



147
258
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LAS FASES
FERROMAGNETICAS DE Co (hcp), Co (bcc) Y Ni (fcc)

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 :

FERNANDO ESTRADA GONZALEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Índice

	Página
I. Introducción	1
II. Antecedentes	
II.1 Fundamentos mecánico-cuánticos.	3
II.2 Desarrollo histórico del estudio del magnetismo.	17
II.2.1 Clasificación de las sustancias magnéticas.	19
II.2.2 Modelos cuánticos para el ferromagnetismo.	24
III. Metodología.	
III.1 Densidades atómicas.	26
III.2 Superposición de potenciales atómicos.	30
III.3 Método celular de dispersión múltiple.	32
IV. Resultados.	
IV.1 Un sólo centro.	
IV.1.1 Co(bcc)	37
IV.1.2 Co(hcp)	48
IV.1.3 Ni(fcc)	54
IV.2 Cúmulo de Co ₂	62
V. Conclusiones	66
Bibliografía.	68

I. Introducción

El ferromagnetismo es uno de los fenómenos magnéticos más antiguamente conocidos por el hombre. Sin embargo, dada la naturaleza cuántica de este fenómeno, las primeras explicaciones al respecto se pueden dar hasta principios de este siglo cuando se lleva a cabo la formulación de la teoría cuántica. A partir de ese momento han surgido una gran variedad de modelos e hipótesis que han logrado dar explicaciones aceptables, aunque no completas, acerca del ferromagnetismo.¹

En general, el estudio de los materiales ferromagnéticos, ya sean elementos puros o aleaciones, se ha llevado a cabo por los métodos denominados "de bandas", que son métodos de tipo no local. Alternativamente a estos modelos existen los modelos locales, a los que pertenece el método celular de dispersión múltiple con intercambio estadístico X_{cif} que es el utilizado en este trabajo. Nuestro objetivo es mostrar la posibilidad de estudiar el ferromagnetismo utilizando un algoritmo sencillo y autoconsistente y pretendemos continuar el estudio realizado por Garritz² sobre este tema, utilizando como sistema de estudio el α -Fe usando una metodología similar, pero aplicandola en este caso a los sistemas de Ni y Co en estructuras cristalinas cúbica centrada en las caras (fcc) y hexagonal compacta (hcp). Con esto se completa el estudio de las fases ferromagnéticas estables de los tres metales de la primera serie de transición en donde se presenta este fenómeno.

Además se emplea la misma metodología para el estudio del sistema Co con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo (bcc). Las razones de esta parte del trabajo son:

- i) Analizar si el método utilizado es sensible a la forma de empaquetamiento del material y,
 - ii) confrontar los resultados que se obtienen por este método teórico con los experimentales.
- Esto es posible porque, dado el gran avance de la experimentación fisicoquímica, ya es posible sintetizar formas cristalinas metaestables y caracterizarlas midiendo algunas de sus

propiedades. En particular, Prinz³ ha logrado obtener la fase bcc del cobalto por medio del crecimiento coaxial de cristales utilizando para ello el arseniuro de galio. Experimentos de este tipo han tenido como consecuencia la ampliación del campo de estudio del ferromagnetismo. En estos momentos la tendencia seguida por la investigación teórica es la de estudiar las fases metaestables e inestables para predecir condiciones de trabajo a las que estos materiales son estables. En la parte experimental lo que se observa es el desarrollo de técnicas que permitan la estabilización de fases meta o inestables y la caracterización de algunas de sus propiedades.

Además presentamos el estudio del cúmulo de nueve átomos de cobalto en empaquetamiento bcc para comparar los resultados que se obtienen en estas dos maneras de modelar el estado sólido y debido al interés que ha surgido en el estudio de cúmulos motivado por la posibilidad de sintetizar y caracterizar, cuando menos en algunas propiedades, cúmulos metálicos pequeños.

Este trabajo se divide en cinco capítulos. En el primero se da una panorámica sobre el magnetismo en general, haciendo hincapié en los aspectos más relacionados con el ferromagnetismo. La primera parte de éste aborda el tema desde el punto de vista macroscópico descriptivo y en la segunda se presenta el aspecto mecánico cuántico mostrando los modelos e hipótesis más importantes que se han desarrollado al respecto. El objetivo del capítulo es establecer un marco de referencia que permita la comprensión del problema. En el segundo capítulo se explica de manera breve la metodología empleada en el trabajo haciendo énfasis en los fundamentos y las aproximaciones de cada una de las secciones del cálculo. En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos y en el cuarto se efectúa el análisis y discusión de los mismos. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones que se han obtenido.

II. Antecedentes

II.1 Fundamentos mecánico-cuánticos.⁴

El problema de muchos cuerpos relacionado con electrones interactuantes es uno de los más importantes en el estudio mecánico cuántico de cúmulos atómicos ó de materia condensada. En realidad, desde el punto de vista físico, el sistema en estudio está formado por núcleos y electrones interactuantes. Dada la complejidad del problema es necesario efectuar algunas aproximaciones que permitan su resolución. Debido a que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, es posible considerar que, para una configuración dada del sistema, los núcleos se encuentran fijos. Esta aproximación fue propuesta por Born y Oppenheimer y es denominada adiabática. Con esta aproximación el Hamiltoniano para este sistema está dado por

$$H = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{(i,j)} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{(j)} \frac{e^2 Z_j}{r_{ij}} + \sum_{(j)} \frac{e^2 Z_j Z_j}{R_j - R_j} \quad (2.1)$$

donde el primer término representa a la energía cinética de los electrones y los tres últimos a las interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo, respectivamente. En esta ecuación m es la masa del electrón, e es su carga, Z_j es la carga del j ésimo núcleo, r_{ij} y R_j son las posiciones del i ésimo electrón y del j ésimo núcleo.

La energía total y la función de onda del sistema están dadas por la ecuación de Schrödinger

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

esta ecuación es de suma importancia porque conociendo E y Ψ , la energía y la función de onda, es posible caracterizar físicamente al sistema porque Ψ contiene toda la información cognoscible de éste.

Debido a que el problema planteado por las ecuaciones (2.1) y (2.2) no tiene solución exacta para el caso en que el sistema contenga más de un electrón, es necesario efectuar otras aproximaciones.

Una de las primeras realizadas, y ampliamente usada, es la aproximación de Hartree-Fock (HF)⁵. El cuerpo principal de ésta es el despreciar la correlación electrónica.

- Método de Hartree-Fock.

En este método la función de onda total del sistema, Ψ , está expresada como una combinación lineal de productos de funciones de onda monoeléctricas, ψ_i . El hecho de que los electrones sean fermiones exige que la función de onda total sea antisimétrica ante el intercambio de cualquiera dos electrones. Esta restricción, y el hecho de que los determinantes sean antisimétricos ante el intercambio de renglones y columnas, llevó a expresar a la función de onda total como un determinante, llamado de Slater⁶:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ - & - & \dots & - \\ - & - & \dots & - \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

donde ψ_i es la función de onda para el orbital monoeléctrico i ésimo, \mathbf{r}_i es el vector de posición del i ésimo electrón y n es el número total de electrones. Para determinar el conjunto de funciones de onda de una partícula es necesario utilizar el principio variacional. Este principio permite asegurar que el valor de la energía, calculada como

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

es siempre mayor que la energía exacta, por lo que, para obtener la mejor función de onda, se debe tomar el conjunto de funciones de onda monoeléctricas que den el valor mínimo para la energía total del sistema. Si se utiliza el método de los multiplicadores indeterminados, esto lleva a la ecuación de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_j n_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) +$$

$$- \sum_j n_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.5)$$

donde n_j es la ocupación del orbital j ésimo, y el parámetro ϵ_i es el multiplicador y que, mediante el teorema de Koopman,⁷ es posible designar como la energía monoeléctrica. El teorema de Koopman demuestra que ϵ_i es el negativo de la energía necesaria para extraer al electrón del estado i .

En la ecuación de Hartree-Fock el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo a la repulsión electrónica y el tercero al potencial de intercambio. En este último es importante observar la dependencia en las coordenadas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_j .

Aunque este método ha sido amplia y exitosamente utilizado, cuenta con dos inconvenientes: a) el desprestigiar los efectos de correlación electrónica hace que, para sistemas en donde éstos son importantes, los resultados obtenidos no sean buenos y, b) la naturaleza no-local del potencial de intercambio vuelve el cálculo muy largo y complicado cuando el sistema contiene muchos electrones.

Dentro de estas limitaciones es posible mejorar la precisión de este método empleando una combinación lineal de determinantes de Slater en lugar de uno sólo. Este esquema se llama Hartree-Fock multiconfiguracional⁰ y da mejores resultados, sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta considerablemente.

Para poder aplicar este modelo en sistemas más grandes es necesario llevar a cabo otras simplificaciones. En 1951, Slater^p propone dos con respecto al potencial de intercambio que es, desde el punto de vista computacional, la parte difícil del modelo.

- Método Hartree-Fock-Slater.

Slater reescribe la ecuación de HF de la siguiente manera:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_c(\mathbf{r}_1) + V_{\text{XHF}}^1(\mathbf{r}_1) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.6)$$

donde V_c y V_{XHF} están dados por

$$V_c(\mathbf{r}_1) = \sum_j n_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.7)$$

y

$$V_{\text{XHF}}^1(\mathbf{r}_1) = \frac{\sum_j n_j \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{\psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1)} \quad (2.8)$$

se puede observar que el potencial de intercambio depende del tipo de orbital. La primera proposición de Slater es el de reemplazar este potencial por su valor promedio. Siendo la probabilidad de encontrar al electrón en este orbital el factor de peso para el promedio

$$P_i(\underline{r}_1) = \frac{n_i |\psi_i(\underline{r}_1)|^2}{\sum_j n_j |\psi_j(\underline{r}_1)|^2} \quad (2.9)$$

esto convierte al potencial de intercambio en

$$\bar{V}_{XHF}(\underline{r}_1) = - \frac{\sum_{i,j} n_i n_j \int \psi_i^*(\underline{r}_1) \psi_j^*(\underline{r}_2) \frac{e^2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \psi_j(\underline{r}_1) \psi_i(\underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{\sum_j n_j |\psi_j(\underline{r}_1)|^2} \quad (2.10)$$

esta expresión no es mucho más simple que la ecuación (2.8), pero se puede calcular exactamente para el caso del gas de electrones libres homogéneo. En este caso se obtiene que

$$V_{XHF}(\underline{r}) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\underline{r}) \right]^{1/3} \quad (2.11)$$

donde $\rho(\underline{r})$ es la densidad de carga electrónica

$$\rho(\underline{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\underline{r})|^2 \quad (2.12)$$

la ecuación (2.11) es conocida como la aproximación estadística de Slater al intercambio.

- Funcionales de la densidad⁴.

El objetivo fundamental de la teoría de funcionales de la densidad es el poder relacionar la energía de un sistema con su densidad electrónica sin necesidad de pasar a través de la función de onda. El lograrlo permite reducir un problema 3-N dimensional a uno de tres dimensiones.

El modelo de funcionales de la densidad está basado en dos teoremas establecidos por Hohenberg y Kohn⁴¹. En el primero se

establece que el estado basal de un sistema está determinado por un funcional único de la densidad electrónica y el segundo dice que la energía tiene un valor mínimo cuando la densidad es la exacta. Las demostraciones de estos teoremas se dan a continuación.

Teorema 1

Para la demostración de este teorema se supone que existen dos estados del sistema, A y B, producidos por dos potenciales externos diferentes, $v(\underline{r})$ y $v'(\underline{r})$ respectivamente, que dan como resultado la misma densidad. Para el sistema A el hamiltoniano está dado por

$$H = T + V + U \quad (2.13)$$

donde

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\underline{r}_1) \cdot \nabla \psi(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \quad (2.14)$$

$$V = \int v(\underline{r}) \psi^*(\underline{r}_1) \psi(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \quad (2.15)$$

$$U = \frac{1}{2} \iint \frac{\psi^*(\underline{r}_1) \psi^*(\underline{r}_2) \psi(\underline{r}_1) \psi(\underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \quad (2.16)$$

la densidad electrónica en el estado basal del sistema es

$$\rho(\underline{r}_1) = n \int \psi^*(\underline{r}) \psi(\underline{r}) d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_n \quad (2.17)$$

donde $\underline{r} = \underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_n$. Como $\psi(\underline{r})$ depende de $v(\underline{r})$ entonces $\rho(\underline{r}_1)$ es un funcional de $v(\underline{r})$.

Para el sistema B se tiene un hamiltoniano equivalente, sustituyendo a $v(\underline{r})$ por $v'(\underline{r})$ y $\psi(\underline{r})$ por $\psi'(\underline{r})$. Las dos funciones de onda deben ser diferentes porque son solución de dos ecuaciones de Schrödinger diferentes. La energía correspondiente al estado B

está dada por

$$E' = \left[\langle \psi' | H' | \psi' \rangle \right]$$

y, por el principio variacional se sabe que, como ψ no es la función de onda exacta para el estado B, la energía obtenida al utilizar a ψ es mayor que E'

$$E' < \left[\langle \psi | H' | \psi \rangle \right] = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (2.18)$$

que se puede reescribir como

$$E' < \left[\langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | V' - V | \psi \rangle \right] \quad (2.19)$$

o bien

$$E' < E + \int [v'(\underline{r}) - v(\underline{r})] \rho(\underline{r}) d\underline{r} \quad (2.20)$$

de manera análoga se puede llegar a una expresión para la energía E si se intercambian los papeles de las variables primadas por las no primadas. Así se obtiene

$$E < E' + \int [v(\underline{r}) - v'(\underline{r})] \rho(\underline{r}) d\underline{r} \quad (2.21)$$

sumando las dos ecuaciones anteriores

$$E' + E < E + E' \quad (2.22)$$

lo que es absurdo, luego entonces, no existen dos potenciales externos diferentes que den como resultado la misma densidad de carga, es decir, que $\rho(\underline{r})$ define inequívocamente a $v(\underline{r})$ y, dado que $v(\underline{r})$ determina a H , entonces el estado basal del sistema es un funcional único de $\rho(\underline{r})$.

Teorema II

Dado que ψ es un funcional de $\rho(\underline{r})$, entonces T y U también lo son. Si se define un funcional $F[\rho] = \langle \psi | T+V | \psi \rangle$ la energía total del sistema puede escribirse como

$$E_V[\rho] = \int v(\underline{r})\rho(\underline{r})d\underline{r} + F[\rho] \quad (2.23)$$

y se tiene otra densidad $\rho'(\underline{r})$ que integre para el número de electrones correcto, se sabe que

$$E_V[\psi'] = \langle \psi' | V | \psi' \rangle + \langle \psi' | T+U | \psi' \rangle \quad (2.24)$$

tiene un valor mínimo para el estado basal. en particular, si ψ' es el estado basal asociado a un potencial externo $v'(\underline{r})$, se tiene que

$$E_V[\psi'] = \int v(\underline{r})\rho'(\underline{r})d\underline{r} + F[\rho'] > E_V[\psi] = \int v(\underline{r})\rho(\underline{r})d\underline{r} + F[\rho]$$

por lo tanto

$$E_V[\rho'] \geq E_V[\rho] \quad (2.25)$$

lo que indica que para cualquier densidad diferente a la del estado basal la energía total del sistema será mayor que la del estado basal.

Si bien es cierto que esta teoría demuestra que existe el funcional exacto, no proporciona la forma de éste. En general, se intenta aproximar a este funcional mediante la suma de un funcional para la energía cinética y otro para el intercambio y la correlación.

-Modelo de Kohn-Sham.

Basándose en esta teoría Kohn y Sham ¹² proponen un modelo que ha sido muy utilizado. Si la densidad se expresa como

$$\rho(\underline{r}) = \sum n_i \psi_i^*(\underline{r}) \psi_i(\underline{r}) \quad (2.26)$$

y se procede variacionalmente para obtener el conjunto de ψ_i que produce un valor mínimo en la energía se encuentra que

$$\left[t(\underline{r}) + v(\underline{r}) + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\tau' + v_{xc}(\underline{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.27)$$

donde los términos $t(\underline{r})$ y $v_{xc}(\underline{r})$ representan las derivadas funcionales de $T[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$. Kohn y Sham proponen reemplazar a $t(\underline{r})$ por $\frac{1}{2} \nabla^2$ con lo que (2.27) se convierte en una ecuación de Schrödinger monoeléctronica y se evita el modelaje de $T[\rho]$.

La segunda proposición es el reemplazar a la energía de intercambio y correlación por la del gas de electrones libres, de donde obtienen que el potencial de intercambio está dado por

$$v_{xc}(\underline{r}) = -2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\underline{r}) \right]^{1/3} = \frac{2}{3} v_{xs}(\underline{r}) \quad (2.28)$$

Esta ecuación fue obtenida por Gaspar ¹⁰ con anterioridad y la diferencia que presenta este tratamiento con respecto al de Slater es que, en el segundo se procede primero variacionalmente para obtener la ecuación de Hartree-Fock y después se llevan a cabo las aproximaciones, mientras que Kohn y Sham proceden primero efectuando la aproximación y después la someten al proceso variacional.

- Modelo X_α .

Para obtener resultados comparables a los de HF se propone un modelo en el que se introduce un factor multiplicativo al

resultado obtenido por Slater, que permita obtener mejores resultados. El modelo es

$$V_{\text{N}\alpha}(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (2.29)$$

el valor de α se acostumbra elegir de acuerdo a tres criterios diferentes:¹⁴

- tomar α tal que la energía total del sistema sea mínima.
- tomar el valor de α que satisfaga el teorema del virial.

$$\left(\frac{V}{T} \right) = -2$$

- elegir α tal que la energía total de sistema sea igual a la energía obtenida en un cálculo de Hartree-Fock.

En el primer caso se observa que α es una función muy dispersa del número atómico, el valor de α varía entre 1/3 y 1, mientras que en los dos restantes la dependencia es suave, teniendo un valor prácticamente constante (2/3) para números atómicos mayores que 10.

- Modelo $X_{\alpha\beta}$

En el modelo X_{α} se utiliza el gas de electrones no interactuantes homogéneo, sin embargo, en general, la densidad varía notablemente de un punto a otro. Para mejorar esta aproximación es necesario introducir términos que tomen en cuenta la inhomogeneidad de la densidad. Herman, Van Dyke y Ortenburger (HVO)¹⁵ proponen la inserción de un término que dependa de ρ y del $|\nabla\rho|^2$, en este caso la energía, en la aproximación de campo estadístico, está dada por

$$E = \int \left[C_K \rho^{5/3} + V\rho + C_{KH} \rho^{4/3} + C_{X1} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} + C_V \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} \right] d\tau \quad (2.30)$$

donde los primeros tres términos representan a la energía cinética, potencial y de intercambio usual, respectivamente. Los dos últimos corresponden a la corrección al intercambio y a la

corrección de Weizsäcker. Si se minimiza la energía utilizando métodos variacionales se encuentra que

$$\left[\frac{5}{3} C_K + C_W G_W(\rho) \right] \rho^{2/3} + V + \left[\frac{4}{3} C_{XH} + C_{XI} G_{XI}(\rho) \right] \rho^{1/3} = E' \quad (2.31)$$

con

$$G_{XI}(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{2\nabla^2 \rho}{\rho} \right] \quad (2.32)$$

y

$$G_W(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{2\nabla^2 \rho}{\rho} \right] \quad (2.33)$$

como se sabe que $\rho^{1/3}$ es una buena aproximación, HVO proponen que el potencial de intercambio este dado por la siguiente expresión:

$$V_{EXCH}(\underline{r}) = \left[\frac{4}{3} C_{XH} + C_{XI} G_{XI} \right] \rho^{1/3} \quad (2.34)$$

o bien

$$V_{EXCH}(\underline{r}) = \left[\alpha + \beta G_{XI}(\rho) \right] V_{XS}(\rho) \quad (2.35)$$

con $V_{XS}(\rho)$ dado por (2.11) y α y β son constantes.

Este resultado parece complicar las cosas, porque ahora existen dos parámetros a evaluar, sin embargo, HVO encuentran que es posible utilizar el valor de α igual a dos tercios, es decir, el valor encontrado por Gaspar-Kohn-Sham, y ajustar solamente el valor de β , para minimizar la energía total. En general se observa que el valor de β varía muy poco y es igual a 0.0025^{16} .

- Método de dispersión múltiple.

Este método está basado en el análisis de la dispersión múltiple de los electrones por los átomos constituyentes de una

molécula ó un cúmulo. En el caso de un potencial periódico, y por lo tanto infinito, el método es equivalente al de Korrington-Kohn-Rostoker (KKR)¹⁷ utilizado en el estudio del estado sólido. El método de dispersión múltiple es un modelo rápido y preciso en el estudio de moléculas grandes ó de cúmulos atómicos al ser comparado con los métodos de HF. En estos casos, el modelo tradicional de Hartree-Fock de campo autoconsistente basado en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) es muy difícil de utilizar porque es necesario usar grandes conjuntos de funciones de base, lo que implica el cálculo de numerosas integrales multicéntricas que consumen un gran tiempo de máquina. Por otra parte, los métodos semiempíricos dependen de las aproximaciones que se realizan para las integrales anteriores o de la parametrización de los elementos de matriz. El valor de éstos parámetros depende de que tipo de propiedades se van a calcular, lo que hace menos confiables a éstos métodos con respecto a los ab-initio.

El método de dispersión múltiple surge a raíz de una sugerencia de Slater¹⁸ para la creación de un nuevo método para calcular, a primeros principios, la estructura electrónica de moléculas grandes. Johnson¹⁹ toma la idea y desarrolla el método.

Las principales características de este método son:

- La división de la molécula ó del cúmulo en tres regiones contiguas: atómica, intersticial y exterior. En la segunda región el potencial se promedia volumétricamente y en las dos restantes se promedia esféricamente.
- La solución de una ecuación de Schrödinger monoeléctronica en cada una de las regiones usando una representación de ondas parciales.² Imponiendo la restricción de que la función de onda y su derivada sean continuas en cada región y en las fronteras.

Esto lleva a un conjunto de ecuaciones seculares para los coeficientes de expansión, que es resuelto numéricamente para las energías de los orbitales moleculares y las funciones de onda.

Utilizando el formalismo de funcionales de la densidad descrito anteriormente, la ecuación de Schrödinger monoelectrónica para el *i*-ésimo orbital molecular es

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

donde ϵ_i y ψ_i son la energía del orbital molecular y la función de onda *i*-ésima. El potencial electrónico total es una suma de la repulsión coulombica, V_C , del potencial de intercambio y correlación, V_{XC} , y de la atracción electrón-núcleo, V_{EN} .

$$V(\mathbf{r}) = V_C(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{EN}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

Para obtener las funciones de onda es necesario conocer el potencial, este depende, en los términos coulombico y de intercambio-correlación, de la densidad electrónica, la cual se obtiene a partir de las funciones de onda. Esto muestra claramente que éste es un problema de tipo de campo autoconsistente. Para iniciar el proceso iterativo es preciso efectuar una estimación de la densidad de carga. Con esta se construye el potencial inicial que permite conocer los orbitales moleculares que son utilizados para generar la densidad electrónica. Con esta densidad se construye el potencial resolviendo la ecuación de Poisson y se reinicia el ciclo.

Las ventajas que presenta este modelo con respecto a los de tipo HF son:

- Los elementos de matriz son fáciles de calcular porque sólo dependen de la forma en la que están acomodados los átomos ó de la naturaleza de los mismos.

- La expansión de la función de onda en ondas parciales es rápidamente convergente. Usualmente sólo se necesitan valores de l menores o iguales a dos para llegar a la convergencia.
- Puede ser utilizado para calcular energías de ionización y excitación mediante el concepto de estado de transición.²¹
- Finalmente, el método toma en cuenta la correlación a largo alcance.

Las dos grandes fuentes posibles de error de este método son: la partición del espacio y la aproximación utilizada para el potencial de intercambio-correlación.

II.2 Desarrollo histórico del estudio del magnetismo:

Aunque los fenómenos magnéticos son conocidos desde hace varios miles de años, es hasta la primera mitad del siglo XIX que se inicia de manera sistemática el estudio del magnetismo. En 1820 Oersted descubre los efectos magnéticos provocados por circuitos de corrientes eléctricas y Ampere propone la hipótesis de corrientes moleculares. En 1831 Faraday descubre la ley de inducción electromagnética e introduce el concepto de campo magnético. Poco después, 1834, Lenz establece la dirección del campo magnético de una corriente inducida. En 1873 Maxwell engloba todo el conocimiento anterior y logra describir al campo magnético de manera consistente en una formulación matemática. Herz descubre experimentalmente las ondas electromagnéticas predichas por la teoría de Maxwell. Posteriormente, Lorentz establece la teoría anterior tomando en cuenta la estructura electrónica de la materia y logra explicar el efecto Zeeman. En 1897 Larmor plantea su teorema sobre la precesión de los electrones en un campo magnético externo²².

Por otra parte, en 1845 Faraday utiliza los resultados de experimentos de Brugmans e indica la existencia de efectos diamagnéticos y paramagnéticos. Pierre Curie trabaja sobre la influencia de la temperatura en la susceptibilidad de los materiales. Langevin²³, en 1905, utiliza el teorema de Larmor y la teoría electrónica de Lorentz para interpretar el diamagnetismo y el paramagnetismo. El estudio del ferromagnetismo, de manera sistemática, se inicia con el trabajo de Stolotov²⁴. En este trabajo se introducen dos técnicas básicas para la medición de propiedades magnéticas de materiales ferromagnéticos.

Rozing²⁵ piensa en la necesidad de un campo molecular fundamental en las sustancias ferromagnéticas. En base a esta idea Weiss²⁶ desarrolla una teoría termodinámica cuantitativamente consistente con los resultados experimentales. Esta teoría se basa en dos hipótesis fuertes: a) En el intervalo de 0 K hasta la temperatura de Curie, existe la magnetización espontánea

independientemente de si existe ó no un campo magnético externo. b) en caso de ausencia de campo externo la muestra estará magnetizada por regiones, llamadas dominios, pero la dirección de magnetización de cada dominio estará distribuida de manera que la magnetización total de la muestra sea nula.

Posteriormente, aparecen los trabajos de Heisenberg, Becker, Bloch, Bozorth y Akulov²⁷ sobre diversos aspectos de la teoría de magnetización de sustancias ferromagnéticas. Landau y Lifshitz presentan un estudio teórico concluyente sobre la hipótesis de Weiss de los dominios y proponen un modelo para éstos que es comprobado experimentalmente por Elmore y Williams²⁸.

Bohr y van Leeuwen demuestran que la naturaleza física de las propiedades magnéticas no se puede explicar mediante la mecánica clásica. Bohr introduce su teoría atómica que da lugar a la teoría cuántica. En el terreno experimental, Stern y Gerlach²⁹ establecen las primeras técnicas experimentales para la medición de momentos magnéticos moleculares y atómicos. La teoría cuántica moderna que describe las propiedades magnéticas tiene sus inicios en los trabajos de Pauli, Sommerfeld y Frenkel³ para la teoría electrónica de los metales, los estudios de Landau y Peierls³¹ en el diamagnetismo de los electrones de conducción, y en el trabajo de Van Vleck³² en la teoría cuántica del paramagnetismo.

Ising, Dorfman, Heisenberg y Heitler y London³³ contribuyen al descubrimiento y explicación teórica del efecto de intercambio de las interacciones electrostáticas de las nubes electrónicas en átomos y moléculas. Frenkel y Heisenberg³⁴ formulan dos modelos para explicar el ferromagnetismo. El primero plantea un modelo colectivo que es desarrollado por Bloch, Stoner, Mott, Slater y Wohlfarth³⁵. El segundo propone un modelo de espín localizado. En esta línea trabajan Bloch, Van Vleck y Holstein y Primakoff³⁶, Vonsovskii y otros desarrollan un modelo intermedio para cristales. Shubin sugiere un esquema en el que interviene el intercambio s-d³⁷.

En 1932-33 Landau y Néel predicen el antiferromagnetismo³⁰. Dentro de esta misma idea Néel³⁰ presenta la teoría del ferrimagnetismo y Kramers y Anderson⁴ trabajan sobre el intercambio indirecto. Gracias a los trabajos anteriores se logran desarrollar métodos experimentales como la difracción magnética de neutrones, la resonancia magnética nuclear, el efecto Mössbauer y se puede desarrollar la teoría de la contribución nuclear al calor específico.

II.2.1 Clasificación de las sustancias magnéticas.

Dado que todas las sustancias tienen propiedades magnéticas y que presentan formas muy variadas de comportamiento, para su estudio es necesario efectuar una clasificación de ellas. Existen dos posibles puntos de vista para llevar a cabo esta clasificación. Uno es fenomenológico, basado en alguna característica macroscópica, y el segundo es de tipo físico, donde se tomen en cuenta la naturaleza de los portadores del magnetismo y el carácter de las interacciones entre éstos.

- Clasificación fenomenológica.

La magnetización (M) de un objeto depende del campo externo (H) aplicado. Para algunas sustancias, en un intervalo definido de campos y temperaturas, se encuentra experimentalmente que la relación es de tipo lineal

$$M = \chi H \quad (2.38)$$

el factor de proporcionalidad adimensional χ es llamado susceptibilidad magnética. El signo y la magnitud de χ permiten clasificar a las sustancias.

Si χ es negativa, la sustancia es denominada diamagnética. El diamagnetismo está asociado con la tendencia que presentan los materiales a contrarrestar el efecto de un campo magnético externo produciendo un campo magnético de dirección contraria al campo aplicado. El diamagnetismo es entonces el resultado de la ley de Lenz operando a escala atómica. Es pertinente mencionar que el diamagnetismo se presenta en todas las sustancias pero, cuando se presentan otros comportamientos magnéticos, la contribución diamagnética puede ser poco importante para el efecto total y, por lo tanto, quedar oculta. En los materiales diamagnéticos (gases inertes, compuestos orgánicos y algunos metales, por ejemplo) el valor de la susceptibilidad es pequeño ($\approx 10^{-6}$). Si la sustancia tiene susceptibilidad positiva se llama paramagnética. En este caso se tiene un momento angular permanente que, al aplicarse un campo magnético externo, va a alinearse con el campo. En estas sustancias el valor de χ también es pequeño (10^{-3} - 10^{-6}), aunque mayor al de las sustancias diamagnéticas, esto hace que, cuando una sustancia tenga un momento angular permanente, el resultado macroscópico sea solamente paramagnético. Ejemplos de este tipo de materiales son gases (O_2 , NO), muchas sales de tierras raras y del grupo del hierro, y los metales alcalinos.

Además de estos dos tipos existe un tercer grupo de sustancias en las que la relación entre la magnetización y el campo magnético externo no es lineal, sino mucho más compleja. El valor de la susceptibilidad puede ser positivo o negativo y cambiar para un mismo material si varía el campo externo aplicado. Además, estos materiales presentan una alineación de los momentos magnéticos aún en ausencia de campos magnéticos externos. En estos materiales el valor de χ es muy grande (10^3 - 10^5) y puede ser tanto positivo como negativo. A este grupo se les llama ferromagnetos y a él pertenecen metales como el hierro, níquel, cobalto, tierras raras desde el gadolinio hasta el tulio, así como compuestos de ellos y aleaciones de cromo y manganeso.

Esta clasificación se ha utilizado de manera usual, sin embargo, presenta dos serias desventajas: a) No toma en cuenta la naturaleza física de los portadores del magnetismo y las interacciones entre ellos, y b) No reconoce la importancia de estados magnéticos como el antiferromagnético, ferrimagnético y superconductor.

- Clasificación física.

Existen tres aspectos importantes que es necesario estudiar para llevar a cabo una clasificación profunda. Los tres factores a considerar son: a) la naturaleza de los portadores del magnetismo; b) los efectos de un campo magnético externo y, c) los efectos de interacciones internas sobre las propiedades magnéticas.

a) Naturaleza de los portadores del magnetismo.

Para poder dar una explicación adecuada sobre los portadores del magnetismo es necesario explicar el concepto de espín. El espín es un momento angular intrínseco de las partículas subatómicas que produce un momento magnético. El primer indicio acerca de este fenómeno se presentó en los experimentos que realizaron Stern y Gerlach.

El experimento consistió en el paso de un haz de átomos de plata en estado gaseoso a través de un campo magnético inhomogéneo. Clásicamente, el resultado que se esperaba era una sola señal continua, sin embargo, se obtuvieron dos señales equidistantes. La interpretación correcta a las observaciones de Stern-Gerlach se dió después de que Goudswit y Uhlenbeck propusieron la existencia de un espín electrónico y un momento magnético intrínseco basados en el estudio de mediciones espectroscópica.

Las dos razones que llevan a aceptar la hipótesis anterior son: (i) si se tiene un momento magnético debido a algún flujo interno de materia cargada entonces se espera un momento angular, y (ii) la conservación del momento angular no es posible, a menos que el electrón posea un momento angular per se, debido a que un electrón que se mueve en el campo eléctrico producido por el núcleo es inestable.

Además de la parte cualitativa explicada por Goudsmit-Uhlenbeck, el experimento de Stern-Gerlach permitió observar la cuantización del momento magnético del electrón y establecer que sólo existen dos valores posibles para él: $+1/2$ y $-1/2$ en unidades de h .

Los portadores del magnetismo atómico son las partículas elementales: electrones y nucleones. Las propiedades magnéticas de los primeros determinan el magnetismo electrónico de las sustancias y las propiedades magnéticas de los segundos determinan el magnetismo nuclear. El magnetismo nuclear es considerablemente más débil que el magnetismo electrónico, aproximadamente 2000 veces, por lo que nos avocaremos al segundo.

b) Efectos de la aplicación de un campo externo.

Al someter una sustancia a la influencia de un campo magnético externo se observan dos efectos: el diamagnetismo y el paramagnetismo. El diamagnetismo se presenta en los sistemas cuyo momento magnético intrínseco es cero y es el resultado de la acción inductiva del campo externo sobre las corrientes moleculares. Debido a la precesión de Larmor de las órbitas electrónicas en el campo se genera un momento magnético adicional de dirección opuesta al campo. Esto implica una susceptibilidad negativa para estos materiales. El paramagnetismo aparece cuando la sustancia posee de manera intrínseca un momento magnético, de espín u orbital, el cual tiende a orientarse de manera paralela al

campo aplicado. Esto determina un valor positivo para la susceptibilidad magnética.

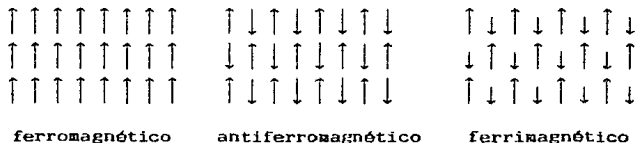
Como el diamagnetismo depende de la precesión de las órbitas electrónicas, y dado que la temperatura no influye en esto, la susceptibilidad diamagnética es prácticamente independiente de la temperatura. Por el contrario, la orientación de los momentos magnéticos de un paramagneto se ve influida por el movimiento térmico, lo cual implica que la susceptibilidad paramagnética depende fuertemente de la temperatura.

c) Interacciones internas entre los portadores del magnetismo.

Las propiedades magnéticas de una sustancia dependen no sólo de la temperatura, la presión y la presencia de campos externos, sino también de la estructura cristalina y la fase en que se encuentra. Esto permite concluir que existe cierta dependencia entre el magnetismo de un material y las interacciones entre los electrones (despreciando en este caso al magnetismo nuclear). Si solamente se toman en cuenta las interacciones magnéticas, los resultados que se obtiene para algunas propiedades son muy bajos y, desde el punto de vista de la física clásica, el problema es irresoluble. Con el nacimiento de la teoría cuántica moderna se descubre una nueva interacción electrostática que depende de los momentos de espín y cuyo valor es del mismo orden que el de la energía de repulsión electrónica. Esta parte de la energía electrostática depende fuertemente de la orientación de los espines y recibe el nombre de energía de intercambio.

Esta interacción tiende a provocar el ordenamiento magnético de las sustancias y puede promover un ordenamiento paralelo o antiparalelo de los espines de átomos vecinos. En el caso de que la energía de intercambio sea positiva, el ordenamiento es paralelo y se crea un estado ferromagnético. Si la energía es negativa, entonces se tienen dos posibilidades: a) que la cancelación del momento magnético total sea completa (estado

antiferromagnético) y, b) que la cancelación no sea total (estado ferrimagnético). Esquemas de estas alineaciones se muestran abajo, las flechas indican momentos magnéticos.



En el caso de fases condensadas, es necesario distinguir entre los electrones de valencia, cuyas distribuciones están deformadas con respecto a la que presentan en átomos libres, y los electrones internos o de "core". Los electrones de valencia forman estados colectivos (de conducción en metales, de enlaces colectivos y localizados en semiconductores y dieléctricos).

II.2.2 Modelos cuánticos para el ferromagnetismo

Existen dos corrientes, claramente diferenciadas, dentro de los modelos para explicar el ferromagnetismo. Dentro de la primera se encuentran los trabajos de Heisenberg⁴¹ y Dirac⁴² que proponen un modelo donde cada momento magnético de espín está localizado en un átomo e interacciona con otros momentos de espín situados en otros átomos.

Dentro de la teoría de Heisenberg la parte del hamiltoniano que depende del espín está dado por

$$H_s = - \sum_{i,j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \quad (2.39)$$

donde J_{ij} es llamada integral de intercambio y \underline{S}_i es el momento de espín en el sitio i ésimo. El valor de J permite diferenciar entre el ferromagnetismo ($J > 0$) y el antiferromagnetismo ($J < 0$).

Existen resultados muy contradictorios en los cálculos de J que se han efectuado, sin embargo, el modelo de Heisenberg es un formalismo que permite un estudio adecuado del antiferromagnetismo, las ondas de espín y la dispersión por iones magnéticos.

Por otra parte, Stoner⁴³ propone un modelo colectivo donde los electrones están libres. Este modelo da buenos resultados para las propiedades magnéticas del estado basal a temperatura de 0 K y para el desdoblamiento debido al intercambio pero presenta discrepancias con los resultados experimentales en cuanto a la temperatura de Curie.

Hasta el momento no es posible determinar cual de los dos modelos anteriores es mejor, debido a que los resultados experimentales muestran las dos tendencias. En el caso particular de los electrones d , los experimentos de Haas-van Alphen y de magnetotransporte, así como los espectros de fotoemisión indican que los electrones pueden ser descritos mediante estados de bandas deslocalizadas. Por otra parte, la susceptibilidad magnética de temperaturas cercanas a la de Curie, la existencia de ondas de espín arriba de la temperatura de Curie y los factores de forma magnéticos sugieren un modelo localizado. Todo esto permite concluir que los electrones d son deslocalizados pero fuertemente correlacionados.

III.- METODOLOGIA

En este capítulo se presentará la secuencia empleada durante el cálculo, así como una breve explicación de los fundamentos de cada uno de los métodos y se darán las referencias adecuadas para obtener una mayor profundidad, en caso de ser necesario.

Dada la naturaleza integro-diferencial de las ecuaciones que surgen durante el desarrollo de la teoría relacionada con el método celular de dispersión múltiple, es necesario utilizar un proceso iterativo. Para iniciar este proceso se debe tener un potencial de entrada que permita el inicio del cálculo. En la medida que el potencial "semilla" sea más adecuado, el ciclo iterativo tendrá una menor duración. En nuestro caso el potencial inicial se genera mediante la superposición de los potenciales atómicos de cada una de las especies que se encuentran en el sistema. En base a lo anterior es evidente que la primera etapa de este cálculo es la generación de las densidades y los potenciales atómicos.

A) Densidades atómicas.

En el Departamento se cuenta con el programa HEX, original de Liberman et al.⁴⁴, con el cual se calcula un potencial de campo autoconsistente y funciones orbitales radiales para el caso de átomos aislados o iones utilizando la ecuación de Dirac.

En el caso de la aproximación de campo autoconsistente se propone que la función de onda sea un sólo determinante de Slater de las funciones orbitales para el caso de iones o átomos aislados. Estas funciones orbitales satisfacen un conjunto de ecuaciones monoeléctricas. Para el caso de un potencial local esféricamente simétrico la ecuación de Dirac toma la forma:

$$\left[c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (3.1)$$

donde α y β son el conjunto de cuatro matrices de Dirac, c es la velocidad de la luz, m la masa del electrón y $V(r)$ es el potencial que tiene contribuciones del núcleo, de la interacción del campo coulombico con la distribución de la carga electrónica, y del intercambio. A este respecto, el programa cuenta con diferentes alternativas para el potencial de intercambio, todas ellas dentro del tipo de Slater, es decir, donde el potencial depende de la densidad electrónica elevada a la un tercio.

Las funciones orbitales que satisfacen la ecuación de Dirac para el caso de un potencial esféricamente sinótrico pueden ser escritas como

$$\Psi = \begin{bmatrix} A(r)/r \ i^l \Omega_{j,l,m} \\ B(r)/r \ i^{l'} \Omega_{j',l',m} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

al término superior se le llama la componente mayor y al inferior la componente menor. Las Ω son dos espinores con dos componentes con los números cuánticos indicados.

Para el caso de la integración de las ecuaciones diferenciales se utiliza un esquema predictor-corrector. Se efectúan integraciones hacia afuera, por medio de series de potencias, e integraciones hacia dentro, por iteraciones. Debido a que cerca del núcleo la función orbital varía muy rápidamente, se utiliza una malla logarítmica que proporciona un mayor número de puntos cerca del origen.

Después de la integración hacia afuera se checa el número de nodos de la componente mayor de la función, en caso de no ser correcto se cambia el eigenvalor y la integración se repite.

Cuando el número de nodos es el adecuado se realiza la integración hacia dentro. Para estimar el valor de la corrección que hay que efectuar en el eigenvalor se utiliza la discontinuidad de la componente menor.

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

$$\rho(\underline{r}) = \sum_i \psi_i^*(\underline{r}) \psi_i(\underline{r}) \quad (3.3)$$

donde las ψ_i son las funciones orbitales monoeléctricas. En este caso, como el potencial es esféricamente simétrico y como la función es suave por tramos, es posible desarrollarla en una serie de esféricos armónicos.

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{lm} \alpha_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

donde las $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los esféricos armónicos y las α_{lm} están dadas por

$$\alpha_{lm} = \int \rho(\underline{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.5)$$

donde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$.

Como se desea sólo la parte esféricamente simétrica, de la serie (3.4) se toma únicamente el primer término y la densidad electrónica se calcula a partir de

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int \rho(\underline{r}) d\Omega \quad (3.6)$$

Para el caso de las funciones orbitales también es posible efectuar un desarrollo en esféricos armónicos y las ψ_l toman la forma

$$\Psi_l(\underline{r}) = R_l(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (3.7)$$

si se sustituye este resultado en (3.3) para obtener $\rho(\underline{r})$ y este valor se coloca en (3.6) se observa que la parte esférica de la densidad está dada por

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_l R_l^2(r) \quad (3.8)$$

una vez conocida la densidad de carga electrónica se resuelve la ecuación de Poisson para encontrar el potencial

$$\nabla^2 V(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (3.9)$$

una vez obtenido el potencial se coloca en la ecuación de Dirac y se obtienen las funciones orbitales. Con esto termina el ciclo de autoconsistencia.

Para evitar inestabilidades dentro del cálculo la nueva densidad se promedia con la anterior. El factor de promedio usualmente utilizado es de 15 a 30% para la nueva densidad.

Este cálculo se lleva a cabo eligiendo una ocupación particular para el átomo, que en principio puede ser cualquiera, y se generan el potencial y la densidad de carga. Dado que durante todo el método se emplea solamente la parte esféricamente simétrica, variaciones dentro de la ocupación no provocan grandes diferencias en los resultados obtenidos. Además, la última parte del procedimiento, que es la dispersión múltiple propiamente dicha, es de tipo autoconsistente lo que disminuye aún más las diferencias debidas a cambios en la ocupación de inicio.

III.2 Superposición de potenciales atómicos⁴⁵

Uno de los posibles modelos que permiten la simulación de condiciones a la frontera del cristal o de cúmulo es la superposición de los potenciales de todos los átomos para obtener un potencial molecular o cristalino, dependiendo del caso. Este esquema se denomina desarrollo α de Lówdin⁴⁶. Mattheiss⁴⁷ recomienda que la superposición se haga tanto en la densidad como en el potencial, lo cual permite utilizar la densidad total para obtener el potencial de intercambio en base a alguno de los esquemas conocidos.

En este procedimiento el problema a resolver es el desarrollar las densidades de los átomos vecinos con respecto a un nuevo origen situado en el átomo central. Para lograrlo se recurre a los esféricos armónicos.

Como en la obtención de la densidad se tomó sólo la parte esféricamente simétrica, $\rho(r)$ es función de la distancia al átomo del cual proviene, a esta distancia se le llamará R . Lo siguiente es expresar $\rho(R)$ en un nuevo centro de coordenadas situado en otro punto. El desarrollo en esféricos armónicos es

$$\rho(R) = \sum_l \sum_m \alpha_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.10)$$

donde los coeficientes están dados por

$$\alpha_{lm}(r) = \int_{\Omega} \rho(R) Y_{lm}(\theta, \phi) \text{sen}^2 \theta \, d\theta \, d\phi \quad (3.11)$$

Debido a que se quiere solamente la parte esféricamente simétrica del potencial, el único término que sobrevive es el primero, $l = 0$ y $m = 0$. Por lo que las dos ecuaciones anteriores se convierten en

$$\rho(R) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \alpha_{00}(r) \quad (3.12)$$

$$\alpha_{oo}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \rho(R) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (3.13)$$

Si se expresan θ y ϕ en función de R las dos expresiones anteriores se transforman en

$$\alpha_{oo} = \frac{2\pi}{\sqrt{4\pi} \, a \, r} \int_{|a-r|}^{a+r} R \rho(R) \, dR \quad (3.14)$$

$$\rho(r) = \frac{1}{2ar} \int_{|a-r|}^{a+r} R \rho(R) \, dR \quad (3.15)$$

El procedimiento para el caso del potencial es análogo y una vez obtenidos ambos para cada uno de los átomos se efectúa la superposición.

$$\rho_c(r) = \rho_o(r) + \Sigma \rho(r) \quad (3.16)$$

$$V_c(r) = V_o(r) + \Sigma V(r) \quad (3.17)$$

donde la suma se lleva a cabo sobre todos los vecinos.

Para obtener el potencial total se suman el potencial coulóbico de la superposición y el potencial de intercambio generado con la densidad superpuesta.

$$V_l(r) = V_c(r) + V_{int}(r) \quad (3.18)$$

Esta etapa del cálculo se realiza en el Departamento con el programa MOLPOI. En la práctica es necesario dar como información de entrada: el número de capas de vecinos que se van a tomar en cuenta, así como el número de átomos, de cada uno de los tipos que existan, que hay en esa capa y la distancia a la que se encuentra ésta. Cuando se quieren simular condiciones a la frontera de cristal se escoge un número determinado de capas de

vecinos, generalmente siete u ocho. En el caso de cúmulos se determina el número de capas para cada uno de los tipos de átomos.

El programa MOLPOT lee los potenciales generados por HEX y resuelve la ecuación de Poisson para obtener la densidad. Después realiza una interpolación para obtener una malla diferente y realiza una integración de la densidad para comprobar que integra para el número de electrones adecuado. Finalmente, crea un archivo donde se encuentran los potenciales para cada uno de los diferentes centros (esfera exterior incluida).

C) Método celular de dispersión múltiple^{4b}

En el método celular de dispersión múltiple se divide al sistema en tres regiones: a) región atómica (esferas centradas en los átomos), b) región intersticial (región entre las esferas atómicas que se encuentre dentro de la esfera de Watson) y c) región exterior (región que se encuentra fuera de la esfera de Watson). Para las regiones atómicas existen tres modelos principales:

- i) esferas tangentes (muffin tin),
- ii) esferas traslapantes^{4p} y
- iii) esferas truncadas⁵.

En el caso de esferas traslapantes y truncadas se obtienen mejores resultados que al utilizar esferas tangentes porque se logra disminuir la zona intersticial. Hasta el momento no se ha logrado una deducción rigurosa de las ecuaciones para el cálculo utilizando esferas traslapantes, debido a que en este caso se tienen zonas que pertenecen a dos esferas atómicas y la deducción se complica.

En cualquiera de estos tres modelos se realiza aproximaciones para el potencial de cada una de las zonas. En las esferas atómicas el potencial es promediado esféricamente con respecto al centro de la esfera.

$$V_i^I(\underline{r}) = \int V(\underline{r}) d\Omega \quad (3.23)$$

En la región intersticial, II, se toma un promedio volumétrico, dando como resultado un potencial interatómico constante

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\underline{r}) d\underline{r} \quad (3.24)$$

donde Ω_{II} es el volumen de la región intersticial. En la zona exterior se utiliza el promedio esférico del potencial.

$$V_{III}(\underline{r}) = \int V(\underline{r}) d\Omega \quad (3.25)$$

donde \underline{r} se mide a partir del centro de la esfera de Watson.

El efectuar la partición del sistema en regiones de potenciales esférica y volumétricamente promediados permite introducir una representación de ondas parciales para las funciones de onda de los orbitales moleculares que lleva a una rápida convergencia.

En la región I la función de onda se expande en la forma de un solo centro mediante esféricos armónicos

$$\Psi_i^I(\underline{r}) = \sum C_L^i R_L^i(\epsilon, r) Y_L(\underline{r}) \quad (3.26)$$

donde C_L^i son los coeficientes de las ondas parciales, que serán determinados después. Y_L son los esféricos armónicos, y R_L^i son soluciones de la ecuación de Schrödinger radial par el potencial esféricamente promediado

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_i^I(r) \right] R_L^i(\epsilon, r) = \epsilon R_L^i(\epsilon, r) \quad (3.27)$$

las soluciones se generan por integración numérica hacia afuera para cada energía ϵ , y para cada componente l de la onda parcial.

En la región II, el potencial es constante y la ecuación de Schrödinger a resolver es

$$\left[-\nabla^2 + \bar{V}_{II} - \epsilon \right] \Psi_{II}(\underline{r}) = 0 \quad (3.28)$$

y la solución exacta se escribe como una expansión de ondas parciales multicéntricas

$$\Psi_{II}(\underline{r}) = \sum A_L^I h_L^{(1)}(kr_L) Y_L(\underline{r}_L) + \sum A_L^V i_L(kr_{V'}) Y_L(\underline{r}_{V'}) \quad (3.29)$$

cuando $\epsilon < \bar{V}_{II}$, en caso contrario

$$\Psi_{II}(\underline{r}) = \sum A_L^I n_L^{(1)}(kr_L) Y_L(\underline{r}_L) + \sum A_L^V j_L(kr_{V'}) Y_L(\underline{r}_{V'}) \quad (3.30)$$

donde j_L y n_L son las funciones esféricas de Bessel y Neumann, respectivamente e i_L y h_L son las funciones esféricas modificadas de Bessel y Hankel y k es la constante de propagación de la onda.⁵⁴

En la región III los orbitales se expanden con respecto al centro del sistema

$$\Psi_{III}(\underline{r}) = \sum C_L^V R_L^V(\epsilon, r) Y_L(\underline{r}) \quad (3.31)$$

donde R^V es equivalente a R_L^I utilizando a V_{III} en lugar de V_L^I . En este caso las soluciones se obtienen por integración numérica hacia dentro.

Los coeficientes que aparecen en cada una de las ecuaciones para la expansión en ondas parciales de las funciones de onda se determinan por las condiciones en las fronteras, que requieren que la función de onda y su primera derivada sean continuas. Esto

permite establecer relaciones entre los coeficientes de las ondas parciales y obtener el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\sum_{j', L'} \sum \left[T^{-1}(\epsilon) \right]_{LL'}^{j'j'} A_L^{j'} - \sum_{L'} S_{LL'}^{j'j'}(\epsilon) A_L^{j'} = 0 \quad (3.31)$$

$$\sum_{j', L'} \sum S_{LL'}^{j'j'}(\epsilon) A_L^{j'} - \sum_{L'} \delta_{LL'} \left[t_L^j(\epsilon) \right]^{-1} A_L^j = 0 \quad (3.32)$$

donde se han introducido las matrices S, T y t que son las matrices de dispersión y de transición.

Las energías de los orbitales moleculares corresponden a los ceros del determinante de la matriz secular del sistema de ecuaciones anterior. El valor de éste puede obtenerse por eliminación de Gauss y, una vez obtenidos los eigenvalores, los eigenvectores se obtienen por el mismo método.

El tamaño del determinante secular puede reducirse explotando la simetría del sistema⁵² y utilizar técnicas de operadores de proyección de teoría de grupos para factorizar parcialmente la matriz en bloques diagonales.

En el caso de cálculos utilizando la aproximación de un sólo sitio no es necesario realizar la simetrización de la función de onda, pero en el caso de cúmulos esto se realiza utilizando el programa GTHEORY. Este programa determina el número de tipos de átomos diferentes del cúmulo, utilizando para ello las coordenadas de cada átomo y la especie química de la que se trata. Después indica el grupo puntual al que pertenece el sistema y el número de simetrías del grupo, así como el nombre y la degeneración de cada representación irreducible (RI). Posteriormente da los coeficientes que corresponden a cada uno de los orbitales atómicos para cada ℓ para cada RI. El utilizar la función de onda simetrizada permite que disminuya el tamaño de los determinantes que es necesario resolver.

Una vez encontrados los eigenvalores se procede a la ocupación de los estados. En este punto se tienen dos casos: a) Cúmulo en espacio libre y b) cúmulo en materia condensada. En el primer caso se procede a llenar de menor a mayor energía utilizando como ocupación la degeneración de la simetría a la que pertenezca el estado. En el segundo la ocupación que se asigna a cada estado es igual a la carga que se encuentra encerrada en la esfera atómica, después se utiliza el esquema de átomo renormalizado que reduce a cero la carga de la zona exterior y redistribuye la carga en las zonas restantes. Además se congela el potencial de la esfera exterior y solo se lleva a autoconsistencia el potencial dentro de la esfera atómica. Una vez convergido el cálculo se determina la configuración de los átomos y se compara con el valor utilizado para generar el potencial externo. Si las configuraciones son diferentes, dentro de un límite aceptable, se realiza nuevamente todo el proceso utilizando como datos de inicio las configuraciones obtenidas. Este ciclo se realiza hasta obtener autoconsistencia, dentro de un cierto límite, en las ocupaciones para cada l . En general, nuestros resultados permiten concluir que con dos ciclos es suficiente.

IV. Resultados

En este capítulo se presentan los parámetros utilizados y los resultados obtenidos. En la primera parte se muestran los casos de Ni(fcc), Co(bcc) y Co(hcp) en un sólo sitio con condiciones a la frontera congeladas. En la segunda se dan los resultados obtenidos para el cúmulo de Co_p(bcc). Para el método celular es necesario definir el radio de la esfera atómica y las posiciones de los átomos. Para estos datos se utilizaron los datos que se obtienen de los resultados experimentales. Para las distancias interatómicas se utilizaron los parámetros de malla del cristal^{53,9} y para el radio de la esfera atómica se usaron los volúmenes por átomo que se obtienen a partir del volumen de la celda unitaria. Los valores estructurales empleados son los siguientes:

Especie	Parámetro de malla (u.a)	Radio de la esfera atómica (u.a)
Co(bcc)	5.3440	2.6313
Co(hcp)	4.7448 4.0712	2.6164
Ni(fcc)	6.6541	2.6004

IV.1 Un solo centro

En esta parte se exhiben los resultados obtenidos en las tres fases del cálculo: a) densidades atómicas, b) construcción del potencial del cristal, y c) los resultados obtenidos a partir del método celular autoconsistente de dispersión múltiple.

IV.1.1 Co(bcc)

En este caso se utilizó como configuración inicial la siguiente:

	s	p	d
↑	0.500	0.000	5.000
↓	0.500	0.000	3.000

El número de capas de vecinos utilizadas para generar el potencial que sirva como entrada para el método celular de dispersión múltiple fue de 7 y las distancias y el número de átomos que se encuentran en cada una de ellas se presentan en la siguiente tabla.

Número de capa	Número de vecinos	Distancia(u.a)
0	1	0.0000
1	8	4.6280
2	6	5.3440
3	12	7.5576
4	24	8.8620
5	8	9.2561
6	6	10.6880
7	24	11.6470

Una vez obtenido el potencial, se llevó a cabo el proceso iterativo con el método de dispersión múltiple que dio como resultado la siguiente configuración para el átomo en el cristal:

	s	p	d
↑	0.153	0.221	4.870
↓	0.155	0.230	3.381

Debido a que esta configuración es muy diferente a la inicial, se llevaron a cabo las dos primeras etapas de nuevo, pero utilizando ahora la configuración anterior. El potencial que se obtuvo de MOLPOT es el mostrado en la figura 1.

Figura 1

Gráfica de $V = f(r)$ para Co(bcc)

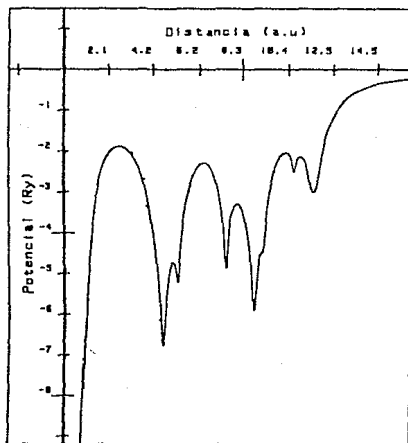


Tabla 1

DENSIDAD LOCAL INTEGRADA DE ESTADOS : Co (bcc)

Orbital	ϵ_i	$\int_0^{R_{out}} \rho_i(r) dr$	Densidad integrada (estados de valencia)			
			Ocup.	Total \uparrow	Total \downarrow	$\uparrow + \downarrow$
g \uparrow	-1.3478	0.00217	0.00217	0.11240		0.22600
g \downarrow	-1.3172	0.00210	0.00210		0.11240	0.22402
e \uparrow	-1.2710	0.08084	0.08084	0.10927		0.31164
e \downarrow	-1.2420	0.08836	0.08836		0.20076	0.40031
p \uparrow	-1.1543	0.17264	0.17264	0.37191		0.57209
p \downarrow	-1.1240	0.17764	0.17764		0.77840	0.75036
d \uparrow	-0.9806	0.79089	0.79089	1.10280		1.54121
d \downarrow	-0.9457	0.46530	0.46530		0.84370	2.00657
f \uparrow	-0.6957	0.09210	0.09210	1.25400		2.09862
f \downarrow	-0.6084	4.13752	4.13752	0.02247		6.23612
f \uparrow	-0.6626	0.09210	0.09210		0.93500	6.32021
f \downarrow	-0.5001	4.20701	2.07178		5.20371	0.00000
<hr/>						
g \uparrow	-0.4178	0.03967		5.42600		
e \uparrow	-0.4172	0.15076		5.07683		
e \downarrow	-0.3928	0.13912			5.34283	
g \downarrow	-0.3808	0.03342			5.37625	
p \uparrow	-0.3220	0.16090		5.73701		
p \downarrow	-0.3050	0.14595			5.52220	
d \uparrow	-0.2322	0.10746		5.84527		
d \downarrow	-0.2164	0.20344			5.72564	
f \uparrow	-0.1707	0.02682		5.07179		
f \downarrow	-0.1690	0.02430			5.75002	

NUMERO DE ELECTRONES Y MAGNETIZACION PARA CADA L

	s	p	d	f	g	Total
n \uparrow	0.1112	0.2090	4.9312	0.1094	0.0054	5.3912
n \downarrow	0.1149	0.2154	3.1681	0.1036	0.0054	3.6076
n \uparrow - n \downarrow	0.2262	0.1757	8.1299	0.2070	0.0100	8.9988
n \uparrow - n \downarrow	-0.0037	-0.0054	1.7931	0.0000	0.0000	1.7836

Podemos observar que el último orbital ocupado es de tipo d y que está parcialmente lleno, lo que da como consecuencia una magnetización de $1.7836 \mu_B$, este valor es parecido al valor del momento magnético del Co(hcp), pero es mayor que el reportado por Prinz⁹ ($1.53 \mu_B$) para el caso de Co(bcc) crecido epitaxialmente en arseniuro de galio. Moruzzi et al⁵⁴ reportan un valor de magnetización de $1.68 \mu_B$ utilizando teoría de bandas en la aproximación LSDA, mientras que Schwarz et al⁵⁵ obtienen un valor de $1.65 \mu_B$. La banda d de espín mayoritario está llena en un 99% mientras que la de espín minoritario sólo está ocupada en un 63%. Existe una magnetización negativa de los electrones de conducción (s y p) que concuerda con los resultados experimentales de Mook⁵⁶ para el Co(hcp) y Ni(fcc). Los valores para el número de electrones de espín mayoritario y minoritario son de 5.3912 y 3.6076 que son semejantes a los obtenidos por Kaspar y Salahub⁵⁷ (5.267 y 3.733) que utilizan un método similar.

El desdoblamiento de la banda d es de 0.0439 Ry (0.580 eV) para el espín mayoritario y de 0.188 Ry (2.485 eV) para el minoritario. Los valores que se obtienen con cálculos de bandas están entre 1.49 y 1.72 eV⁵⁸. El valor experimental es de 1.10 eV⁵⁹. La anchura de la banda d es de 0.301 Ry (3.976 eV), mientras que en cálculos LSD se obtiene un valor de 4.84 eV⁶.

En la figura 2 se presenta el espectro de eigenvalores obtenido al final del cálculo, en el que se observa que el desdoblamiento debido al intercambio es mayor en los estados de tipo d que en los de cualquier otro tipo. En la figura 3 se presentan la densidad de estados obtenida en este cálculo, utilizando gaussianas de anchura 0.2 eV.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la magnetización por momento angular y su comparación con los de otros cálculos.

Figura 2

Espectro de eigenvalores para el Co(bcc)

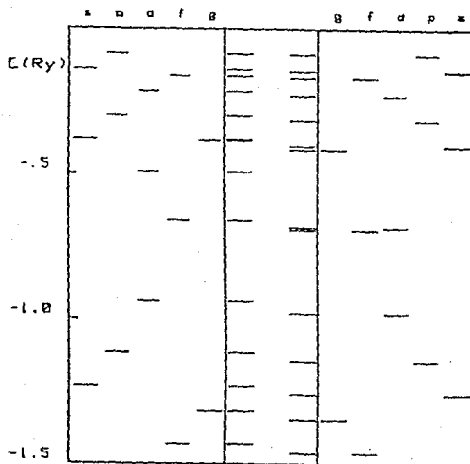


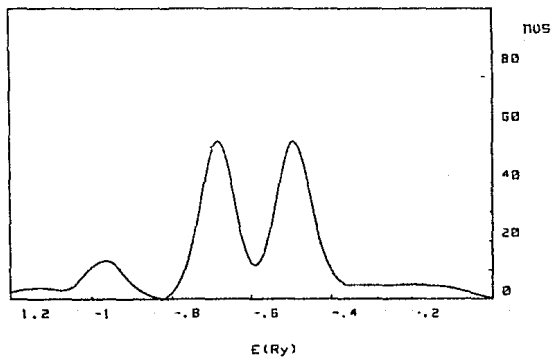
Tabla 2

	(1)	(2)	(3)	(4)
↑	0.31		0.111	
↓	0.32		0.115	
total	0.63	0.33	0.226	
mag	-0.01	-0.018	-0.004	
↑	0.35		0.210	
↓	0.40		0.215	
total	0.75	0.19	0.425	
mag	-0.05	0.000	-0.005	
↑	4.62		4.961	
↓	2.98		9.168	
total	7.55	7.42	8.129	
mag	1.69	1.80	1.795	
total ↑	5.32		5.391	
total ↓	8.67		8.608	
mag	1.35	1.78	1.784	1.53

- (1) Schwarz et al.⁵⁵
 (2) Kaspar y Salahub.⁵⁷
 (3) Este trabajo
 (4) Prinz (experimental)⁸

Figura 3

Densidad total de estados para Co(bcc)



En la figura 4 se muestra la densidad electrónica radial de los dos estados d con mayor ocupación para un espín dado. Se observa que el primer estado con ocupación de 0.79 electrones es de tipo enlazante porque, a una distancia igual al valor del radio de la esfera atómica, la pendiente de la curva es positiva, mientras que en el segundo caso, el orbital es muy localizado y débilmente antienlazante.

En la figura 5 se muestran las densidades de espín para estos orbitales, donde se observa que existe una densidad de espín positiva y muy pequeña cerca del átomo y que la densidad se vuelve negativa a grandes distancias, lo cual concuerda con los resultados experimentales obtenidos por Mook^{5d}.

Figura 4

Densidades electrónicas radiales
para los estados d con mayor ocupación

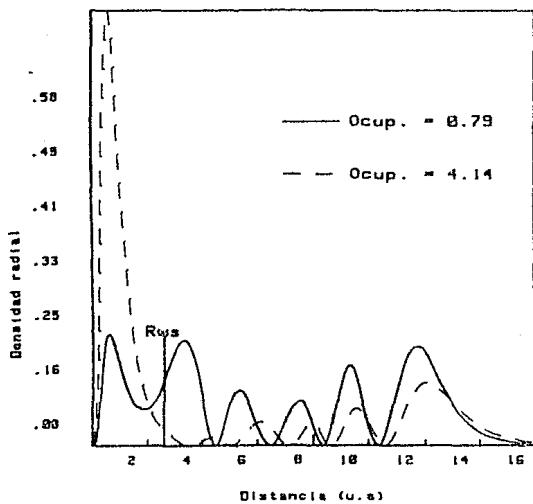
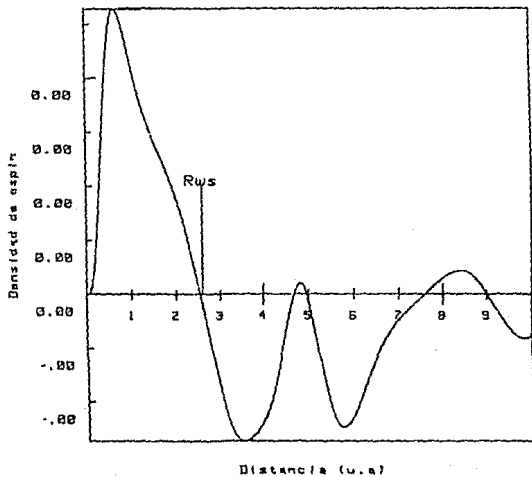


Figura 5

Densidades de espín
para los orbitales d más ocupados



IV.1.2 Co(hcp)

En este caso se inició el cálculo tomando como base la misma configuración inicial que en el caso del Co(bcc), es decir

	s	p	d
↑	0.500	0.000	5.000
↓	0.500	0.000	3.000

tomando también 7 capas de vecinos para la superposición de las densidades atómicas; las distancias y el número de átomos de cada capa se muestran abajo

Número de capa	Número de vecinos	Distancia(u.a)
0	1	0.0000
1	12	4.0712
2	6	5.7576
3	2	6.6482
4	18	7.0515
5	12	7.7957
6	6	8.1424
7	12	9.1034

una vez terminado un ciclo se obtuvo una configuración final de

	s	p	d
↑	0.505	0.150	4.503
↓	0.501	0.182	3.159

Con esta nueva configuración se procedió a generar nuevamente las densidades atómicas y el potencial cristalino, el cual se muestra en la figura 6.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3. Se observa que la banda d de espín mayoritario está ocupada en un 82%, mientras que la de espín minoritario está llena en un 58%. En este caso se observa una menor contribución ρ y d que en el Co(bcc). Existen tres orbitales d de alta ocupación para cada espín y uno de ellos se encuentra por encima del nivel de Fermi. La magnetización que se encuentra es de $1.4948 \mu_B$, siendo el experimental de $1.72 \mu_B^{54}$. En este sistema se encuentra una magnetización positiva para los electrones s y una negativa, de mayor valor absoluto, para los electrones de tipo p , lo que da como resultado una magnetización negativa para los electrones de conducción. Esto concuerda con los resultados experimentales de Mook.⁵⁶

El desdoblamiento de la banda d debido al intercambio es de 0.107 Ry (1.45 eV), y la anchura de la banda es de 0.36 Ry (4.896 eV) siendo estos valores muy parecidos a los típicamente encontrados con teoría de bandas, 1.50 y 4.86 eV , respectivamente.⁵⁹

En la tabla 4 se presenta una comparación entre los resultados obtenidos para Co(bcc) y Co(hcp).

Tabla 3

DENSIDAD LOCAL INTEGRADA DE ESTADOS : Co (Chcp)

Orbital	ϵ_i	Rout $\int_0^r \rho_i(r) dr$	Densidad integrada (estados de valencia)			
			Ocup.	Total↑	Total↓	↑ + ↓
p↑	-1.8155	0.05449	0.25449	0.58979		0.90849
p↓	-1.2749	0.05151	0.25151		0.57622	1.16001
d↑	-1.1339	0.49881	0.49881	1.08260		1.67981
d↓	-1.0905	0.49050	0.49050		1.00672	2.08932
f↑	-0.8730	0.12203	0.12203	1.21463		2.22185
f↓	-0.8355	0.12997	0.12997		1.13669	2.35137
g↑	-0.6971	0.05545	0.05545	1.27008		2.40677
g↓	-0.6044	0.05398	0.05398		1.19007	2.46015
w↑	-0.6016	0.12006	0.12006	1.39914		2.58021
w↓	-0.5818	3.70465	3.70465	5.09478		6.29483
w↑	-0.5713	0.11442	0.11442		1.30449	6.39927
p↑	-0.4986	0.06453	0.26453	5.35932		6.66380
d↓	-0.4742	3.02893	2.93620		4.33282	9.66219
p↓	-0.4673	0.25127			4.58409	
d↑	-0.2687	0.88745		6.24677		
d↓	-0.2251	1.35922			5.04330	
f↑	-0.1798	0.10494		6.35171		
f↓	-0.1724	0.09196			6.03436	
g↑	-0.1489	0.02974		6.38145		
w↓	-0.1478	0.02803			6.06239	

NUMERO DE ELECTRONES Y MAGNETIZACION PARA CADA l

	s	p	d	f	g	Total
n↑	0.5246	0.1687	4.4135	0.0940	0.0466	5.2474
n↓	0.5244	0.1824	2.9059	0.0933	0.0466	3.7526
n↑ - n↓	1.0491	1.9511	5.3194	0.1873	0.0932	9.0000
n↑ - n↓	0.0002	-0.0127	1.5076	0.0007	0.0000	1.4948

Tabla 4

	Co (bcc)	Co(hcp)
$s \uparrow$	0.1112	0.5246
$s \downarrow$	0.1140	0.5244
total	0.2262	1.0491
mag	-0.0037	0.0002
$p \uparrow$	0.2098	0.1697
$p \downarrow$	0.2154	0.1824
total	0.4252	0.3511
mag	-0.0056	-0.0137
$d \uparrow$	4.9612	4.4185
$d \downarrow$	8.1681	2.9050
total	8.1299	7.3194
mag	1.7931	1.5076
total \uparrow	5.3912	5.2474
total \downarrow	3.6076	3.7526
mag	1.7836	1.4048

→Las principales diferencias que se observan en estos dos casos son: la ocupación s y la ocupación del espín mayoritario de la banda d , y como consecuencia de esto, una menor magnetización para el Co(hcp).

En la figura 6 se muestra el espectro de eigenvalores para el Co(hcp) y en la figura 7 se muestra la densidad de estados obtenida por ajuste de gaussianas a los eigenvalores.

Figura 6

Espectro de eigenvalores para el Co(hcp)

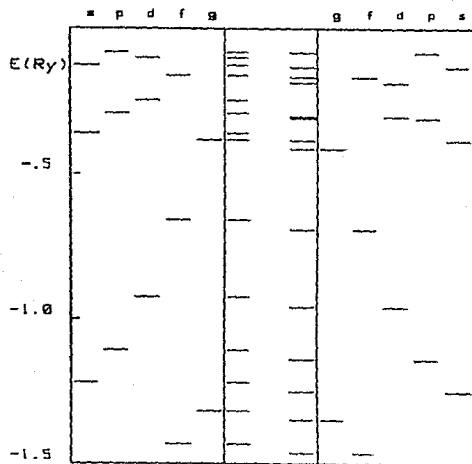
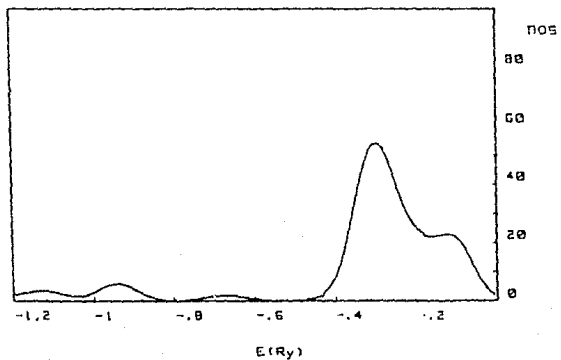


Figura 7

Densidad total de estados para Co(hcp)



IV.1.3 Ni(fcc)

La configuración utilizada para generar las densidades atómicas es la obtenida por Keller y Castro⁶² utilizando el mismo método.

	s	p	d
↑	0.369	0.457	4.454
↓	0.369	0.457	3.894

Para generar el potencial del cristal se utilizaron 7 capas de vecinos. en la siguiente tabla se presentan el número de vecinos y la distancia a la que se encuentra cada capa. El potencial que se obtuvo se muestra en la figura 8. Los picos que se observan representan a cada una de las capas de vecinos.

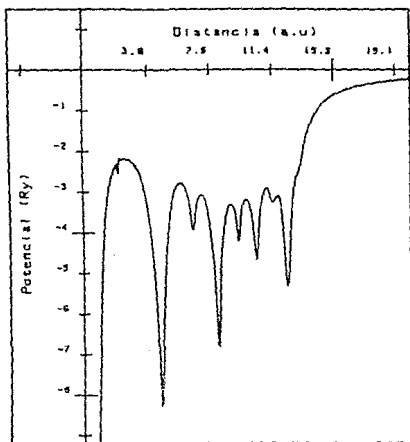
Número de capa	Número de vecinos	Distancia(u.a)
0	1	0.0000
1	12	4.7051
2	6	6.6541
3	24	8.1496
4	12	9.4103
5	24	10.5211
6	8	11.5252
7	48	12.4487

Con este potencial se llevó a cabo el proceso iterativo en el método celular. Los resultados finales para los eigenvalores y las ocupaciones se muestran en la tabla 5. La línea punteada está colocada después del último estado ocupado.

La magnetización proviene de manera principal de los electrones d y existe una magnetización negativa de los

Figura 8

Gráfica de $V = f(r)$ para el Ni(fcc)



electrones de conducción, que concuerda con los resultados experimentales. El valor de magnetización total ($0.5385 \mu_B$) es cercano al valor experimental de $0.560 \mu_B^{03}$. Se observa que la magnetización se debe a un llenado parcial de los estados d del espín minoritario.

El desdoblamiento de los orbitales d debido al intercambio es de 0.229 y 0.195 Ry (0.302 y 0.257 eV) para los dos orbitales con mayor ocupación. La anchura de las bandas d (obtenida como la diferencia de los eigenvalores para los dos estados de mayor ocupación) es de 0.177 Ry (2.33 eV) para el espín mayoritario y de 0.173 Ry (2.28 eV) para el espín minoritario.

Langlais y Callaway⁶⁴ reportan un valor de 0.06 Ry para el desdoblamiento, Connolly⁶⁵ da un valor de 0.07 Ry, Wang y Edwards et al⁶⁷ dan un valor de 0.029 Ry. Wang y Callaway⁶⁴ reportan un valor de 0.046 Ry. Wakoh⁶⁷ encuentra que el valor del desdoblamiento depende de la simetría a la que pertenezca el orbital y reportan valores de 0.073 Ry para el e_g y de 0.017 Ry para el t_{2g} . El mismo efecto es observado por Himpel⁶⁸ y Allan pero encuentran valores menores (0.024 y 0.015 Ry para el e_g y t_{2g} , respectivamente).

El número de electrones totales de espín mayoritario, 5.274 , y de espín minoritario, 4.735 , concuerdan con los obtenidos por Wakoh (5.33 y 4.67). La ocupación total de la banda d es de 4.71 y 4.16 , valores cercanos a los de Langlais y Callaway⁶⁴ (4.78 y 4.22).

En este caso se observó la influencia que tiene el modelo para el potencial de intercambio sobre el desdoblamiento de los estados de tipo d . Los modelos utilizados fueron: el X_0 , el $X_{\alpha\beta}$ y el de von Barth y Hedin, los resultados se presentan en la tabla 6 y se comparan con los obtenidos por Wang y Callaway⁶⁴ que utilizaron el de Kohn-Shaw y el de von Barth y Hedin (VBH).

Tabla 5

DENSIDAD LOCAL INTEGRADA DE ESTADOS : Ni (fcc)

Orbital	ϵ_i	$\int_0^{R_{out}} \rho_i(r) dr$	Densidad integrada (estados de valencia)			
			Ocup.	Total [↑]	Total [↓]	↑ + ↓
g [↑]	-1.1853	0.00489	0.00489	0.13692		0.27050
g [↓]	-1.1792	0.00492	0.00492		0.13650	0.27542
s [↑]	-0.9870	0.17812	0.17812	0.31504		0.45954
s [↓]	-0.9700	0.18037	0.18037		0.31887	0.53301
p [↑]	-0.8253	0.28987	0.28987	0.60491		0.92379
p [↓]	-0.8160	0.29410	0.29410		0.61305	1.21796
d [↑]	-0.7496	3.10445	3.10445	3.70936		4.32241
d [↓]	-0.7267	2.80486	2.80486		3.41791	7.12727
d [↑]	-0.5729	1.56095	1.56095	5.26971		3.69762
d [↓]	-0.5534	1.80220	1.31230		5.22011	10.18082
<hr/>						
w [↑]	-0.4996	0.07920		5.34900		
f [↑]	-0.4991	0.03147		5.38047		
e [↓]	-0.4928	0.07831			5.29842	
f [↓]	-0.4902	0.03124			5.32966	
p [↑]	-0.4138	0.22455		5.41002		
p [↓]	-0.4078	0.22800			5.55846	
g [↑]	-0.3860	0.00000			5.55846	
g [↓]	-0.3780	0.00710		5.61712		
g [↓]	-0.3702	0.00700			5.56546	
d [↑]	-0.1954	0.46837		6.09549		
d [↓]	-0.1877	0.49936			6.05882	
s [↑]	-0.1140	0.01413		6.09962		

NUMERO DE ELECTRONES Y MAGNETIZACION PARA CADA L

	s	p	d	f	g	Total
n [↑]	0.2031	0.8913	4.7078	0.0232	0.0081	5.2797
n [↓]	0.2072	0.8868	4.1605	0.0282	0.0000	4.7953
n [↑] + n [↓]	0.4104	0.6676	8.8683	0.0465	0.0161	10.0090
n [↑] - n [↓]	-0.0040	-0.0050	0.5474	0.0000	0.0001	0.5885

Tabla 6

Desdoblamiento debido al intercambio			
Wang y Callaway			
Banda	Kohn-Sham		vBH
X^\uparrow	-0.4123		-0.5561
X^\downarrow	-0.3478		-0.5096
Δ	0.0645		0.0463
Este trabajo			
Orbital	X_{α}	$X_{\alpha\beta}$	vBH
d^\uparrow	-0.486	-0.479	-0.498
d^\downarrow	-0.457	-0.446	-0.444
Δ	0.029	0.012	0.044

Nota: Todos los datos están en Rydbergs.

El valor experimental, de acuerdo con experimentos de conductividad óptica, es de 0.037 Ry. Por lo que podemos indicar que los modelos $X_{\alpha\beta}$ y vBH son los que dan mejores resultados.

El espectro de eigenvalores obtenido se indica en la figura 9, en la figura 10 se presentan las densidades de estados para el Ni(fcc) de este trabajo y en la figura 11 se muestra la densidad de espín de este sistema, que concuerda con la experimental determinada por Mook⁵⁶.

Figura 9

Espectro de eigenvalores para el Ni(fcc)

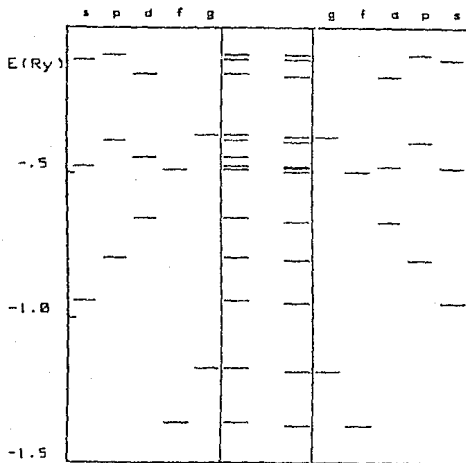


Figura 10

Densidad total de estados para Ni(fcc)

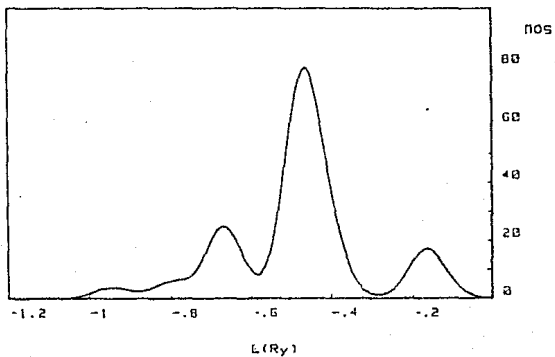
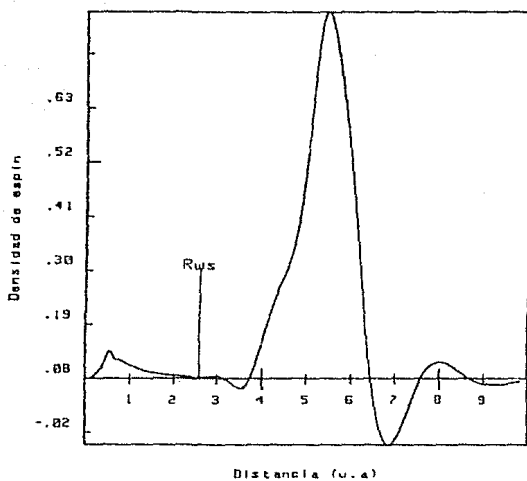


Figura 11

Densidades de espín para el Ni(fcc)



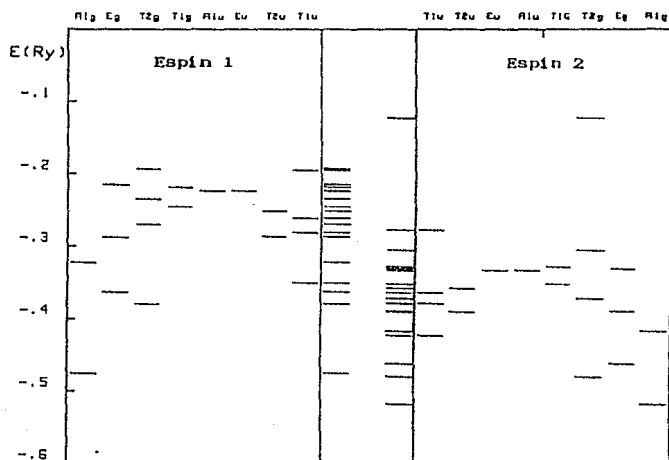
IV.2 Cúmulo de Co_p

Para este caso la configuración utilizada para generar las densidades atómicas fue la encontrada con el $Co(bcc)$ con condiciones a la frontera congeladas. El radio de la esfera atómica es el mismo que el utilizado en el sistema de un sólo centro y el radio de la esfera exterior se obtuvo como el radio de una esfera que tuviera el volumen de 9 átomos. Primero se realizó el cálculo sin imponer al sistema condiciones que simulen al cristal. El espectro de eigenvalores que se obtiene se muestra en la figura 12. Se observa que el desdoblamiento debido al intercambio es de 1.394 eV para la simetría e_g y de 1.441 eV para la t_{2g} , este valor es cercano al obtenido con teoría de bandas (1.49-1.74 eV) y se encuentra entre los valores obtenidos para el cobalto en un sólo centro. La anchura de la banda obtenida para la simetría e_g es de 3.37 eV y para la simetría t_{2g} es de 3.91 eV valores menores que el usualmente aceptado (≈ 4.35 eV). Los valores para las ocupaciones de cada una de las ℓ se obtuvieron mediante el análisis de carga de Garritz-Vela. Los resultados se muestran abajo

Carga por cada ℓ para cada espín						
		ℓ				
		0	1	2	3	Total
Co central	\uparrow	3.4356	7.1702	4.7740	0.1163	15.491
	\downarrow	3.4508	6.6890	3.3852	0.1140	13.639
	$\uparrow + \downarrow$	6.8864	13.8592	8.1591	0.2256	29.130
	$\uparrow - \downarrow$	-0.0152	0.4812	1.3888	-0.0024	1.052
Co externo	\uparrow	3.4137	6.0769	4.0580	0.0000	14.144
	\downarrow	3.1611	6.0665	3.3478	0.0000	12.675
	$\uparrow + \downarrow$	6.5748	12.1433	7.4058	0.0000	26.119
	$\uparrow - \downarrow$	0.2527	0.0104	1.3052	0.0000	1.469

Figura 12

Espectro de eigenvalores para el Co_p (bcc)
en espacio libre

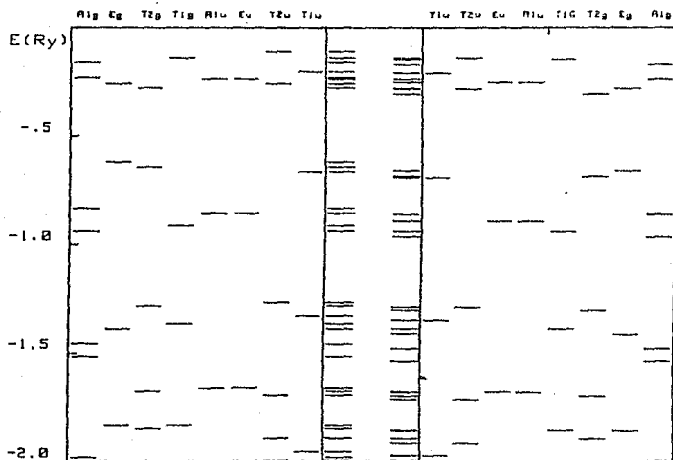


En los resultados anteriores se puede observar que el átomo central se encuentra muy cargado. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Yang⁶⁶ et al para el Fe_{15} y que parece indicar que existe una gran transferencia de carga de los átomos exteriores hacia el central, a través de los orbitales p del central y s de los externos. Este resultado indica que el análisis de carga asigna una gran cantidad de la carga intersticial al átomo más simétrico, en este caso el central lo que permite concluir que es necesario mejorar los modelos para el reparto de la carga, o bien, es necesario tomar cúmulos en donde los átomos que lo componen sean equivalentes entre sí.

En el caso del Co_9 con condiciones a la frontera de materia condensada se obtiene el espectro de eigenvalores mostrado en la figura 13. Al realizar el llenado de los estados siguiendo el mismo algoritmo que en el caso de un sólo centro se observa que el átomo central no está bien descrito, ya que no existen los suficientes orbitales con carácter d . Esto se debe a que las únicas simetrías en las que contribuyen los orbitales d del central son la e_g y la t_{2g} . Para poder lograr una mejor descripción es necesario tomar cúmulos en donde todos los átomos sean equivalentes. Esto concuerda con la mejor descripción que obtuvieron Keller y Castro⁶² para un cúmulo de Ni_9 en donde todos los átomos son equivalentes y por lo tanto están igualmente representados en cada una de las simetrías.

Figura 13

Espectro de eigenvalores para el Co_2 (bcc)
 con condiciones a la frontera congeladas



V. Conclusiones

Las conclusiones se presentan divididas en dos partes: a) para los resultados obtenidos con cálculos en un sólo centro y b) para los obtenidos con el cúmulo de Co_p .

V.1 Un sólo centro

Se puede concluir que el algoritmo utilizado da buenos resultados para el momento magnético de los átomos, así como para el desdoblamiento debido al intercambio para los orbitales d . También se observa que el método es sensible al tipo de empaquetamiento cristalino. Las densidades de estados que se obtienen por ajuste de gaussianas a los estados discretos resultan muy pobres en los detalles, al ser comparadas con las reportadas por gente que trabaja en teoría de bandas. Las densidades de espín que se obtienen son semejantes a las que resultan de los cálculos de bandas. El utilizar condiciones a la frontera de cristal permite obtener un mejor modelaje para el sólido que el obtenido con cúmulos en espacio libre.

V.2 Cúmulo de Co_p (bcc)

El estudio de este cúmulo, tanto en espacio libre como en materia condensada, permite concluir que el tipo de análisis de carga utilizado por este método no es adecuado para sistema en donde existan más de un tipo de átomos, ya que el modelo asigna una mayor carga a aquel tipo que sea más simétrico. Esto indica que es necesario efectuar cambios en los modelos de análisis que permitan una mejor distribución de la carga intersticial hacia las esferas atómicas. En el caso de cúmulos en materia condensada se observa que la simetría juega un papel muy importante dentro de la descripción de cada uno de los tipos de átomos. Cuando existen átomos que participan en un número pequeño de las simetrías de la función de onda, es decir átomos más simétricos, no se extrae una

descripción adecuada. Esto permite concluir que el estudio debe realizarse sobre sistemas en donde se tenga un sólo tipo de átomo.

Bibliografía.

- ¹Vonsovskii, S.V. Magnetism. Volume One. John Wiley & Sons. New York (1977).
- ²Garriz, A. La Partición Celular del Espacio en Dispersión Múltiple. Modelo de átomo Renormalizado para Simular Ferromagnetismo. Tesis doctoral. Fac. Química, UNAM. (1977)
- ³Prinz, G.A. *Phys. Rev. Lett.* 54 1051 (1985).
- ⁴Lowe, J.P. Quantum Chemistry. Academic Press. New York (1978).
Levine, I.N. Quantum Chemistry. Second edition. Allyn and Bacon, Inc. Boston (1974).
- ⁵Slater, J.C. The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4. McGraw-Hill, New York (1974).
- ⁶Slater, J.C. *Phys. Rev.* 34 1293 (1929).
- ⁷Wagniere, G.H. Fundamentos de Química Cuántica. Introducción a la teoría del orbital molecular y los métodos semiempíricos. Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Fac. Química, UNAM (1980)
- ⁸Froese, F.C. The Hartree-Fock Method for Atoms. Wiley. New York. (1977).
- ⁹Slater, J.C. *Phys. Rev.* 81 385 (1951). 82 538 (1951).
- ¹⁰Gázquez, J.L. y Hernández, E. Fundamentos de Química Cuántica. Modelos de Gas de Electrones en Sistemas Inhomogéneos. Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Fac. Química, UNAM, (1980).
- ¹¹Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* 136 B864 (1964).

- ¹²Kohn, W. and Sham, L.J. *Phys. Rev.* 140 a1133 (1965).
- ¹³Gaspar, R. *Acta Physica* 3 263 (1954).
- ¹⁴Kmetko, E.A. *Phys. Rev.* A7 37 (1970).
Berrondo, M. and Goscinski, *Phys. Rev.* 184 10 (1969).
Schwarz, *Phys. Rev.* B5 2466 (1972).
- ¹⁵Herman, F., Van Dyke, J.P. and Ortenburger, I.B. *Phys. Rev. Lett.* 22 807 (1969).
- ¹⁶K. Schwarz and Herman, F. *J. Phys. Paris Colloq.* C3 33 C3-277 (1972).
- ¹⁷Korringa, J. *Physica* 13 392 (1947).
Kohn, M. and Rostoker, N. *Phys. Rev.* 94 1111 (1954).
- ¹⁸Slater, J.C. *J. Chem. Phys.* 43 S228 (1965).
- ¹⁹Johnson, K.H. *J. Chem. Phys.* 45 3085 (1966).
- ²⁰Merzbacher, E. *Quantum Mechanics*. Wiley, N.Y. (1970).
- ²¹Slater, J.C. *Quantum Theory of Atomic Structure*. Vol. I. McGraw-Hill. (1960).
- ²²Reitz, J.R., Milford, J.F. y Christy, R.W. *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Tercera Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. E.U.A. (1986).
- ²³Languevin, *J. de phys.*, 4 678 (1905).
- ²⁴Stoletov, A.G. *Collected Works*, Vol. I (1939)
- ²⁵Rozing, B.L. *Zhurn. Russ. Fiz.* 42 71 (1910).

- 26 Weiss, P. *J. phys. et radium* 3 194 (1904).
- 27 Akulov, N.S. *Z. phys.* 59 254 (1930).
 Heisenberg, W. *ibid* 69 287 (1931).
 Becker, R. *ibid* 62 253 (1930).
 Bloch, F. *ibid* 74 295 (1932).
 Bozorth, R.M. *Phys Rev.*, 42 882 (1932).
- 28 Landau, L.D. and Lifshits, E.M. *Phys. Z. SowjUn.* 8 153 (1935).
 Elmore, W.C. *Phys. Rev.* 53 757 (1938).
- 29 Gerlach, W. and Stern, O. *Z. Phys.* 9 349 (1922).
- 30 Pauli, W. *Z. Phys.* 41 81 (1927).
 Sommerfeld, A. *Z. Phys.* 47 1 (1928).
 Frenkel, Ya.I. *Z. Phys.* 47 819 (1928).
- 31 Landau, L.D. *Z. Phys.* 64 629 (1930).
 Peierls, R. *ibid* 80 763 (1933).
- 32 Van Vleck, J.H. *Phys. Rev.* 29 729 (1926).
- 33 Ising, E. *Z. Phys.* 31 253 (1925).
 Dorfman, Ya.G. *Nature* 119 353 (1927).
 Heisenberg, W. *Z Phys.* 41 239 (1927).
 Heitler, W. and London, F. *Z. Phys.* 44 455 (1927).
- 34 Frenkel, Ya.I. *Z. Phys.* 49 31 (1928).
 Heisenberg, W. *ibid* 49 619 (1928).
- 35 Bloch, F. *Z. Phys.* 57 545 (1929).
 Stoner, E. *Phil. Mag.* (7), 15 1018 (1933).
 Mott, N.F. *Proc. Phys. Soc.* 47 571 (1935).
 Slater, J.C. *Phys. Rev.* 49 537 (1936).
 Wohlfarth, E.P. *Proc. Leeds Phil. Soc.* 5 89 (1948).

- ³⁶ Bloch, F. *Z. Phys.* 61 206 (1930).
 Holstein, T. y Primakoff, H. *Phys. Rev.* 58 1098 (1940).
 Van Vleck, J.H. *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.* (1932).
- ³⁷ Shubin, S.P. y Vonsovskii, S.V. *Proc. Roy. Soc.* A145 159 (1934).
- ³⁸ Landau, L.D. *Phys. Z. SowjUn.* 4 675 (1933).
 Néel, L. *Ann. de phys.* 17 64 (1932).
- ³⁹ Néel, L. *Ann. de phys.* 3 137 (1948).
- ⁴⁰ Kramers, H.A. *Physica* 1 182 (1934).
 Anderson, P.W. *Phys. Rev.* 79 350 (1950).
- ⁴¹ Heisenberg, W. *Z. Physik* 49 619 (1928).
- ⁴² Dirac, P.A.M. *Proc. Phys. Soc. (London) Ser A* 123 714 (1929).
- ⁴³ Wolfarth, E.P. *Revs. Modern Phys.* 25 211 (1953).
- ⁴⁴ Liberman, D., Waber, J. and Crozer, D. Self-consistent field Dirac-Slater wave functions of atoms and ions. I. Comparasions with previus calculations. *Phys. Rev.* 137 A27-A33 (1965).
- ⁴⁵ Garritz, A. Algunas aplicaciones de los métodos estadísticos en el cálculo de estados electrónicos en átomos y materia condensada. Tesis de maestría. Fac. Química. UNAM (1974).
- ⁴⁶ Löwdin, P.O. *Advan. in Phys.* 5 1 (1956).
 Loucks, T.L. *Augmented Plane Wave method.* Benjamin Inc. (1967).
- ⁴⁷ Mattheiss, L.F. *Phys. Rev.* 134 A970 (1964).

48 Herman, K. Multiple Scattering on a cellular structure. Reporte técnico del Departamento de Química Teórica, DEPg, Fac. Química, UNAM, (1974).

Baharmuz, A.A. and Woo, C.H. The multi-scattering- X_{α} method for analysis of the electronic structure of atomic clusters. Whiteshell Nuclear Research Establishment. Canada (1984).

Keller, J., Varea de Alvarez, C. y Pisanty, A. Fundamentos de Química Teórica. teoría de dispersión múltiple y sus aplicaciones al estudio de la estructura electrónica de la materia condensada. Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Fac. Química, UNAM (1980).

49 Rosch, N., Klempner, W.G. and Johnson, K.H. *Chem. Phys. Letters* 23 149 (1973).

Herman, F., Williams, A.R. and Johnson, K.H. *J. Chem. Phys.* 61 3508 (1974).

50 Keller, J. *Intern. J. Quantum Chem.* 9 583 (1975).

Williams, A.R. and Morgan, J.W. *J. Phys. C* 5 1293 (1972).

51 Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*. 2nd ed., Academic Press, New York (1970).

52 Wigner, E.P. *Group Theory*. Academic Press. New York. (1959).

53 Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston. (1976).

54 Moruzzi, V.L., Marcus, P.M., Schwarz, K. and Mohn, P. *Phys. Rev. B* 34 1784 (1986).

55 Schwarz, K., Mohn, P., Blaha, P. and Kubler, J. *J. Phys. F: Met. Phys.* 14 2659 (1984).

56 Hook, H. A. and Schull, C.G. *J. Appl. Phys.* 37 1034 (1966).

- 57 Kaspar, J. and Salahub, D.R. *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 311 (1983).
- 58 Jansen, H. et al. *Physics of Transition Metals 1980*, P. Rhodes. London (1980).
- 59 Eastman, D.E., Himpsel, F.J. and Knapp, J.A. *Phys. Rev. Lett.* 44 95 (1980).
- 60 Oles, A.M. and Stollhoff, G. *Phys. Rev. B.* 29 314 (1984).
- 61 Moon, R.M. *Phys. Rev.* 136 195 (1964).
- 62 Keller, J. and Castro, M. *J. of Magn. Magn. Mater.* 15-18 856 (1980).
- 63 Dannan, H. et al. *J. Appl. Phys.* 39 669 (1968).
- 64 Langlais, J. and Callaway, J. *Phys. Rev. B* 5 124 (1972).
- 65 Connolly, J. *Phys. Rev.* 159 415 (1967).
- 66 Wang, C. and Callaway, J. *Phys. Rev. B* 15 298 (1977).
- 67 Wakoh, S. *J. Phys. Soc. of Japan* 20 1894 (1965).
- 68 Yang, Ch. et al. *Phys. Rev. B* 24 5673 (1981).