de conducción. Existe cierta resistencia eléctrica residual debida a las imperfecciones de la red cristalina y a la impureza, la cual se conoce como de la impureza. Cuando se disminuye la temperatura, al intervalo del helio líquido, la resistencia eléctrica debida a vibraciones de la malla, en la mayoría de los metales, es despreciable; y la resistencia eléctrica residual es constante cuando proviene de fenómenos independientes de dispersión electrónica.

Sin embargo, se ha encontrado que, para ciertas aleaciones diluí--das, existe cierta tendencia a presentar incrementos en la resistividad -de la impureza a bajas temperaturas. Con base en lo anterior, surgen dos clasificaciones(27):

Clase A: En el intervalo de temperaturas del helio líquido, la variación de la resistividad de la impureza con la temperatura es mínima.

Clase B: La variación de la resistividad de la impureza, a bajas -temperaturas, es de la forma:

$$\rho(T) = \rho(0) \left(1 + \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)^2 \right) \quad \text{I.49}$$

donde $\rho(0)$ es la resistividad residual y Θ_r es una temperatura obtenida experimentalmente, del orden de Θ_x .

En algunos casos la dependencia con la temperatura es logarítmica

y en muchos de estos se observa la presencia de un mínimo seguido de un máximo a medida que T disminuye; según el caso y el intervalo de concentración utilizado, la resistividad se vuelve una función lineal del $\ln(T)$.

$$\rho(T) = -A \ln T + D \quad \text{I.50}$$

donde A y D son parámetros independientes de la temperatura. Esta dependencia con la temperatura sugiere la presencia de fenómenos debido al efecto Kondo (17). Kondo alrededor de 1964 (19), propone que este comportamiento se origina al considerar la interacción del espín de los electrones de conducción con el espín de los electrones de la impureza como un proceso elástico.

En la figura 6 se muestran los datos de resistividad para diversas impurezas en cobre. Nótese la similitud con las figuras correspondientes a la susceptibilidad magnética y al momento magnético efectivo.

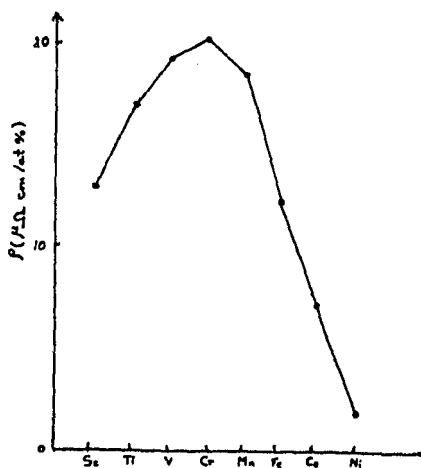


Figura 6.- Datos de resistividad para diversas impurezas en cobre.

La aleación CuNi posee un comportamiento correspondiente al tipo A. La de CuMn posee una dependencia logarítmica con la temperatura. Los parámetros se dan a continuación:

	<u>CuNi</u>	<u>CuMn</u>
$\rho(0) [\mu\Omega \text{ cm/at\%}]$	1.12	4.8
$\Theta_r \text{ (K)}$	---	0.8
Intervalo de T(K)	81- 295	1.2- 20
Intervalo de Conc.(at%)	0.5- 2.0	75×10^{-4}

Calor específico:

El calor específico de un metal a bajas temperaturas puede expresarse como:

$$C_v(T) = \gamma T + \alpha T^3 + \delta T^5 + \xi T^7 \quad \text{I.51}$$

donde γ es el término electrónico y α es el fonónico.

En aleaciones el calor específico es el resultado de tres tipos de contribuciones, las cuales están relacionadas con ondas en el cristal, -- electrones del sistema e impurezas magnéticas presentes en el mismo. Esta última contribución puede asociarse con el término electrónico por su naturaleza lineal. Aunque la impureza contribuye al calor específico, pueden considerarse sólo las contribuciones provenientes de la interacción entre electrones e impurezas aisladas, debido a las bajas concentraciones empleadas.

Para la aleación CuMn se tiene el comportamiento siguiente(5) (figura 5).

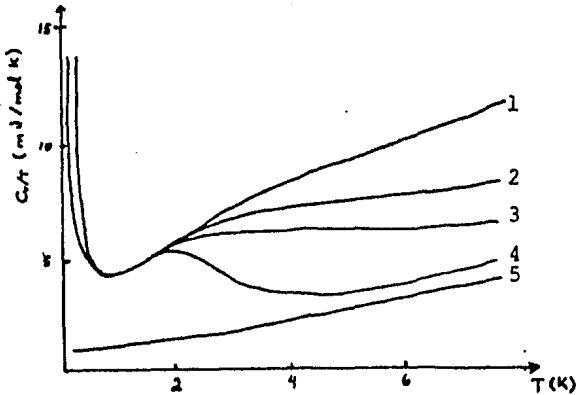


Figura 7.- Gráfica de resultados de calor específico para CuMn con concentraciones de Mn: 1) 1.15%, 2) 0.45%, 3) 0.35%, 4) 0.15% y 5) cobre puro.

I.7. Teoría sobre estructuras electrónicas de aleaciones intermetálicas.

Una teoría completa de las aleaciones con impurezas de metales de transición en metales nobles, debe incluir la presencia de electrones de conducción del anfitrión, los electrones d de la impureza con sus efectos locales de intercambio y sus interacciones con los de conducción, el enlace químico y los efectos espín-orbita.

Estas teorías tendrán que explicar la presencia de máximos en los valores de: susceptibilidad magnética a temperatura cero, resistividad residual en impurezas transicionales y contribución electrónica al calor específico en la región central de la serie 3d(27 y 30). Al igual que el comportamiento anormal en la resistividad a bajas temperaturas y corrimientos de niveles electrónicos de core a energías más bajas.

Diversas teorías han tratado de generar explicaciones para algunos de los fenómenos observados.

Una de ellas es la hipótesis de Korryng y Gerritsen(20), en la cual se admite la presencia de interacciones elásticas entre los electrones de conducción. Este modelo puede explicar el comportamiento de la resistividad dependiente de la temperatura.

Schmitt(29), hacia 1956, plantea un modelo de campo molecular; en él supone la presencia de cierto acoplamiento ferromagnético entre las impurezas. Este modelo no explica las propiedades magnéticas y predice la presencia de efectos cooperativos en aleaciones diluídas, efectos que no se presentan.

Friedel(10), en 1958, propone la hipótesis del estado ligado virtual (elv): " Estos estados son casos particulares del fenómeno de resonancia que se presenta cuando se colocan juntos dos sistemas con energías similares. Aquí, se trata de los estados d de la impureza transicional y los estados de conducción de la matriz. Estos tienen energías similares y las capas d de la impureza presentan un momento magnético neto resultado del llenado parcial. Comenzando con un estado d y un estado de conducción k , que dan lugar a los estados $d \pm k$, se obtiene, por resonancia con los estados de conducción k' , k'' , ..., una región en el espacio y energía donde de cada uno de los estados presenta, en la aleación, una amplitud mayor sobre el átomo impureza y un fuerte carácter d . Al considerar el correspondiente exceso de carga, en los estados del continuo, se obtiene un exceso local de carga igual al del estado de enlace que se ha comentado. Esto es lo que se conoce como estado de enlace virtual"(10.d).

Para el estudio de las propiedades asociadas a esta hipótesis se proponen dos modelos:

- Considerar un modelo de electrones libres para los de conducción y analizar las funciones de onda por armónicos esféricos, suponiendo simetría esférica para la perturbación (impureza).

- Postular la existencia de un potencial U generado por la impureza, el cual es pequeño y repulsivo, Anderson 1961(1).

Para el primer caso la presencia de un átomo impureza perturba las funciones de onda de los electrones de conducción e induce corrimientos de fase característicos, η_l . Para un estado de enlace, η_l tiene un valor de π en la base E_C de la banda de conducción y tiende a cero a energías mayores. En un elv, η_l parte de cero y se acerca al valor del estado de enlace si la perturbación es suficiente para captar un estado (figura 8).

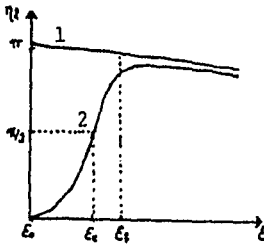


Figura 8.- Esquema de corrimientos de fase para:

- 1) estado de enlace y
- 2) estado ligado virtual.

Esta aproximación al estado de enlace se realiza en un intervalo de energía (w) , alrededor de la energía promedio E_0 , que puede considerarse la del estado de enlace; w decrece con el incremento en uno (estados más localizados) y aumenta la diferencia $E_0 - E_C$.

Al aplicar esta descripción, se obtiene que el átomo impureza genera sólo un estado virtual d , el cual puede aceptar -- hasta diez electrones y se va llenando progresivamente a través del pri

mer período transicional. Así se puede explicar ciertas propiedades donde el máximo se encuentra a la mitad del período $3d$.

Este máximo se encuentra por la dispersión resonante de los electrones de conducción a nivel del elv generado por los estados electrónicos $3d$ de la impureza. A la mitad de la serie la posición de tal estado está muy cerca a la del nivel de Fermi del elemento huésped, lo que da lugar a una fuerte dispersión resonante de los electrones de conducción.

Friedel supuso que el desdoblamiento del elv por correlaciones de intercambio d-d, en dos estados d^5 con espines opuestos, podrían llevarse sucesivamente en una serie transicional.

Encuentra que los parámetros que determinan su presencia son el número de electrones d de la impureza, la anchura de la banda del elv (ΔB) y el valor promedio del parámetro de intercambio $\bar{\epsilon}_{ex}$, definido por:

$$\Delta E_{ex} = \frac{1}{2} P^2 \bar{\epsilon}_{ex} \quad \text{I.52}$$

donde ΔE_{ex} es el desdoblamiento de intercambio(25.a).

Si el desdoblamiento de intercambio es mayor que la anchura del

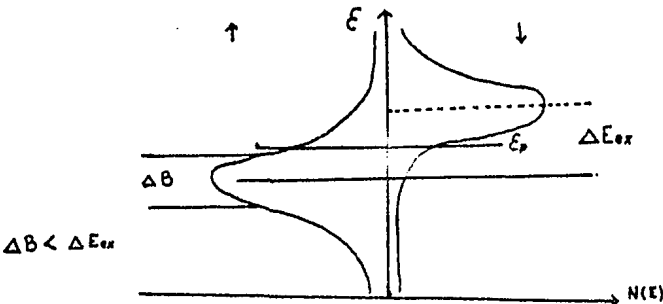


Figura 9.- Diagrama de densidad de estados. Se encuentran las características de un elv que permite formar mm.

elv: $\Delta E_{ex} > \Delta B$, éste podrá aparecer desdoblado por espín, y no para el caso que $\Delta E_{ex} < \Delta B$.

El modelo de Friedel-Anderson predice que se formará un momento local si coinciden en la impureza estados locales estrechos y una interacción suficientemente fuerte entre electrones localizados. En resumen, Friedel-Anderson explican la formación de momentos magnéticos mediante el modelo de elv. Este se utiliza en sistemas donde el estado d metálico se presenta en bandas s-p del elemento huésped y los estados electrónicos parecen estar gobernados por interacciones, con los electrones de la matriz, del tipo coulombico y de intercambio.

La presencia de propiedades peculiares y la presencia o ausencia de mm localizados en aleaciones, se explican al considerar la interacción entre los estados d ó f vacíos de la impureza y los electrones de conducción de, aproximadamente, la misma energía.

Por 1970, Hirst(15) propone conferir a los electrones d de la impureza propiedades tipo atómicas semejantes a la de los electrones 4f. Esto conduce a estados electrónicos gobernados por interacciones interatómicas tipo d y los electrones de conducción contribuyen poco.

Johnson en 1979(16), realizó cálculos de impurezas de metales de transición (V, Mn, Fe, Ni y Cu) en cobre, por el método SCF-X-SW. Empleó, explícitamente, las dos primeras capas de vecinos de cobre y el átomo central en arreglo cúbico centrado en las caras; pero no describió la inmersión de estos cúmulos en materia condensada. Para el caso $MnCu_{12}Cu_6$ encuentra regiones de antienlace entre el manganeso y la primera capa y una de enlace entre éste y la segunda capa de vecinos de -

cobre. Para la aleación $\text{NiCu}_{12}\text{Cu}_6$ encuentra que los orbitales moleculares están muy combinados, con lo cual critica el modelo de Friedel-Anderson del elv. Basándose en sus resultados propone un Hamiltoniano para simular la interacción de intercambio.

CAPITULO II

Resultados

II.1. Método Empleado

El presente trabajo consiste en evaluar si el estudio de un átomo bajo condiciones de frontera que lo consideren, dentro de la malla cristalina de un metal noble, lleva a alguna conclusión respecto a la naturaleza del magnetismo de ciertas aleaciones.

En 1977 Keller y Garritz(11, 18.c y 18.e) propusieron un modelo para el estudio de materia condensada incluyendo condiciones a la frontera adecuadas para simular un cúmulo de átomos. A este modelo se le da el nombre de estados ligados de átomo-en-materia-condensada.

Consiste en el estudio de un sólo átomo, donde el potencial que lo describe es llevado a autoconsistencia.

La ecuación de Schrödinger monoeléctronica a resolver es:

$$(-\nabla^2 + V(r))\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad \text{II.1}$$

donde el $V(r)$ del sistema se modela para simular un cúmulo.

A continuación se incluye una descripción del procedimiento seguido en este estudio.

1.- Se generan las densidades electrónicas atómicas de cada átomo que se estudiará en el cálculo(33). En nuestro caso en particular serán las de los átomos de manganeso, níquel y cobre.

2.- Se escoge cierto número de capas de vecinos correspondientes a

un arreglo cristalino.

3.- Se resuelve la ecuación de Poisson a partir de la densidad electrónica obtenida:

$$\nabla^2 V_{at}(r) = 4\pi \rho_{at}(r) \quad \text{II.2}$$

por superposición de $V_{at}(\mathbf{r})$ se obtiene un potencial esféricamente simétrico para cada espín, referido al núcleo del átomo central.

4.- Como el material es eléctricamente neutro, puede rodearse cada núcleo por una celda, llamada de Wigner-Seitz, que sea eléctricamente neutra.

Por motivos del cálculo, la celda de Wigner-Seitz se reemplaza por una esfera del mismo volumen, que llamaremos esfera de Wigner-Seitz (E_{WS}), de radio r_{WS} , alrededor del núcleo central.

Para emplear el programa Celular de dispersión múltiple $\chi\alpha\beta$, fue necesario definir tres zonas del espacio: del origen a un radio b_1 , de b_1 al r_{WS} y del r_{WS} al infinito práctico.

Así, el potencial generado en 3) se divide en tres zonas:

- a) Dentro del radio b_1 ,
- b) Potencial constante entre b_1 y r_{WS} ; y
- c) Potencial fuera de la E_{WS} .

La región comprendida entre b_1 y r_{WS} debe contener tres puntos del potencial por restricción del método empleado. En esta forma se fija b_1 .

5.- Con el potencial de las características de 4) se resuelve la ecuación II.1, obteniéndose las funciones espín-orbitales, ψ_i , en todo el espacio.

6.- Para hacer autoconsistente el cálculo, se construye un nuevo - potencial a partir del conjunto de espín-orbitales Ψ_i .

El potencial fuera de la E_{WS} se mantiene invariable (congelado) a - lo largo del proceso iterativo.

La densidad total esta dada por:

$$\rho_i(r) = \sum_i k_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad \text{II.3}$$

donde se incluye la ocupación k_i , que toma valores de 1 ó 0 para un esta- do ocupado o desocupado, respectivamente, y para encontrar la carga den- tro de la E_{WS} se tiene la relación de neutralidad:

$$\int_{E_{WS}} \rho(r) d\hat{r} = \int_{E_{WS}} \sum_i k_i \Psi_i^* \Psi_i d\hat{r} = Z \quad \text{II.4}$$

donde Z es el número de protones del átomo central. Así, la integral de - la densidad dentro de la E_{WS} es la carga electrónica.

La integral de carga de la impureza para cada espín-orbital está - dado por:

$$n_i = \int_{E_{WS}} \Psi_i^* \Psi_i d\hat{r} \quad \text{II.5}$$

donde las funciones de onda están normalizadas.

Una vez definidas estas ecuaciones, implican que:

$$\sum_i k_i n_i = Z \quad \text{II.6}$$

donde los espín-orbitales se irán ocupando en orden creciente de energía hasta el nivel de Fermi. El espín-orbital más alto ocupado (ECMAO), por te - ner que cumplir con la ecuación II.6, necesita tener una k_i definida por:

$$k_{i_f} = \frac{Z - \sum_{i=1}^{i_f-1} n_i k_i}{n_{i_f}}$$

II.7

donde i_f es el número de espín-orbital más alto ocupado; el denominador indica cuántos electrones faltan para completar Z electrones. La k_{i_f} es la única k que posee, para la mayoría de los casos, un valor que cumple con: $0 < k_{i_f} < 1$. Las k tendrán los valores:

$$k_i = \begin{cases} 1 & \text{ocupado} \\ 0 & \text{desocupado} \\ k_{i_f} & \text{ECMAC} \end{cases}$$

El proceso de autoconsistencia del potencial dentro de la E_{WS} implica que la integral de la densidad electrónica en dicha esfera varíe para cada espín-orbital en cada iteración. En esta forma además de lograr autoconsistencia en este potencial, se logra también en la densidad electrónica y por consecuencia en las ocupaciones de los espín-orbitales.

De esta manera, se estudia las propiedades magnéticas de CuNi y CuMn mediante el análisis de la distribución electrónica de los espín-orbitales.

II.2. Parámetros del cálculo.

Las densidades electrónicas enunciadas en el punto 1) fueron construidas por el programa Hex. Para esto se requirió suponer ocupaciones previas para el cobre, el níquel y el manganeso.

En todos los casos se empleó la ocupación del core normal:

$$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 (2p_{3/2})^4 (2p_{1/2})^2 (3s_{1/2})^2 (3p_{3/2})^4 (3p_{1/2})^2$$

Al cobre se le asignó la siguiente ocupación de valencia:

$$(3d_{3/2}^{\uparrow})^2 (3d_{5/2}^{\uparrow})^{2.44} (4s_{1/2}^{\uparrow})^{0.87} (4p_{1/2}^{\uparrow})^{0.27} (3d_{3/2}^{\downarrow})^1 (3d_{5/2}^{\downarrow})^{1.44} (4s_{1/2}^{\downarrow})^{0.81} (4p_{1/2}^{\downarrow})^{0.27}$$

la cual fue obtenida por Pisanty(25.a), como la que describe adecuadamente el sistema CuNi. Esta ocupación se emplea en todos los cálculos para - hacerlos comparables.

Para el níquel se emplearon las ocupaciones de valencia:

$$\text{Cc.Ni.a)} (3d_{3/2}^{\uparrow})^4 (3d_{5/2}^{\uparrow})^{2.35} (4s_{1/2}^{\uparrow})^{0.49} (4p_{1/2}^{\uparrow})^{0.16} (3d_{3/2}^{\downarrow})^1 (3d_{5/2}^{\downarrow})^{1.35} (4s_{1/2}^{\downarrow})^{0.79} (4p_{1/2}^{\downarrow})^{0.16}$$

$$\text{Cc.Ni.b)} (3d_{3/2}^{\uparrow})^3 (3d_{5/2}^{\uparrow})^{2.49} (4s_{1/2}^{\uparrow})^{0.77} (3d_{3/2}^{\downarrow})^1 (3d_{5/2}^{\downarrow})^{1.99} (4s_{1/2}^{\downarrow})^{0.77}$$

La primera ocupación fue propuesta por Pisanty; la segunda se obtuvo después de haber realizado todo el cálculo con la primera ocupación, - pero con la restricción de una magnetización de 0.5 electrones en los orbitales d.

Para el sistema CuMn se utilizó una ocupación en el manganeso de:

$$\text{Cc.Mn.a)} (3d_{3/2}^{\uparrow})^3 (3d_{5/2}^{\uparrow})^{2.6} (4s_{1/2}^{\uparrow})^{0.78} (3d_{3/2}^{\downarrow})^1 (4s_{1/2}^{\downarrow})^{0.78}$$

$$\text{Cc.Mn.b)} (3d_{3/2}^{\uparrow})^2 (3d_{5/2}^{\uparrow})^1 (4s_{1/2}^{\uparrow})^{0.78} (3d_{3/2}^{\downarrow})^2 (3d_{5/2}^{\downarrow})^0 (4s_{1/2}^{\downarrow})^{0.78}$$

La ocupación Cc.Mn.a) se fijó con base en los resultados experimentales (que sugieren una magnetización de 3.5 electrones) y al considerar que los orbitales d son los responsables de la magnetización y la Cc.Mn.-b) se obtuvo después de haber realizado el cálculo para la primera ocupación y poniendo la misma restricción que en el níquel.

Estas diferentes ocupaciones en el átomo central obedecen a que -- existe una pequeña cola en el potencial de este átomo, que penetra en la esfera exterior. Cuando las ocupaciones son diferentes para cada espín, - dicha cola hace que el potencial exterior de un espín y otro sean diferentes. Cuando las ocupaciones son iguales para ambos espines no existe dife

rencia en el potencial exterior. La diferencia más grande en el potencial exterior es la originada por la ocupación Cc.Mn.a) del manganeso con magnetización de $3.5 e^-$ (ver figura 12). La importancia de generar el potencial exterior con un átomo central con diferente ocupación, radica en ser la única forma, por el momento, que dicho átomo influya, por así decirlo, en los cobres.

Para todos los cálculos se escogieron ocho capas de vecinos en arreglo cúbico centrado en las caras, con constante de malla de 6.824 bohrs. Este arreglo se escogió por el ser el que presenta el cobre en estado puro (véase figura 10). Las distancias y números de vecinos para cada capa se dan en la tabla 1.

Tabla 1

No. capa	No. vecinos	Distancia(bohrs)
1	12	4.8253
2	6	6.8240
3	24	8.3574
4	12	9.6505
5	24	10.7894
6	6	11.8199
7	48	12.7663
8	6	13.6480

Con estos datos se corrió el programa Molpot, el cual genera el potencial inicial para el átomo central y el potencial exterior.

La partición del espacio se esquematiza en la figura 11, donde el $r_{WS} = 2.6668$ y $b_1 = 2.6025$ bohrs; el r_{WS} es el radio covalente del cobre.

Los puntos 5) y 6) de la sección anterior se cumplen al ejecutar el programa Celular, una vez hechas las correcciones pertinentes al programa, para que la carga de cada espín-orbital dentro de la E_{WS} se asigne

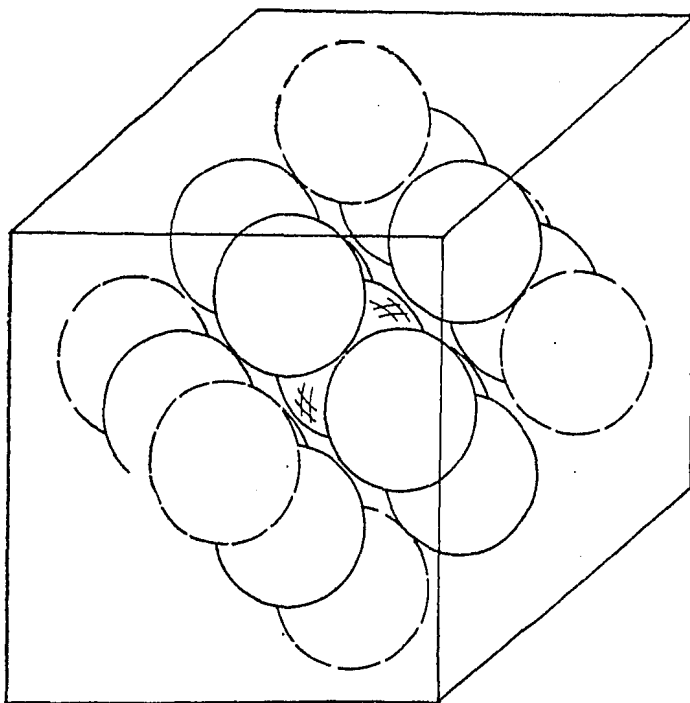


Figura 10.- Esquema del átomo central rodeado de sus primeros y segundos vecinos (línea discontinua) en arreglo cúbico centrado en las caras.

automaticamente en cada iteración (ver Apéndice).

Resulta interesante mencionar que los espín-orbitales 3s y 3p, que corresponderían al core de manganeso y níquel, es necesario declararlos - de valencia. Esto ocurre porque el potencial exterior que se tiene es muy profundo. Los orbitales 3p del manganeso entran en resonancia con orbitales del mismo tipo y de energías parecidas de la esfera exterior; esto - produce fluctuaciones considerables en la densidad electrónica de estos -

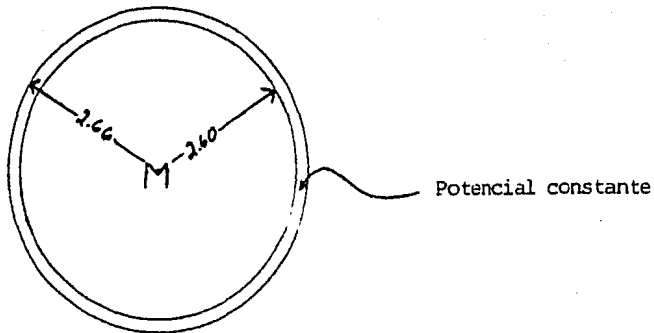


Figura 11.- Esquema de la partición del espacio. La región que se señala con potencial constante se conoce como intersticial.

orbitales dentro de la E_{WS} .

II.3. Discusión de los resultados.

En esta sección se dan los resultados de los cálculos realizados para estudiar los sistemas CuNi, CuMn y uno donde se considera un hueco en lugar de un átomo central con la carga derramada por el potencial exterior.

El potencial obtenido como exterior se grafica en la Figura 12. Este es el mismo para todos los casos, excepto en la zona de 2.5 a 3.4 bohrs que varía un poco. La variación más grande en el potencial exterior de ambos espines se encuentra donde se empleó la ocupación Cc.Mn.a). La diferencia entre los potenciales se grafica en la figura 13, la cual es una amplificación del graficado en la figura 12.

1.- Hueco inmerso en materia condensada.

Este cálculo se realizó para conocer la densidad de carga derrama-

POTENCIAL EXTERIOR $\text{CuMn } M=3.5$

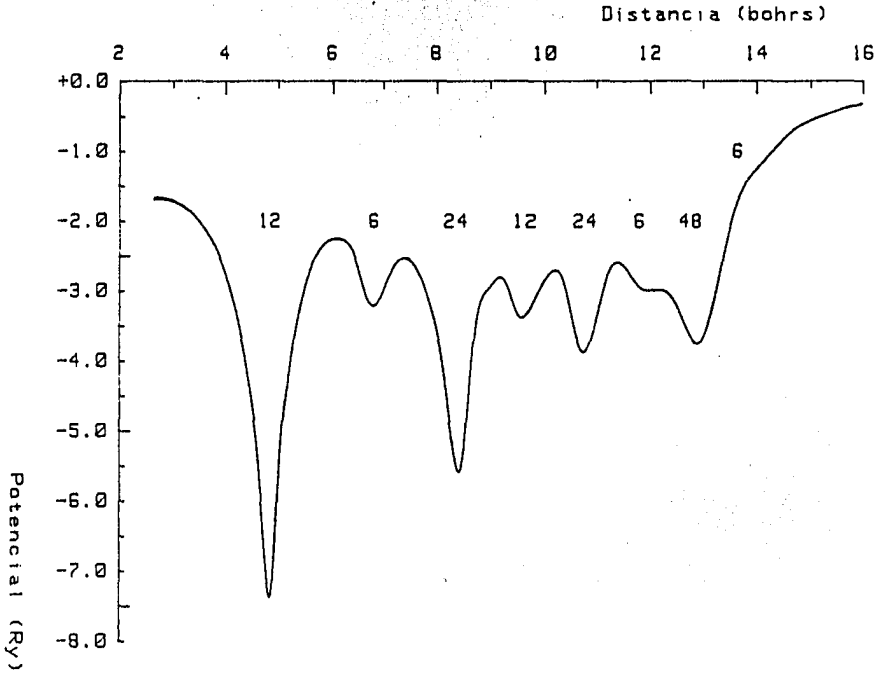


Figura 12.- Potencial exterior alrededor de la impureza empleado en todos los cálculos. Los números en la gráfica indica el número de vecinos a esa distancia.

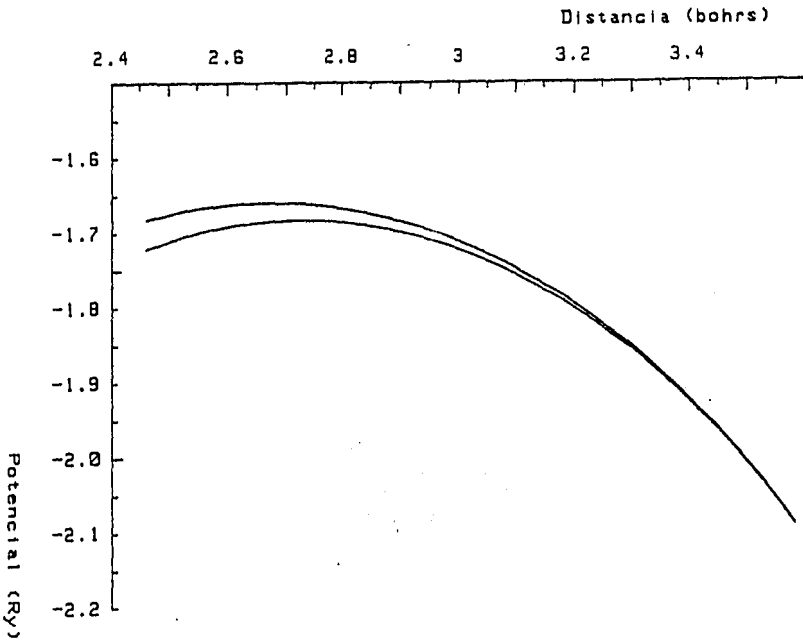
AMPLIFICACION DEL POTENCIAL EXTERIOR $M=3.5$ 

Figura 13.- Amplificación del potencial exterior para el sistema CuMn a partir de la ocupación en manganeso dada en Cc.Mn.a).

da dentro de E_{WS} , por el potencial generado por los 138 cobres, tabla 1. El potencial dentro de E_{WS} se llevó a autoconsistencia, ver figura 14. Co mo se aplicó el mismo modelo que para un átomo, se le asignó explicitamen te la carga dentro de la E_{WS} a cada espín-orbital de la misma forma que a un átomo, pero sin la restricción dada en II.6. Los resultados se muestran en la tabla 2 y se grafican en la figura 15. Se encontró que la carga elec trónica dentro de la E_{WS} corresponde a 0.764 electrones, la cual también

POTENCIAL EN E_{WS} GENERADO POR 8 CAPAS DE Cu

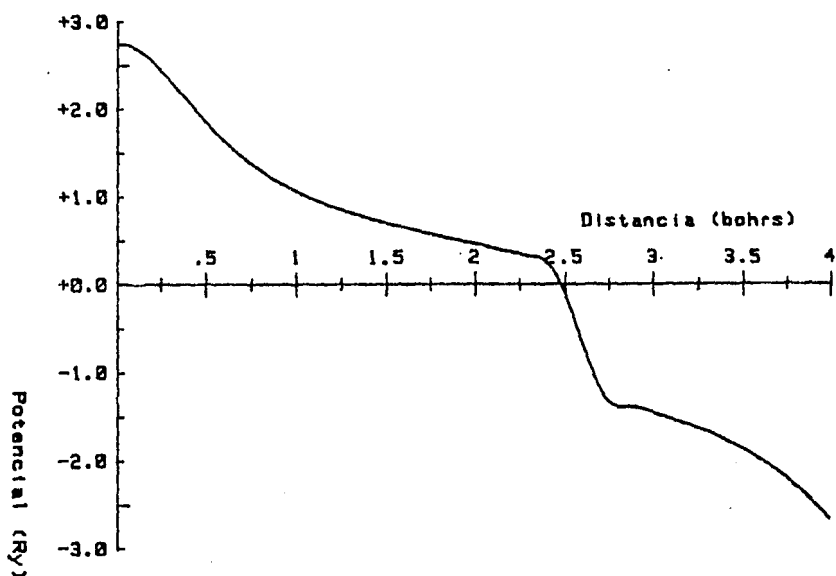


Figura 14.- Potencial convergido dentro de la E_{WS} para un hueco con 0.764 electrones en una esfera de radio 2.6668 bohrs.

es autoconsistente. Podría hacerse este mismo cálculo asignando a toda la E_{WS} una carga difundida para que neutralizara la carga añadida al emplear este método.

2) Sistema CuNi.

Para este sistema se emplearon dos ocupaciones, pero se realizaron tres cálculos:

a) El primero se inició con la ocupación dada en Cc.Ni.a). Los re-

TABLA: 2
Resultados del Hueco

Carga E_{WS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
0.001	-3.725	s	1	.001	0.000	.001
0.001	-3.725		2	.001	.001	.002
0.002	-3.637	pp	2	.001	.003	.004
0.002	-3.637	pp	1	.003	.003	.006
0.002	-3.466	dd	2	.003	.005	.008
0.002	-3.466	dd	1	.005	.005	.010
0.000	-3.263	ss	2	.005	.005	.010
0.000	-3.263	ss	1	.005	.005	.010
0.000	-3.234	pp	2	.005	.005	.010
0.000	-3.234	pp	1	.005	.005	.010
0.002	-3.227	ff	2	.005	.007	.012
0.002	-3.227	ff	1	.007	.007	.014
0.000	-3.175	dd	2	.007	.007	.014
0.000	-3.175	dd	1	.007	.007	.014
0.001	-3.072	ff	2	.007	.008	.015
0.001	-3.072	ff	1	.008	.008	.016
0.000	-2.703	ss	2	.008	.008	.016
0.000	-2.703	ss	1	.008	.008	.016
0.000	-2.685	pp	2	.008	.008	.016
0.000	-2.685	pp	1	.008	.008	.016
0.000	-2.650	dd	2	.008	.008	.016
0.000	-2.650	dd	1	.008	.008	.016
0.001	-2.596	ff	2	.008	.009	.017
0.001	-2.596	ff	1	.009	.009	.018
0.000	-1.975	ss	2	.009	.009	.018
0.000	-1.975	ss	1	.009	.009	.018
0.001	-1.950	pp	2	.009	.010	.019
0.001	-1.950	pp	1	.010	.010	.020
0.001	-1.902	dd	2	.010	.011	.021
0.001	-1.902	dd	1	.011	.011	.022
0.000	-1.833	ff	2	.011	.011	.022
0.000	-1.833	ff	1	.011	.011	.022
0.007	-1.464	ss	2	.018	.018	.029
0.007	-1.464	ss	1	.018	.018	.036
0.013	-1.434	pp	2	.031	.031	.049
0.013	-1.434	pp	1	.031	.031	.062
0.010	-1.220	dd	2	.041	.041	.072
0.010	-1.220	dd	1	.041	.041	.082
0.006	-1.089	ff	2	.047	.047	.088
0.006	-1.089	ff	1	.047	.047	.094
0.047	-.981	ss	2	.094	.094	.141
0.047	-.981	ss	1	.094	.094	.188
0.068	-.510	pp	2	.162	.162	.256
0.068	-.510	pp	1	.162	.162	.324
0.031	-.418	dd	2	.193	.193	.295
0.031	-.418	dd	1	.193	.193	.386
0.010	-.330	ff	2	.203	.203	.396
0.010	-.330	ff	1	.203	.203	.406
0.059	-.234	ss	2	.262	.262	.465
0.059	-.234	ss	1	.262	.262	.524
0.120	-.161	pp	2	.382	.382	.644
0.120	-.161	pp	1	.382	.382	.764

Espin 1 = Espin Mayoritario
 Espin 2 = Espin Minoritario
 OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada
 OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1
 OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

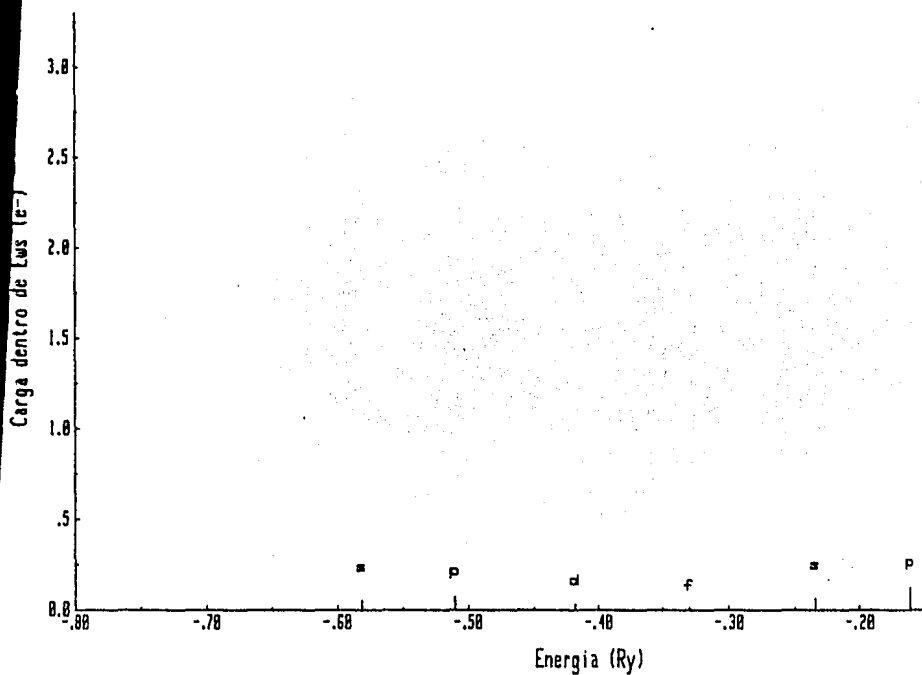
CARGA EN E_{WS} vs. ENERGIA DE ESTADOS DEL HUECO

Figura 15.- Carga dentro de E_{WS} contra energía para el hueco con el potencial dado en la figura 12. La gráfica corresponde a la misma escala usada en todas las gráficas de este tipo para observar las diferencias. En todos los casos se grafican los estados de valencia con valores propios mayores a -1.0 Ry y con carga dentro de la E_{WS} .

sultados obtenidos al llevar el cálculo a la autoconsistencia se muestran

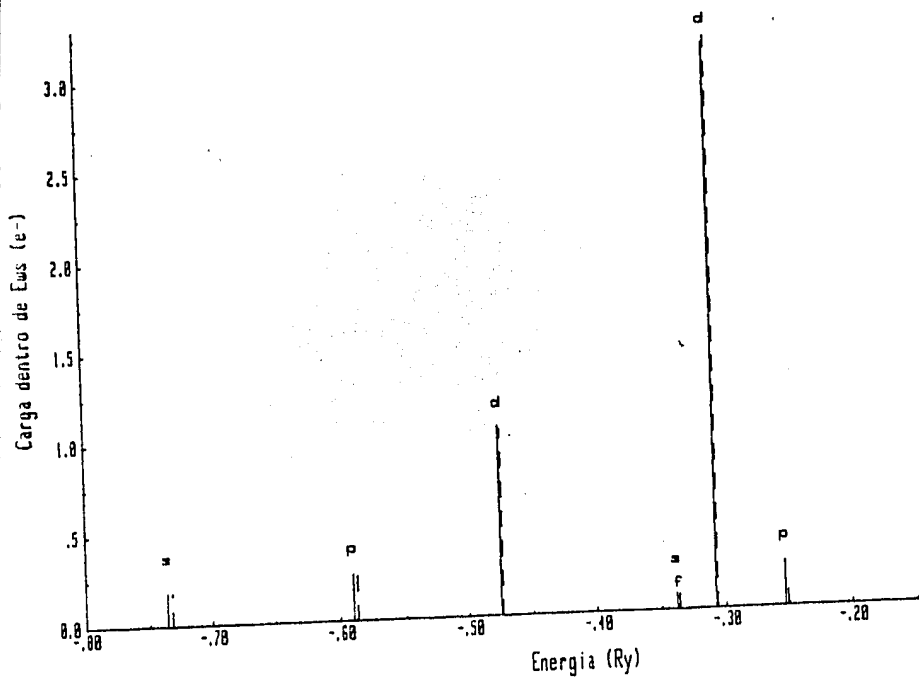
CARGA EN E_{WS} vs. ENERGIA DE ESTADOS DE $CuNi$ $M=0.0$ 

Figura 16.- Carga dentro de E_{WS} contra energía para el sistema $CuNi$ con magnetización inicial de $0.0 e^-$. Con líneas discontinuas se grafican la de los estados con espín dos.

en la tabla 3, ver figura 16, con los que se obtienen una magnetización de 0.112 electrones.

En esta figura se observa que los espín-orbitales con mayor contribución a la carga dentro de la E_{WS} son los de tipo d, d1 a -0.308 y d2 a

TABLA: 3
Resultados de CuNi M=0.0

Carga E _{WS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
1.000	-596.664	s	1	1.000	0.000	1.000
1.000	-596.663	s	2	1.000	1.000	2.000
1.000	-70.442	s	1	2.000	1.000	3.000
1.000	-70.441	s	2	2.000	2.000	4.000
3.000	-61.428	p	2	2.000	5.000	7.000
3.000	-61.427	p	1	5.000	5.000	10.000
1.000	-7.569	s	2	5.000	6.000	11.000
1.000	-7.567	s	1	6.000	6.000	12.000
2.999	-4.817	p	2	6.000	8.999	14.999
2.999	-4.815	p	1	8.999	8.999	17.998
0.001	-3.756	s	1	9.000	8.999	17.999
0.001	-3.756	s	2	9.000	9.000	18.000
0.003	-3.668	p	1	9.003	9.000	18.003
0.003	-3.668	p	2	9.003	9.003	18.006
0.003	-3.494	d	1	9.006	9.003	18.009
0.003	-3.494	d	2	9.006	9.006	19.012
0.000	-3.262	s	1	9.006	9.006	19.012
0.001	-3.262	s	2	9.006	9.007	19.013
0.002	-3.248	f	1	9.008	9.007	19.015
0.002	-3.248	f	2	9.008	9.009	19.017
0.000	-3.233	p	2	9.008	9.009	19.017
0.000	-3.233	p	1	9.008	9.009	19.017
0.001	-3.175	d	1	9.009	9.009	19.018
0.000	-3.175	d	2	9.009	9.009	19.018
0.001	-3.077	f	1	9.010	9.009	19.019
0.001	-3.077	f	2	9.010	9.010	19.020
0.000	-2.701	s	2	9.010	9.010	19.020
0.001	-2.701	s	1	9.011	9.010	19.021
0.000	-2.683	p	1	9.011	9.010	19.021
0.000	-2.683	p	2	9.011	9.010	19.021
0.001	-2.648	d	1	9.012	9.010	19.022
0.001	-2.648	d	2	9.012	9.011	19.023
0.000	-2.594	f	2	9.012	9.011	19.023
0.000	-2.594	f	1	9.012	9.011	19.023
0.001	-1.976	s	1	9.013	9.011	19.024
0.001	-1.976	s	2	9.013	9.012	19.025
0.002	-1.950	p	1	9.015	9.012	19.027
0.002	-1.950	p	2	9.015	9.014	19.029
0.001	-1.901	d	1	9.016	9.014	19.030
0.001	-1.901	d	2	9.016	9.015	19.031
0.001	-1.832	f	1	9.017	9.015	19.032
0.001	-1.832	f	2	9.017	9.016	19.033
0.022	-1.394	s	1	9.039	9.016	19.055
0.021	-1.393	s	2	9.039	9.037	19.074
0.032	-1.334	p	1	9.071	9.037	19.108
0.031	-1.334	p	2	9.071	9.068	19.139
0.029	-1.234	d	1	9.100	9.068	19.168
0.029	-1.233	d	2	9.100	9.097	19.197
0.010	-1.097	f	1	9.110	9.097	19.207
0.009	-1.097	f	2	9.110	9.106	19.216
0.181	-.736	s	1	9.291	9.106	19.397
0.177	-.732	s	2	9.291	9.283	19.574
0.253	-.590	p	1	9.544	9.283	19.827
0.245	-.587	p	2	9.544	9.528	19.072
1.040	-.475	d	1	10.584	9.528	20.112
1.022	-.474	d	2	10.584	10.550	21.134
0.086	-.338	s	1	10.670	10.550	21.220
0.020	-.337	f	1	10.690	10.550	21.240
0.020	-.337	f	2	10.690	10.570	21.260
0.086	-.336	d	2	10.690	10.656	21.346
3.122	-.308	d	1	13.812	10.656	24.468
3.157	-.307	d	2	13.812	13.813	27.625
0.244	-.253	p	1	14.056	13.813	27.869
0.131	-.251	p	2	14.056	13.944	28.000

Espin 1 = Espin Mayoritario

Espin 2 = Espin Minoritario

OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada

OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1

OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

a -0.475 Ry. Sin embargo, la magnetización es producida por el espín-orbital más alto ocupado (EOMAO), de tipo p; la cual no es lo suficientemente fuerte para producir un desdoblamiento apreciable en todos los orbitales.

Resulta interesante abrir un paréntesis. Al observar las figuras - 15 y 16 tenemos que: al incluir el átomo de níquel, todos los valores propios de los espín-orbitales se desplazan a menor energía y la densidad -- electrónica dentro de E_{WS} , aumenta con respecto a los valores obtenidos -

CARGA EN E_{WS} vs. ENERGIA DE ESTADOS DE $CuNi$ $M=0.5$

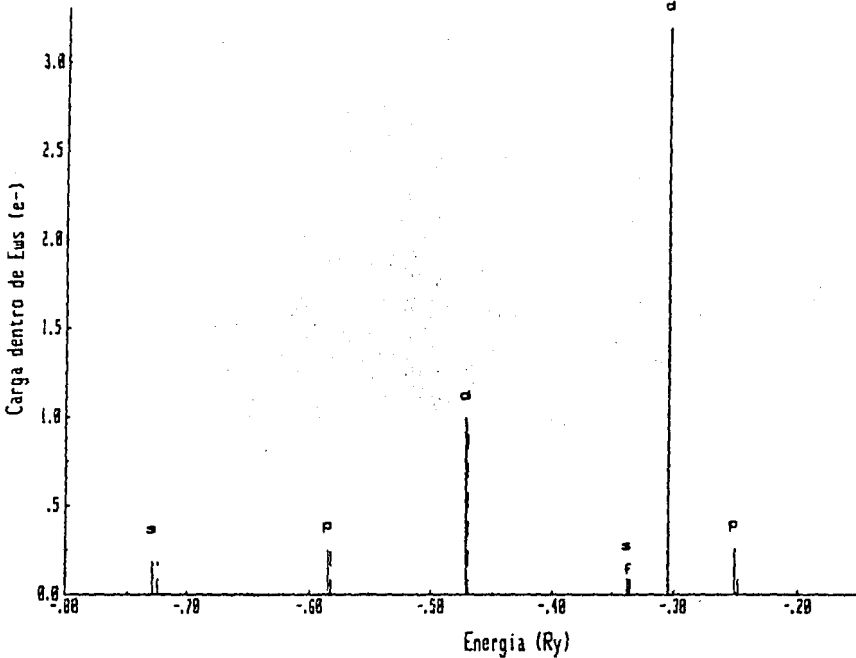


Figura 17.- Carga dentro de E_{WS} contra energía para $CuNi$ con ocupación inicial en níquel dada en Cc.Ni.b).

para el hueco. La carga dentro de E_{WS} hueca generada por el potencial exterior ($0.764 e^-$), resulta muy pequeña comparada con $4002 e^-$, de los cuales el potencial exterior posee información. Con esto, se puede decir que la densidad electrónica dentro de E_{WS} es producida, principalmente, por el átomo central.

b) Como se obtuvo en el cálculo anterior una magnetización en níquel de $0.112 e^-$, se realizó otro partiendo de la ocupación dada en Oc.Ni.b); en la cual, el níquel tiene una magnetización de 0.5 electrones.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4, ver figura 17. Estos son muy semejantes a los obtenidos en el caso anterior: la magnetización es de $0.110 e^-$, los orbitales con mayor carga dentro de E_{WS} son de tipo d y el EOMAO es de tipo p.

Este espín-orbital tiene una integral de la densidad de carga dentro de E_{WS} de: $n_1 = 0.250$, pero por restricción del cálculo sólo debe tener una carga de: $k_1 = 0.138$ (nótese que $n_1 - k_1 = 0.112 e^-$ es muy semejante al valor obtenido de la magnetización del sistema). Esto lleva a pensar que el níquel inmerso en cobre no posee magnetización, sobre todo pensando que es un nivel p (deslocalizado) el que la produce en el cálculo.

c) Al considerar que la magnetización es resultado de la forma en que se van ocupando los espín-orbitales y no por efectos del sistema en sí, se realizó un tercer cálculo.

En este se partió de la ocupación Oc.Ni.a) y la carga dentro de E_{WS} en el nivel de Fermi se declaró igual para ambos orbitales p. Los resultados se muestran en la tabla 5, figura 18.

Si se comparan los resultados de la tabla 3 y 5 y sus correspondien

TABLA: 4
Resultados de CuNi M=0.5

Carga E _{WS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
1.000	-596.670	s	1	1.000	0.000	1.000
1.000	-596.669	s	2	1.000	1.000	2.000
1.000	-70.437	s	1	2.000	1.000	3.000
1.000	-70.436	s	2	2.000	2.000	4.000
3.000	-61.423	p	1	2.000	5.000	7.000
3.000	-61.422	p	2	2.000	5.000	10.000
1.000	-7.563	p	1	5.000	6.000	11.000
1.000	-7.561	p	2	5.000	6.000	12.000
2.999	-4.812	p	1	6.000	6.999	12.999
2.999	-4.810	p	2	6.999	6.999	17.999
0.001	-3.747	s	1	9.000	6.999	17.999
0.001	-3.747	s	2	9.000	9.000	19.000
0.0003	-3.659	s	1	9.003	9.000	19.003
0.0003	-3.659	s	2	9.003	9.003	19.006
0.0003	-3.486	d	1	9.006	9.003	19.009
0.0003	-3.486	d	2	9.006	9.006	19.012
0.000	-3.264	s	1	9.006	9.006	19.012
0.000	-3.264	s	2	9.006	9.006	19.014
0.002	-3.242	f	1	9.008	9.006	19.016
0.002	-3.242	f	2	9.008	9.008	19.016
0.000	-3.235	p	1	9.008	9.008	19.016
0.000	-3.235	p	2	9.008	9.008	19.017
0.001	-3.177	d	1	9.009	9.009	19.018
0.001	-3.177	d	2	9.009	9.009	19.019
0.001	-3.077	f	1	9.010	9.010	19.020
0.000	-3.703	s	1	9.010	9.010	19.020
0.000	-3.703	s	2	9.010	9.010	19.020
0.001	-3.685	s	1	9.011	9.010	19.021
0.000	-3.686	d	1	9.011	9.010	19.021
0.000	-3.686	d	2	9.011	9.010	19.021
0.001	-3.650	f	1	9.011	9.011	19.022
0.000	-3.596	s	1	9.011	9.011	19.022
0.000	-3.596	s	2	9.011	9.011	19.022
0.001	-1.978	s	1	9.012	9.011	19.023
0.001	-1.978	s	2	9.012	9.012	19.024
0.002	-1.952	p	1	9.014	9.012	19.026
0.002	-1.952	p	2	9.014	9.014	19.028
0.001	-1.903	d	1	9.015	9.014	19.029
0.001	-1.903	d	2	9.015	9.015	19.030
0.001	-1.834	f	1	9.016	9.015	19.031
0.001	-1.834	f	2	9.016	9.016	19.032
0.021	-1.491	s	1	9.037	9.016	19.053
0.021	-1.491	s	2	9.037	9.037	19.074
0.031	-1.432	p	1	9.068	9.037	19.105
0.030	-1.432	p	2	9.068	9.067	19.135
0.028	-1.232	d	1	9.096	9.067	19.163
0.028	-1.232	d	2	9.096	9.095	19.191
0.009	-1.097	f	1	9.105	9.095	19.200
0.009	-1.097	f	2	9.105	9.104	19.209
0.180	-1.729	s	1	9.285	9.104	19.389
0.174	-1.725	s	2	9.285	9.280	19.565
0.246	-1.584	p	1	9.531	9.280	19.811
0.238	-1.582	p	2	9.531	9.518	19.049
0.989	-1.472	d	1	10.520	9.518	20.038
0.971	-1.471	d	2	10.520	10.489	21.009
0.088	-1.338	f	1	10.608	10.489	21.097
0.019	-1.337	f	2	10.627	10.489	21.116
0.019	-1.337	f	1	10.627	10.508	21.135
0.088	-1.336	s	2	10.627	10.596	21.223
3.178	-1.305	s	1	13.805	10.596	24.401
3.211	-1.305	p	1	13.805	13.807	27.612
0.250	-1.251	p	2	14.055	13.807	27.862
0.138	-1.248	p	2	14.055	13.945	28.000

Espin 1 = Espin Mayoritario
Espin 2 = Espin Minoritario
OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada
OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1
OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

TABLA: 5

Resultados de CUNi tipo *c*

Carga E _{WS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
1.000	-1.596.664	S	1	1.000	0.000	1.000
1.000	-1.596.564	S	1	1.000	1.000	1.000
1.000	-70.441	S	1	1.000	1.000	4.000
1.000	-70.441	S	1	1.000	1.000	7.000
1.000	-61.423	S	1	1.000	1.000	10.000
1.000	-61.423	S	1	1.000	1.000	11.000
1.000	-7.777	S	1	1.000	1.000	12.000
1.999	-4.444	S	1	1.000	1.999	14.999
1.999	-4.444	S	1	1.000	1.999	17.999
0.001	-13.777	S	1	0.001	0.001	18.000
0.001	-13.777	S	1	0.001	0.001	18.000
0.003	-13.777	S	1	0.003	0.003	18.003
0.003	-13.777	S	1	0.003	0.003	18.003
0.003	-13.777	S	1	0.006	0.006	18.006
0.003	-13.777	S	1	0.006	0.006	18.006
0.003	-13.777	S	1	0.006	0.006	18.006
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.012
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.012
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.014
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.002	-13.777	S	1	0.002	0.002	18.016
0.001	-1.976	S	1	0.001	0.001	18.017
0.001	-1.976	S	1	0.001	0.001	18.018
0.002	-1.976	S	1	0.011	0.009	18.020
0.001	-1.976	S	1	0.011	0.011	18.022
0.001	-1.976	S	1	0.012	0.011	18.023
0.001	-1.976	S	1	0.013	0.012	18.024
0.001	-1.976	S	1	0.013	0.012	18.025
0.001	-1.976	S	1	0.013	0.012	18.026
0.022	-1.976	S	1	0.013	0.012	18.028
0.022	-1.976	S	1	0.033	0.034	18.070
0.032	-1.976	S	1	0.067	0.035	18.102
0.032	-1.976	S	1	0.067	0.067	18.134
0.029	-1.976	S	1	0.067	0.067	18.163
0.029	-1.976	S	1	0.096	0.096	18.192
0.009	-1.976	S	1	0.105	0.096	18.201
0.009	-1.976	S	1	0.105	0.105	18.210
0.179	-1.734	S	1	0.284	0.284	18.389
0.179	-1.734	S	1	0.284	0.284	18.568
0.249	-1.589	S	1	0.533	0.284	18.817
0.249	-1.589	S	1	0.533	0.533	19.066
1.032	-1.475	S	1	10.565	9.533	22.098
1.032	-1.475	S	1	10.565	10.565	22.130
0.086	-1.337	S	1	10.651	10.565	22.1216
0.086	-1.337	S	1	10.651	10.651	22.1302
0.020	-1.337	S	1	10.671	10.651	22.1322
0.020	-1.337	S	1	10.671	10.671	22.1342
0.139	-1.308	S	1	13.810	10.671	24.481
0.139	-1.308	S	1	13.810	13.810	24.620
0.190	-1.252	S	1	14.000	13.810	27.810
0.190	-1.252	S	1	14.000	14.000	28.000

Espin 1 = Espin Mayoritario
 Espin 2 = Espin Minoritario
 OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada
 OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1
 OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

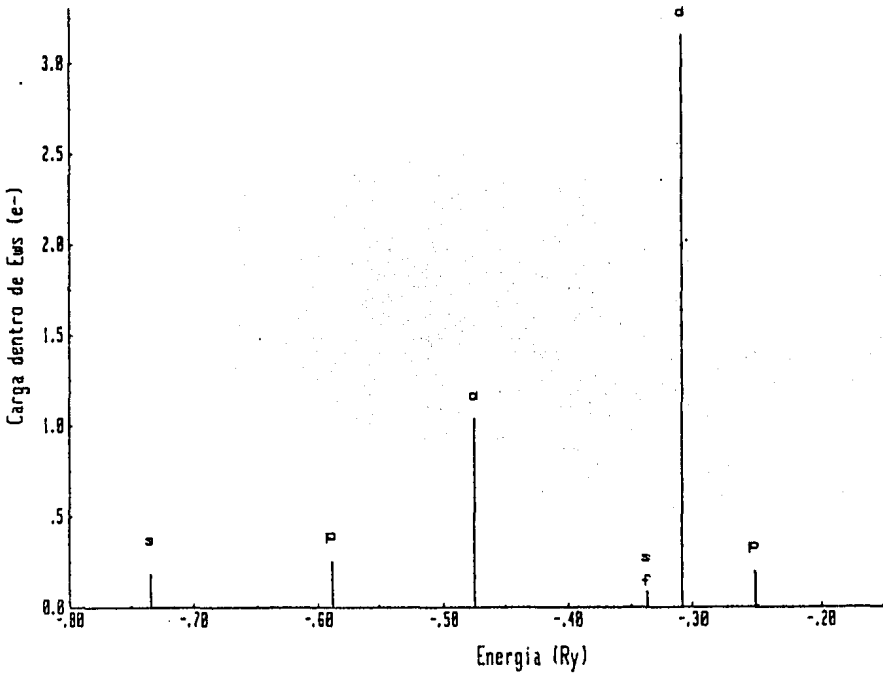
CARGA EN E_{WS} vs. ENERGÍA DE ESTADOS DE CuNi TIPO "c"

Figura 18.- Carga dentro de E_{WS} contra energía del cálculo tipo "c". Observese que no hay diferencias de espín.

tes gráficas, se observa que no existe cambio aparente, excepto para los últimos espín-orbitales, que son de tipo p. La energía total del sistema CuNi tipo c es de -3014.4004 Ry y la del tipo a es de -3014.4153 Ry. Esto nos lleva a pensar que la energía de intercambio es menor en el cálculo tipo a y la de repulsión electrónica es mayor comparada con el de tipo c. Para obtener una descripción más adecuada del sistema se escogió, por los argumentos antes dados, el cálculo tipo c como el que describe adecuada--

mente el sistema, a pesar de estos resultados.

Los espín-orbitales d_1 y d_2 de ambos espines son los que más contribuyen a la carga del átomo central. Por ello se supuso que al graficar la densidad electrónica de estos orbitales, se obtendría mayor información respecto a la interacción níquel-cobre. La densidad de estos estados se grafica en la figura 19. Ahí se observa que el orbital d_1 se localiza preferentemente en el átomo central y que existe un nodo entre el níquel y -

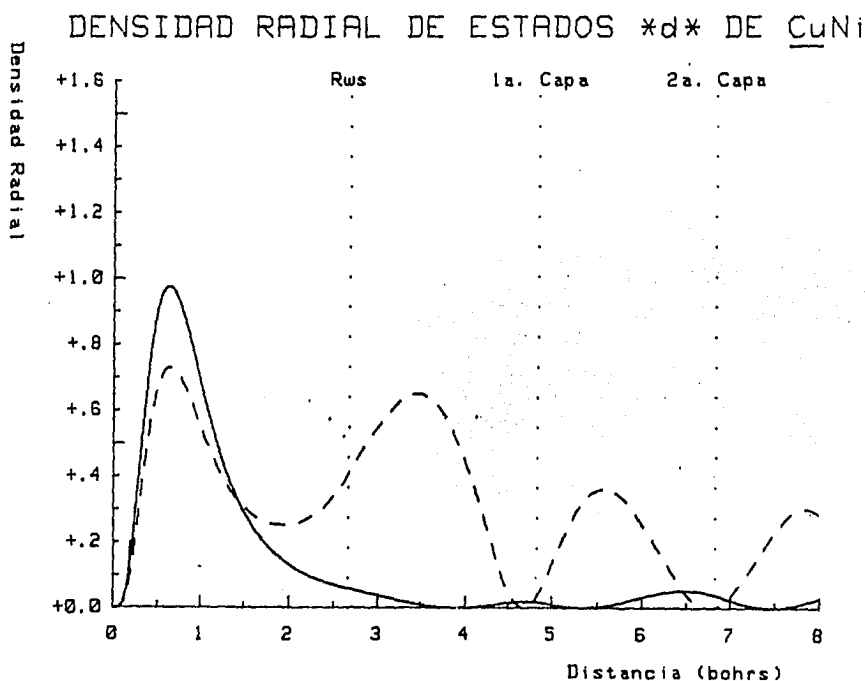


Figura 19.- Gráfica de la densidad electrónica de los estados d del CuNi cálculo tipo c. La línea discontinua representa los estados d_2 y la continua los d_1 . Nótese que no hay diferencia entre espín 1 y 2.

los primeros vecinos; los orbitales d2 son orbitales de enlace entre los primeros vecinos y el níquel, por existir una densidad de carga entre ---ellos y no tener un nodo. Si se considera la contribución de los doce cobres a la densidad de carga, comparada con la de un sólo átomo de níquel, la aportación a la densidad para el enlace por cada átomo de cobre es pequeña; aunque existe enlace entre el níquel y sus primeros vecinos. ----- Estas gráficas hacen pensar en electrones de conducción, pero que tienden a estar localizados preferentemente entre el níquel y sus primeros vecinos.

CARGA EN E_{WS} vs. ENERGÍA DE ESTADOS DE $CuMn$ M=3.5

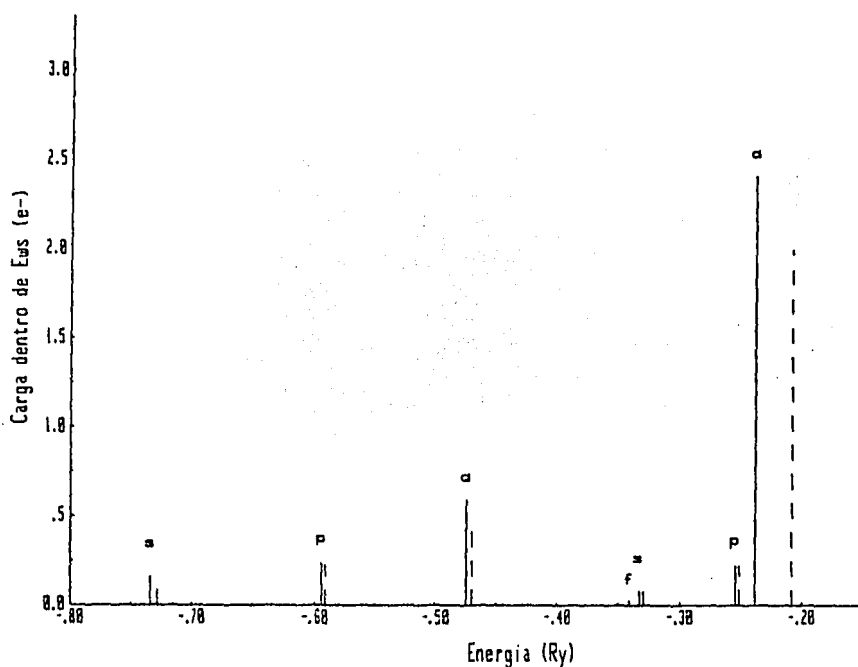


Figura 20.- Carga dentro de E_{WS} contra energía del sistema $CuMn$, con ocupación inicial en manganeso dada en $Cc.Mn.a$.

Estos orbitales son los que corresponderían al elv propuesto por Friedel para el cálculo de estados discretos.

3) Sistema CuMn.

Para el estudio de esta aleación se efectuaron dos cálculos a partir de ocupaciones diferentes:

a) En el primero se empleó la ocupación Cc.Mn.a). Esta posee la magnetización más grande de todo el trabajo. Los resultados se muestran en la tabla 6, figura 20; se obtuvo una magnetización de $0.574 e^-$. El potencial

CARGA EN E_{WS} vs. ENERGÍA DE ESTADOS DE CuMn $M=0.5$

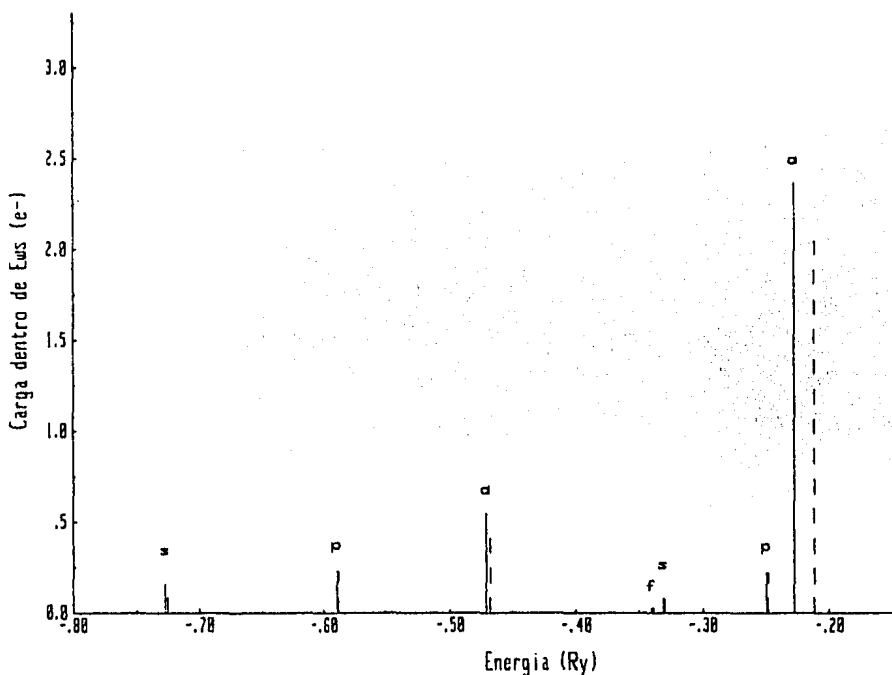


Figura 21.- Carga dentro de E_{WS} contra energía del sistema CuMn, con ocupación inicial en manganeso dada en Cc.Mn.b).

TABLA: 6
Resultados de CuMn M=3.5

No.	Carga E _{VS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
1	1.000	-46.180	s	2	0.000	1.000	1.000
2	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	2.000
3	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	3.000
4	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	4.000
5	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	7.000
6	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	10.000
7	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	11.000
8	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	12.000
9	1.000	-46.180	s	1	1.000	1.000	13.000
10	0.001	-46.180	s	1	1.000	1.000	13.001
11	0.001	-46.180	s	1	1.000	1.000	13.002
12	0.237	-46.180	p	1	0.237	0.237	13.237
13	0.042	-46.180	p	1	0.042	0.042	13.281
14	0.760	-46.180	p	1	0.760	0.760	14.041
15	0.955	-46.180	p	1	0.955	0.955	17.997
16	0.003	-46.180	p	1	0.003	0.003	18.000
17	0.003	-46.180	p	1	0.003	0.003	18.003
18	0.000	-46.180	p	1	0.001	0.001	18.003
19	0.000	-46.180	p	1	0.001	0.001	18.003
20	0.000	-46.180	p	1	0.001	0.001	18.003
21	0.002	-46.180	p	1	0.001	0.001	18.005
22	0.002	-46.180	p	1	0.001	0.001	18.007
23	0.000	-46.180	p	1	0.003	0.003	18.007
24	0.000	-46.180	p	1	0.003	0.003	18.007
25	0.001	-46.180	p	1	0.003	0.003	18.008
26	0.001	-46.180	p	1	0.004	0.004	18.009
27	0.001	-46.180	p	1	0.004	0.004	18.010
28	0.001	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.011
29	0.000	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.011
30	0.000	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.011
31	0.000	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.011
32	0.000	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.011
33	0.001	-46.180	p	1	0.005	0.005	18.012
34	0.001	-46.180	p	1	0.006	0.006	18.013
35	0.000	-46.180	p	1	0.006	0.006	18.013
36	0.001	-46.180	p	1	0.006	0.006	18.014
37	0.001	-46.180	p	1	0.007	0.007	18.015
38	0.002	-46.180	p	1	0.007	0.010	18.017
39	0.002	-46.180	p	1	0.009	0.010	18.019
40	0.002	-46.180	p	1	0.009	0.012	18.021
41	0.001	-46.180	p	1	0.011	0.012	18.023
42	0.001	-46.180	p	1	0.011	0.013	18.024
43	0.021	-46.180	p	1	0.012	0.013	18.025
44	0.020	-46.180	p	1	0.033	0.013	18.046
45	0.031	-46.180	p	1	0.033	0.033	18.066
46	0.030	-46.180	p	1	0.064	0.033	18.097
47	0.032	-46.180	p	1	0.064	0.063	18.127
48	0.030	-46.180	p	1	0.096	0.063	18.159
49	0.010	-46.180	p	1	0.096	0.093	18.189
50	0.010	-46.180	p	1	0.105	0.093	18.199
51	0.155	-46.180	p	1	0.105	0.103	18.209
52	0.149	-46.180	p	1	0.261	0.103	18.364
53	0.230	-46.180	p	1	0.261	0.252	18.513
54	0.222	-46.180	p	1	0.491	0.252	18.743
55	0.587	-46.180	p	1	0.491	0.474	18.965
56	0.444	-46.180	p	1	10.078	0.474	19.552
57	0.022	-46.180	p	1	10.078	0.918	19.997
58	0.022	-46.180	p	1	10.100	0.918	20.015
59	0.074	-46.180	p	1	10.100	0.940	20.040
60	0.073	-46.180	p	1	10.174	0.940	20.114
61	0.217	-46.180	p	1	10.174	10.013	20.197
62	0.215	-46.180	p	1	10.391	10.013	20.404
63	2.395	-46.180	p	1	10.391	10.228	20.617
64	1.985	-46.180	d	2	12.787	10.228	23.015
					12.787	12.213	25.000

Espin 1 = Espin Mayoritario
 Espin 2 = Espin Minoritario
 OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada
 OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1
 OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

de las figuras 12 y 13 se obtuvieron a partir de este sistema.

b) Como la magnetización es muy diferente a la esperada, se realizó otro cálculo donde el manganeso tuviera una magnetización de $0.5 e^-$. Se partió de la ocupación $(0c.Mn.b)$. Los resultados se muestran en la tabla 7 y se grafican en la figura 22. En este cálculo se obtuvo una magnetización de $0.382 e^-$. Al comparar el cambio de esta magnetización con la obtenida en el cálculo anterior ($0.192 e^-$ de diferencia) y el cambio entre la magnetización inicial supuesta ($3.0 e^-$ de diferencia) se considera que modificaciones ulteriores darían resultados similares. Esto se puede constatar al comparar la tabla 6 y 7. Se considera a este cálculo como el convergido.

Los orbitales $d1$, entre -0.23 y $-0.20 Ry$, y los $d2$, entre -0.475 y $-0.468 Ry$, son los que sufren un cambio apreciable entre el cálculo a) y éste, y, además, son los que contribuyen más a la carga del átomo central.

El nivel de Fermi se encuentra en el orbital $d1$ espín minoritario ($d1s2$) y el desdoblamiento generado por este espín-orbital es lo suficientemente fuerte para producir una magnetización en el sistema.

Como se explicó anteriormente, el cálculo se inicia con un potencial que proviene de una superposición de potenciales atómicos. El potencial sobrepuesto, obviamente, no considera efectos de relajación de la densidad electrónica. Resulta interesante observar cómo va influyendo el potencial exterior, a medida que el cálculo converge, en las densidades electrónicas de los orbitales de manganeso que contribuyen con mayor carga ($d1$ y $d2$). Estos resultados simulan las modificaciones en la distribución electrónica en el átomo de manganeso con respecto al tiempo, una vez que un átomo aislado es inmerso en la matriz diamagnética. Esta compara--

TABLA: 7
 Resultados de CuMn M=0.5

Carga E_{WS}	Energia	Orbital	Espin	OFA1	OFA2	OFA
1.000	-468.183	S	1	1.000	0.000	1.000
1.000	-468.183		2	1.000	1.000	2.000
1.000	-468.571		1	2.000	1.000	3.000
1.000	-468.571		2	2.000	2.000	4.000
3.000	-468.571		1	5.000	3.000	7.000
3.000	-468.571		2	5.000	5.000	10.000
1.000	-468.784		1	6.000	6.000	12.000
1.000	-468.784		2	6.000	6.000	12.000
0.001	-468.784		1	6.001	6.000	12.001
0.001	-468.784		2	6.001	6.001	12.002
0.157	-468.784		1	6.158	6.001	12.159
0.058	-468.784		2	6.158	6.059	12.217
2.840	-468.784		1	8.998	6.059	15.057
2.939	-468.784		2	8.998	8.998	17.996
0.003	-468.496		1	9.001	8.998	17.999
0.003	-468.496		2	9.001	9.001	18.002
0.001	-468.265		1	9.002	9.001	18.003
0.000	-468.265		2	9.002	9.001	18.003
0.002	-468.265		1	9.004	9.001	18.005
0.002	-468.265		2	9.004	9.003	18.007
0.000	-468.266		1	9.004	9.003	18.007
0.000	-468.266		2	9.004	9.003	18.007
0.001	-468.177		1	9.005	9.003	18.008
0.000	-468.177		2	9.005	9.003	18.008
0.001	-468.080		1	9.006	9.003	18.009
0.001	-468.080		2	9.006	9.004	18.010
0.000	-468.703		1	9.006	9.004	18.010
0.002	-468.703		2	9.006	9.006	18.012
0.000	-468.686		1	9.006	9.006	18.012
0.000	-468.686		2	9.006	9.006	18.012
0.003	-468.650		1	9.009	9.006	18.015
0.002	-468.650		2	9.009	9.008	18.017
0.000	-468.597		1	9.009	9.008	18.017
0.000	-468.597		2	9.009	9.008	18.017
0.001	-468.979		1	9.010	9.008	18.018
0.001	-468.979		2	9.010	9.009	18.019
0.002	-468.953		1	9.012	9.009	18.021
0.002	-468.953		2	9.012	9.011	18.023
0.002	-468.904		1	9.014	9.011	18.025
0.002	-468.904		2	9.014	9.013	18.027
0.001	-468.834		1	9.015	9.013	18.028
0.001	-468.834		2	9.015	9.014	18.029
0.020	-468.997		1	9.035	9.014	18.049
0.020	-468.997		2	9.035	9.034	18.069
0.031	-468.937		1	9.066	9.034	18.100
0.030	-468.937		2	9.066	9.064	18.130
0.031	-468.237		1	9.097	9.064	18.161
0.030	-468.237		2	9.097	9.094	18.191
0.010	-468.100		1	9.107	9.094	18.201
0.010	-468.100		2	9.107	9.104	18.211
0.153	-468.727		1	9.260	9.104	18.264
0.150	-468.725		2	9.260	9.254	18.514
0.226	-468.589		1	9.486	9.254	18.740
0.222	-468.588		2	9.486	9.476	18.962
0.542	-468.471		1	10.028	9.476	19.504
0.464	-468.468		2	10.028	9.940	19.968
0.022	-468.340		1	10.050	9.940	19.990
0.022	-468.339		2	10.050	9.942	20.012
0.075	-468.331		1	10.125	9.942	20.087
0.074	-468.330		2	10.125	10.036	20.161
0.219	-468.250		1	10.344	10.036	20.380
0.217	-468.249		2	10.344	10.253	20.597
2.347	-468.228		1	12.691	10.253	22.944
2.056	-468.212		2	12.691	12.309	25.000

Espin 1 = Espin Mayoritario

Espin 2 = Espin Minoritario

OFA: Ocupacion Fraccional Acumulada

OFA1: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 1

OFA2: Ocupacion Fraccional Acumulada Espin 2

ción se realiza para las densidades de carga del cálculo a) en las iteraciones donde se tiene una magnetización de: 1.548, 3.040, 1.262 y 0.574e⁻; estas están dadas en orden creciente de iteración; la última corresponde a la considerada como convergida. Los datos de q_{im} que a continuación se dan, se refieren a la carga dentro de E_{WS} , n_i , para esta última iteración:

α) Espín-orbital d_{1s}l, $q_{im} = 2.347 e^-$, figura 22

En un inicio es un espín-orbital localizado en el manganeso. Existe un nodo alrededor del r_{WS} , lo cual hace pensar en un estado de antien-

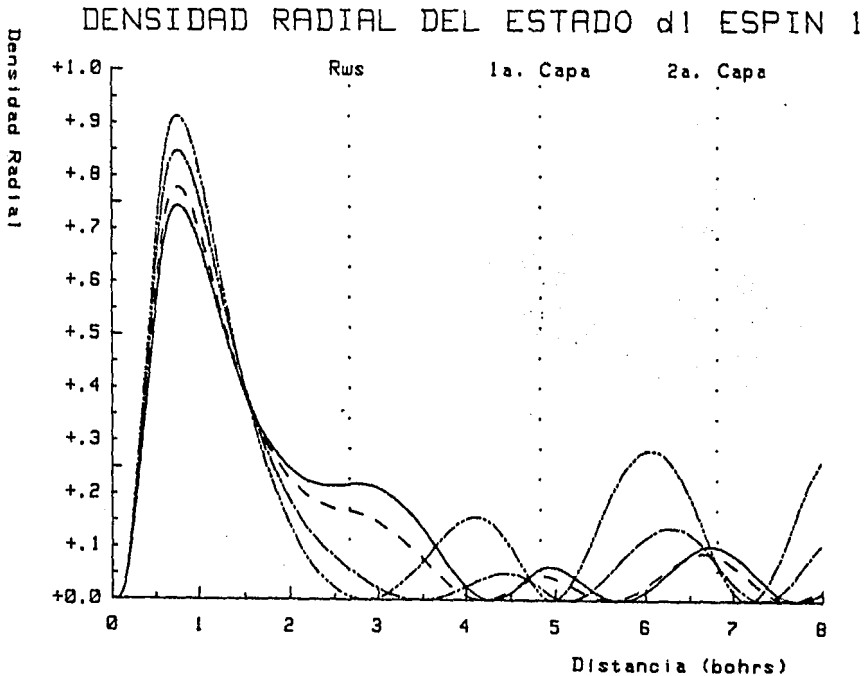


Figura 22.- Densidad electrónica del estado d_{1s}l. La magnetización que corresponde a cada iteración es: 1.548 a; 3.04 a -·-·-·; 1.262 a ---; y 0.574 e⁻ a —.

lace. A medida que itera el cálculo, el nodo se recorre a mayores distancias y comienza a formarse una región mayor en densidad entre el manganeso y los primeros vecinos, creándose un espín-orbital de enlace débil. El aumento de la densidad electrónica en esta zona origina un incremento en q_{im} . Este espín-orbital es el que posee mayor q_{im} entre los de valencia - del cálculo convergido.

β) Espín-orbital d_{ls2} , $q_{im} = 2.056e^-$, figura 23:

Este se encuentra en el nivel de Fermi, $k_1 < 1$, no está totalmente ocupado, pudiendo albergar hasta $2.134 e^-$. En un inicio existe un nodo en

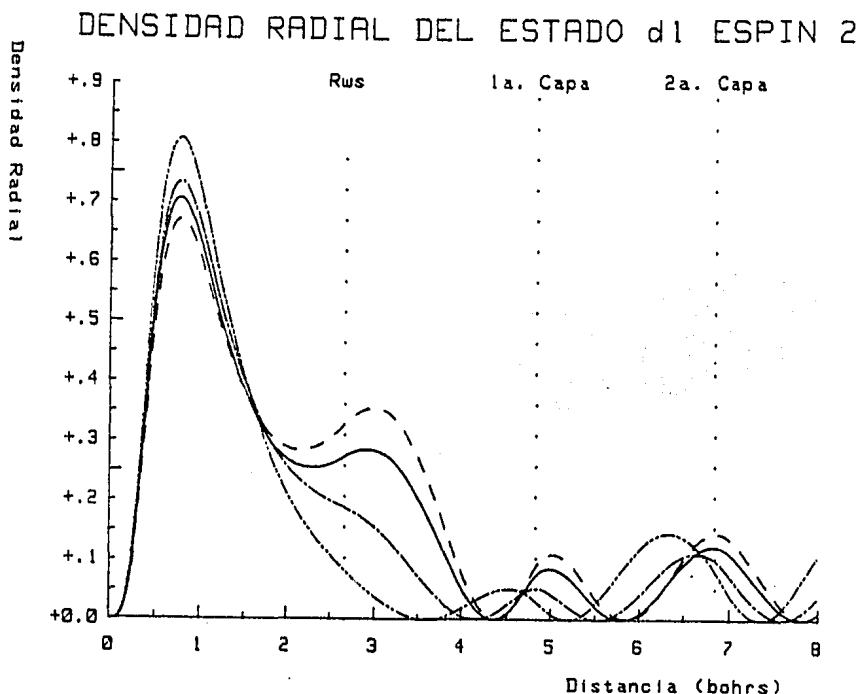


Figura 23.- densidad electrónica del estado d_{ls2} . Las líneas corresponden a las mismas iteraciones que la figura 22.

3.5 bohrs, el cual se recorre hasta 4.4. Su densidad de carga por el r_{WS} es mayor que en el d1s1. Posteriormente aumenta esta región hasta formarse un máximo. La densidad radial es mayor en la iteración con magnetización de $1.262 e^-$ y decrece en el cálculo que se considera convergido.

*) Espín-orbital d2s1, $q_{im} = 0.542 e^-$, figura 24:

Desde un inicio existe una zona de enlace al formarse un hombro al rededor de 3.5 bohrs. A medida que se itera, el hombro mencionado origina un máximo creciente y otros picos en los segundos y restantes vecinos de cobre; que son mayores que el originado por el átomo central. Por la pro-

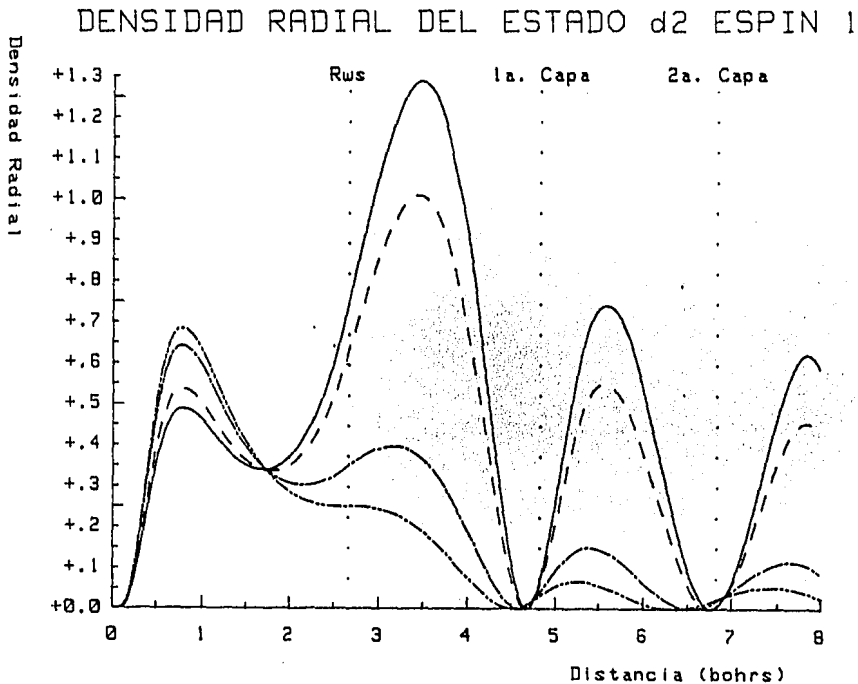


Figura 24.- Densidad electrónica del estado d2s1. Las líneas corresponden a las mismas iteraciones que la figura 22.

xinidad del máximo del manganeso con el pico principal, existe un 10.8% de la densidad de carga dentro de E_{WS} .

δ) Espín-orbital d_{2s_2} , $q_{im} = 0.464 e^-$, figura 25:

Conforme itera el cálculo, el máximo localizado en 1.0 bohrs disminuye mientras que los otros aumentan; el máximo localizado en 3.6 bohrs incrementa su tamaño considerablemente, pero en la última iteración decrece. Los máximos producidos por los diferentes vecinos son ya de importancia y mayores que el correspondiente al manganeso. En este espín-orbital el nodo entre manganeso y primeros vecinos es el único que no se mueve.

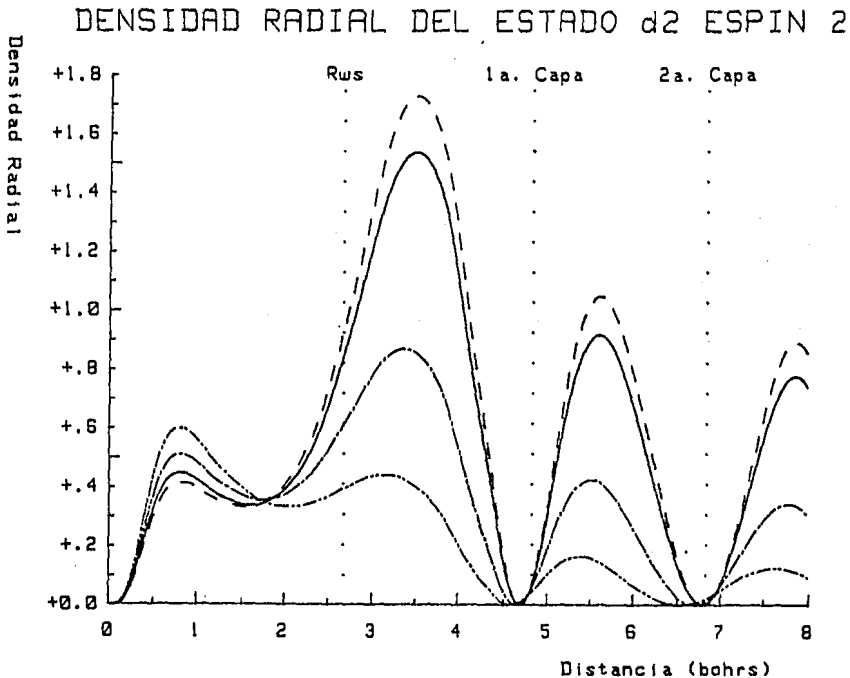


Figura 25.- Densidad electrónica del estado d_{2s_2} . Las líneas corresponden a las mismas iteraciones que la figura 25.

Se forma una región entre el átomo central y los primeros vecinos, de alta densidad electrónica; generando así un espín-orbital de enlace.

La gráfica de los espín-orbitales del cálculo convergido se muestra en la figura 26. Los d_2 forman un enlace químico fuerte entre el manganeso y los primeros doce vecinos de cobre; en este orbital la contribución originada por cada cobre ya es de importancia. Los d_1 forman un enlace, pero muy débil. Cerca del átomo central la densidad de carga es mayor para los orbitales de espín 1, d_{1s1} y d_{2s1} , y siendo lo contrario en toda la zona exterior, donde la densidad de los orbitales d_{1s2} y d_{2s2} es mayor.

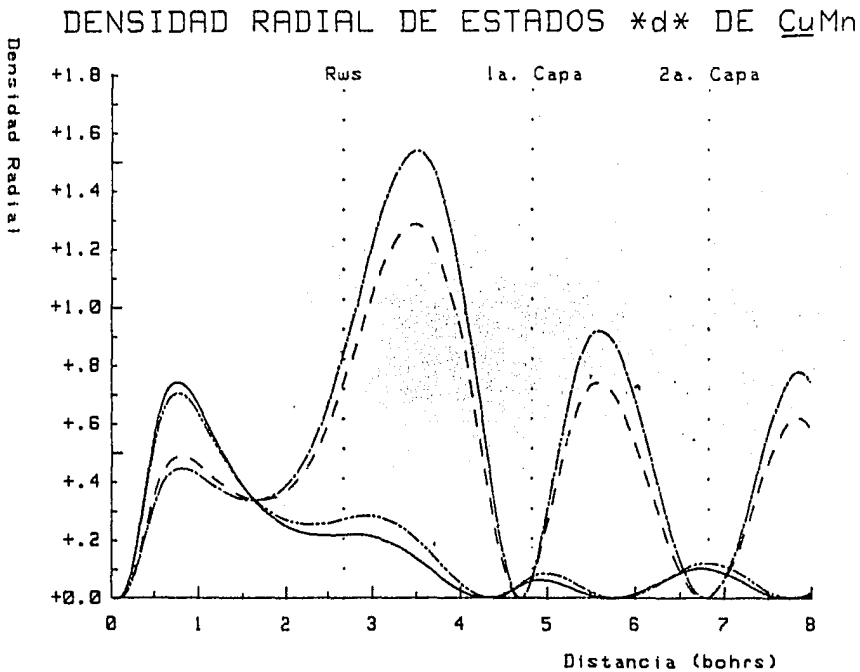


Figura 26.- Densidad electrónica de los estados d del CuMn: d_{1s1}

—; d_{1s2} ·····; d_{2s1} - - -; y d_{2s2} - - - - .

Quando se comparan los cálculos convergidos de CuMn y CuNi, se -- observa que los espín-orbitales tipo s y d con valores propios mayores a -1.0 Ry se desplazan a menor energía en el sistema CuNi y los d muestran mayor contribución de la impureza. Los demás estados de valencia pueden -- considerarse sin cambios apreciables (figura 19 y 26). Los orbitales d1 -- del CuNi son los que se encuentran más localizados dentro de la E_{WS} , de -- los ocho considerados. Los d2 del CuMn son, de estos ocho los más desloca -- lizados, pero forman un mayor enlace entre el átomo central y la primera -- capa de vecinos.

Con todo esto se tiene que los espín-orbitales que tengan valores propios más lejos del nivel de Fermi y ocupación considerable para cada -- átomo, serán los que contribuyan más al enlace de los orbitales d.

Estos son los espín-orbitales que corresponderían en un cálculo de estados discretos a la descripción de Friedel de un estado ligado virtual. En el sistema CuMn, los estados demuestran un mayor enlace que en los de CuNi.

Este estudio nos lleva a plantear que el análogo de un estado liga -- do virtual para cálculos discretos se puede esquematizar como el dado en -- la figura 27.

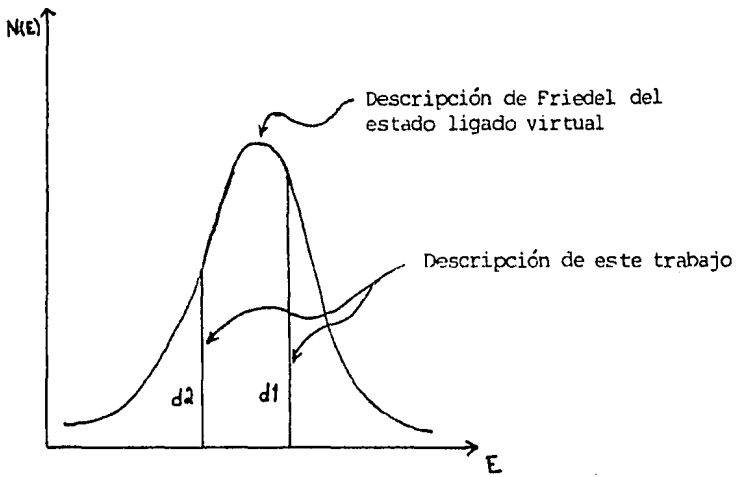


Figura 27.- Esquema de un estado ligado virtual para un cálculo de estados discretos comparados con la de un cálculo de estados continuos.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

Con los resultados de los cálculos descritos en el presente trabajo, podemos concluir los siguientes puntos y abrir paso a subsecuentes investigaciones.

Se apoya la posición de que los espín-orbitales tipo d son los responsables de la formación de momentos magnéticos locales en los sistemas metálicos cuando se encuentran en el nivel de Fermi:

a) La aleación CuNi no presenta momento magnético en níquel (magnetización cero), esto se debe a que el nivel de Fermi se encuentra en un espín-orbital tipo p, los cuales no generan momentos magnéticos considerables. Los estados d están situados a energías menores a E_f .

b) El ECMAO en la aleación CuMn es de tipo d; por esto se genera un momento magnético en manganeso, ya que el orbital de espín minoritario no se llena completamente, generando así un momento magnético neto (magnetización de 0.382 e⁻).

Por el análisis de los espín-orbitales del manganeso en la aleación de CuMn podemos decir que existe un enlace químico entre éste y los primeros vecinos de cobre. Este enlace es más notorio que el formado con el níquel y su entorno. A pesar de que el apareamiento de espín involucrado en la formación del enlace químico destruye la magnetización en la mayoría de los sistemas donde se presenta, persiste una cierta magnetización en la aleación CuMn.

El modelo empleado es simple, ya que no toma en cuenta la relajación de los cobres, pero considera varios efectos presentes en los sistemas considerados. Se obtienen resultados cualitativos buenos, pues predice la existencia de magnetización en la aleación CuMn y la ausencia en la de CuNi ; y resultados cuantitativos aceptables, ya que se predice la magnetización correcta en CuNi , aunque en CuMn la magnetización obtenida ($-0.382 e^-$) no se parece a la experimental de $3.5 e^-$.

Esta forma de modelar los sistemas toma en cuenta la interacción de los diferentes cobres con la impureza, pero no se modela correctamente los efectos producidos por el átomo central con su entorno. Se considera que existe enlace metálico covalente entre la primera capa de vecinos de cobre con el manganeso. Resulta interesante realizar un cálculo donde se incluyan explícitamente los doce primeros vecinos de cobre y el manganeso, en condiciones a la frontera adecuadas, para estudiar con más detalle este enlace; en esta forma se permite la relajación de los cobres por efecto del manganeso, modelando mejor el sistema y comprendiendo más el enlace formado. Así, se espera tener resultados cuantitativos que estén de acuerdo con el experimento.

Un cálculo de estados discretos, como el que se presenta, puede proporcionar información suficientemente predictiva del comportamiento magnético de estos sistemas, permitiendo además hacer un paralelismo simple con el concepto de estado ligado virtual de Friedel.

APENDICE

Corrección hecha al programa Celular.

El programa Celular que se empleó en todos los casos fue el que -- tiene la opción de esferas traslapantes. Este se actualizó añadiendo las opciones de: 1) Ordenar los estados en forma creciente de energía, 2) Realizar cálculos tipo GMEENA, 3) Escritura sin el potencial y sin los factores de traslape, 4) Poder corregir los datos de distancias de las esferas directamente en los archivos, y 5) Realizar análisis de carga.

La modificación principal fue la de declarar la carga dentro de E_{ws} como la integral de la densidad, para cada estado, en cada iteración.

Como ya existían modificaciones para simular materia condensada en el programa, sólo se añadieron ciertas líneas en el programa principal, - en la subrutina NRMLIZ y se añadió la subrutina de graficación para la -- densidad radial.

Las modificaciones al programa principal fueron (la secuencia corresponde a la del programa Celular de 1977):

```

238000    CALL NRMLIZ(P,XC,XA,Q,QINT,PS,DPS,RAMP,ESTATE(N),THRESH,INORM(N),
238500    LNOAVFL,CCU,ISACOR(N),NITER,ITER)
238700    CCUPA(N)=CCU

246250    IF(NOAVFL.EQ.3)GO TO 27
246300    IFLAG=0
246400    ISTATE=0
246450    SUMAQC=0.
246500    DO 356 N=1,NSTS
246600        IO=ID(N)
246700        NFO=NSYM( IO)
246800        NDG=ISTR(NSFIX(NFO)+1)
246805        FNDG=NDG
246810        IF(NOAVFL.EQ.1)GO TO 450
246815        IF(SUMAQC.GE.CCEL)CCUP( IO)=0.
246820        IF(SUMAQC.GE.CCEL)GO TO 356
246825        FNDG=FNDG*CCUPA( IO)
246830        IF(FNDG.LE.0.0001.OR.(ABS(FNDG-CCUP( IO)))/FNDG.LE.0.5.OR.CCUP( IO)

```

```

246835 1 .EQ.0)GO TO 453
246840 WRITE(6,*)IO,OCUP(IO),FNDG
246850 GO TO 454
246855 453 OCUP(IO)=FNDG
246860 454 SUMAOC=SUMACC+OCUP(IO)
246865 IF(SUMAOC.GT.OCEL)OCUP(IO)=OCUP(IO)+OCEL-SUMAOC
246870 IF(N.EQ.NSTS.AND.SUMAOC.LT.OCEL)OCUP(IO)=OCEL-SUMAOC+OCUP(IO)
246875 GO TO 356

```

Las correcciones a NRMLIZ fueron:

```

2411100 IF(N.EQ.2)LL=0
2411200 DC 452 K=1,KX
2411300 RR(LL+K)=R(K,N)
2411400 RRR(LL+K)=RHO(K,N)
2411500 452 CCNTINUE
2412000 1 CCNTINUE
2412300 455 IF(NOAVFL.EQ.0)GO TO 325
2412500 OCUP=(ANORM-Q(1))/ANORM
2412800 ANORM=ANORM-Q(1)

2421100 IF(OCUP.LE.0.05.OR.NOAVFL.EQ.0.OR.ISACOR.EQ.1.OR.ITER.NE.NITER
2421200 1)GO TO 456
2421300 KA=KMAX(1)+KMAX(2)
2421400 WRITE(6,*)OCUP
2421410 DO 457 K=1,KA
2421420 RRR(K)=RRH(K)/ANORM
2421430 457 CONTINUE
2421500 CALL CARTE(RRH,RR,KA)

```

La subrutina CARTE es la empleada en el programa Hex.

Cuando se quiere correr un cálculo de átomo-en-materia-condensada sin ocupación fraccional y de la forma antigua, la variable NOAVFL debe valer 1. Cuando se desea que las ocupaciones sean variables en cada iteración (como en este trabajo) NOAVFL=2. Para hacer un cálculo con potencial exterior congelado, sin repoblar y ocupaciones fijas, NOAVFL=3.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anderson, P.W. Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- 2.- Arango, J.D. Tesis Profesional, Fac. de Química, U.N.A.M. (1978).
Cálculos atómicos relativistas a partir de funciones monoeléctricas. Instructivo del programa Hex.
- 3.- Blaha, P. and Callaway "The electronic structure of transition metal impurities in cooper."
Emplea teoría de funcionales de la densidad de espín local para calcular cúmulos de Cu_{13} , Cu_{12}Fe , $\text{MCu}_{12}\text{Cu}_6$ (M= Cu, Fe, Co, Ni).
Obtiene resultados en CuNi semejantes a los nuestros.
- 4.- Beaglehole, D. Phys. Rev. B14, 341 (1976).*
Propone fluctuaciones de espín para el sistema CuNi basándose en resultados experimentales.
- 5.- du Chatner, F.J. and de Nobel, J. Physica 32, 1097 (1966).*
- 6.- Dekker, A.J. Solid State Physics
Londres, Macmillan, 1970.
540 pp.
- 7.- Drago, R. Physical Method in Chemistry
U.S.A., Saunders, 1977.
Chapter 11
Expone en forma clara los fundamentos útiles para entender los métodos de análisis utilizados en Química.

- 8.- Faulkner, J.S. Progress in Materials Science; 27, 4-187 (1982).
Un resumen de la teoría de aleaciones. Claro y sencillo.
- 9.- Feynman, R.P. et al. Física
E.U.A., F.E.I., 1972.
Volumen II
Cap. 34-37
Libro de Física; el concepto de momento magnético se estudió en este libro.
- 10.- Friedel, J.
a) Can. J. Phys. 34, 1190 (1956). *
b) Suppl. Nuovo Cim. 7, 287 (1958). *
c) J. Phys. Rad. 19, 573 (1958). *
d) J. Phys. Rad. 23, 692 (1962). *
- 11.- Garritz, A. Tesis Doctoral, Fac. de Química, U.N.A.M., 1977.
Estudio sobre Fe. Primer trabajo donde se expone el método seguido en éste.
- 12.- Gibbs, P. et al. J. Phys. F15, 213-23 (1985).
Estudio sobre el diagrama de fases magnéticas del sistema CuMn.
Tiene un resumen de las propiedades encontradas para este sistema.
- 13.- Ginsberg, A.P. Inorg. Chem. Acta 5, 45-68 (1971).
Exposición sobre el Hamiltoniano de Heisenberg.
- 14.- Hirschkoﬀ, E.C. et al. J. Low. Temp. Phys. 5, 155 (1971). *
- 15.- Hirst, L.L. Phys. Kondens. Mater 11, 255 (1970). *

16.- Johnson, K.H. et al. Phys. Rev. B19, 1519-47 (1979).

Estudio teórico con el método SCF-X α de los sistemas: $MCu_{12}Cu_6$ (M= Cu, V, Mn, Fe, Ni), obtiene resultados en desacuerdo con los obtenidos en este trabajo. Pisanty (25.a) critica ese trabajo.

17.- Jha, D. and Jericho, M.H. Phys. Rev. B3, 147 (1971).*

18.- Keller, J.

a)- and Castro, M. J. Mag. Mag. Mat. 15, 856-8 (1980).

b)- et al. J. Appl. Phys. 53, 8850-5 (1982).

c)- and Garritz, A. Inst. Phys. Conf. Ser. 39, 372 (1978).

d)- et al. Teoría de Dispersión Múltiple y sus Aplicaciones al Estudio de la Estructura Electrónica de la Materia Condensada. Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. 339- 488, (1980).

e)- et al. Computers in Chemical Education and Research, ed. Ludeña p. 225 (1977).

19.- Kondo, J. Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964).*

20.- Korringa, J. and Gerritsen, A.N. Physica 19, 457 (1953).*

21.- Lemus, R.

a) Tesis Profesional, Fac. de Química, U.N.A.M., (1982).

Trabajo sobre intercambio en complejos. En el se explica en forma breve los problemas a resolver en los programas Hex, Molpot y Celular; de estos dos últimos tiene los instructivos. Parte de los fundamentos teóricos se obtuvieron de este trabajo por su exposición sencilla.

b) Tesis de Maestría, Fac. de Química, U.N.A.M., (1984).

Se desarrolla paso a paso los fundamentos del método Celular de Dispersión Múltiple con Intercambio Estadístico $X\alpha/\beta$.

22.- Levine, I.N. Química Cuántica

Madrid, A.C., 1977.

Libro para estudiar las bases de la Mecánica Cuántica.

23.- Monod, P. Phys. Rev. Lett. 19, 113 (1967).*

24.- Pilar, F.L. Elementary Quantum Chemistry

U.S.A., Mc. Graw Hill, 1968.

p.117

25.- Pisanty, A.

a) Tesis Doctoral, Fac. de Química, U.N.A.M., 1984.

Tesis relacionada con el tema. La discusión de las bases teóricas y los resultados experimentales están contenidos en ella.

b)- y Talanquer, V.A. XVII Congreso de Química Pura y Aplicada, 1983.

Existe un trabajo sobre CuMn y AgMn en poder de Pisanty realizado por Talanquer, el cual sirvió como base en las secciones I.6 y 7.

26.- Resnick, R.

a)- y Halliday, D. Física

México, Continental, 1977.

Parte II

Libro de Física fundamental para tener una visión general sobre el tema a tratar.

b)- y Eisberg, R. Física Cuántica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas.

México, Limusa, 1979.

Libro muy claro sobre Mecánica Cuántica. Bueno como primera -
lectura.

27.- Rizzuto, C. Reports on Progress in Physics 37, 144 (1974).

Revisión experimental sobre la formación de momentos magnéticos
en aleaciones diluídas. Clasificación de éstas por sus propiedades.

28.- Rodríguez, A. and Keller, J. J. Phys. F11, 423-33 (1981).

Estudio semejante al desarrollado sobre PdFe. Uno de los prime-
ros trabajos de este tipo.

29.- Schmitt, R.W. Phys. Rev. 103, 83 (1956).*

30.- de Teresa, M.C. Tesis Profesional, Fac. de Química, U.N.A.M. (1978).

Se dan los fundamentos sobre el método de dispersión múltiple pa-
ra estados continuos.

31.- Van den Berg, G.J. Progress in Low Temp. Phys. ed. Conter, C.J.*

Amsterdam, North Holland Publ. Co., 1964.

Chapter IV

32.- Vonsovskii, S.V. Magnetism

New York, J. Wiley & Sons, 1974.

Vol. 1

Chapter 6

33.- Waber, J.T., Liberman, D.A. and Cromer, D.T. Phys. Rev. A27, 137 (1965).

* Artículos o libros no consultados, pero citados en los consultados.