

00583

①



UNIVERSIDAD NACIONAL ^{LES}
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NIQUEL-PLATINO: TIENTOS
Y APROXIMACIONES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
DOCTOR EN QUIMICA (FISICOQUIMICA)
P R E S E N T A
CARLOS AMADOR BEDOLLA

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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

PREFACIO

Me presento, por fin. Las estrictas normas de nuestra cofradía han sido satisfechas y mi abandono de la adolescencia es inminente. Claro que, al igual que ocurre con los jóvenes cazadores en las ceremonias de iniciación, nadie garantiza mi éxito; a ellos se les reconoce la edad y la fuerza, la obligación y la necesidad de convertirse en cazadores; a mí se me otorga una patente¹. Y los límites son los cielos o las fauces del primer lobo.

He decidido iniciar mi tesis de doctorado con una toma de posición, recuperando así el sentido original de la palabra. Quiero declarar públicamente algunas de mis certezas, algunas de mis dudas, algunos de mis escepticismos, algunos de mis temores. Mi intención en este prefacio es la de manifestar mi visión del quehacer científico en estos tiempos, desde este país, desde esta universidad, desde esta facultad. Quiero hacer una declaración de principio.

No es estrictamente cierto que esta tesis marque el inicio de mi carrera científica, pero es la última instancia clara a la que me podré referir como su inicio o, si se prefiere, como el final de mi instrucción. Mi carrera no se inicia bajo los mejores augurios ni con las mejores expectativas; y no me refiero tan sólo a los que tienen que ver con la calidad de mi educación o con mi propia calidad como científico; incluyo también otros de orden más general que tienen que ver con la actividad científica en sí misma. Después de todo, el proceso que de esta forma culmina me ha puesto, durante diez años, en contacto estrecho con la comunidad científica mexicana, en contacto esporádico y superficial con la comunidad científica mundial, y en contacto con la ciencia. El panorama que estos contactos me permiten adivinar es más bien sombrío. No es improbable que esta visión obedezca únicamente a la depresión post-doctoral y que tanta insatisfacción se resuelva en nada con el paso del tiempo. Sin embargo, no resisto la tentación de utilizarla.

La comunidad científica mundial es hoy más grande que nunca antes en la historia de la humanidad: el número de científicos vivos es más grande que el de la suma de los científicos muertos. Esto en sí no es un problema: sucede lo mismo con el número de católicos, el de beisbolistas o el de chinos. El problema tiene que ver con lo que hacemos, y con las razones que tenemos para hacerlo. Nuestra producción está ahí a la vista (y díganlo si no las autoridades académicas y los jurados que otorgan becas y dineros para la investigación): cientos de miles de páginas anuales que nadie, o casi nadie, lee. Actualmente, la fuerza motriz de cualquier científico, con casi absoluta exclusión de toda otra, es la posibilidad de «fatigar la imprenta». Dos, tres, cinco, diez artículos en un año; cien, doscientos en una carrera; ésa es la medida del investigador. Pero, ¿cuál es el sentido de afanarse por contribuir con esas gotas al océano de la literatura científica? Preveo

¹ La palabra *patente* me parece adecuada aquí en tres de sus acepciones: título que acredita la facultad para ejercer un empleo, profesión o privilegio. || Aquello que acredita una virtud o mérito. || Licencia que autoriza a uno a realizar actos prohibidos. *Diccionario enciclopédico Grijalbo*.

dos tipos de respuestas. La primera, en palabras de Borges:

...la democrática superstición que postula méritos reservados en cualquier obra anónima, como si supiéramos entre todos lo que no sabe nadie, como si fuera nerviosa la inteligencia y cumpliera mejor en las ocasiones en que no la vigilan.

O, de plano, en estas otras palabras, con la autoridad de Aristóteles:

Nadie puede alcanzar adecuadamente la verdad aunque, por otro lado, no podemos fallar colectivamente; pero cada uno dice algo cierto acerca de la naturaleza de las cosas, y aunque individualmente colaboremos en nada o en muy poco a la verdad, entre todos juntos conseguimos acumular una cantidad considerable de verdad.

Éstas son respuestas nobles. Nos justifican. Pero si las creemos, entonces ¿por qué tiene que ser la ciencia una actividad tan apremiante? ¿Por qué tan rígida, tan solemne, tan intolerante? Si admitimos que lo nuestro es una actividad colectiva, tendríamos que empezar a restarle importancia a la originalidad, a la paternidad de las ideas, al currículum.

La segunda respuesta es menos romántica y más moderna: publicar artículos de investigación no tiene sentido, de la misma manera que no tiene sentido montar obras de teatro, boxear o pintar; o tiene el sentido que cada participante le pueda encontrar. De acuerdo. Y, entonces, ¿qué es lo que hace tan importante a la ciencia? ¿Por cuáles razones es una actividad tan respetable? ¿Por qué tiene tanta autoridad?

Quizá lo anterior no tenga nada que ver con nuestro número. En todo caso, no deseo que el gremio se haga más exclusivo. Lo que sí deseo es que se haga más libre, más ligero. Quizás el error más grave sea ver la publicación como el fin último de la investigación. La publicación no es importante porque resuelva problemas importantes; lo es porque nos pone a trabajar y nos fuerza a terminar; porque provoca el ejercicio. Y ese ejercicio nos mantiene en forma: inteligentes, receptivos, dispuestos a cambiar de opinión. El texto no sólo espera ser leído; tiene también sentido por lo que produce en el autor.

La segunda preocupación es sólo otro aspecto de lo mismo y tiene que ver con la importancia de la ciencia. Creo que ésta deriva de la propaganda que le hemos hecho. (Y, como en toda propaganda, hemos dicho muchas mentiras.) Nos hemos convencido de que en la ciencia está la solución de nuestros problemas. No es posible negarlo —aunque la ciencia considerada en su conjunto es una plaga, se puede aprender algo de ella, dice Benn—: ha tenido algunos éxitos indiscutibles y algunas cosas buenas nos ha proporcionado. El problema es que nos convencimos de que es infalible e imprescindible. El discurso de la modernidad (tan cacareado en todo el mundo y tanto más aquí) nos la presenta como condición necesaria, y peor todavía, como condición *suficiente* para el “progreso”. Sin ánimo de discutir las comillas de la palabra progreso (ese largo debate que tiene sus extremos, por un lado, en las religiones judeo-cristianas y el paraíso del que nos expulsaron; y, por el otro, en el futuro paraíso que tan caro fue a los ilustrados), es decir,

admitiendo que existe, no es cierto que la ciencia nos asegure el pasaje. En nuestra legítima pelea por mejores condiciones de trabajo, mayor reconocimiento, mejores sueldos, más presupuesto, ¿hasta dónde vamos a prometer maravillas? Cuando este país destine, en apoyo a la ciencia, la misma fracción del producto interno que destinan los países desarrollados; cuando tengamos una población con la proporción de científicos que tienen ellos; ¿seremos un país desarrollado? Creo que no; es obvio que no. Pero eso estamos prometiendo: baste como ejemplo el *affaire* superconductor. Y no está mal; insisto en que es legítima nuestra pelea, tan legítima como la de los maestros o los mineros; pero no más importante.

Así pues, creo que lo que hacemos no tiene la importancia que creemos. Ni dentro de la comunidad científica ni dentro de la sociedad. Pero todavía podríamos ser una comunidad muy divertida de gente muy interesante. Gente inquisitiva, de intereses globales, de vitalidad exuberante. Sin embargo, con sus debidas y alentadoras excepciones, tampoco esto es cierto. Aun cuando todavía nos podemos agrupar con arreglo a un esquema que establece unas pocas disciplinas, muy generales, es común que el trabajo de un seguidor de alguna en particular, digamos un físico, no sólo no sea entendido por otro físico, sino que puede, incluso, despertar nulo interés en ese otro científico. Y ni qué decir del interés que puede provocar en un miembro de otra disciplina. Alguna vez creímos que los científicos buscáramos el conocimiento; ¿cómo sostener esta idea cuando la mayoría de nosotros somos incapaces (y ni siquiera nos interesa dejar de serlo) de salir de nuestro ámbito de especialización? Y así con el resto de nuestras vidas, de nuestras inquietudes, de nuestros deseos.

En fin, en palabras de Feyerabend:

En oposición a su predecesora inmediata, la ciencia del siglo veinte ha abandonado toda pretensión filosófica y se ha convertido en una influyente *profesión* que conforma la mentalidad de los que la practican. Una buena remuneración, mantener una buena posición con el patrón y con los colegas en su "unidad", constituyen los principales objetivos de esas hormigas humanas que sobresalen en la solución de problemas muy sutiles pero que no pueden dar razón de nada que trascienda su dominio de competencia. Las consideraciones humanistas están reducidas al mínimo y lo mismo sucede con cualquier forma de desarrollo progresivo que trascienda las aplicaciones locales.

¿Qué propuestas presentar ante tan desolador panorama? Una primera posibilidad es la desertión y la invitación a la desertión. No es la que yo escojo; y tengo al menos dos razones. La primera es que, después de todo, el conflicto que tengo con la ciencia no es el más agudo: sin duda me iría mucho peor con la política o con la especulación financiera. Por otro lado, está un problema de nuestros tiempos: sólo tengo treinta años, estoy empezando y, como quiera verse, aún no conozco cabalmente la profesión. (Ese es precisamente el problema de nuestros tiempos: no han bastado treinta años de vida para obtener todas las seguridades. ¿Cómo le hacían los griegos que sólo vivían treinta años?) La segunda posibili-

dad es más interesante, más ambiciosa y más improbable: encontrar la manera de habitar funcionalmente nuestro gremio trabajando activamente por restarle gravedad, solemnidad, premura, pedantería y por agregarle libertad, sentido del humor, interés, vida, diversidad. Buscar una fórmula que nos reconcilie con una vida más rica, más plena, más interesante. Sí, es cierto, hay científicos que tocan el violín y escalan montañas; pero esas actividades no tienen nada que ver con la ciencia que hacen, no se reflejan en ella. Sus pasatiempos pertenecen a otro mundo, separado. La búsqueda debe ser la de una forma de reunir la actividad científica con el individuo. Olvidar la pretensión de objetividad e impersonalidad que eliminó al sujeto de la ciencia. Imprimir nuestra personalidad en nuestra obra. Quizá así dejemos de ser esas afanosas hormigas. Quizá así regresemos al mundo. Quizá así nos quieran más nuestros amigos.

Níquel-platino: tientos y aproximaciones

RESUMEN

El níquel y el platino son solubles en todo el intervalo de concentraciones y forman aleaciones desordenadas y compuestos ordenados con estequiometrías 3:1, 1:1 y 1:3. Las propiedades magnéticas difieren entre las fases ordenadas y las desordenadas; en particular, en las fases desordenadas la concentración crítica para la existencia de momento magnético en los átomos y la temperatura de Curie son más grandes que en las fases ordenadas. Estas propiedades dependen del orden de corto alcance. Por otro lado, el sistema ha sido clasificado como ferromagnético itinerante a partir de sus propiedades magnéticas.

Investigamos la pertinencia de la descripción itinerante y la relación entre el momento magnético y el orden de corto alcance, mediante cálculos de estructura electrónica, dentro de la aproximación monoeléctrica y la teoría del funcional de la densidad.

Efectuamos cálculos de bandas de energía con el método LMTO autoconsistente. Encontramos valores de la constante de malla, el módulo másico y el coeficiente del calor específico electrónico que concuerdan tanto con los resultados de otros cálculos, como con los resultados experimentales. Realizamos cálculos espín restringido para los dos metales puros y para las tres fases ordenadas. Analizamos la estructura electrónica mediante la densidad de estados. Adicionalmente, realizamos cálculos espín polarizado para el níquel puro y para el compuesto Ni_3Pt . Encontramos, en este último, valores de los momentos magnéticos atómicos con un 20% de error, e identificamos la presencia de *magnetismo covalente*.

Estudiamos los efectos del orden de corto alcance en la fase desordenada del compuesto Ni_3Pt . Proponemos el empleo del potencial autoconsistente de los cálculos de bandas LMTO en los cálculos de cúmulos que efectuamos para modelar el desorden. A partir de nuestros resultados correspondientes a cúmulos con distinta composición, confirmamos algunas ideas previas acerca de la dependencia que existe entre el momento magnético del níquel y su entorno local. Analizamos el proceso de magnetización en las fases desordenadas y postulamos una explicación parcial de las diferencias que existen entre los momentos magnéticos de la fase ordenada y los de la fase desordenada.

ABSTRACT

Nickel and platinum are soluble in the entire composition range forming disordered alloys and stoichiometric 1:3, 1:1 and 3:1 (ordered) compounds. Ordered and disordered phases present different magnetic properties; notably among these is that both the critical composition for magnetization and the Curie temperature are greater for the disordered phase. These two properties have been shown to depend on short range order. On the other hand, magnetic properties are consistent with an itinerant ferromagnet picture.

To analyze the itinerant character of the magnetism and the atomic magnetic moment dependence on short range order all-electron single-particle electronic structure calculations within density functional theory are performed.

We report self consistent LMTO energy band calculations. Calculated lattice constants, bulk modulus and electronic specific heat coefficient are in good agreement both with previous calculations and experimental values. For the pure metals and the three ordered compounds spin restricted calculations are performed. An analysis of the electronic structure in terms of state densities is made. Additionally, spin polarized calculations for pure nickel and the Ni_3Pt compound are reported. For the later, we found atomic magnetic moments within 20% of the experimental value and a *covalent magnetism* picture.

We study short range order effects in Ni_3Pt . For the cluster calculations intended to describe the disordered phases the use of the LMTO self consistent potential is proposed, performed and evaluated. From our results on composition differing clusters, previous ideas on the interplay between nickel magnetic moment and its chemical environment are confirmed. The analysis of the process leading to magnetism in the disordered phase is made; also, a partial explanation of the difference between the magnetic moment in ordered and disordered phases is issued.

Capítulo 1

ALEACIONES BINARIAS DE METALES DE TRANSICIÓN

Este trabajo trata de las propiedades electrónicas, magnéticas y de enlace químico de un sistema binario cuyos componentes son metales de transición. Es notable que esta descripción no disminuya la amplitud de los temas a los que este trabajo puede referirse. Los efectos que producen las propiedades electrónicas, magnéticas y de enlace químico en las aleaciones binarias de metales de transición son demasiados como para ser tratados aquí. Las propiedades de las aleaciones constituyen un campo de gran amplitud: es posible obtener, al alea dos metales, un efecto, y es posible obtener el efecto opuesto al alea otros dos metales distintos; así, por ejemplo, en la aleación de níquel con paladio, el momento magnético del níquel aumenta con la concentración de paladio¹ (hasta la vecindad de la concentración crítica, donde disminuye abruptamente); por el contrario, en la aleación de níquel con platino, el momento magnético del níquel disminuye monótonamente². Situaciones similares se presentan con respecto a otras propiedades. En general, las propiedades de una aleación están lejos de ser simplemente la suma o el promedio de las propiedades de los metales que la constituyen. En algunos casos, las diferencias son extremas: la aleación formada por indio y antimonio, metálicos, ni siquiera es metálica: es semiconductora. Las aleaciones plantean un gran número de cuestiones de interés: la solubilidad mutua de dos metales, el cambio de energía del sistema en la solución, la variación de la constante de malla, la resistividad eléctrica, el momento magnético, el acoplamiento magnético, el corrimiento de Knight, las propiedades superconductoras, etcétera.

Cuando dos metales de transición se alían todo puede suceder. Para empezar, no todas las parejas de metales son solubles entre sí; por ejemplo, cobre y molibdeno o cobre y niobio. Y cuando lo son, puede suceder que la aleación resultante carezca de orden cristalino y dé lugar a un metal amorfo (y a una serie de propiedades específicas y problemas conceptuales de gran interés); por ejemplo, cobre y zirconio. Nuestro trabajo no se refiere a ninguna de las dos situaciones anteriores. Con esta exclusión, nos quedamos con un sistema homogéneo a escala macroscópica (en tanto existe solubilidad) y cristalino (en tanto existe una malla que especifica posiciones fijas para los átomos). Pero todavía nos queda una importante clasificación: dadas las posiciones fijas, los átomos pueden ocuparlas *ordenada o desordenadamente*. De manera frecuente, se presentan las dos posibilidades en una aleación, y compiten entre sí para dar lugar a transiciones de fase orden-desorden.

Cuando uno de los átomos puede sostener un momento magnético, la diversidad de propiedades aumenta. Ahora es posible que la aleación presente orden

¹ Cable y Child (1970).

² Parra y Cable (1979); (1980).

magnético, o que otras propiedades se vean afectadas por la existencia del momento magnético atómico. Un problema de especial interés es el estudio de las condiciones que permiten la existencia de momentos magnéticos atómicos en las aleaciones, aun cuando éstos no se ordenen para dar lugar a efectos magnéticos macroscópicos que incluyan a todo el material. Cuando existen fases ordenadas magnéticas se presenta otro tipo de transiciones de fase: las que ocurren entre las fases ordenadas y la fase paramagnética, en la que pueden existir aún momentos magnéticos atómicos (desordenados) o no.

La manera más común de representar la combinación de transiciones de orden-desorden y transiciones magnéticas es mediante los diagramas de estabilidad de fases, o diagramas de fases. En éstos, se resume la información acerca de la estabilidad relativa de las distintas fases como función de las variables relevantes, típicamente la temperatura y la composición. Si bien es posible obtenerlos directamente de la medición experimental de las propiedades, en los últimos años ha sido posible predecirlos, principalmente mediante el empleo de modelos fenomenológicos de las interacciones magnéticas y químicas en esquemas de cálculo mecánico-estadísticos. La obtención de estos diagramas a *primeros principios* es todavía un problema abierto que recibe actualmente la atención de un gran número de investigadores³.

De esta manera, entre la gama de propiedades distintas que exhiben las aleaciones binarias de metales de transición, estamos interesados en una parte, pequeña, bien definida: las fases homogéneas de sistemas cristalinos ordenadas y desordenadas donde los átomos pueden sostener un momento magnético. No nos referimos ni a la presencia de dominios magnéticos ni a la coexistencia de fases cristalinas diferentes ni a las fases que se pueden presentar fuera del equilibrio. Las propiedades de los sistemas que nos interesan pueden ser estudiadas atendiendo a distintos aspectos de las interacciones fundamentales entre las partículas que los constituyen. Después de todo, lo único que sabemos acerca de las interacciones es que tienen origen electromagnético. En principio, la teoría de la mecánica cuántica proporciona la solución completa del problema; sin embargo, su complejidad y su extensión nos obliga a dividirlo de manera conveniente y a estudiar cada parte con aproximaciones específicas.

Dentro de la mecánica cuántica se ha desarrollado un número considerable de técnicas que permiten describir, con gran precisión, algunos aspectos del problema. La teoría de bandas es ahora una forma estándar de conocer las propiedades del estado basal, a temperatura cero, de un cristal periódico: la constante de malla, el módulo másico, la distribución de los electrones, el momento magnético y la energía total, por ejemplo. Sin embargo, muchas de las propiedades de mayor interés en estos sistemas tienen que ver, precisamente, con desorden y temperatura

³ Para una revisión de los métodos mecánico-estadísticos empleados en la predicción de diagramas de fases, véase Binder (1986); para una revisión exhaustiva del trabajo reciente en el estudio de los efectos combinados del orden sustitucional y el orden magnético, véase Cadevilic y Morán-López (1987).

finita, condiciones que la teoría de bandas no puede manejar. No existe hasta ahora la manera de incorporar estas variables en un cálculo mecánico-cuántico practicable.

Una alternativa de solución para este problema ha sido el empleo de la mecánica estadística. En los modelos mecánico-estadísticos que se emplea en este tipo de problemas no se intenta una descripción global (la mecánica cuántica es una descripción del Universo, la mecánica estadística no lo es). Por el contrario, se selecciona el nivel de descripción más adecuado; por ejemplo, en la teoría mecánico-estadística de las aleaciones no se considera a los átomos como compuestos de muchas partículas, cada una de ellas de descripción complicada, sino como partículas con una estructura muy simple que se puede representar por unos cuantos parámetros: momento magnético, energías de interacción, etcétera. De hecho, lo primero que debe hacerse en estas teorías es elegir los parámetros relevantes en la descripción de las propiedades y, a menudo, uno de los resultados que se obtiene es la confirmación de la importancia de los parámetros empleados. Así, mientras en la teoría cuántica trabajamos en un nivel de descripción donde las energías características son las electrónicas (grandes), en la teoría estadística se trabaja en un nivel donde las energías características son las de interacción entre átomos (pequeñas).

La distinción entre los métodos implica también una distinción entre las clases de propiedades que es capaz de describir cada uno. Los métodos "termodinámicos" están dirigidos a predecir, principalmente, fenómenos macroscópicos. En estos métodos se considera la temperatura con un valor distinto de cero; así, es posible incluir la contribución de la entropía y trabajar con energías libres en la predicción de las fases estables, de las transiciones de fase, de los fenómenos de transporte, de la existencia de dominios magnéticos, etcétera. A partir de modelos simplificados (y algunas veces sobresimplificados) de las interacciones fundamentales entre los componentes del sistema, y mediante una descripción muy precisa de la manera en que las propiedades individuales de los componentes del sistema construyen las propiedades globales, los métodos termodinámicos describen con buen grado de acierto las propiedades mencionadas. Muchas veces, las suposiciones simplificadoras utilizadas en la construcción de los modelos arrojan luz sobre la importancia de algún fenómeno físico particular; de esta manera sabemos que las propiedades "gruesas" del sistema (simetría de las fases estables, simetría de las transiciones de fase, etcétera) son independientes de los detalles "finos" de, por ejemplo, la estructura electrónica; o que es necesaria la inclusión de grados de libertad específicos (por ejemplo, pasar de un modelo de Ising a uno de Heisenberg) para predecir algún comportamiento particular.

Los métodos cuánticos, por el contrario, buscan la descripción completa y a primeros principios del sistema; intentan una solución exacta (en realidad, la mejor solución aproximada posible) del problema. Con respecto al estudio de las propiedades electrónicas, tantas ambiciones se ven limitadas por tres factores principales: el primero es la complejidad de las interacciones; a pesar del considerable avance reciente en el tratamiento de las interacciones electrónicas, no podemos

decir que las comprendamos cabalmente, y en los sistemas en que estamos cerca de hacerlo, la complejidad de los cálculos de alta precisión (interacción de configuraciones o métodos multiconfiguracionales) los vuelve prohibitivos; así, estamos condenados a emplear aproximaciones en el tratamiento de la interacción electrónica. El segundo es que, a pesar de la existencia de muy buenos métodos de aproximación (notablemente, los que provienen de la teoría de funcionales de la densidad y, dentro de ésta, del empleo de la aproximación de la densidad local) para la interacción electrónica y de métodos exactos para el estudio de un cristal infinito periódico (la teoría de bandas), no disponemos aún de un método exacto para estudiar las aleaciones cristalinas desordenadas (aunque existen buenas aproximaciones⁴); y aún estas aproximaciones conducen a cálculos demasiado costosos para incluirlos en tratamientos mecánico-estadísticos. El tercero es que aún existen problemas fundamentales en el desarrollo de la teoría⁵.

En este trabajo nos concentramos en una sola aleación y en un aspecto específico de sus propiedades. Estudiamos la estructura electrónica y la relación entre el momento magnético de los átomos, el entorno químico y el enlace en el sistema níquel-platino. Nuestro trabajo emplea exclusivamente métodos mecánico-cuánticos. No realizamos ningún cálculo de tipo mecánico-estadístico y, por tanto, no discutimos críticamente sus resultados; sin embargo, empleamos algunas ideas de ese campo en la descripción del sistema. En el capítulo 2 presentamos una visión sumaria de las propiedades del sistema níquel-platino. En el capítulo 3 presentamos las técnicas y las aproximaciones que empleamos en nuestro trabajo. En el capítulo 4 presentamos nuestros resultados y conclusiones.

⁴ *Cfr.* la sección sobre fases desordenadas en el capítulo 3 de este trabajo.

⁵ Los dos primeros factores son técnicos, no fundamentales. Son de la mayor importancia, pero su solución no modificaría la teoría: nuestro conocimiento sería más amplio, no distinto. Me refiero a problemas fundamentales como, por ejemplo, cómo se modifican los estados electrónicos con la temperatura o incluso si en una teoría completa es posible conservar la idea de estados electrónicos. La inclusión de la temperatura puede producir el acoplamiento de excitaciones que normalmente consideramos independientes.

Capítulo 2

EL SISTEMA NÍQUEL-PLATINO

Las propiedades de las aleaciones y compuestos binarios de metales de transición, como mencionamos en el capítulo anterior, son ricas y complejas. El sistema níquel-platino no es la excepción. En primer lugar, los átomos son isoelectrónicos (en tanto tienen el mismo número de electrones de valencia); esto sugiere que podemos esperar solubilidad en todo el intervalo de concentraciones. En segundo lugar, tenemos en el sistema un átomo magnético; el efecto de la aleación del níquel, que es ferromagnético en el cristal puro, con un elemento no magnético, pero magnetizable como el platino, debe dar origen a interesantes fenómenos magnéticos. En particular, cabe esperar que con el aumento de la concentración de platino, desde el níquel puro hasta el platino puro, exista un valor crítico para la existencia de momento magnético. Algunas fases del sistema presentan orden magnético de largo alcance; en las paramagnéticas, sin embargo, los átomos pueden presentar momento magnético.

Consideraciones de esta índole han dirigido hacia este sistema la atención de un gran número de investigadores. Ha sido intensivamente estudiado desde distintos abordajes mediante gran diversidad de técnicas. En este capítulo presentamos una revisión de los aspectos sobresalientes de sus propiedades, atendiendo principalmente a las de origen electrónico.

Diagrama de fases

El diagrama de fases del sistema níquel-platino ha sido objeto de estudio desde hace algún tiempo¹. Las determinaciones más recientes y completas —la de Cadeville y colaboradores², para la región del diagrama rica en níquel, y de Inden³, para la región rica en platino— permiten asegurar que el diagrama de fases está razonablemente bien caracterizado. El diagrama de fases, para la región rica en níquel, está representado en la figura 2.1. Como puede apreciarse, el níquel y el platino exhiben completa solubilidad para todas las concentraciones. Las aleaciones de níquel-platino son homogéneas y forman compuestos ordenados o soluciones desordenadas sin segregación; en esto difieren de otras aleaciones de níquel (por ejemplo, las de níquel-cobre y níquel-rodio) que son inhomogéneas y forman cúmulos (es decir, segregan).

El diagrama de fases de níquel-platino es relativamente simple. A altas temperaturas, la fase estable en todo el intervalo de concentraciones es la solución sólida paramagnética; su estructura es cúbica, centrada en las caras (*fcc* con estructura

¹ Hansen (1958), p. 1031 y sus referencias.

² Cadeville *et al.* (1986); Leroux *et al.* (1988).

³ Inden (1987). Todos estos resultados están compendiados y analizados en Dahmani (1985).

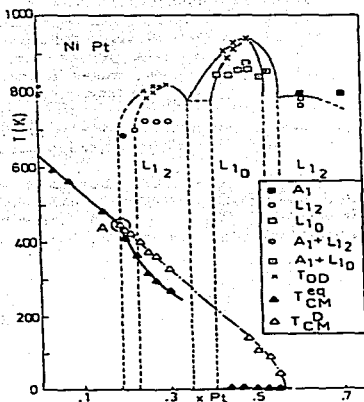


Figura 2.1

Diagrama de fases del sistema níquel-platino. Las líneas continuas representan estados de equilibrio. Las líneas discontinuas corresponden a estados fuera del equilibrio. La figura está tomada de Cadeville et al. (1986).

A1 en el sistema de clasificación del *Strukturbericht*⁴), con completo desorden sustitucional. A temperaturas intermedias (por debajo de 900 K), la solución sólida da lugar a fases ordenadas paramagnéticas. Estas fases están constituidas por tres compuestos diferentes: el rico en níquel es el compuesto Ni₃Pt, con estructura *fcc* (L₁₂); el de composición equimolar es el compuesto NiPt, con estructura *fcc* (L₁₀), y el rico en platino es el compuesto NiPt₃ con la misma estructura *fcc* de la fase rica en níquel (L₁₂). Con respecto de la formación de estos compuestos, el diagrama de fases es casi simétrico: la temperatura de fusión congruente del compuesto NiPt₃ es sólo ligeramente menor que la del compuesto Ni₃Pt (790 K y 820 K respectivamente).

Si uno de los componentes es magnético, cabe esperar la presencia de magnetismo en estas aleaciones. Para bajas temperaturas, las fases estables son ferromagnéticas hasta una concentración crítica de alrededor del 40% atómico de

⁴ Una referencia accesible para la clasificación de la estructura cristalina de los sistemas binarios según el *Strukturbericht* es Smithells (1976), p. 145.

platino⁵. La temperatura de Curie disminuye casi linealmente con el aumento en la concentración de platino.

La solución sólida estable a altas temperaturas puede ser enfriada rápidamente (templado o *quenching*). La solución sólida metaestable resultante exhibe también una transición entre una fase paramagnética y otra ferromagnética. La temperatura de Curie de estas fases templadas es siempre más alta que la de las fases ordenadas, lo que indica mayor estabilidad del ordenamiento magnético. Es más: la transición ferromagnética se mantiene en este caso hasta una concentración crítica del 52% atómico en platino⁶.

Este diagrama de fases ha sido estudiado teóricamente⁷. La aleación fue tratada de acuerdo con un hamiltoniano modelo que incluye aproximaciones a las interacciones magnéticas y químicas. La parte "química" del hamiltoniano considera interacciones entre átomos (no es un hamiltoniano electrónico). Tales interacciones se representan mediante parámetros efectivos para dos, tres y cuatro átomos. La parte magnética está modelada mediante un hamiltoniano de Ising con parámetros de intercambio efectivos entre primeros vecinos. Se supone que hay un solo componente magnético. El hamiltoniano se resuelve dentro de la aproximación de tetraedros⁸ del método de variación de cúmulos (CVM)⁹. Los autores de este estudio hacen una suposición *ad hoc* adicional: sólo existe momento magnético en los sitios ocupados por el níquel cuando éste tiene por primeros vecinos al menos dos níqueles que sean además primeros vecinos entre sí. Esta suposición está justificada por la dependencia particular del momento magnético del *orden a corto alcance*¹⁰, y es necesaria para obtener los valores de las concentraciones críticas de las transiciones de acuerdo con los observados. De esta manera, el modelo empleado por estos autores reproduce, con notable precisión, el diagrama de fases experimental.

Propiedades magnéticas

Para concentraciones de platino por debajo del 40% atómico, aproximadamente, los compuestos ordenados son ferromagnéticos. Para todas las fases paramagnéticas (las de concentración de platino mayor al 58% atómico y las ferromagnéticas por encima de la temperatura de Curie), la susceptibilidad magnética está bien descrita por la ley de Curie-Weiss con el mismo valor de la constante de Curie, lo que sugiere que el número de "agujeros" d es independiente de la composición. Sin embargo, el momento magnético espontáneo (μ) por átomo en las aleaciones ferromagnéticas es mucho menor que el momento paramagnético efectivo (p_{ef})

⁵ Cadeville *et al.* (1986).

⁶ Besnus y Herr (1972).

⁷ Dahmani *et al.* (1985).

⁸ Sanchez *et al.* (1982).

⁹ Kikuchi (1951).

¹⁰ Véase, más adelante, la sección sobre propiedades magnéticas.

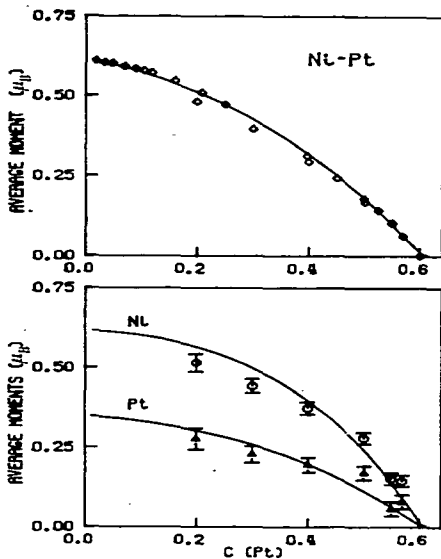


Figura 2.2
Momento magnético promedio en la aleación y momento magnético promedio por átomo.

obtenido a partir de la constante de Curie. Esto sugiere que el ferromagnetismo en níquel-platino, más que de momentos localizados, es de tipo itinerante: el sistema níquel-platino ha sido caracterizado como ferromagneto itinerante débil¹¹.

El momento magnético, como función de la concentración, ha sido medido por varios autores a partir de propiedades macroscópicas¹² y de dispersión difusa de neutrones¹³. Ese momento y su descomposición en contribuciones por átomo son especialmente importantes para nosotros. Los cálculos de estructura electrónica

¹¹ Beille *et al.* (1974b).

¹² Fischer y Besnus (1969); Besnus y Herr (1972); Alberts *et al.* (1974).

¹³ Parra y Cable (1979).

que realizamos predicen el valor del momento magnético de cada componente en la aleación y por tanto también el valor promedio. Presentamos en la figura 2.2 el momento magnético promedio de la aleación, así como el momento magnético promedio por átomo¹⁴. Cabe hacer notar que los valores experimentales del momento magnético de cada átomo dependen del modelo empleado para su ajuste¹⁵.

Otras propiedades que han sido estudiadas en la caracterización del magnetismo de este sistema, y que apoyan la hipótesis de homogeneidad magnética, son las contenidas en las gráficas de Arrott, donde se grafica el cuadrado del momento (M^2) contra el cociente del campo magnético aplicado entre el mismo momento (H/M) en un amplio intervalo de composiciones, presiones y temperaturas. La linealidad de estas curvas y su paralelismo sugieren la interpretación itinerante y homogénea¹⁶. Una fuente de apoyo adicional, aunque un tanto debatible, es la proporcionalidad del cuadrado de la magnetización a campo y temperatura cero y del cuadrado de la temperatura de Curie, con la diferencia de concentraciones ($c - c_0$): se ha demostrado que esta proporcionalidad es una característica general de cualquier sistema magnético en la vecindad de c_0 y no es exclusiva de los sistemas magnéticos itinerantes homogéneos¹⁷.

Las propiedades magnéticas de un ferromagneto itinerante débil se explican normalmente mediante la teoría de Stoner¹⁸ en alguna de sus versiones modernas¹⁹. Sin embargo, sus predicciones no son del todo correctas. En particular, la temperatura de Curie que predice el modelo es mucho más alta que la observada experimentalmente; esto es lo que sucede con nuestro sistema. Otra de las predicciones del modelo es que la susceptibilidad magnética para las fases paramagnéticas a temperatura cero está dada por una expresión de la forma

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \alpha(c)}$$

en donde χ_0 es la susceptibilidad magnética no exacerbada y α es un parámetro de interacción dependiente de la concentración; χ_0 es proporcional a la densidad de estados del nivel de Fermi, cantidad que es casi independiente de la concentración para las fases paramagnéticas²⁰; por tanto, la susceptibilidad no exacerbada será

¹⁴ La figura está tomada de Parra y Medina (1980). Véase más adelante una descripción del modelo de Parra y Medina que predice el valor de estos momentos (línea continua).

¹⁵ Esta situación ilustra de paso la que se presenta frecuentemente en la investigación científica. La interpretación de los resultados de experimentos tan sofisticados requiere de una teoría al menos tan complicada como la teoría que los empleará como evidencia.

¹⁶ Alberts *et al.* (1974).

¹⁷ Ododo y Howarth (1978).

¹⁸ Stoner (1936); (1938); (1939); (1951).

¹⁹ Edwards y Wohlfarth (1968).

²⁰ El cálculo de la estructura electrónica de las fases paramagnéticas de níquel-platino

casi constante: el parámetro α cambia de un valor de 0.75 para el platino puro a 1 para la concentración crítica ferromagnética del compuesto, y su variación puede suponerse lineal. Con estas consideraciones, la predicción para el inverso de la susceptibilidad es de una dependencia lineal de la concentración; los resultados experimentales muestran, sin embargo, una variación fuertemente no lineal (figura 2.3).

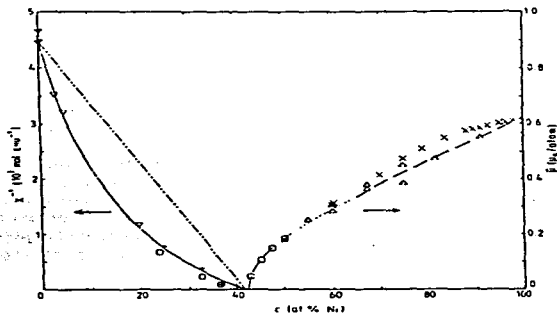


Figura 2.3

Inverso de la susceptibilidad paramagnética inicial como función de la concentración de níquel ($c \leq c_0$). La línea discontinua muestra la predicción de los modelos de exacerbamiento uniforme y CPA. La figura está tomada de Loram y Mirza (1987).

Estas "anomalías" del sistema han sido atribuidas a distintas causas físicas y a defectos de los modelos. La inclusión de efectos de fluctuación de espín²¹ permite predecir temperaturas de Curie que corresponden con los experimentos y una susceptibilidad tipo Curie-Weiss con la misma constante de Curie en todo el intervalo de concentraciones, también de acuerdo con el experimento. Por otro lado, la densidad de estados del nivel de Fermi constante ante la variación de la concentración fue obtenida, por Staunton *et al.*, mediante un cálculo CPA apropiado para las fases desordenadas; puede suceder que para la fase estable a temperatura cero, la situación sea distinta. Recientemente Loram y Mirza²² han propuesto

está reportado en Staunton *et al.* (1983). Estos resultados son comparables con los obtenidos en este trabajo, véase el capítulo 4.

²¹ Moriya y Kawabata (1973); Moriya y Takahashi (1978).

²² Loram y Mirza (1987).

un modelo basado en la suposición de que, en el sistema níquel-platino, opera un mecanismo de interacción de tipo Kondo con una temperatura característica muy alta; este modelo permite explicar algunas de las propiedades magnéticas que el modelo de ferromagnetismo débil itinerante no explica, como la variación del coeficiente del calor específico electrónico, la susceptibilidad inicial y la temperatura de Curie con la concentración. La hipótesis de Loram y Mirza implica la existencia de momentos localizados y excluye, por tanto, la interpretación generalmente aceptada en términos de magnetismo itinerante. La confirmación de esta hipótesis, especialmente si se diera en exclusión de la descripción itinerante, sugeriría una revisión extensa de la interpretación establecida en muchos otros sistemas magnéticos metálicos.

Propiedades térmicas

Las mediciones de calor específico a bajas temperaturas proporcionan información sobre la estructura electrónica de los materiales. A bajas temperaturas, el calor específico electrónico tiene una relación lineal con la temperatura²³. Dentro de la teoría de bandas, la excitación que produce esa capacidad calorífica es la de los electrones de más alta energía que son transferidos hacia estados desocupados; el coeficiente de proporcionalidad (γ) depende, entonces, de la densidad de estados del nivel de Fermi. En el sistema níquel-platino, las mediciones de calor específico muestran una fuerte dependencia del coeficiente con la concentración de la aleación²⁴; γ aumenta linealmente con la concentración de níquel hasta la concentración crítica y luego, para las fases ferromagnéticas, disminuye abruptamente. La explicación de estos resultados, en la aproximación más sencilla dentro de la teoría de bandas, requiere de una rápida variación de la densidad de estados del nivel de Fermi como función de la concentración (condición necesaria también para explicar la variación de la susceptibilidad magnética, como se mencionó anteriormente) que no ha sido confirmada por los cálculos de estructura electrónica existentes. Sin embargo, puede ser que el comportamiento del calor específico sea provocado por alguna otra excitación del sistema que no pueda describirse por la aproximación monoeléctronica. Estos efectos se incluyen, en el esquema monoeléctronico, en la forma de factores de exacerbamiento o de *masas efectivas*.

Fases desordenadas y orden a corto alcance

Las fases desordenadas del sistema níquel-platino muestran propiedades interesantes. Ya hemos mencionado la diferencia en la concentración crítica de magnetización entre las fases ordenadas y las desordenadas: las fases desordenadas mantienen el momento magnético hasta la concentración del 58% atómico de platino, a diferencia de las fases ordenadas en las cuales el momento magnético desaparece alrededor del 40% atómico de platino. La mayor estabilidad del mo-

²³ Véase por ejemplo Ashcroft y Mermin (1976), p. 49.

²⁴ Macklert *et al.* (1970); Beille *et al.* (1974a).

mento magnético en la fase desordenada es confirmada por los valores de la temperatura de Curie, sistemáticamente más altos en las fases desordenadas.

La explicación generalmente aceptada de este comportamiento se da en términos del orden a corto alcance de las fases desordenadas. Éste puede inferirse de las mediciones de los momentos magnéticos con dispersión difusa de neutrones. Parra y Cable²⁵ han realizado estas mediciones en aleaciones templadas de níquel-platino en el intervalo de concentraciones del 20 al 57% atómico de platino. De sus mediciones inferen el parámetro de orden a corto alcance de Cowley.

El parámetro de orden a corto alcance es una función radial que está definida para las distancias correspondientes a las distintas capas de vecinos de un átomo central. Es una medida de la desviación de la probabilidad de que haya vecinos de cierto tipo en cada capa con respecto al valor de esta probabilidad dado por la concentración (distribución al azar). El parámetro de orden a corto alcance tiende a cero con la distancia en aleaciones desordenadas: el orden a corto alcance existe únicamente para distancias pequeñas. La rapidez con que este parámetro tiende a cero con la distancia es una medida de la extensión del orden a corto alcance. Un valor de cero indica que no hay orden para esa capa: la probabilidad de encontrar un átomo de cierto tipo es directamente proporcional a la concentración de los átomos de ese tipo en la aleación. Los valores positivos del parámetro de orden están asociados con una probabilidad mayor de encontrar átomos del mismo tipo que la dada por la concentración. Un valor negativo indica que en esa capa hay más átomos del tipo opuesto de los que implica la concentración.

En níquel-platino, los valores del parámetro de orden son grandes y se extienden para varias capas, lo que indica mucho orden a corto alcance. Los valores del parámetro alternan en signo, como cabe esperar en vista de las fases ordenadas que presentan estas aleaciones. Es de particular importancia el valor negativo del parámetro de primeros vecinos, que está asociado con una *ocupación preferencial de los sitios de primeros vecinos a níquel por átomos de platino*.

Esta evidencia ha sido utilizada por Parra y Medina²⁶ para proponer un modelo del entorno químico que permite predecir la variación del momento magnético al variar la concentración en estas aleaciones. Su modelo se aplica a la aleación cristalina desordenada (es decir, sin orden a largo alcance). Suponen que el momento magnético en cada sitio del cristal es una función de dos variables: el número de primeros vecinos que estén ocupados por átomos no magnéticos (impurezas²⁷) y el *campo de intercambio* producido por la totalidad de los primeros vecinos. El campo de intercambio depende, en cada sitio, de la identidad de los átomos del entorno a través de las constantes de intercambio (constantes de acoplamiento) y depende también del momento magnético de cada vecino. Este modelo queda,

²⁵ Parra y Cable (1980).

²⁶ Parra y Medina (1980).

²⁷ El desarrollo histórico del tema ha convertido en tradicional la denominación de "impureza" para el componente no magnético de la aleación. Así, en Ni-Pt el Pt es la "impureza" aun cuando su concentración sea del 50%.

pues, formulado en términos de ecuaciones acopladas. Con estas consideraciones y una función analítica parametrizada para la función respuesta, estos autores pueden calcular el momento magnético promedio de la aleación y el momento magnético promedio de cada tipo de átomo, ambos como función de la concentración de la impureza. Sus resultados muestran la tendencia correcta y coinciden razonablemente con los valores reportados, en particular, para el momento promedio de la aleación.

Espectros de fotoemisión

Constituyen una fuente de información acerca de la estructura electrónica de los sólidos. En estos experimentos, los electrones son excitados con radiación electromagnética, generalmente de las regiones ultravioleta o de rayos X. La energía con que los fotoelectrones emitidos salen de la muestra proporciona información acerca de la energía de los estados de los que provienen. La intensidad relativa de la distribución de energías así obtenida refleja aproximadamente, en la mayoría de los casos, la densidad de estados ocupados en el material.

La medición de espectros de fotoemisión difiere de otras mediciones de propiedades asociadas con la estructura electrónica en un aspecto fundamental. Al medir la susceptibilidad magnética o el calor específico, la excitación característica es de baja energía; la configuración electrónica queda casi inalterada y por tanto las propiedades que se observa corresponden al estado basal (y en particular, a la situación en la vecindad del nivel de Fermi). En cambio, en el experimento de fotoemisión, la excitación es de alta energía y los electrones excitados dejan detrás de sí una carga positiva localizada que actúa como una fuerte perturbación sobre los electrones restantes. Así, la interpretación de los espectros de fotoemisión que, en principio, proporciona directamente la estructura electrónica tal como se obtiene mediante un cálculo monoeléctrico, puede verse complicada por el efecto de los *estados finales*. Esto es lo que sucede con el espectro del níquel puro, por ejemplo.

En la figura 2.4 se muestra los espectros de fotoemisión, obtenidos por Shevchik y Bloch²⁸, para varias concentraciones de la aleación (desordenada) de níquel-platino. Como mencionamos, la interpretación del espectro de fotoemisión de níquel puro presenta algunas dificultades. Exhibe un pico simple a 0.07 Ry (1 eV) del nivel de Fermi, con una anchura de 0.15 Ry (2 eV); adicionalmente, exhibe una ancha meseta localizada alrededor de 0.44 Ry (6 eV) del nivel de Fermi; es ésta la característica del espectro que se atribuye al efecto de estados finales. El espectro de platino presenta mayor estructura. Consiste de dos picos localizados en 0.07 Ry (1 eV) y 0.37 Ry (5 eV), por debajo del nivel de Fermi, con una anchura total de 0.52 Ry (7 eV). Los espectros de las aleaciones están bien representados por la suma de los espectros de los elementos puros. La modificación del espectro, con el cambio en la concentración, es gradual. De acuerdo con esto, la densidad de estados del nivel de Fermi de la aleación debe cambiar gradualmente con la

²⁸ Shevchik y Bloch (1977).

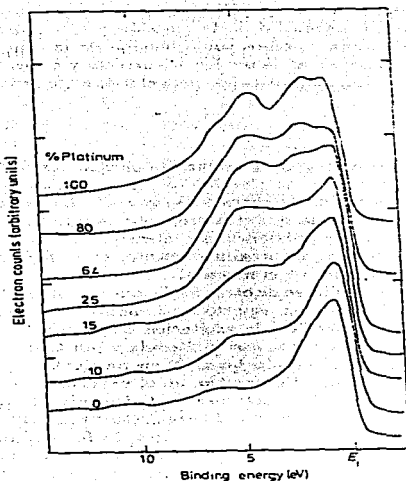


Figura 2.4
Espectros de fotoemisión de rayos X (XPS) para varias composiciones de la aleación. La figura está tomada de Shevchik y Bloch (1977).

concentración desde el valor para el níquel puro hasta el valor para el platino puro. Esto indica que, para todas las concentraciones de la aleación, la densidad de estados del nivel de Fermi de cada componente debe ser aproximadamente constante.

Finalmente, las mediciones de Shevchik y Bloch para el corrimiento de los niveles de *core* en la aleación, interpretadas en términos de un modelo sencillo de transferencia de carga, predicen una de 0.05 electrones del platino hacia el níquel. Este resultado concuerda con la predicción de Alben y Wohlfarth²⁹.

Los resultados de fotoemisión para la superficie (111) de la aleación desordenada equimolar³⁰ tienen menos relación con nuestro trabajo, pero son dignos de mención. La característica sobresaliente que revelan es la existencia de orden en la superficie del material; el perfil de concentración es muy nítido. La primera capa

²⁹ Alben y Wohlfarth (1974).

³⁰ Jugnet *et al.* (1988).

está constituida casi exclusivamente por átomos de platino (90%), la segunda, por átomos de níquel (90%), la tercera por átomos de platino (70%) y así progresivamente hasta alcanzar la concentración del seno del material. Este resultado es de importancia para la comprensión, por ejemplo, de las propiedades catalíticas del sistema.

Cabe comentar que el trabajo realizado hasta la fecha en relación con los espectros de fotoemisión de níquel-platino es más bien escaso. Las técnicas de fotoemisión han tenido un gran avance en los últimos años; ahora es posible obtener espectros con resolución angular, o utilizar radiación de sincrotrón (que permite controlar la energía de la radiación incidente y así seleccionar las secciones transversales que hacen más sencillo el análisis). A pesar de esto, la referencia fundamental sigue siendo la de Shevchik y Bloch, aunque tenga doce años de antigüedad. Es necesaria la realización de nuevas mediciones que serían de gran utilidad en la comprensión de la estructura electrónica de este sistema.

Estructura electrónica

Las propiedades del sistema níquel-platino, como hemos visto, son muy complejas. En última instancia, todas ellas deben estar relacionadas con la estructura electrónica. Es necesario, entonces, disponer de cálculos de la estructura electrónica; y en vista de la complejidad de los fenómenos en este material y las diferencias que presenta con materiales similares, los cálculos deberán ser realistas y precisos.

Como hemos dicho, el níquel y el platino son isoelectrónicos. En átomos isoelectrónicos, si excluimos la posibilidad de una gran transferencia de carga, la fracción ocupada de la banda es la misma. Más aún, en níquel-platino esta fracción es muy cercana a la unidad. Como el nivel de Fermi coincide con la parte más alta de la banda, la característica que determinará la estructura electrónica es la anchura de la banda (y en mucho menor medida la asimetría de la curva de densidad de estados y la posición del centro de la banda). El ancho de la banda difiere considerablemente para los metales puros: 0.24 Ry para el níquel y 0.48 Ry para el platino. Previsiblemente, en la aleación los anchos de banda serán menores; aun así, el traslape será considerable y los efectos de hibridación muy importantes.

Las primeras estimaciones de la estructura electrónica en níquel-platino son la de Alben y Wohlfarth³¹ y la de Inoue y Shimizu³². Sin embargo, sus trabajos se limitan al estudio de los efectos de la estructura electrónica sobre la aparición del magnetismo y el valor del calor específico. Para este fin emplean un hamiltoniano modelo sobresimplificado y una densidad de estados parametrizada que no posibilita la interpretación de, por ejemplo, los espectros de fotoemisión. En ambos trabajos, el hamiltoniano empleado es de enlace fuerte, *tight-binding*, y el efecto del desorden se incluye a través de la aproximación CPA. En el trabajo de Alben y Wohlfarth los parámetros de entrada son los valores de las energías de Coulomb

³¹ Alben y Wohlfarth (1974).

³² Inoue y Shimizu (1977).

para níquel y platino, la diferencia entre las energías del centro de las bandas, el número de "agujeros" d y la densidad de estados (que se supone la misma para los dos elementos puros). En el trabajo de Jacobs y Zaman³³ el hamiltoniano modelo es más realista, pero el estudio se limita a los estados en la vecindad del nivel de Fermi. El hamiltoniano también es de enlace fuerte; sin embargo, el ancho de las bandas de los elementos puros es distinto y los parámetros de interacción dependen de la composición. A diferencia de los anteriores, éste no es un cálculo de bandas que implique la periodicidad infinita del cristal. En este caso, el sistema se representa mediante cúmulos finitos con condiciones a la frontera de inmersión en el material. Los cúmulos tratados son de trece átomos y el desorden se modela mediante diferentes configuraciones del cúmulo.

El cálculo más preciso del que tenemos noticia es el de Staunton, Weinberger y Gyorffy³⁴. Este es un cálculo de las fases paramagnéticas desordenadas dentro del esquema CPA con correcciones relativistas. Aun cuando el método CPA es la mejor aproximación disponible para tratar el desorden sustitucional, el cálculo de Staunton *et al.* tiene una importante limitación: no corresponde a un potencial autoconsistente³⁵. A partir de sus resultados para la densidad de estados, Staunton *et al.* evalúan el coeficiente lineal del calor específico. Este resulta casi constante ante el cambio de concentración en las fases paramagnéticas, en contraste con los valores experimentales. El cálculo CPA corresponde a una aproximación monoeléctronica de un solo sitio y tiene, desde nuestro punto de vista, otra limitante sería en su incapacidad para modelar realísticamente el entorno químico local que, como hemos visto, es de gran importancia en las fases desordenadas del sistema y, desde luego, de primordial importancia en los compuestos ordenados.

En este trabajo calculamos la estructura electrónica del sistema. Por esta razón, preferimos presentar la descripción extensa de estas propiedades en el capítulo 4. Ahí discutimos tanto los resultados obtenidos en los trabajos mencionados como nuestros propios resultados.

³³ Jacobs y Zaman (1981).

³⁴ Staunton *et al.* (1983).

³⁵ Nos referimos a autoconsistencia en el sentido particular, usual en los cálculos de estructura electrónica, de la relación entre el potencial efectivo empleado en las ecuaciones monoeléctronicas y el potencial efectivo que se construye nuevamente de la solución de estas ecuaciones.

Capítulo 3

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

En este trabajo, nos hemos concentrado en las propiedades de las aleaciones y compuestos de níquel-platino que, un tanto arbitrariamente, son consideradas de *origen electrónico*. Y todavía más, dentro de las propiedades electrónicas, nos hemos concentrado principalmente en las que tienen que ver con el magnetismo; aquellas que son relevantes para una descripción básica (es decir, a nivel fundamental) del comportamiento magnético de estos compuestos. Al hacerlo, hemos pasado por alto muchas otras propiedades (incluso electrónicas) que son del más alto interés; baste citar como ejemplo las catalíticas.

Aun así, a pesar de su estrechez, el esquema presentado hasta el momento no corresponde con los alcances de mi trabajo, que son más modestos. El propósito de este capítulo es delinear los objetivos de mi trabajo y situarlo dentro del esquema general que hemos presentado.

Estructura electrónica, magnetismo y enlace químico

Los cálculos de estructura electrónica, dentro de la aproximación monoeléctronica, proporcionan información útil para la interpretación de las propiedades de las aleaciones. Las teorías particulares, diseñadas para describir una propiedad específica del material, recurren invariablemente a los conceptos propios de esta clase de cálculos. A menudo, estas teorías emplean modelos simplificados de la curva de densidad de estados; otras veces, sus conclusiones quedan supeditadas a la confirmación de ciertos detalles de la estructura electrónica que sólo pueden obtenerse mediante un cálculo como el que realizamos en este trabajo.

Sin embargo, los cálculos monoeléctronicos tienen dos grandes limitaciones. La primera es que sólo constituyen una aproximación. Ya hemos visto que la cabal comprensión de algunas propiedades requiere el estudio de efectos que sólo pueden explicarse con teorías que vayan más allá de la aproximación monoeléctronica. La segunda es la complejidad de estos cálculos. A pesar de la disponibilidad actual de métodos "rápidos" de bandas, un cálculo detallado es demasiado costoso como para poder incluirlo en esquemas más generales que incluyan efectos tan importantes como el de la temperatura, por ejemplo.

De esta manera, nuestro trabajo no pretende estudiar todos los aspectos de las propiedades del sistema, sino proporcionar información confiable dentro de la teoría monoeléctronica. Mostraremos que estos datos ayudan a comprender con mayor profundidad las propiedades del sistema, y que constituyen una adición al cuerpo de resultados que debe incluir cualquier teoría general.

Nuestro trabajo consiste, en primer lugar, en un cálculo detallado de la estructura electrónica de los compuestos del sistema níquel-platino. Con éste, esperamos completar el estudio de esta propiedad del sistema¹. Veremos el alcance de

¹ Para el resto de los cálculos de la estructura electrónica, véase la discusión en el

la aproximación monoeléctronica en la explicación de propiedades tales como el coeficiente lineal del calor específico, la susceptibilidad magnética, el momento magnético de las fases ferromagnéticas y los espectros de fotoemisión.

La segunda parte de nuestro trabajo consiste en un cálculo diseñado para estudiar la dependencia de las propiedades del material con respecto al orden a corto alcance. Aquí estudiamos el efecto del enlace químico sobre las propiedades magnéticas. Discutimos la variación del momento magnético del níquel ante las modificaciones del entorno local, es decir, en función de los átomos con los que se enlaza químicamente. Trataremos de explicar, basados en esta relación, la diferencia entre las propiedades de las fases ordenadas y las de las desordenadas; estaremos interesados principalmente en las diferencias que expliquen la mayor "estabilidad" del magnetismo en las fases desordenadas².

En el estudio de las propiedades magnéticas tenemos que distinguir dos situaciones: una es la existencia de momento magnético en los átomos; otra, la existencia de orden de largo alcance entre estos momentos, es decir, la existencia de una fase magnética. La primera situación no implica necesariamente a la segunda: los momentos magnéticos pueden estar desordenados. Sin embargo, en los cálculos de bandas se estudia el cristal infinito como la repetición periódica de celdas unitarias iguales. De esta manera, si la celda unitaria tiene un momento magnético neto, el sólido está en una fase ordenada: los cálculos de bandas no incluyen los efectos de la temperatura que se considera igual a cero. Por tanto, la predicción del momento magnético en un cálculo electrónico no implica la existencia de orden magnético. En este trabajo estudiaremos únicamente la formación de momentos magnéticos atómicos. Sólo un estudio que incluya los efectos de la temperatura puede predecir si estos momentos se ordenarán para dar lugar a una fase magnética o no.

Finalmente, nos proponemos estudiar en detalle el efecto del enlace químico sobre el momento magnético del níquel para fundamentar los modelos fenomenológicos que, basados en un comportamiento particular de éste, predicen correctamente propiedades medidas del material³.

Fases ordenadas: cálculos de bandas

Existen diversos métodos para el cálculo de las bandas de energía. Las bandas de energía, entendidas como la relación de dispersión $E(\mathbf{k})$, son un resultado de la periodicidad del cristal. En un cristal ordenado, el potencial es periódico y su periodicidad está determinada por la celda unitaria⁴. Esta característica del potencial tiene una consecuencia fundamental: para calcular la relación de

capítulo anterior y las referencias que ahí se hacen.

² Nos referimos a la estabilidad en el sentido que se deduce de la mayor temperatura de Curie de las fases desordenadas y de que la concentración crítica de platino para la existencia de magnetismo es mayor en la fase desordenada.

³ Véase en particular la sección sobre los diagramas de fase en el capítulo anterior y el trabajo de Dahmani *et al.* (1985).

⁴ Estrictamente, basta la celda primitiva para definir la periodicidad.

dispersión, basta con estudiar el problema dentro de una sola celda primitiva.

Los métodos de cálculo de las bandas de energía se pueden clasificar en dos grupos: los que construyen las funciones de onda como combinaciones lineales de funciones de base *fijas* (OPW, pseudopotenciales, LCAO), y que no dependen de la partición *muffin-tin* del espacio; y los que construyen las funciones de onda mediante el *ajuste* de ondas parciales entre las distintas regiones del espacio (celular, APW, KKR), y que emplean, generalmente, la partición *muffin-tin*.

En estos últimos métodos, las condiciones a la frontera se representan mediante la coincidencia, en la frontera entre dos regiones del espacio, del valor de una función —válida para una zona— y su derivada, con el valor de otra función —válida para la otra zona— y su derivada. Independientemente de la base empleada para describir las soluciones en las distintas regiones (en la región intersticial: ondas planas para APW y ondas esféricas para KKR), la coincidencia de las *derivadas logarítmicas* se convierte en una condición que se expresa algebraicamente como un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas, es decir, como una ecuación matricial de la forma

$$M(E) \cdot C = 0, \quad (3.1)$$

para cada vector de la malla recíproca.

La matriz secular M depende de la energía en forma no lineal (no sólo como potencias, sino como funciones trascendentales de E)⁵. El sistema de ecuaciones sólo tiene soluciones no triviales si el determinante de la matriz secular es cero. Los valores de energía permitidos *para cada vector de la malla recíproca* se encuentran buscando las raíces del determinante de la matriz secular. En los cálculos autoconsistentes es necesario obtener, además, el vector de coeficientes, C . Éste se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones lineales homogéneas para cada valor permitido de la energía. Como se ve, la tarea de cálculo en un esquema de ondas parciales es gigantesca.

La propuesta de los métodos lineales hecha por Andersen⁶ significó una alternativa práctica a las demandas de capacidad de cómputo de los métodos tradicionales. En los métodos lineales, las ondas parciales forman un conjunto de funciones de base *fija*, y están definidas dentro de una esfera atómica donde el potencial es esféricamente simétrico (se emplea la aproximación de *muffin-tin*).

⁵ Debe tenerse mucho cuidado con el significado de *no lineal* en este contexto. Los elementos de la matriz secular son los coeficientes de las ecuaciones lineales y homogéneas que determinan a las componentes del vector C . Estos coeficientes no dependen linealmente de la energía. Desde luego, el determinante de la matriz secular tampoco depende linealmente de la energía, y no lo haría aun cuando los coeficientes fueran lineales.

⁶ Andersen (1975).

Las ondas parciales dependen *linealmente* de la energía a través de su derivada, es decir, están desarrolladas en una serie de Taylor truncada en el primer término:

$$\phi(E, \mathbf{r}) = \phi(E_\nu, \mathbf{r}) + (E - E_\nu) \left. \frac{\partial \phi(E, \mathbf{r})}{\partial E} \right|_{E=E_\nu} \quad (3.2)$$

Con esta aproximación, las condiciones a la frontera quedan expresadas también en un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas; sólo que esta vez la ecuación matricial es de la forma

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) \cdot \mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (3.3)$$

Ni la matriz \mathbf{H} ni la matriz \mathbf{S} dependen de la energía. Los coeficientes de las ecuaciones lineales homogéneas, $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})_{ij}$, son *lineales como función de la energía*⁷. La solución del sistema de ecuaciones lineales homogéneas puede encontrarse por *diagonalización* de la matriz $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})$: en un solo paso (la diagonalización) se obtiene todos los valores propios (todas las bandas) para cada vector de la malla recíproca.

Existen varios métodos lineales distintos. Todos ellos emplean la ecuación (3.2) para linealizar la matriz secular⁸. La diferencia entre los distintos métodos lineales está en la base que emplean para describir la función de onda. Los métodos son: LMTO⁹, LAPW¹⁰, ASW¹¹, LRC¹², LKKR¹³.

El cálculo de la estructura electrónica de un sólido es posible gracias a la alta simetría de la malla cristalina. En principio, podría aplicarse al sistema de átomos que constituye la celda unitaria cualquiera de las técnicas, altamente precisas, de la química cuántica molecular: el método de Hartree-Fock, la interacción de configuraciones o el método multiconfiguracional. Sin embargo, la inclusión de *todos* los electrones de la celda unitaria en un cálculo de este tipo los vuelve impracticables. La alternativa empleada con profusión en los últimos veinticinco años es la proporcionada por la teoría del funcional de la densidad¹⁴, dentro de

⁷ De todos los usos de la palabra lineal, es éste el que da el nombre a los métodos.

⁸ O, cuando menos, una aproximación de diferencias finitas a la derivada en (3.2). Esto sucede con el método ASW.

⁹ *Linear Muffin-Tin Orbital*. Para una presentación exhaustiva del método, véase Skriver (1984) y sus referencias al trabajo original de Andersen.

¹⁰ *Linear Augmented Plane Wave*, Andersen (1975); Koelling y Arbmán (1975).

¹¹ *Augmented Spherical Wave*, Williams *et al.* (1979).

¹² *Linear Rigorous Cellular*, Fritsche *et al.* (1979).

¹³ *Linear Korringa Kohn & Rostoker*, Faulkner (1979).

¹⁴ Las técnicas de la teoría del funcional de la densidad son consideradas actualmente como un estándar; han sido empleadas en la inmensa mayoría de los cálculos de bandas

la aproximación de la densidad local (LDA). Actualmente disponemos de diversos métodos de esta clase para el cálculo de las bandas de energía.

Los distintos métodos provienen de formulaciones diferentes; ya mencionamos que pueden ser clasificados mediante el tipo de conjunto de funciones de base que utilizan. Sin embargo, es posible demostrar que, en el límite de convergencia, las distintas formulaciones son equivalentes (en tanto son aproximaciones distintas a las soluciones de la misma ecuación). La otra diferencia importante, la construcción del potencial, los divide entre los que emplean la aproximación *muffin-tin* y los que no la utilizan. La aproximación *muffin-tin*, que consiste en dividir el espacio en esferas centradas en los átomos donde el potencial es esféricamente simétrico, es adecuada en los sólidos densamente empacados, donde la fracción del volumen ocupado por esferas tangentes es grande. En los sistemas metálicos se presenta esta situación; por tanto, para tales sistemas, los distintos procedimientos de cálculo producen resultados equivalentes. La existencia de métodos lineales plantea una tercera distinción. Ya mencionamos que su principal ventaja es la rapidez; otra es que, a pesar de incluir una aproximación adicional, ésta produce errores despreciables, siempre y cuando la anchura de las bandas (y la diferencia entre las posiciones de los centros de las bandas en sistemas de más de un elemento) sea suficientemente pequeña como para que la aproximación lineal sea válida.

En este trabajo presentamos resultados de cálculos de bandas obtenidos utilizando el método lineal de orbitales de *muffin-tin* (LMTO) propuesto originalmente por Andersen.

El método LMTO es un estándar de cálculo de bandas de energía. Una de sus ventajas principales sobre otros métodos estándar es que permite una sencilla interpretación física de sus resultados. En el LMTO el problema de la estructura de bandas se divide en dos partes: la primera depende únicamente de la estructura cristalina del material, y la segunda depende de la naturaleza de los átomos que ocupan los sitios de la estructura. De esta manera, es posible analizar la estructura electrónica en términos de las *bandas canónicas* (iguales para todos los sistemas con la misma estructura cristalina) y de los parámetros que representan al potencial asociado con los átomos que constituyen el sistema.

En el método LMTO, el potencial está representado por un conjunto de parámetros que son obtenidos dentro del mismo cálculo: sus valores óptimos están determinados por la condición de autoconsistencia. Tienen significado físico; representan características generales de la curva de densidad de estados: la posición del centro de la parte ocupada de la banda, el ancho de la banda, su asimetría, etcétera.

El método LMTO es autoconsistente. El potencial, que se calcula como la suma de una parte coulombica, obtenida mediante la superposición de potenciales atómi-

existente. Conocemos muy bien sus alcances y sus limitaciones en este tipo de cálculos. Para una revisión exhaustiva, véase Lundqvist y March (1983); véase también la deliciosa revisión de Pickett (1985) y la más reciente revisión de Jones y Gunnarsson (1989).

cos¹⁵, y una parte de intercambio y correlación, obtenida mediante el empleo de una aproximación al funcional de la densidad, se vuelve a calcular a partir de los resultados de esta última iteración. Con el nuevo potencial, se repite el cálculo para obtener otro potencial (y otro conjunto de parámetros). El ciclo prosigue hasta que los potenciales correspondientes a dos iteraciones sucesivas son tan similares que satisfacen las condiciones de convergencia (situación que implica también la convergencia del conjunto de parámetros que representa al potencial).

El LMTO es un método a primeros principios. La información que debe proporcionarse al principio del cálculo es únicamente la que se refiere a la naturaleza química de los constituyentes del sólido, a la estructura del cristal (la malla cristalina y la base de la malla) y a la constante de malla; y aún es posible eliminar estos dos últimos datos: puede emplearse el método para predecir, en principio, el valor de equilibrio de la constante de malla y también para distinguir la fase (es decir, la malla cristalina) de mayor estabilidad¹⁶.

Los resultados de LMTO los obtuvimos con dos paquetes distintos de programas de computadora. El más antiguo es el de Skriver¹⁷; el más moderno es el de Christensen¹⁸. La diferencia fundamental entre ellos es el control de las iteraciones. El paquete de Skriver realiza una iteración a la vez; los nuevos parámetros, que provienen del promedio ponderado de las últimas iteraciones, deben calcularse externamente. El paquete de Christensen, por el contrario, está completamente automatizado y realiza el número de iteraciones que le permita el tiempo de procesador disponible. Existen algunas otras diferencias, menores, en los métodos numéricos utilizados; sin embargo, los resultados deben ser esencialmente los mismos. Presentamos la comparación entre resultados de cálculos equivalentes en el capítulo 4. En ambos paquetes de programas empleamos la aproximación de von Barth y Hedin¹⁹ al funcional de intercambio y correlación.

Realizamos cálculos de bandas para los compuestos (o fases ordenadas) del sistema níquel-platino. Como mencionamos anteriormente, éstos son tres: Ni₃Pt, NiPt y

¹⁵ Mediante lo que se conoce como construcción de Mattheiss. Véase Mattheiss (1964); Loucks (1967).

¹⁶ Este tipo de predicciones está en el límite de confiabilidad de los métodos de bandas. Las aproximaciones involucradas en todos estos cálculos, notablemente la aproximación de la densidad local (LDA), impiden discriminar correctamente entre estructuras en algunos de los casos.

¹⁷ El paquete LMTO de Skriver es la versión "pública" de los programas originales de Andersen. Cfr. Skriver (1984).

¹⁸ Este programa es el JAVSO de Niels E. Christensen del Max-Planck-Institut für Festkörperforschung de Stuttgart. Llegó a nuestras manos gracias al mismo Christensen, a quien, aprovechando la oportunidad, le agradecemos sus atinados consejos y le enviamos un cordial saludo.

¹⁹ Von Barth y Hedin (1972).

NiPt₃. Todos ellos cristalizan en una malla²⁰ cúbica centrada en las caras (*fcc*). Las fases 1 : 3 corresponden a la superestructura $L1_2$, de la que es prototípico el Cu₃Au; los vectores de la malla son los de una cúbica simple²¹:

$$(1, 0, 0), (0, 1, 0) \text{ y } (0, 0, 1).$$

Los vectores de la base son los que describen el origen y las posiciones de los centros de las caras:

$$(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), \text{ y } (0, 0, \frac{1}{2}).$$

Uno de los vectores de la base corresponde al tipo de átomo minoritario. La celda unitaria de esta superestructura está representada en la figura 3.1(a).

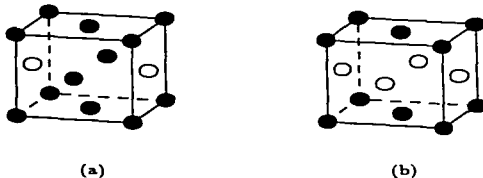


Figura 3.1

Celda unitaria convencional: (a) estructura $L1_2$, (b) estructura $L1_0$.

La fase equimolar tiene la superestructura $L1_0$ ²², de la que es prototípico el CuAu; los vectores de la malla son ahora:

$$(1, 0, 0), (0, 1, 0) \text{ y } (0, 0, 0.94);$$

y los vectores de la base son los mismos que los de la superestructura $L1_2$. Al respecto, la diferencia con ésta es que dos de los vectores de la base están ocupados por cada tipo de átomo. La celda unitaria de esta superestructura está representada en la figura 3.1(b).

²⁰ La malla cristalina es cúbica simple y la base es de cuatro átomos. Nos referimos a la *malla fcc* en el sentido, generalmente aceptado, de *superestructura*.

²¹ Tanto los vectores de la malla como los vectores de la base están en unidades de la constante de malla.

²² La fase equimolar presenta una ligera deformación tetragonal; el valor mínimo de la relación c/a es de 0.94. Para el valor de la relación c/a , véase Leroux *et al.* (1988).

Adicionalmente, realizamos cálculos de estructura de bandas con el método LMTO para los metales puros. Estos tienen una malla cristalina *fcc*.

Las constantes de malla que empleamos para los compuestos provienen del trabajo de Dahmani²³. Para el compuesto NiPt₃, desconocemos la existencia de mediciones precisas de la constante de malla. Por tanto, la obtenemos mediante una hipótesis de aditividad²⁴: suponemos que la constante de malla del compuesto Ni_nPt_m está dada por

$$a = \frac{na_0^{Ni} + ma_0^{Pt}}{(n + m)}, \quad (3.4)$$

donde a_0^{Ni} y a_0^{Pt} son respectivamente las constantes de malla de níquel y platino puros. En la tabla 3.1 presentamos su valor, junto con los valores de la constante de malla de los compuestos obtenidos mediante la hipótesis lineal.

Tabla 3.1
Constante de malla y radios atómicos
empleados en el cálculo LMTO

Elemento o compuesto	a(Å)	Radio atómico (u.a.)	
		Ni	Pt
Ni	3.52	2.600	
Ni ₃ Pt	3.6460(3)	2.613	2.910
NiPt	$a = 3.855$ $b = 3.613$	2.605	2.901
NiPt ₃	3.820	2.595	2.890
Pt	3.92		2.897

Realizamos cálculos de la estructura de bandas para distintos valores de la constante de malla. Así, mediante el cálculo de la energía total como función de la constante de malla, obtenemos su valor al equilibrio. La constante de malla experimental sólo guía nuestra búsqueda. De esta manera, el empleo de la hipótesis de aditividad no representa sino una aproximación inicial.

La constante de malla entra en el cálculo LMTO a través de los radios atómicos de Wigner-Seitz. Estos son definidos como los radios de las esferas que, colocadas en los sitios de los átomos de una celda unitaria, tienen un volumen igual al de esta celda; necesariamente corresponden a esferas traslapantes.

Una característica importante del sistema níquel-platino (que tiene consecuencias sobre sus propiedades) es la diferencia de tamaño entre los átomos de níquel

²³ Dahmani (1985).

²⁴ Que adquiere plausibilidad a través de la ley de Vegard. Esta ley establece la aditividad de los volúmenes y se cumple aproximadamente en un gran número de casos.

y los átomos de platino²⁵. Así, estamos obligados a considerar la diferencia de radios en la construcción de la celda unitaria. Una manera de hacerlo, consistente con la hipótesis de aditividad, es suponer que la relación de radios es independiente de la concentración y que está dada por la relación de las constantes de malla de los metales puros. En la tabla 3.1 presentamos los radios que obtuvimos de esta manera. La hipótesis de aditividad se refleja en la pequeña variación de los radios a través de la serie, e indica que el aumento en la constante de malla con la concentración de platino se debe principalmente al mayor número de átomos de platino por celda.

Fases desordenadas: cálculos de cúmulos

El estudio de las fases cristalinas con desorden sustitucional (fases desordenadas) es más difícil. La complicación fundamental deriva de la ausencia de periodicidad. Ahoga, el problema del cálculo de los niveles de energía permitidos para las N partículas del sólido no puede reducirse al cálculo dentro de una sola celda. El concepto de bandas de energía que requiere de la periodicidad no puede emplearse; al menos, no estrictamente. Sin embargo, los estados electrónicos aún forman un continuo. De hecho, este continuo produce una curva de densidad de estados completamente análoga a la que resulta de las bandas de energía. Aún más, es posible proyectar esta densidad de estados y asignar su origen, por sitio atómico del cristal, de acuerdo con la simetría de los estados electrónicos, no en términos de los vectores del espacio k , pero sí en términos del índice del momento angular. La existencia de "bandas" en el sólido desordenado puede pensarse como un resultado de los efectos de enlace químico entre la multitud de átomos presentes en el material.

El problema de la estructura electrónica en las fases desordenadas ha sido atacado desde diversos puntos de vista. La aproximación más usual consiste en recuperar artificialmente la periodicidad del sólido. Esto se logra mediante diversas técnicas²⁶. En general, de lo que se trata es de realizar un promedio sobre alguna de las cantidades que representan al potencial. Así, en el *modelo de banda rígida*²⁷, se intenta el promedio más sencillo posible: se supone que el potencial en sitios ocupados por átomos distintos es el mismo, y que la única diferencia está en el número de electrones por átomo. Se estudia a todos los sitios de la misma manera (recuperando la periodicidad) con un número de electrones dado por el promedio ponderado por la concentración del número de electrones por átomo. Las predicciones de este modelo, sin ser completamente desechables, quedan lejos de explicar las propiedades de los sistemas desordenados.

²⁵ Para el efecto de los distintos tamaños sobre las deformaciones de la malla (desplazamientos locales), *cfr.* Parra y Cable (1980). Véase también la sección sobre orden a corto alcance en el capítulo anterior.

²⁶ Para las aproximaciones periódicas al cálculo de las fases desordenadas y para sus resultados, véase la iluminadora revisión de Faulkner (1981).

²⁷ Faulkner (1984), p. 43.

En la *aproximación del cristal virtual* (VCA)²⁸, la periodicidad del cristal se recupera suponiendo también que el potencial en todos los sitios es el mismo. Éste se obtiene mediante un promedio ponderado por la concentración de los potenciales atómicos del *cristal puro*. La ventaja fundamental sobre el modelo de banda rígida es que en este caso sí se toma en cuenta la diferencia entre la estructura electrónica de los átomos que constituyen la aleación. Sin embargo, sus predicciones son esencialmente de la misma calidad que las del modelo anterior.

El siguiente orden de aproximación está desarrollado dentro del formalismo de dispersión múltiple²⁹ (que es el mismo en el que se desarrolla el método KKR de cálculo de bandas de energía para cristales ordenados). En éste, el problema de la solución de la ecuación de Schrödinger es reemplazado por el de encontrar la función de Green asociada con el operador hamiltoniano (su resolvente). Desde luego, esta solución puede hallarse, incluso aproximadamente, sólo en algunos casos; por ejemplo, para el cristal ordenado. Una vez en posesión de la función de Green para ese estado de referencia, a la que llamaremos P , la función de Green correspondiente a un sistema que difiera del original en un potencial V puede encontrarse, formalmente, mediante la ecuación de Dyson:

$$G = P + PVG . \quad (3.5)$$

Ésta es una ecuación implícita para la G . Una manera de manejarla propone reescribirla como:

$$G = P + PTP , \quad (3.6)$$

ecuación que define la matriz T ,

$$T = V(1 - PV)^{-1} . \quad (3.7)$$

Hemos dicho que los dos hamiltonianos difieren en un potencial $V = H - H_0$; así, la ecuación de Dyson (3.5) toma la forma

$$G = P + P(H - H_0)G ; \quad (3.8)$$

y, mediante (3.6), el hamiltoniano H es

$$H = H_0 + T(1 + PT)^{-1} . \quad (3.9)$$

²⁸ También llamada aproximación de Nordheim y Muto. Faulkner (1984), p. 44.

²⁹ Para una introducción a los métodos de dispersión múltiple, véase Lloyd y Smith (1972), Johnson (1973) y Keller *et al.* (1980a). Para una revisión de este tratamiento en el problema general de la aleación desordenada, véase Velický *et al.* (1968) y Elliot *et al.* (1974).

Esta ecuación puede emplearse de dos maneras: la primera consiste en utilizar una aproximación específica para el hamiltoniano H_0 que genere una matriz T ; la otra, en determinar el hamiltoniano H_0 mediante la igualdad

$$T = 0. \quad (3.10)$$

Esta última garantiza que la solución así obtenida para la ecuación (3.9) es la que hace $H = H_0$, y es, por tanto, la mejor solución posible. Existen métodos basados en las dos maneras de emplear la ecuación (3.9).

En el más simple de estos métodos, la *aproximación de la matriz T promedio (ATA)*³⁰, se supone que el potencial en cada sitio es el mismo. Pero, en contraste con la VCA, no es un promedio de los potenciales atómicos del elemento puro. El promedio que permite definir este potencial único para todos los sitios se realiza entre la matriz T —la matriz de transición— de los átomos del cristal puro. Es decir, a partir de la matriz T atómica de los elementos puros T_A y T_B en una aleación binaria entre A y B), se construye una matriz T efectiva o promedio:

$$T_{ij}(E, r, r') = C_A T_A(E, r, r') + C_B T_B(E, r, r'). \quad (3.11)$$

La dispersión producida por esta matriz T corresponde a un potencial mucho más rico en contenido que el que se obtiene por el promedio simple de la VCA. Pero la ATA produce algunos problemas conceptuales muy serios: no se cumple el teorema óptico, el potencial efectivo es real para energías negativas³¹ (implica que, al pasar a energías negativas, el vector de Bloch se vuelve un buen número cuántico para la aleación desordenada) y la densidad de estados tiene un *gap* espurio (además del *gap* verdadero).

En la *aproximación del potencial coherente (CPA)*³², el potencial promedio o potencial efectivo se encuentra de manera distinta. Se construye un sistema que tiene cierto potencial efectivo $w(E, r)$ en todos los sitios atómicos, excepto en el central. En este sitio se coloca el potencial atómico de uno de los componentes de la aleación, digamos el del componente A, $v_A(r)$. Se construye una función electrónica que sea solución del sistema periódico, es decir, del sistema que tiene el potencial efectivo $w(E, r)$ en todos los sitios de la malla. El electrón descrito por tal función recorrerá el sistema sin sufrir dispersión hasta que encuentre el potencial $v_A(r)$ del origen, donde será dispersado. El proceso de dispersión, en este sitio, puede ser descrito por una matriz T : $\tau_A(E, r, r')$. Para un sistema análogo con un átomo de tipo B en la posición central puede construirse la matriz T equivalente: $\tau_B(E, r, r')$. Desde luego, las matrices T así definidas dependen

³⁰ Korringa (1958); Faulkner (1984), p. 50.

³¹ Nótese que es el potencial *efectivo* el que está representado por números reales; el potencial *real* del cristal desde luego debe estar siempre representado por números reales.

³² Soven (1967).

del potencial efectivo empleado para construir el sistema periódico modelo. La condición que representa a la CPA es, en estos términos:

$$C_{ATA}(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}') + C_{BTB}(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0. \quad (3.12)$$

Esta ecuación determina el potencial efectivo $w_{ef}(E, \mathbf{r})$. La condición impuesta por la ecuación es que el potencial del sistema periódico modelo incluya el efecto de la dispersión por los potenciales *verdaderos* de los átomos que forman la aleación. El potencial que se usa para modelar el sistema es coherente: la inclusión de una impureza de A o de B en el sitio central no produce dispersión adicional de los estados electrónicos.

La CPA es considerada la mejor aproximación de un solo sitio mediante la cual el sólido cristalino desordenado puede ser representado por un sólido, ficticio, cristalino con periodicidad y, por tanto, ser tratado mediante las técnicas usuales de bandas. Existe un gran número de cálculos de las propiedades de sistemas binarios llevados a cabo mediante esta técnica³³.

Sin embargo, es bien sabido que los cálculos basados en la CPA no pueden reproducir los efectos provenientes del orden a corto alcance presente en algunas fases desordenadas. Como hemos visto, en el sistema níquel-platino el orden a corto alcance se interpreta como el origen de muchas de las propiedades que lo hacen notable. El estudio de estas propiedades debe complementarse con modelos que sean capaces de describir adecuadamente el orden a corto alcance.

Una alternativa para el cálculo de las propiedades electrónicas de los cristales desordenados consiste en abandonar el requerimiento de un potencial periódico. Obviamente, esto significa abandonar la posibilidad de un cálculo de bandas de energía. Aun así, es posible obtener la estructura electrónica del material como un continuo de estados, es decir, obtener una densidad de estados. Una manera de producir estos resultados es el método de cúmulos dentro de la teoría de dispersión múltiple³⁴.

En este método utilizamos técnicas de dispersión múltiple para encontrar el propagador de un electrón en un cúmulo de átomos inmerso en un medio que representa al sólido infinito. En el empleo usual del método, construimos el potencial representativo del sólido como la suma de dos contribuciones. La primera es una parte coulombica, proveniente de la superposición de densidades de carga calculadas con métodos relativistas y autoconsistentes³⁵ centradas en una sucesión de capas de vecinos de un átomo central. El número de capas de vecinos es tal que el átomo central se vuelve representativo del seno del material. La segunda es un po-

³³ Para una revisión, véase los artículos de Gyorffy *et al.* (1979) y de Yonezawa (1982). Existe, en particular, un cálculo de las fases desordenadas del sistema níquel-platino; véase los capítulos 2 y 4 de este trabajo.

³⁴ Keller (1971); (1972).

³⁵ Como las que se obtiene de un cálculo atómico al estilo de Liberman *et al.* (1965).

tencial de intercambio y correlación, obtenido a partir de la densidad electrónica mediante el empleo de un funcional de la densidad. El potencial resultante es esféricamente simétrico. Como hemos mencionado, el orden de *largo* alcance no se incluye explícitamente.

Construimos un cúmulo de pocos átomos, situados en posiciones determinadas por la estructura cristalina. Dividimos el espacio en esferas tangentes. Utilizamos el potencial esféricamente simétrico en la vecindad del sitio atómico, y en la región no cubierta por las esferas (región intersticial) lo promediamos para obtener un potencial constante, el potencial intersticial. Es decir, calculamos el potencial para el cúmulo de acuerdo con la aproximación *muffin-tin*.

Este potencial puede representarse en el formalismo de dispersión múltiple mediante los corrimientos de fase. El efecto del potencial de un sitio de la malla sobre una onda electrónica está representado, por estas cantidades, como el corrimiento que provoca en la fase de la onda la dispersión que ocurre en este sitio. Los corrimientos de fase dependen, entonces, del tipo de átomo que ocupe el sitio de la malla (i), del número cuántico que identifica a la onda electrónica (l) y de la energía asociada con ésta (E): $\delta_l^i(E)$.

Los corrimientos de fase y la suma de Friedel³⁶ permiten calcular la densidad de estados de un solo sitio, $n^0(E)$. Ésta representa el efecto del potencial esféricamente simétrico sobre un electrón libre (que es la solución para un potencial constante); es decir, la localización en energía de estados electrónicos. Es, de manera general para las componentes p o d , una función de la energía que presenta un pico simple, pronunciado y centrado en una energía cercana a la del nivel atómico. Con los corrimientos de fase, construimos la *matriz de reactancia* o *matriz k* , mediante:

$$k_l^i(E) = -\tan \delta_l^i(E)/\sqrt{E}. \quad (3.13)$$

La información estructural acerca del cúmulo, está contenida en el propagador de electrones libres, $G_0^+(E)$, cuyos elementos tienen la forma:

$$G_{0\ L'L'}^{+ij} = 4\pi \sum_{L''} C_{L'L''}^{i'} i^{l''} h_{l''}^+ \left(\sqrt{E} |r_{ij}| \right) Y_{L''}(r_{ij}), \quad (3.14)$$

en donde $h_{l''}^+$ es la función esférica de Hankel, $C_{L'L''}^{i'}$ es un número de Gaunt y $Y_{L''}$ es un armónico esférico. El propagador electrónico para el cúmulo se obtiene de la información estructural (el propagador de electrones libres) y de la información del potencial (la matriz de reactancia) mediante la ecuación:

$$G^+ = G_0^+ + G_0^+ k G^+. \quad (3.15)$$

³⁶ Véase Harrison (1980), p. 182.

La densidad de estados electrónicos por unidad de energía y por átomo, $n(E)$, está dada por la ecuación

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } \mathbf{G}^+(E). \quad (3.16)$$

A partir de esta relación definimos los coeficientes de dispersión múltiple (CDM) mediante

$$r_L^i(E) = \frac{\text{Im } \mathbf{G}_{LL}^{ii}(E)}{\text{Im } \mathbf{g}_{LL}^{ii}(E)} = \frac{n_L(E)}{n_L^0(E)}, \quad (3.17)$$

donde \mathbf{g}^+ es el propagador electrónico para un "cúmulo" de un solo átomo inmerso en el potencial del sólido. En esta definición es obvio que la densidad de estados puede factorizarse como:

$$n(E) = \sum_L n_L(E) = \sum_L r_L(E) n_L^0(E), \quad (3.18)$$

y, si recordamos que la función $n_L^0(E)$ tiene la forma de un pico de resonancia simple, resulta que toda la estructura detallada de la curva de densidad de estados real del material (picos, valles, "hombros", mesetas) debe provenir de la curva de coeficientes de dispersión múltiple; principalmente a partir de los efectos de la simetría local y de los desdoblamientos en estados de enlace y antienlace.

Por otro lado puede verse, en su definición, que los CDM miden el efecto de la dispersión múltiple sobre los distintos tipos de electrones (clasificados por sus números cuánticos contenidos en el índice L). Así, un valor de $r_L^i = 1$ implica que la densidad de estados electrónicos asociada con el sitio i y los números cuánticos L , en el cúmulo, es igual a la densidad de estados de un solo sitio, y que no hay efectos de dispersión múltiple para esa energía. En la situación en la que $r_L^i < 1$, el efecto del enlace consiste en la exclusión de estados electrónicos para esa energía (formación de *gaps* o *pseudogaps*); finalmente, si $r_L^i > 1$, los efectos de enlace exacerban la presencia de estados electrónicos para ese valor de la energía. También es importante la variación de los CDM como función de la energía. Distinguiamos dos casos principales: uno en el que los CDM correspondientes a dos tipos distintos de electrones (dos valores distintos de l) en el mismo átomo, están correlacionados como función de la energía, dando lugar a la supresión o exacerbamiento simultáneo de los estados electrónicos; y otro, en el que la correlación se da entre los CDM correspondientes a dos átomos diferentes, indicando la presencia disminuida o exacerbada de los estados electrónicos de ambos átomos en ese intervalo de energías. El primer caso lo identificamos con el concepto de hibridación. El segundo, con el de enlace químico³⁷.

³⁷ Este tipo de análisis ha sido ampliamente empleado por nuestro grupo y está bien

El método de cúmulos, dentro de la teoría de dispersión múltiple, proporciona una alternativa para efectuar cálculos de estructura electrónica. En particular, dado que no requiere de un potencial periódico, permite estudiar sistemas desordenados³⁸. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes. El cúmulo más grande que hemos podido estudiar en un metal de transición es de sólo diecinueve átomos. En un cúmulo de este tamaño, los efectos del sistema extenso no están cabalmente incluidos. De mayor importancia es que el método de cúmulos no sea autoconsistente: el potencial empleado en el cálculo no corresponde necesariamente al potencial que se obtendría a partir de la densidad electrónica que da lugar a la densidad de estados obtenida por el mismo cálculo.

No hemos sido capaces hasta la fecha de resolver la primera objeción. Quizás el empleo de la simetría del cristal, al factorizar la matriz asociada con el propagador electrónico del cúmulo en bloques, más manejables, permitiría el cálculo de cúmulos de mayor extensión. Sin embargo, no disponemos aún de un programa de uso estandarizado que incluya tal mejora.

En cambio, en este trabajo proponemos una posible solución al problema de la autoconsistencia. Toda vez que disponemos de potenciales autoconsistentes para las fases ordenadas, provenientes del cálculo por el método LMTO, podemos emplearlos en el formalismo de dispersión múltiple³⁹. Como vimos anteriormente, el potencial entra en el cálculo de la densidad de estados por el método de cúmulos únicamente a través de la matriz de reactividad, $k_j^i(E)$. Así, proponemos el empleo del potencial autoconsistente del cálculo de bandas LMTO en el cálculo de cúmulos. A partir de este potencial *autoconsistente*, obtenemos los corrimientos de fase necesarios para la construcción de la matriz k . Reportamos los resultados del empleo de esta hipótesis en el cálculo de diversos cúmulos que representan tanto a la fase ordenada como a la fase desordenada. Es en esta última donde nuestra propuesta puede resultar de gran utilidad.

Realizamos cálculos para las fases, ricas en níquel, que existen para el sistema alrededor de la composición $Ni_{75}Pt_{25}$ ⁴⁰. Modelamos tanto la fase ordenada como la fase desordenada. Los resultados para la primera pueden compararse directamente con los resultados del cálculo de bandas LMTO. Los resultados para la segunda nos permitirán analizar el efecto del orden a corto alcance en el material, predecir o explicar algunas de las propiedades observadas y justificar algunos de los

documentado. Véase por ejemplo: Keller *et al.* (1980a), Keller *et al.* (1980b), Pisanty *et al.* (1980), y Amador y Keller (1986).

³⁸ De hecho, permite estudiar no sólo sistemas cristalinos desordenados, sino inclusive sistemas sin orden cristalino. Véase Keller y de Teresa (1978) y de Teresa y Keller (1989) para el empleo de este método en metales amorfos y metales líquidos.

³⁹ Durante el desarrollo de este trabajo tuvimos noticia de que una idea similar ha sido utilizada. Weinberger (1988) emplea el potencial autoconsistente de un cálculo LMTO para Cu_3Au en un cálculo CPA que no es autoconsistente (en el sentido señalado en la nota 35 del capítulo anterior).

⁴⁰ Esta elección obedece a las propiedades magnéticas de las fases de esta composición y a la importancia del orden a corto alcance. Véase el capítulo 2.

modelos heurísticos que han sido empleados en la descripción de estas propiedades.

Los cálculos de cúmulos que reportamos corresponden a la fase ferromagnética. Empleamos el resultado del cálculo LMTO de espín polarizado. Los cúmulos que calculamos tienen diecinueve átomos. Dada la estructura del material, esto significa que consideramos un átomo central y sus dos primeras capas de vecinos. El primer cúmulo (cúmulo 1 en lo sucesivo) modela a la fase ordenada. Su estructura está representada en la figura 3.2 (a y b).

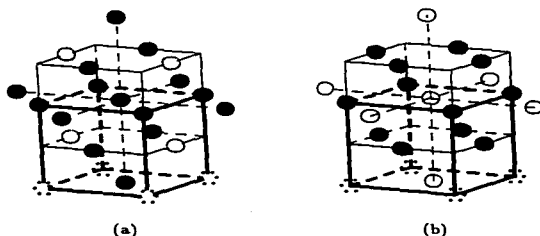


Figura 3.2

Cúmulo de 19 átomos empleado en el cálculo. Los círculos negros representan átomos de níquel, los blancos de platino. Con línea gruesa está representada la celda unitaria convencional; los cuatro átomos de la cara inferior no se incluyen en el cálculo y se dibujan únicamente por claridad. (a) Cúmulo 1 a. El átomo central es de níquel. (b) Cúmulo 1 b. El átomo central es de platino.

Los siguientes cúmulos (2, 3, 4, 5 y 6) representan grados progresivos de desorden local. En éstos, disminuimos el número de átomos de níquel para estudiar el efecto del orden a corto alcance sobre el momento magnético del níquel⁴¹. Los cúmulos empleados están representados en la figura 3.3; la elección de los cúmulos es arbitraria, los que elegimos son representativos de los que tienen la misma composición; su número es también arbitrario, establecimos un compromiso entre una descripción completa y las limitaciones de tiempo y capacidad de cómputo. Realizamos los cálculos de cúmulos simultáneamente con los cálculos LMTO. Así, nos vimos obligados a escoger los resultados de LMTO correspondientes a una constante de malla que no es exactamente la que predice el método para el equilibrio. Sin embargo, sabemos por nuestros propios resultados que los efectos de esta aproximación sobre la estructura electrónica son pequeños. Escogimos la

⁴¹ Véase el capítulo 2 para las ideas sobre la importancia de este efecto en las propiedades magnéticas del sistema.

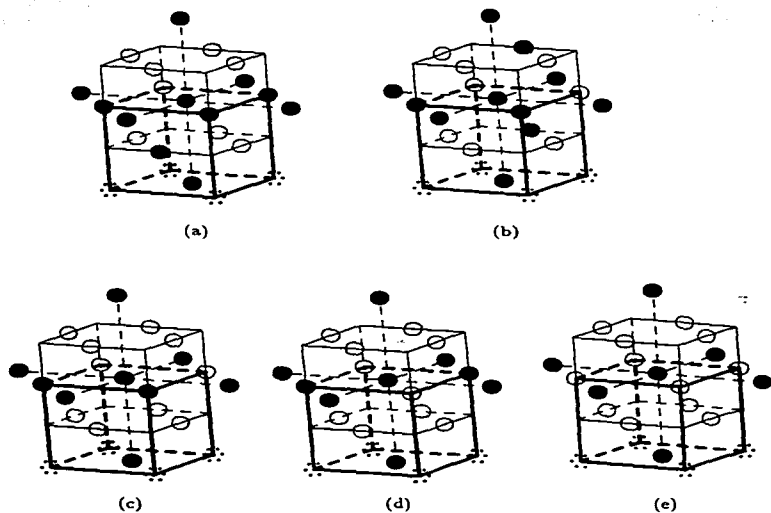


Figura 3.3

Cúmulos de 19 átomos empleados en el cálculo. Los círculos y las líneas tienen el mismo significado que en la figura anterior. En todos los cúmulos, el átomo central es de níquel. Los cúmulos (a) y (b) tienen la composición $Ni(Ni_4Pt_3)Ni_6$; en (a) existe el anillo de tres átomos primeros vecinos entre sí, en (b) tal anillo no existe. Los cúmulos (c) y (d) tienen la composición $Ni(Ni_{12}Pt_{10})Ni_6$. En (e), el átomo central tiene como primeros vecinos exclusivamente átomos de platino; su composición es $NiPt_{12}Ni_6$.

constante de malla más cercana al valor de equilibrio: 3.72 \AA (2% por encima del valor calculado).

Finalmente, con la intención de tener más elementos de juicio que nos permitieran evaluar la pertinencia de nuestra propuesta, calculamos también, con este

método, la estructura electrónica del níquel y el platino puros. El potencial para el cálculo del níquel proviene del cálculo LMTO con espín polarizado; el de platino, del cálculo espín restringido. Los cúmulos son de diecinueve átomos también en este caso.



Capítulo 4

RESULTADOS

Hemos elegido presentar nuestros resultados en la forma de la curva de la densidad de estados contra la energía. Para cada fase del sistema, interpretamos esta curva con los conceptos usuales de enlace químico: estados de enlace y de antienlace, inducción de estados para un tipo de átomo en el intervalo de energía que ocupa la banda del otro, desviaciones de la densidad de estados del compuesto con respecto a la aditividad de las densidades de estados de los elementos, etcétera. Este tipo de análisis nos sugiere, por ejemplo, que podemos caracterizar el proceso de magnetización del compuesto Ni_3Pt como de magnetismo covalente, en el que el efecto del enlace químico sobre la densidad de estados es diferente para cada espín. El cálculo autoconsistente mediante el método LMTO para distintas constantes de malla nos permite obtener un valor de éstas en el equilibrio; reportamos el cálculo de las propiedades en el equilibrio: energía total, módulo másico, momento magnético, estabilidad relativa de los compuestos con respecto a los elementos puros y energía relativa de las fases magnéticas con respecto a las paramagnéticas.

Reportamos tres tipos de cálculo: la gran mayoría es la que realizamos con el método LMTO de Christensen, con la excepción del compuesto ordenado Ni_3Pt , para el que hacemos una comparación entre los resultados obtenidos con la versión de Christensen y con la de Skriver; el tercer tipo de cálculo es el de cúmulos, que empleamos para modelar la fase desordenada de composición $\text{Ni}_{75}\text{Pt}_{25}$.

En la primera sección de este capítulo, presentamos nuestros resultados para los elementos puros. Ahí asignamos el grado de confiabilidad de nuestros cálculos al compararlos con cálculos previos realizados por otros autores mediante otras técnicas. Más adelante, presentamos resultados para la fase de composición $\text{Ni}_{75}\text{Pt}_{25}$: el cálculo paramagnético, el cálculo ferromagnético (con una comparación de los resultados obtenidos con las dos versiones del método LMTO) y los cálculos efectuados para modelar la fase desordenada. En tercer lugar, nos ocupamos de la fase equimolar, y luego, del compuesto ordenado rico en platino. Finalmente, presentamos una discusión global de nuestros resultados y agrupamos nuestras conclusiones.

Elementos puros

El níquel puro ha sido objeto de intenso estudio. Existe un gran número de cálculos de las bandas de energía en los que se ha modelado tanto la fase paramagnética como la fase ferromagnética¹. Los resultados de estos cálculos son considerados muy buenas aproximaciones a la estructura electrónica del níquel. Sin embargo, como en casi todos los sistemas, existen detalles de los resultados experimentales que no han podido ser explicados satisfactoriamente; en particular, existen dis-

¹ Véase Moruzzi *et al.* (1977), Wang y Callaway (1977) y sus referencias.

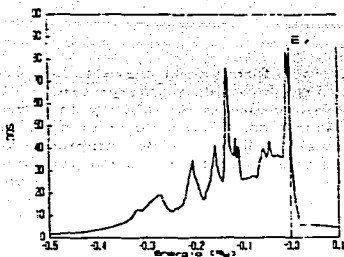


Figura 4.1
Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para níquel puro en espín restringido.

crepancias en cuanto a la interpretación de los espectros de fotoemisión: en el espectro existe un pico a 0.5 Ry, que aumenta la anchura de la banda, y que no ha sido reproducido por ningún cálculo monoeléctrico².

En la figura 4.1 presentamos la densidad de estados para el níquel puro en espín restringido. La anchura de la banda³ d es de aproximadamente 0.3 Ry; como cabe esperar para un material ferromagnético, la densidad de estados en el nivel de Fermi en el cálculo paramagnético es muy alta: 58.5 Ry^{-1} . La curva presenta varios picos, dos de ellos muy grandes; el de mayor altura está situado a mayor energía y, por lo tanto, el centro de la banda se encuentra cerca del nivel de Fermi. La banda está casi totalmente llena. El ancho de la banda d en el cálculo KKR de Moruzzi *et al.*⁴ es de 0.3 Ry y la densidad de estados en el nivel de Fermi es de 55.2 Ry^{-1} en buen acuerdo con nuestros resultados; también la forma general de la curva es similar: existe un desdoblamiento entre dos grupos de picos; los picos de mayor energía tienen mayor altura, la banda está casi totalmente llena. En la tabla 4.1 presentamos los resultados de nuestros cálculos autoconsistentes y los comparamos con los obtenidos por otros autores.

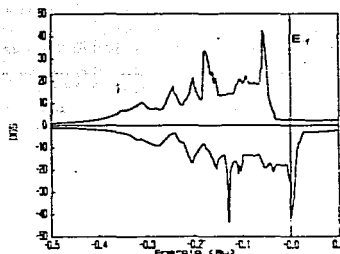
Efectuamos también un cálculo espín polarizado para el níquel con el método LMTO. La densidad de estados resultante está representada en la figura 4.2. La magnetización proviene de un corrimiento, de aproximadamente 0.06 Ry, en los centros de las bandas d correspondientes al espín mayoritario y al minoritario. Las bandas asociadas con cada espín producen densidades de estados muy parecidas. Si acaso, existen pequeñas diferencias entre las alturas de los distintos picos,

² Welng y Callaway (1982). Estos autores están de acuerdo con la idea generalmente aceptada de que las diferencias provienen de efectos de la interacción electrón-electrón que no están incluidos en los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad.

³ Llamaremos anchura de la banda al intervalo entre el primer valor de la energía, para el cual la densidad de estados es 20% del valor del pico más alto, y el último valor de la energía para la que esto ocurre. O sea, de manera similar a como se define la anchura a la mitad del valor máximo, pero con el 20% en vez del 50%.

⁴ Moruzzi *et al.* (1978).

Figura 4.2
Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para níquel puro en espín polarizado.



notablemente en el que está situado a 0.18 Ry del nivel de Fermi para el espín mayoritario y que corresponde al que está a 0.13 Ry del nivel de Fermi en el espín minoritario. Si bien estas pequeñas diferencias actúan en contra de la descripción del magnetismo del níquel dentro de un esquema de banda rígida, no la invalidan del todo.

En la tabla 4.1 agrupamos los resultados concernientes a la estructura electrónica del níquel. Reportamos la anchura de la banda, la densidad total de estados en el nivel de Fermi (es decir, la suma para ambos espines en el cálculo polarizado), la constante de malla en el equilibrio (obtenida mediante la interpolación de la presión electrónica en el valor de cero, que corresponde al mínimo de energía total), el módulo másico (que, como se sabe, es predicho deficientemente por un cálculo que utilice la LDA), el coeficiente lineal del calor específico (que depende además de efectos de muchos cuerpos, no incluidos); para el cálculo espín restringido presentamos además la relación entre la susceptibilidad exacerbada y la de Pauli (es decir, el factor de exacerbamiento); y para el cálculo espín polarizado, la magnetización total y la energía del estado magnético con respecto al no magnético.

Nuestros resultados coinciden también, razonablemente, con los obtenidos por otros autores para espín polarizado. Sin embargo, existen discrepancias: la densidad de estados en el nivel de Fermi es muy grande (42.0 Ry^{-1} contra resultados previamente obtenidos de entre veinte y veinticinco); cabe destacar, sin embargo, que la densidad de estados depende sensiblemente del método de integración empleado, y que el nivel de Fermi cae en una región donde la densidad de estados varía rápidamente; así, nuestra predicción del valor del coeficiente lineal del calor específico, en perfecto acuerdo con el resultado experimental, no puede tomarse sin escepticismo. La otra discrepancia es el valor, ligeramente bajo, que obtenemos para la magnetización, y que refleja, quizás, el efecto del potencial de intercambio y correlación empleado⁵.

⁵ Cfr. los resultados de Wang y Callaway para el momento magnético del níquel en

Tabla 4.1.
Resultados de los cálculos de bandas para níquel puro

	espín restringido			espín polarizado			
	A	B	C	D	E	F	G
W (Ry)	0.29	0.3	0.29		0.36 ^a 0.36 ^b	0.35	0.29 ^c
$n(E_F)$ (Ry ⁻¹)	58.5	55.2	42.0		25.5 ^a 22.9 ^b	23.0	
a_0 (Å)	3.49	3.46	3.49	3.52		3.47	3.52
B (Mbar)	2.20	2.20	2.19	2.60		2.27	1.86
γ (mJK ⁻² mol ⁻¹)	10.14	9.57	7.28		4.41 ^a 3.97 ^b	3.99	7.30 ^d
χ/χ_0	-0.90	-0.98					
m (μ_B /at)			0.46	0.68	0.65 ^a 0.58 ^b	0.59	0.55 ^e
ΔE_m (Ry)			-0.025			-0.006	

A: Resultados de este trabajo para espín restringido.

B: Moruzzi *et al.* (1978) para espín restringido.

C: Resultados de este trabajo para espín polarizado.

D: Andersen *et al.* (1977).

E: Wang y Callaway (1977).

F: Moruzzi *et al.* (1978) para espín polarizado.

G: Resultados experimentales.

^a Con el potencial de intercambio y correlación de von Barth y Hedin.

^b Con el potencial de intercambio de Kohn y Sham.

^c Del espectro de fotoemisión (XPS) de Hüfner *et al.* (1973).

^d Gschneidner (1964).

^e Dannan *et al.* (1968).

Como señalamos anteriormente, realizamos todos los cálculos para tres valores de la constante de malla alrededor del valor experimental. Con la energía total de cada uno de estos cálculos, pudimos obtener el valor que predice el método para esta cantidad. Para las demás cantidades dependientes de la estructura electrónica que aparecen en la tabla 4.1, realizamos una interpolación en el valor de la constante de malla de equilibrio. No repetimos el cálculo para el valor de equilibrio así obtenido. En la figura 4.3 presentamos la densidad de estados para las tres

la tabla 4.1. El empleo de distintos potenciales de intercambio-correlación produce una variación del 12% en esta cantidad.

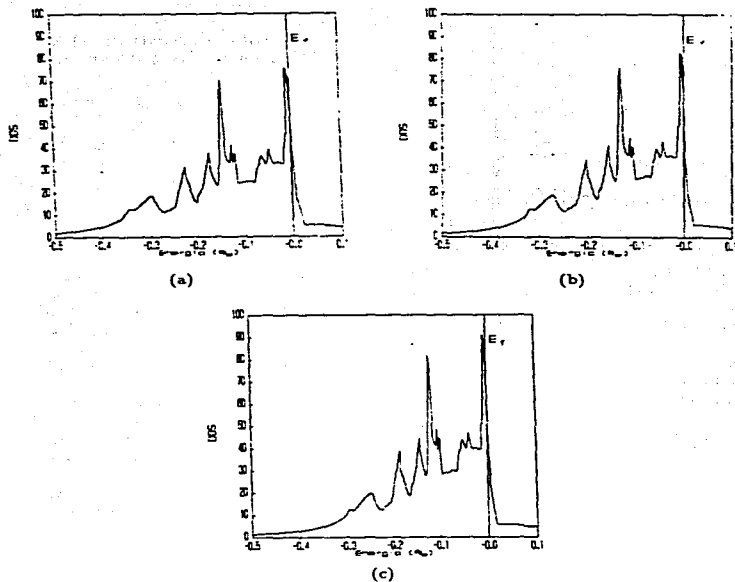


Figura 4.3

Densidades de estados, calculadas con el método LMTO, para níquel puro en espín restringido para diferentes valores de la constante de malla. La constante de malla empleada difiere del valor experimental en: (a) -2% , (b) 0% , (c) $+2\%$.

diferentes constantes de malla que empleamos en el cálculo del níquel puro espín restringido. Las curvas son muy parecidas; presentan la misma estructura de picos y la relación entre sus alturas es también la misma. La única diferencia apreciable es la anchura de la banda (y, dado que el área es la misma, la altura de los picos es también diferente); los resultados que corresponden a una constante de malla menor presentan una banda de mayor anchura y los picos son, por tanto, de menor

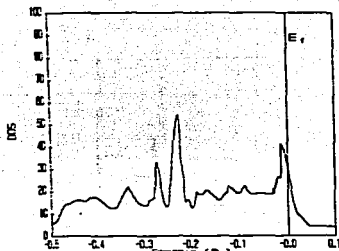


Figura 4.4
Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para platino puro en espín restringido.

altura. Así, al variar el tamaño de la celda unitaria, la anchura de la banda pasa de 0.33 Ry para el menor, a 0.29 Ry para el intermedio y 0.27 Ry para el mayor; la máxima densidad de estados es de 76, 83 y 92 Ry⁻¹, respectivamente. Esta comparación demuestra que la densidad de estados no cambia sustancialmente al cambiar la constante de malla y justifica nuestro empleo, en el método de cúmulos, del potencial autoconsistente que proviene de una elección un tanto arbitraria del valor de la constante de malla.

En la figura 4.4 presentamos nuestros resultados para el platino puro en espín restringido. Comparado con el de níquel puro, el centro de la banda está a mayor distancia del nivel de Fermi; pero, como en el níquel, la banda está casi totalmente llena. La anchura de la banda es de 0.54 Ry; la densidad de estados en el nivel de Fermi es más baja que en el níquel: 31.0 Ry⁻¹. La curva presenta varios picos distribuidos en un intervalo amplio de energías; los picos de mayor altura están situados a 0.23 Ry y 0.01 Ry del nivel de Fermi y corresponden a estados *d* de enlace y antienlace, respectivamente. La forma de la curva corresponde con la obtenida por otros autores⁶ en un cálculo LAPW. Debe hacerse notar que en el platino los efectos relativistas son ya importantes; nuestros cálculos no los incluyen (esta omisión no es fundamental y pensamos remediarla en el futuro). En la tabla 4.2, agrupamos los resultados de nuestros cálculos autoconsistentes y los comparamos con los obtenidos por otros autores y con los valores experimentales. Nuestros valores concuerdan con los del experimento dentro del margen de error aceptado para este tipo de cálculos.

Finalmente, para terminar con la sección sobre la estructura electrónica de los metales puros, presentamos los resultados obtenidos mediante el empleo del método de cúmulos.

⁶ MacDonald *et al.* (1981). En este trabajo se hace una comparación entre los resultados de la estructura electrónica con correcciones relativistas y los resultados sin éstas. Aparte de los desdoblamientos usuales, las características de la curva son similares: anchura de la banda, densidad de estados en el nivel de Fermi, altura relativa de los picos, etcétera.

Tabla 4.2
Resultados de los cálculos de bandas para platino puro

	Este trabajo	MacDonald ^a	Experimental
W (Ry)	0.54	0.57	0.57 ^b
$n(E_F)$ (Ry ⁻¹)	31.0	24.7	
a_0 (Å)	3.99		3.92
B (Mbar)	3.15		2.78 ^c
γ (mJK ⁻² mol ⁻¹)	5.37	4.28	6.68 ^c
χ/χ_0	3.3	2.5	

^a MacDonald *et al.* (1981).

^b Del espectro de fotoemisión (XPS) de Smith *et al.* (1974). Véase también Shevchik y Bloch (1977).

^c Gschneidner (1964).

Realizamos cálculos para los elementos puros dentro del método de cúmulos con la adecuación del potencial autoconsistente. Como mencionamos en el capítulo anterior, hacemos esta adecuación utilizando el potencial autoconsistente que se obtiene en el cálculo LMTO. Con tal potencial, calculamos los corrimientos de fase que, junto con las posiciones de los átomos que conforman el cúmulo, constituyen el punto de partida para un cálculo de cúmulos. El resultado del cálculo es una curva de densidad de estados.

Como hemos mencionado, el método de cúmulos calcula la densidad de estados local para un cúmulo *finito* inmerso en un potencial promedio que representa al sólido extenso. No es un cálculo que incluya la periodicidad del cristal. La estructura de bandas de energía proviene de esta periodicidad, pero el continuo de densidad de estados tiene un origen distinto: los electrones de valencia enfrentan un potencial casi constante para todo el sólido extenso⁷. La ausencia de periodicidad implica que la curva de densidad de estados tendrá menos estructura (de la misma manera en que la densidad de estados de un átomo en un cúmulo tiene más estructura que la de un solo sitio, que es un pico simple); de esta manera, no podemos esperar que las densidades de estados sean estrictamente comparables. Y lo que es aún más grave: no existe acuerdo acerca de cuál de los átomos del cúmulo representa con mayor exactitud a un átomo del seno del material. En principio, cabría esperar que fuera el átomo central del cúmulo el que estuviera mejor descrito; sin embargo, algunos autores⁸ han sugerido que la densidad de estados

⁷ Los electrones en un sólido están confinados, y por tanto, los estados energéticos que pueden ocupar están cuantizados. Sin embargo, el confinamiento ocurre en el nivel macroscópico, de manera que los niveles de energía cuantizados están muy cerca uno del otro. Así, se puede hablar con toda propiedad de un continuo.

⁸ Yang *et al.* (1981), Kaspar y Salahub (1983). Sus resultados no son estrictamente

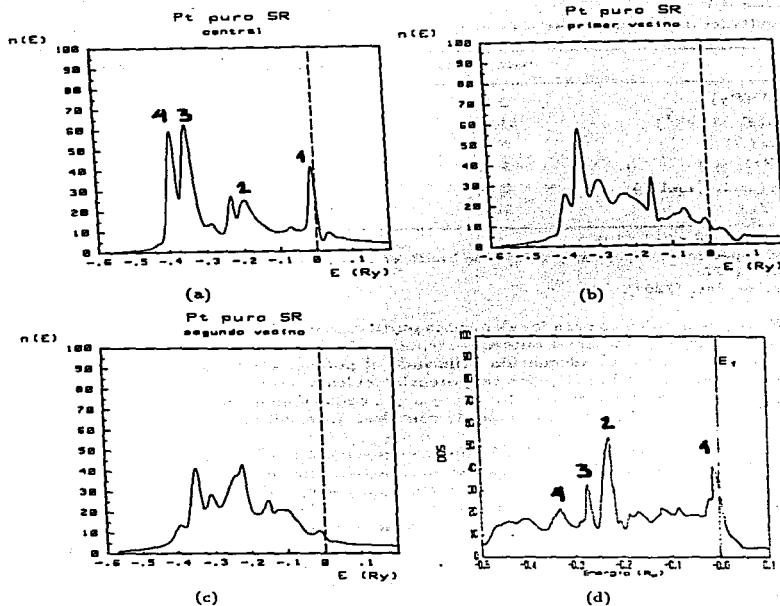


Figura 4.5

Densidad de estados, calculada con el método de cúmulos, para un átomo de platino en un cúmulo de diecinueve átomos. El cúmulo representa al platino puro en espín restringido. (a) Átomo central, (b) primer vecino, (c) segundo vecino. En (d) mostramos, para efectos de comparación, la densidad de estados obtenida en el cálculo LMTO con el mismo potencial.

comparables con los nuestros toda vez que emplean condiciones a la frontera moleculares, y no de inmersión en el cristal, como nosotros.

de los átomos exteriores en un cúmulo reproduce con mayor precisión la densidad de estados de un cálculo de bandas. Su argumento está basado en la mayor transferencia de carga que existe sobre el átomo central; en un cálculo molecular, esto puede ser importante, pero en un cálculo con condiciones a la frontera de inmersión, la transferencia de carga del potencial promedio puede compensar este efecto. En todo caso, encontramos necesario analizar esta situación.

En la figura 4.5 presentamos nuestros resultados para un cúmulo de diecinueve átomos de platino puro; corresponden a un átomo central y sus dos primeras capas de vecinos. Tenemos, entonces, tres tipos de átomos. En la figura reportamos la densidad de estados para cada tipo de átomo, junto con la que obtuvimos del cálculo LMTO. Si acaso hay algún parecido entre la densidad de LMTO y la de cúmulos, tal parecido se presenta con la del átomo central: es ésta la única en la que el desdoblamiento en estados de enlace y antienlace produce un pico de altura considerable en el extremo superior de la banda; es la que tiene la mayor anchura (escasos 0.42Ry contra 0.54Ry en LMTO), y una estructura que, con algún esfuerzo, puede correlacionarse con la de la densidad de estados LMTO (como se muestra en la figura). Aun así, la concordancia entre la curva de densidad de estados para el átomo central y la de LMTO es poco menos que insatisfactoria. Pero eso no es todo: el nivel de Fermi para esta densidad de estados (igual que para todos los demás cúmulos que calculamos) no corresponde con el que obtenemos en el cálculo LMTO: está localizado en el extremo de la banda, en un valor de energía demasiado alto.

A pesar de estos problemas, intentaremos rescatar alguna posible interpretación de nuestros resultados de cúmulos, para utilizarla en el estudio de la fase desordenada $\text{Ni}_{75}\text{Pt}_{25}$, mediante el empleo de una hipótesis *ad hoc*: fijamos el nivel de Fermi de la densidad de estados del átomo central del platino puro en la posición que tiene en el cálculo LMTO, es decir, al final del último pico, de tal manera que la densidad de estados en el nivel de Fermi sea la misma.

Con respecto a los resultados de cúmulos para el níquel puro, la situación es más o menos la misma. Aquí empleamos el potencial proveniente del cálculo autoconsistente LMTO para espín polarizado. Trabajamos también con un cúmulo de diecinueve átomos⁹. En la figura 4.6 presentamos la densidad de estados correspondiente al átomo central, junto con la obtenida en LMTO. La curva, al igual que la correspondiente en LMTO, presenta dos grupos de picos separados por 0.11Ry (contra 0.13Ry en LMTO); la anchura de la banda es de 0.27 Ry (contra 0.29 Ry) y el corrimiento entre los centros de las bandas correspondientes al espín mayoritario y minoritario es de 0.04 Ry (contra 0.06 Ry). En este caso, la hipótesis *ad hoc* que empleamos para fijar el nivel de Fermi es que está situada donde la magnetización es igual a la obtenida en LMTO. Ésta será la misma hipótesis que emplearemos en la asignación del nivel de Fermi en los cúmulos

⁹ El níquel puro tiene también estructura *fcc*, por lo que tenemos, igualmente, un átomo central y sus dos primeras capas de vecinos.

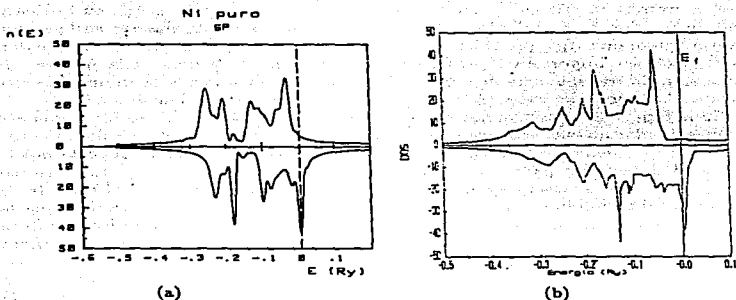


Figura 4.6

(a) Densidad de estados, calculada con el método de cúmulos, para el átomo central en un cúmulo de diecinueve átomos de níquel. El cálculo incluye la polarización del espín. En (b) mostramos, para efectos de comparación, la densidad de estados obtenida en el cálculo LMTO con el mismo potencial.

que representan la fase desordenada $Ni_{75}Pt_{25}$. Será entonces cuando discutamos la posible relevancia de los resultados de cúmulos en el estudio del momento magnético de este compuesto.

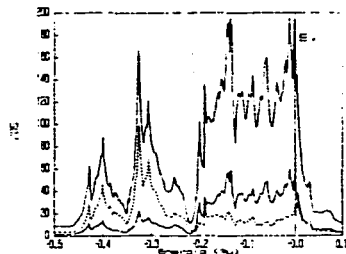
El compuesto Ni_3Pt y su fase desordenada

Para el compuesto Ni_3Pt efectuamos cuatro tipos de cálculos: el primero que presentamos es un cálculo de bandas mediante el método LMTO en la versión de Christensen (que en lo sucesivo denominaremos *Stuttgart*) y describe la fase paramagnética del compuesto. Los cálculos restantes tratan acerca de la fase ferromagnética. El segundo es un cálculo de bandas LMTO realizado en la versión de *Skriver* que comparamos con el tercero, que se refiere al mismo sistema, pero que está realizado con la versión de *Stuttgart*. Finalmente, el cuarto cálculo está realizado con el método de cúmulos y el potencial del cálculo LMTO de *Stuttgart* para la fase ferromagnética; los cúmulos que empleamos modelan tanto la fase ordenada como la desordenada.

En la figura 4.7 presentamos la densidad de estados de la fase paramagnética del compuesto Ni_3Pt . Observamos dos conjuntos de picos claramente separados por una región de baja densidad de estados. El primer conjunto de picos está centrado en una posición que dista del nivel de Fermi en unos 0.35 Ry; su anchura es de 0.14 Ry y está constituido principalmente por estados asociados con los átomos

Figura 4.7

Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para la fase paramagnética del compuesto Ni_3Pt . Con línea discontinua representamos la densidad de estados de un átomo de platino; con línea continua la de uno de níquel. Con línea continua representamos también la densidad de estados por fórmula unidad.



de platino, que se desdoblaron a su vez en dos conjuntos de picos. El segundo está centrado a 0.1 Ry del nivel de Fermi; su anchura es de 0.24 Ry y los estados que lo forman pertenecen fundamentalmente al níquel. En ambos picos existe también una importante contribución de estados del otro elemento; su presencia es indicativa de los enlaces dd y sd que estabilizan, en general¹⁰, la formación del compuesto. Al comparar la curva de densidad de estados proyectada por átomo para el platino con la del metal puro (figura 4.4) puede verse la correlación entre los diferentes picos que presentan las dos curvas: mientras que en el platino puro, la estructura correspondiente a la parte más profunda de la banda ocupa un intervalo amplio de energía, en el compuesto se concentra en un intervalo más estrecho (los estados lejanos del nivel de Fermi están más localizados en energía) y la densidad de estados, por tanto, tiene mayor altura. A cambio, los estados cercanos al nivel de Fermi muestran poca estructura, dando lugar a una zona de densidad de estados casi constante, con la excepción de un pico en el nivel de Fermi. Para el níquel, la densidad de estados es muy parecida a la del metal puro (figura 4.1), excepto por los estados inducidos por el enlace químico con el platino que aparecen a 0.3 Ry del nivel de Fermi. La densidad de estados en el nivel de Fermi es de 152.4 Ry^{-1} por fórmula unidad; éste coincide con un pico muy pronunciado de la curva de densidad de estados: el de mayor altura en todo el intervalo de energía, que incluye una contribución mayoritaria de estados de níquel y una contribución no despreciable de estados de platino inducidos por el enlace químico.

En la figura 4.8, presentamos la densidad de estados de la fase ferromagnética

¹⁰ Los estados inducidos por el enlace dd se presentan en dos regiones de la banda: los de enlace en la región de menor energía y los de antienlace en la de mayor energía. Su efecto en la estabilización del compuesto depende de la ocupación de la banda. En cambio, los estados inducidos por el enlace sd se presentan únicamente en la región de menor energía, estabilizando siempre al compuesto.

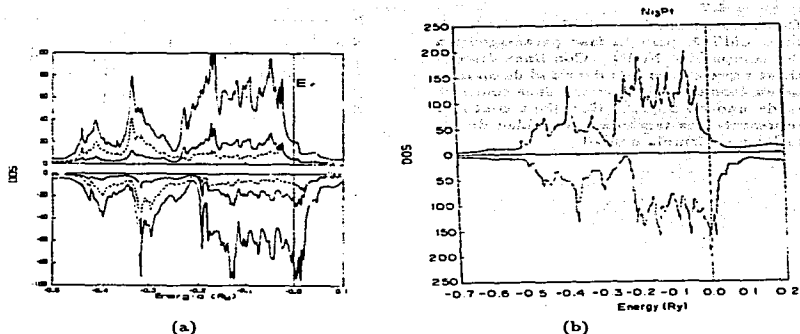


Figura 4.8

Densidad de estados para la fase ferromagnética del compuesto Ni₃Pt. En (a) presentamos los resultados obtenidos con el método LMTO en la versión de *Stuttgart*; el significado de las líneas es el mismo que en la figura anterior. En (b) presentamos los resultados obtenidos con el método LMTO en la versión de *Skriver*; aquí sólo presentamos la densidad de estados por fórmula unidad.

del compuesto. Los dos juegos de resultados corresponden a las dos versiones del programa LMTO que empleamos. Como puede verse (y esperábamos) los resultados son muy similares. En ambos casos tenemos una curva de densidad de estados que admite una descripción completamente análoga a la que realizamos para los resultados del cálculo paramagnético: los dos grupos de picos separados por un *pseudogap*, la localización de la banda de platino en un intervalo de energía pequeño, la inducción de estados de platino en la vecindad del nivel de Fermi y la inducción de estados de níquel en la región ocupada por la banda de platino. Al comparar las densidades de estados de las dos orientaciones del espín en cualquiera de los cálculos, sin atender a los detalles finos de la estructura (que son difíciles de analizar e imposibles de verificar, y que provienen del distinto grado de convergencia de los dos cálculos), es claro que la densidad de estados con polarización del espín para este compuesto está bien representada mediante el corrimiento rígido de las bandas; y al comparar entre sí los resultados de las dos distintas versiones del método LMTO, es claro que la descripción es la misma. La comparación de los detalles específicos de las curvas confirma esta última aseveración: la densidad de estados en el nivel de Fermi es de 31.4 Ry^{-1} por átomo de níquel y 14.3 Ry^{-1} por

átomo de platino para un total de 108.4 Ry^{-1} por celda, en la versión de *Stuttgart*, contra 30.7 Ry^{-1} y 13.6 Ry^{-1} para un total de 105.7 Ry^{-1} , respectivamente, en la versión de *Skriver*; el desdoblamiento debido al intercambio entre las bandas correspondientes a las dos direcciones del espín es de 0.04 Ry en ambos casos. La magnetización que resulta en nuestros cálculos es de $0.60 \mu_B$ por átomo de níquel y $0.27 \mu_B$ por átomo de platino para un total de $2.07 \mu_B$ por celda, en la versión de *Stuttgart*, y de $0.70 \mu_B$ por átomo de níquel y $0.30 \mu_B$ por átomo de platino para un total de $2.4 \mu_B$ por celda, en la versión de *Skriver*. En la última sección de este capítulo agruparemos estos resultados con los correspondientes a las otras fases del sistema, y los interpretaremos globalmente.

Conviene distinguir la diferencia entre la curva de densidad de estados en la vecindad del nivel de Fermi del cálculo paramagnético y la del ferromagnético: la que considera la polarización del espín no corresponde a un corrimiento rígido de las bandas; en el espín minoritario ha desaparecido el pico en el nivel de Fermi. Tanto los estados del níquel como los inducidos en el platino han desaparecido de la vecindad del nivel de Fermi. Esta situación, en la que el enlace químico modifica diferencialmente la densidad de estados de un espín, se conoce como *magnetismo covalente*¹¹. La idea básica es que estas modificaciones aumentan la densidad de estados del espín mayoritario y disminuyen la del minoritario por debajo del nivel de Fermi; por encima del nivel de Fermi, la situación es la opuesta; de esta manera, favorecen la magnetización. Un ejemplo de esta situación se discute en el trabajo de Misemer *et al.*¹² para *VPd₃*. En nuestro sistema, la desaparición del pico en la densidad de estados del espín minoritario provoca un aumento en el número de estados ocupados de este espín que actúa en contra de la magnetización.

Con el potencial del cálculo LMT0, recién descrito, en la versión de *Stuttgart*, realizamos nuestros cálculos de cúmulos. Como señalamos en el capítulo anterior, nuestros cúmulos representan tanto a la fase ordenada (cúmulo 1) como a la fase desordenada (cúmulos 2 a 6). En las figuras 3.2 y 3.3 hemos descrito la estructura de los cúmulos. En la figura 4.9 presentamos la densidad de estados del átomo central de los cúmulos de diecinueve átomos que empleamos para modelar la fase ordenada del sistema $\text{Ni}_{12}\text{Pt}_{25}$ (es decir, el compuesto Ni_3Pt). En la figura 4.9a, el átomo central es de níquel y proviene de un cúmulo con composición $\text{Ni}(\text{Ni}_8\text{Pt}_4)\text{Ni}_6$; en la figura 4.9b, el átomo central es de platino y su densidad corresponde a un cúmulo con composición $\text{PtNi}_{12}\text{Pt}_6$. Como señalamos anteriormente, resolvemos el problema de la posición del nivel de Fermi situándolo de tal manera que la magnetización es la misma que obtenemos en el cálculo LMT0 autoconsistente del que proviene el potencial: $0.60 \mu_B$ por átomo de níquel.

La densidad de estados del átomo de níquel en este cúmulo consiste en dos grupos de picos separados por una región de baja densidad. El conjunto de picos de más alta energía es más ancho. El perfil general de esta curva es parecido al que corresponde al níquel puro (figura 4.6), aunque ahora la estructura es menor.

¹¹ Williams *et al.* (1981).

¹² Misemer *et al.* (1985).

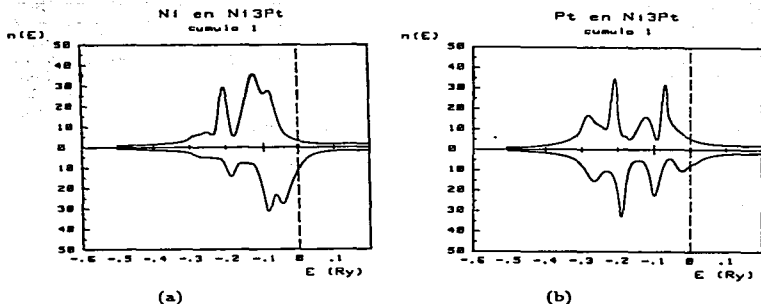


Figura 4.9

Densidad de estados, calculada con el método de cúmulos, para el átomo central en un cúmulo de diecinueve átomos que modela al compuesto Ni₃Pt. El potencial empleado proviene del cálculo LMTO autoconsistente para la fase ferromagnética. En (a) el átomo central es de níquel; en (b) es de platino.

En aquella, el desdoblamiento corresponde únicamente al que produce el campo cristalino; en ésta, el conjunto de picos de baja energía incluye además los estados inducidos por la banda del platino, presente en ese intervalo de energías; la diferencia en la posición, sin embargo, es muy pequeña, y es más notable la diferencia en la altura de estos picos. La diferencia más significativa con la situación en níquel puro es la supresión del pico para el espín minoritario en el nivel de Fermi.

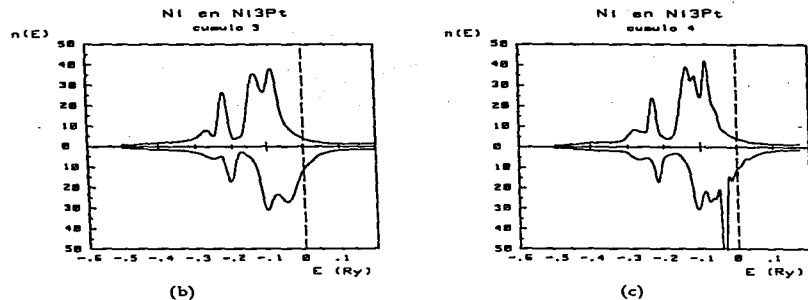
La densidad de estados para el platino, cuando ocupa la posición de átomo central en el cúmulo (figura 4.9b), muestra dos conjuntos de picos: el de mayor altura es ahora el de baja energía. Con la asignación que hicimos del nivel de Fermi, el momento magnético sobre el átomo de platino es considerable¹³: $0.40\mu_B$.

En la figura 4.10 presentamos la densidad de estados del níquel en los cúmulos 2 a 6. En todos ellos, el átomo de níquel ocupa la posición central. Los cúmulos 2 y 3 tienen la composición Ni(Ni₄Pt₅)Ni₆; la diferencia es que en el cúmulo 2 existe el mencionado *anillo* de tres átomos primeros vecinos entre sí. Los resultados son esencialmente iguales. La única diferencia apreciable en la curva de densidad de estados es la altura del pico de baja energía para el espín minoritario. La semejanza de las dos curvas se refleja en la magnetización: $0.68\mu_B$ y $0.67\mu_B$,

¹³ La posición del nivel de Fermi no afecta considerablemente al momento magnético. Colocarlo 0.02 Ry por debajo del valor elegido produce un momento de $0.48\mu_B$, y si está 0.02 Ry por encima, el momento es de $0.35\mu_B$.

Figura 4.10

Densidades de estados, calculadas con el método de cúmulos, para el átomo central de los cúmulos de diecinueve átomos que modelan a la fase desordenada $Ni_{19}Pt_{25}$. El potencial empleado proviene del cálculo LMTO autoconsistente para la fase ferromagnética ordenada. (a) Cúmulo 2, (b) cúmulo 3, (c) cúmulo 4, (d) cúmulo 5, (e) cúmulo 6.



respectivamente. (En la tabla 4.3 agrupamos los resultados para los distintos cúmulos que modelan la fase desordenada: densidad de estados en el nivel de Fermi y magnetización del átomo de níquel.) Así, encontramos que al *disminuir* el número de átomos de níquel que rodean como primeros vecinos al átomo central, la *magnetización del átomo de níquel central aumenta*. En los cúmulos 4 y 5, la composición es $Ni(Ni_2Pt_{10})Ni_6$; de nuevo, la diferencia entre estos dos cúmulos está en la posición relativa de los dos átomos de níquel de la capa de primeros vecinos (en el cúmulo 5 se encuentran más alejados). La densidad de estados de estos dos cúmulos es parecida: tiene mayor estructura que los cúmulos anteriores y se produce un pico de alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi para el

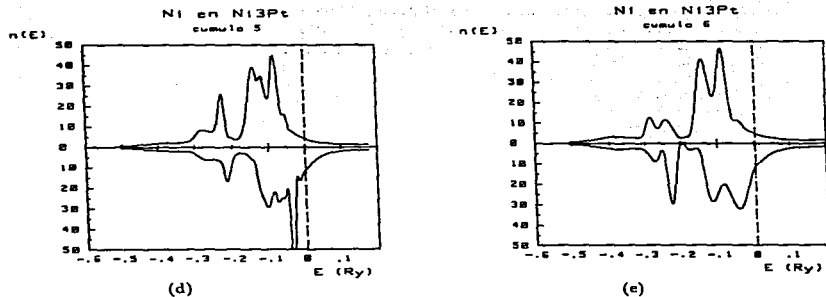


Figura 4.10 (continuación)

espín minoritario. El resultado de la disminución a dos en el número de átomos de níquel en la capa de primeros vecinos produce una *disminución* del momento magnético; en estos cúmulos, la magnetización es de $0.25\mu_B$. Por último, tenemos al cúmulo 6. En éste, la composición es NiPt₁₂Ni₆: la capa de primeros vecinos está constituida únicamente por átomos de platino y los vecinos de tipo níquel más cercanos al átomo central están en la segunda capa. El resultado es un valor todavía menor de magnetización: $0.19\mu_B$.

Así, nuestros resultados del cálculo de cúmulos indican un *aumento* en la magnetización de cada átomo para la fase desordenada con respecto al valor de la fase ordenada: cuando el número de átomos de níquel primeros vecinos a un átomo de níquel central pasa de ocho (en la fase ordenada) a cuatro (en nuestro modelo de la fase desordenada), la magnetización de cada átomo aumenta; y aumenta independientemente de la posición que ocupen estos cuatro primeros vecinos dentro de la capa. En la fase desordenada existen átomos de níquel para los cuales el entorno local es el que representamos en los cúmulos 2 y 3; el aumento en el valor de la magnetización es consistente con el aumento en la estabilidad del momento magnético en la fase desordenada. Sin embargo, cuando el número de átomos de níquel en la capa de primeros vecinos se ha reducido a dos, la magnetización disminuye; y disminuye aún más cuando no hay átomos de níquel como primeros vecinos. Así, nuestros resultados apoyan las suposiciones mencionadas acerca de la dependencia del momento magnético del níquel de la composición de su entorno. Desde luego, en la fase desordenada también existen, localmente, acomodos atómicos como los que modelan los cúmulos 4, 5 y 6; pero su abundancia (debido a la concentración de la fase) es mucho menor. De esta manera, el efecto del desorden en las fases de composición cercana a la del compuesto Ni₃Pt

Tabla 4.3
Densidad de estados en el nivel de Fermi y magnetización para el átomo de níquel en el sistema $Ni_{75}Pt_{25}$

Cúmulo	$n(E_F) (Ry^{-1})$	$M (\mu_B/\text{átomo})$
1 ^a	14.9	0.60 ^b
2	15.6	0.68
3	15.7	0.67
4	15.6	0.25
5	15.8	0.25
6	16.9	0.19

^aFase ordenada.

^bEste valor es el que se obtiene en el cálculo LMTO. El nivel de Fermi está ajustado para reproducirlo en el cálculo de cúmulos. Véase el texto.

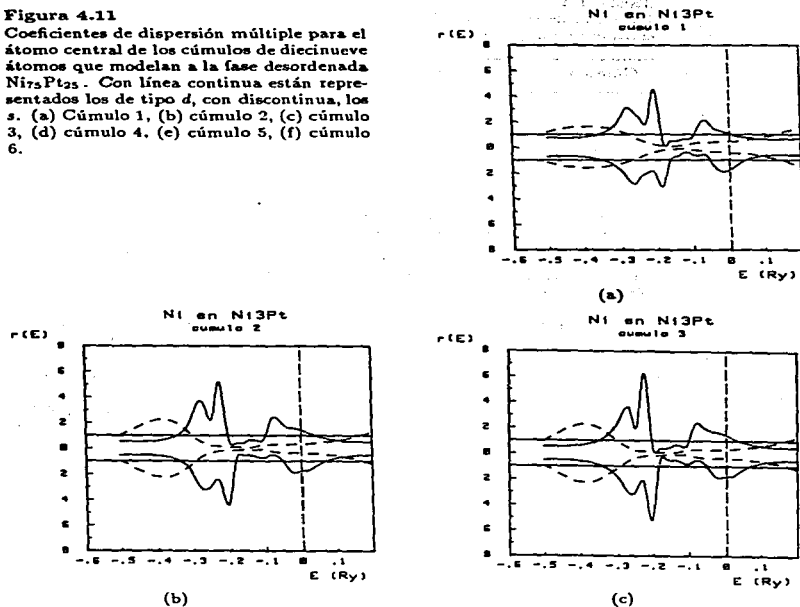
está determinado por el aumento de la magnetización; en las fases desordenadas de más alto contenido en platino, el efecto puede ser el contrario y disminuir la estabilidad del orden magnético.

Para lograr una interpretación un poco más detallada del proceso que produce estos cambios en la magnetización, presentamos en la figura 4.11 los coeficientes de dispersión múltiple (CDM)¹⁴ para el átomo de níquel (el átomo central del cúmulo). En la gráfica mostramos los valores de esta cantidad para los electrones de tipo *s* y *d* únicamente (descartamos los de tipo *p* que oscurecen la interpretación y no aportan elementos de discusión importantes). Conviene recordar que los CDM miden el efecto del entorno de un átomo en el cúmulo con respecto a la referencia del potencial promedio; provienen de un cociente entre dos cantidades: la densidad de estados del átomo en el cúmulo entre la densidad de estados del átomo en un "cúmulo" de un solo átomo; y, por tanto, deben compararse con la unidad (marcada en la figura para facilitar la comparación). La situación para los electrones de tipo *s* es similar en todos los casos. La polarización de los electrones de este tipo es casi nula, es decir, no se aprecia un corrimiento en energía de las curvas correspondientes; además, los efectos de enlace son similares para los dos espines: exacerbamiento de estados en la región de bajas energías (por debajo de la banda *d*) y supresión de estados en el resto del intervalo: ésta es la contribución *sd* al enlace que estabiliza la formación del compuesto. Para los estados de tipo *d*, la situación es más compleja. Primero, puede verse que existe un corrimiento en energía de las curvas, que proviene de las diferencias en el potencial de los diferentes espines, es decir, del efecto de desdoblamiento de las bandas que da origen a la magnetización. En segundo lugar, es notable la semejanza entre las curvas correspondientes a los dos espines: la magnetización produce densidades

¹⁴ Véase la sección sobre cálculos de cúmulos en el capítulo anterior.

Figura 4.11

Coefficientes de dispersión múltiple para el átomo central de los cúmulos de diecinueve átomos que modelan a la fase desordenada $Ni_{12}Pt_{25}$. Con línea continua están representados los de tipo d , con discontinua, los s . (a) Cúmulo 1, (b) cúmulo 2, (c) cúmulo 3, (d) cúmulo 4, (e) cúmulo 5, (f) cúmulo 6.



de estados que son esencialmente iguales y que sólo se encuentran desplazadas una con respecto a la otra; es decir, produce una situación de corrimiento de bandas rígidas o magnetismo de Stoner. Finalmente, podemos observar en estas curvas una representación del proceso que modifica el valor del momento magnético a través de la serie de cúmulos. Comparando con el cúmulo 1 vemos dos diferencias: la primera es un aumento en los CDM del espín mayoritario, más pronunciado en la región de baja energía, que ocurre al pasar a los cúmulos 2 y 3 y que se detiene en los cúmulos 4, 5 y 6; la segunda es un aumento en los CDM del espín minoritario, más pronunciado en la región de baja energía, que ocurre a través de toda la serie, de tal manera que los valores más grandes de CDM se obtienen para

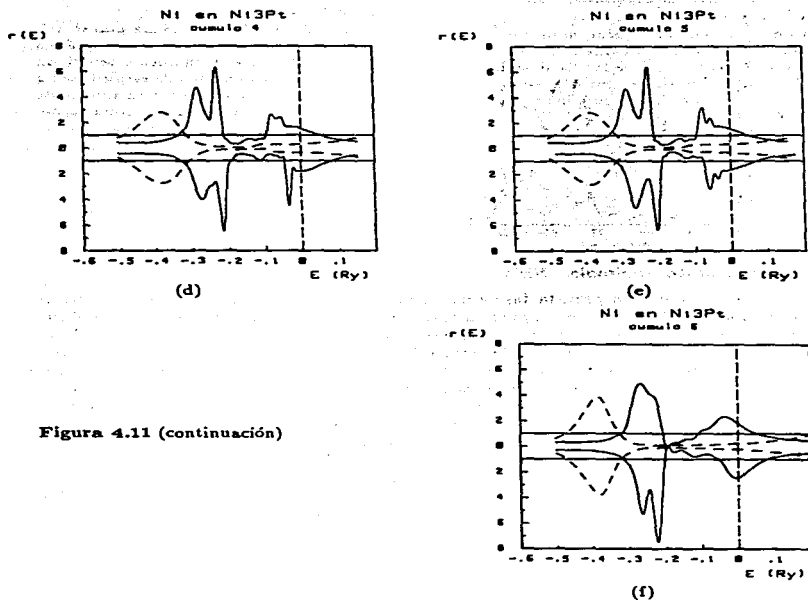


Figura 4.11 (continuación)

el cúmulo 6. De esta manera, la densidad de estados d para el espín mayoritario aumenta en los cúmulos 2 y 3, produciendo un aumento en la magnetización. En contraste, para los cúmulos 4, 5 y 6, el aumento en la densidad de estados del espín *minoritario* es mayor, contrarresta el aumento correspondiente al espín mayoritario y produce la disminución del momento magnético.

Estos resultados nos permiten sostener que, a pesar de las dificultades mencionadas en la interpretación, los resultados de cúmulos representan correctamente la situación de este sistema, concuerdan con los efectos observados y justifican la suposición de la fuerte dependencia del momento magnético del níquel respecto al entorno químico.

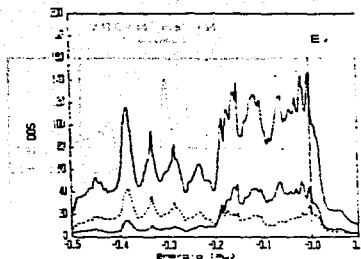


Figura 4.12

Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para la fase paramagnética del compuesto NiPt. Con línea discontinua representamos la densidad de estados de un átomo de platino; con línea continua, la de uno de níquel. Con línea continua representamos también la densidad de estados por fórmula unidad.

El compuesto equimolar NiPt

Nuestros resultados para la fase equimolar del sistema níquel-platino se refieren únicamente a la fase paramagnética (no hemos realizado aún cálculos con polarización del espín para esta fase), y fueron obtenidos mediante el método LMTO en la versión de *Stuttgart*. En la figura 4.12 presentamos la densidad de estados correspondiente. En la curva se muestra dos conjuntos de picos claramente diferenciados. El de más baja energía está constituido mayoritariamente por estados de platino, pero contiene asimismo estados inducidos en el níquel. En el de más alta energía la situación se invierte; en este intervalo conviene señalar la presencia de un pico en la densidad de estados del platino justo en el nivel de Fermi. La anchura de la banda es de 0.49 Ry . La densidad de estados de platino difiere considerablemente de la que obtuvimos para el metal puro: el pico de mayor altura está situado en la región de energía más baja. La densidad de estados del níquel también difiere de la del metal puro; notablemente, en la ausencia de un pico pronunciado en el nivel de Fermi, y en la altura uniforme de los picos en la región de alta energía. En esta fase, los efectos de enlace producen estados de ambos átomos en todo el intervalo de energías.

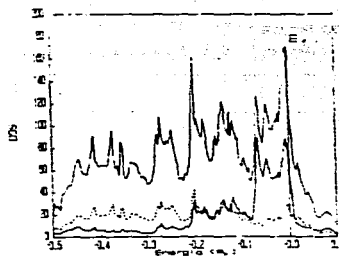
La densidad de estados en el nivel de Fermi es todavía muy alta: 39.6 Ry^{-1} para el níquel, 25.5 Ry^{-1} para el platino y 136.5 Ry^{-1} por fórmula unidad; lo que sugiere, dentro del modelo de Stoner, la necesidad de realizar un cálculo con polarización del espín para esta fase y, de este modo, estudiar la posibilidad de ordenamiento magnético.

El compuesto NiPt₃

También para este compuesto nuestros resultados se refieren únicamente a la fase paramagnética (tampoco hemos efectuado aún el cálculo ferromagnético), y también fueron obtenidos mediante el método LMTO en la versión de *Stuttgart*. En la figura 4.13 presentamos la densidad de estados correspondiente. La densidad de estados total muestra mucha estructura. Los picos de mayor altura se

Figura 4.13

Densidad de estados, calculada con el método LMTO, para la fase paramagnética del compuesto NiPt_3 . Con línea discontinua representamos la densidad de estados de un átomo de platino; con línea continua, la de uno de níquel. Con línea continua representamos también la densidad de estados por fórmula unidad.



concentran en la región de alta energía, cercana al nivel de Fermi. Los dos conjuntos de picos que existen separados por un *pseudogap* en las otras fases del sistema están ausentes en ésta; el *pseudogap* ha desaparecido: el mínimo más profundo en la curva de densidad de estados total corresponde a una alta densidad de estados: 60 Ry^{-1} por celda. En la descomposición en contribuciones atómicas puede verse que la causa es la extrema anchura que tiene ahora la densidad de estados del platino. De altura prácticamente constante, se extiende en todo el intervalo de energías. Otra característica notable de esta densidad de estados es la altura del pico de níquel cerca del nivel de Fermi. Este pico de estados de níquel es muy angosto y presenta muy poco enlace con el platino, en una situación semejante a la del *estado ligado virtual* que se presenta en una impureza diluida. La densidad de estados de níquel en el nivel de Fermi es muy grande: 54.0 Ry^{-1} ; pero la del platino, pequeña, y la composición hacen que la densidad de estados total sea aún menor que en las otras fases: 114.4 Ry^{-1} por fórmula unidad. La anchura de la banda es de 0.53 Ry .

La densidad de estados en el nivel de Fermi para el níquel es muy grande (54.0 Ry^{-1}). Cabe esperar que el criterio de Stoner prediga la formación de momento magnético en el níquel. La ausencia de orden magnético en esta fase muestra, sin embargo, las limitaciones del modelo de Stoner.

Resultados generales y conclusiones

En la tabla 4.4 agrupamos nuestros resultados, obtenidos con el método LMTO, para el sistema níquel-platino. La constante de malla obtenida mediante la interpolación de la presión electrónica en el valor de cero (que equivale al mínimo de la curva de energía contra la constante de malla) está en magnífico acuerdo con el valor experimental. Encontramos que la anchura de la banda aumenta progresivamente al aumentar la concentración de platino, tanto la total como la de cada componente, si bien en los casos en que puede apreciarse un *pseudogap*, la anchura de las bandas de cada bloque (que podemos llamar de enlace y de antienlace) disminuye.

Tabla 4.4

Resultados de los cálculos de bandas para el sistema níquel-platino:

		Ni	Ni ₃ Pt	NiPt	NiPt ₃	Pt
W (Ry)	calculada	0.29	0.47	0.49	0.53	0.54
	experimental ^a	0.29	0.48		0.55	0.57
$n(E_F)$	(Ry celda) ⁻¹ total	234.0 ^b 168.0 ^c	152.4 ^b 108.4 ^c	136.5	114.4	124.0
	(Ry átomo) ⁻¹ Ni	58.5 ^b 42.0 ^c	43.8 ^b 31.4 ^c	39.6	54.0	
	(Ry átomo) ⁻¹ Pt		25.8 ^b 14.3 ^c	25.5	20.5	31.0
				$a = 3.82$ $c = 3.58$ $a = 3.86$ $c = 3.61$	3.89	3.99
a_0 (Å)	calculada	3.49 ^{b,c}	3.64 ^{b,c}			
	experimental	3.52	3.65		3.82 ^d	3.92
B (Mbar)		2.20 ^b 2.19 ^c	2.52 ^b 2.49 ^c	2.99	3.29	3.15
		10.1 ^b 7.3 ^c	6.6 ^b 4.7 ^c	5.9	5.0	5.4
ΔE (Ry/celda)			-0.092 ^b -0.017 ^{c,e}	-0.102	-0.112	

^a Del espectro de fotoemisión de Shevchik y Bloch (1977).^b Para el cálculo espín restringido.^c Para el cálculo espín polarizado.^d Ley de Vegard.^e Con respecto al níquel espín polarizado.

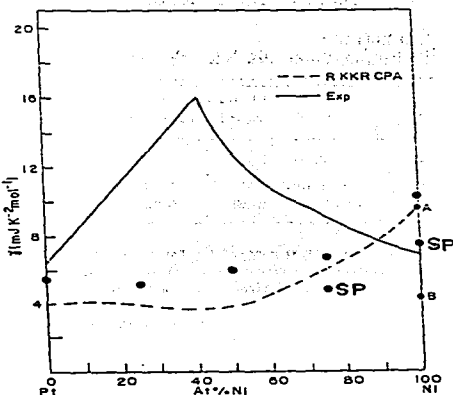
En la figura 4.14 representamos el valor del coeficiente del calor específico electrónico como función de la concentración de níquel. La figura está adaptada de la que aparece en Staunton *et al.*¹⁵; los resultados obtenidos en este trabajo constituyen una pobre aproximación a las mediciones experimentales, como ocurre con todos los cálculos que no incluyen correcciones por los efectos de muchos cuerpos (como el de Staunton *et al.* representado en la misma figura). Conviene recordar, sin embargo, que las mediciones están tomadas en muestras de las fases desordenadas y que nuestros cálculos corresponden a las fases ordenadas.

En la tabla 4.5 agrupamos nuestros resultados de los cálculos con polarización del espín, es decir, de las fases magnéticas. Para el níquel puro obtenemos un momento magnético menor que el valor experimental; para el Ni₃Pt obtenemos momentos magnéticos por átomo y total mayores que los obtenidos experimental-

¹⁵ Staunton *et al.* (1983).

Figura 4.14

Coefficiente del calor específico electrónico. La línea continua representa los valores experimentales; la discontinua los resultados del cálculo CPA para las fases paramagnéticas de Staunton *et al.* (1983). Los puntos marcados A y B corresponden, respectivamente, al cálculo paramagnético de Moruzzi *et al.* (1978) y al cálculo ferromagnético de Callaway y Wang (1977). Nuestros resultados están marcados con puntos; la leyenda SP indica un cálculo con polarización del espín.



mente. En los dos casos, el error es menor del 20%. La energía de magnetización es negativa para ambos e indica la estabilización del sistema por la aparición de momento magnético.

El estudio amplio de la estructura electrónica del sistema níquel-platino que reportamos produce resultados cuya interpretación está consistentemente en buen acuerdo con los datos experimentales. Nuestros resultados sufren de las limitaciones de la teoría que empleamos y confirman que la aproximación monoeléctronica y la aproximación local al funcional de la densidad producen resultados esencialmente correctos, pero dejan sin explicación algunos detalles.

La interpretación de la densidad de estados revela la presencia del proceso denominado magnetismo covalente en el compuesto Ni₃Pt; el desdoblamiento de las bandas por la polarización del espín no es rígido y está modificado por efectos de enlace químico.

El empleo del potencial autoconsistente del cálculo LMTO dentro del método de cúmulos genera algunos problemas. Las condiciones a la frontera impuestas en este último no alcanzan a describir correctamente el sistema: la densidad de estados no tiene toda la estructura encontrada en el cálculo LMTO y el nivel de Fermi que resulta no es el adecuado. Es posible que estos defectos se deban a limitaciones inherentes al método de cúmulos; en particular, a la transferencia de carga entre el medio y el cúmulo. Sin embargo, mediante el empleo de una hipótesis *ad hoc* fuimos capaces de utilizar los resultados de este cálculo y de estudiar el momento magnético del níquel en función del entorno atómico local. Encontramos que la

Tabla 4.5
Resultados de los cálculos LMTO para las fases ferromagnéticas

	m (μ_B /átomo)		m (μ_B /celda)		ΔE_{mag} (Ry/celda)	
	d	total	experimental	calculada experimental		
Ni	0.46	0.47	0.55		-0.025	
Ni ₃ Pt	Ni 0.60 Pt 0.27	0.61 0.30	0.49 0.25	0.53	0.43	-0.001

magnetización depende fuertemente del entorno y que presenta un máximo cuando el número de primeros vecinos de tipo níquel es menor al que tiene en la fase ordenada. Este último resultado es un tanto ambiguo. En la fase desordenada, los átomos de níquel tienen un entorno de primeros vecinos que incluye, en promedio, entre ocho y nueve átomos de platino. Nuestros resultados no son completamente conclusivos en lo que se refiere a la magnetización de tales átomos de níquel. Es necesario realizar cálculos para algunos cúmulos que representen esta situación, es decir, cúmulos con nueve y diez átomos de platino como primeros vecinos. A pesar de esto, nuestros cálculos confirman las ideas previas acerca de cómo el momento magnético del níquel depende de su entorno químico.

De esta manera, hemos logrado nuestros objetivos en el estudio del sistema níquel-platino. Es necesario complementar el presente estudio con el cálculo de las fases magnéticas de los otros compuestos ordenados y estudiar también en éstos el efecto del entorno químico sobre el momento magnético. Los resultados de tal cálculo ayudarán a establecer la confiabilidad del presente tratamiento del método de cúmulos.

Un resultado adicional de este trabajo es la adaptación, aplicación y ejecución de los programas de computadora que permiten realizar los cálculos. Disponemos ahora de un método confiable, bien conocido por nosotros, y de la experiencia necesaria para realizar cálculos de bandas de alta precisión. Actualmente, tenemos cálculos en proceso para otros sistemas cuyas propiedades son tan diversas y complejas como las del sistema níquel-platino, y que este tipo de cálculos puede ayudar a comprender.

Apéndice A

SUMAS DE MADELUNG

El proceso que busca y asegura la autoconsistencia del potencial cristalino en el método LMTO requiere del cálculo de la contribución electrostática al potencial debida a la transferencia de carga en la aleación. Aun cuando la transferencia de carga en los compuestos intermetálicos que estudiamos es muy pequeña, su contribución al proceso de autoconsistencia no puede ser despreciada. (La energía de Madelung típica de una de estas aleaciones es de alrededor de 1 Ry. Esta es del mismo orden de magnitud que la diferencia de energías totales calculadas para dos constantes de malla distintas de la misma aleación, e incluso del mismo orden de la diferencia entre las energías totales calculadas para dos composiciones distintas.) Presentamos aquí algunas consideraciones concernientes a la manera en que estas constantes han sido evaluadas en el presente trabajo.

Es bien conocida la dificultad asociada con la obtención de sumas de Madelung correctamente convergidas. Los problemas obvios son la naturaleza oscilante de la suma y el largo alcance de la interacción electrostática. Los métodos "directos", los que evalúan directamente la suma, pueden conducir a desesperantes inconsistencias. Vamos a describir en este apéndice cómo pasamos por todas ellas y cómo las resolvimos.

La suma de Madelung se define como

$$V(0) = \sum_{i=1}^r \sum_{m=0}^d q_m |\mathbf{r}_i + \mathbf{s}_m|^{-1}. \quad (\text{A.1})$$

En esta ecuación, i es un índice que identifica a cada punto de la malla, m es un índice para cada átomo de la base, q_m es su carga (en el caso de las aleaciones esta carga es fraccional y pequeña; en todos los casos, la suma de estas cargas sobre los átomos de la base vale cero); \mathbf{r}_i es el vector de posición del punto i -ésimo de la malla y \mathbf{s}_m el vector de posición del m -ésimo átomo de la base *relativo* al i -ésimo punto de la malla; las sumas corren sobre todos los átomos de la base (suma sobre m) y sobre todos los puntos de la malla (suma sobre i); la prima en esta suma indica que, para $i = 1$, se excluye a la $m = 0$ (autointeracción del átomo central).

La primera posibilidad que exploramos (basados en la premisa general de nuestros tiempos de grandes computadoras que se puede enunciar como "primero programalo y después averiguas") fue el cálculo directo a partir de (A.1). Para este fin necesitábamos calcular la distancia y la identidad de un gran número de átomos alrededor de un átomo central. (Con este gran número esperábamos aproximar la suma, que se extiende sobre el cristal infinito.) En el sólido cristalino ordenado, esta información se obtiene fácilmente a partir de la malla y la base del cristal; un sencillo programa de computadora puede ir calculando esta información para celdas que se encuentran cada vez más alejadas del átomo central. La in-

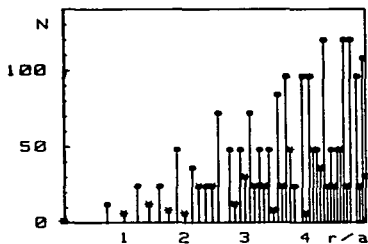
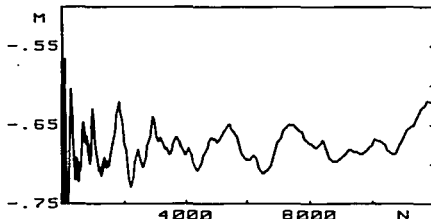


Figura A.1
Número e identidad de los vecinos de un átomo de platino en Ni_3Pt . El símbolo (●) representa átomos de níquel; el símbolo (*), átomos de platino.

formación resultante puede representarse como lo hacemos en la figura A.1; estos resultados corresponden a un átomo central de platino en el compuesto Ni_3Pt . En general, extendemos el cálculo hasta incluir unos veinte mil átomos.

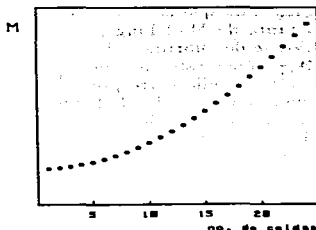
Figura A.2
Suma de Madelung parcial como función del número de capas sumadas. Este cálculo incluye diez mil átomos.



Para facilitar la convergencia del cálculo (ecuación A.1), nuestra primera precaución consistió en agrupar la suma de tal manera que cada sumando correspondiese a una fórmula unidad, es decir, sumamos unidades neutras: en Ni_3Pt sumamos la contribución de tres átomos de níquel y uno de platino cada vez. Sin embargo, la relación entre el número de vecinos de un tipo y el número de vecinos del otro, a una distancia dada, no corresponde necesariamente a la estequiometría. Así, para sumar unidades neutras es necesario, en algunos casos, tomar átomos de dos capas distintas. Así sucede con las últimas capas de vecinos: para terminar con un número total de átomos que corresponda con la estequiometría, es necesario truncar la serie sin considerar todos los átomos cuyas distancias se conocen. Incluimos en este cálculo una precaución adicional: debido a la simetría cúbica de la malla de los compuestos que estudiamos, la forma del cúmulo finito que empleamos para aproximar la suma es cúbica. Disponíamos de información acerca de los vecinos del átomo central localizados en un cubo alrededor de éste.

Figura A.3

Suma de Madelung parcial como función del número de celdas unitarias por lado en el cubo considerado. La carga sobre el átomo de platino excede la carga sobre tres átomos de níquel en un milésimo de la carga sobre el platino.



Por lo tanto, las capas de vecinos exteriores no están completas y esto puede desbalancear el cálculo al incluir parcialmente algunas capas. De esta manera, excluimos del cálculo a las capas de vecinos localizadas fuera de la esfera de mayor radio que se puede inscribir dentro del cubo. El resultado de este tipo de cálculo está representado en la figura A.2. Es evidente que este método no alcanza la convergencia.

La siguiente hipótesis que consideramos fue basada en la conservación de la simetría. La esfera del cálculo anterior no representa la simetría de la malla cristalina. En lugar de eliminar a los átomos que están fuera del cubo, podemos ponderar su contribución y conservar así la simetría. Los átomos que están dentro del cubo son incluidos y es con los átomos de la superficie con los que aseguramos la electroneutralidad y la conservación de la simetría. Para esto, ponderamos la contribución de un átomo en la superficie de acuerdo con su posición. Así, los átomos en una cara del cubo contribuyen con $\frac{1}{2}$, los que están en una arista contribuyen con $\frac{1}{4}$ y los que están sobre un vértice, con $\frac{1}{8}$. Recalizamos este cálculo para cubos que incluyeran diversos números de celdas unitarias por lado. En la figura A.3 presentamos el primer resultado que obtuvimos.

La suma parcial de Madelung crece monótonamente (siguiendo claramente una parábola) con el número de celdas unitarias incluido. No hay convergencia, pero lo más sorprendente es el comportamiento regular de la suma. A diferencia de los resultados anteriores, éstos no oscilan bruscamente. La causa de este comportamiento debía ser un error regular, sistemático. Finalmente lo encontramos: las cargas de los átomos del compuesto para este cálculo fueron asignadas a partir de los resultados preliminares que el mismo programa LMT0 había generado. La carga calculada por este programa no es exactamente la que neutraliza una fórmula estequiométrica; descubrimos una carga resultante de una parte en mil para cada fórmula unidad. Después de corregir esta pequeña diferencia, es decir, al garantizar exactamente la electroneutralidad de la fórmula unidad, logramos una rápida convergencia.

Con la inseguridad producida por nuestros anteriores fracasos decidimos ase-

gurarnos de que este método es correcto reproduciendo valores conocidos de la constante de Madelung para estructuras iónicas. En el estudio de la literatura relevante descubrimos, de paso, que este método se conoce como el de Evjen¹.

Aplicamos este método inicialmente a la malla de NaCl. La estructura del cloruro de sodio corresponde a una malla cúbica simple con una base de cuatro átomos. La suma de Madelung puede empezar a calcularse para el cúmulo con el menor número posible de celdas que ya contenga, al menos, la capa de primeros vecinos y un átomo central. Este cúmulo incluye ocho celdas cúbicas. El siguiente cúmulo cúbico, con un átomo en el centro, tiene cuatro celdas por lado (es decir, sesenta y cuatro celdas cúbicas). Y en general para esta estructura, todos los cúmulos con un átomo en el centro tienen lados de un número par de celdas. Para doce celdas por lado, obtenemos convergencia a cuatro cifras significativas.

Sin embargo, este método revela su inocencia cuando pasamos a una estructura del tipo de la del cloruro de cesio. La malla es, nuevamente, cúbica simple, pero la base es ahora de dos átomos. En contraste con la estructura del cloruro de sodio, ahora sí es posible construir cúmulos, con un átomo en el centro, que tengan lados con un número de celdas par o impar. El método de Evjen produce resultados que convergen a dos valores distintos, que dependen de que el número de celdas por lado del cúmulo sea par o impar. Los cúmulos con número de celdas par, convergen rápidamente al valor de 3.60 para la constante de Madelung; los de número impar convergen rápidamente a un valor de 0.44. El valor reportado corresponde precisamente con el promedio de estos dos números: 2.02.

Aun cuando garantizamos la electroneutralidad del cúmulo, es decir, la ausencia de un monopolo, los cúmulos con esta simetría presentan momentos dipolares y cuadrupolares que son responsables de la oscilación entre dos extremos de convergencia. Los cúmulos con lados de número par de celdas tienen un momento cuadrupolar de la misma magnitud y de signo opuesto que el de los cúmulos que tienen un lado de número impar de celdas. Al tomar la media entre los límites de convergencia de las dos sumas, modelamos un sistema con momento cuadrupolar cero, y el valor así obtenido es el correcto. Una vez reconocida la necesidad de esta precaución, el método de Evjen puede ser empleado exitosamente.

Sin embargo, y con el fin de hacernos de un método confiable y aplicable en todos los casos sin excesivas precauciones, estudiamos los métodos de Ewald y Fourier. La adaptación que realizamos del método de Fourier está basada en un trabajo de Harris². Estos dos métodos comparten un abordaje distinto del problema: en lugar de buscar una manera efectiva de agrupar los términos de la expresión (A.1), la modifican empleando una identidad para el inverso de la

¹ Cfr., por ejemplo Berry *et al.* (1980).

² Harris (1975).

distancia. Así, los métodos de Ewald y Fourier corresponden a las identidades

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-r^2 z^2} dz \quad \text{Ewald ;} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ikr} \quad \text{Fourier .} \quad (\text{A.3})$$

El esquema de procedimiento es similar en ambos casos. Realizamos la sustitución y encontramos fórmulas analíticas cerradas para las expresiones o, en el peor de los casos, sumas rápidamente convergentes.

Procediendo de esta forma es fácil ver que el método de Ewald conduce a expresiones que incluyen la *función error*, de evaluación complicada. Esta razón nos hizo preferir el método de Fourier que describimos a continuación.

Primero, reescribimos (A.1) en la forma

$$V(r_i) = q_0 \sum_{j \neq i} |r_j - r_i|^{-1} + \sum_{m=1}^d q_m |r_j - r_i + s_m|^{-1}, \quad (\text{A.4})$$

donde hemos separado la contribución de los átomos que están en los puntos de la malla, de la contribución del resto de los átomos de la base (la condición $j \neq i$ en el primer término elimina la autointeracción; los límites de la suma sobre m en el segundo término excluyen al átomo que está en el punto de la malla). Al sustituir la identidad (A.3) en esta expresión, obtenemos

$$V(r_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} \sum_{j \neq i} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ik \cdot (r_j - r_i)} + \sum_{m=1}^d \frac{q_m}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ik \cdot (r_j - r_i + s_m)}, \quad (\text{A.5})$$

que, después de intercambiar el orden de las sumas y la integral y reagrupar los términos convenientemente, toma la forma

$$V(r_i) = \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{dk}{k^2} \left[\sum_j e^{-ik \cdot (r_j - r_i)} \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-ik \cdot s_m} \right] - q_0 \right], \quad (\text{A.6})$$

en donde restamos explícitamente el término de q_0 para retirar la restricción $i \neq j$ en la primer suma. Los problemas de convergencia *debidos a este término* son heredados por la integral sobre k que haremos excluyendo una región infinitesimal alrededor de $k = 0$; esta restricción está representada por la prima sobre el signo de la integral.

En seguida empleamos la identidad

$$\sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)} \equiv \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{\mu}), \quad (\text{A.7})$$

en la que los \mathbf{k}_{μ} son los vectores de la malla recíproca (la asociada con la malla directa definida por los vectores \mathbf{r}_j); v_0 es el volumen de la celda unitaria de la malla directa; $\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{\mu})$ es la función delta de Dirac.

Sustituimos (A.7) en (A.6) para obtener:

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \left(\frac{8\pi^3}{v_0} \sum' \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{\mu}) \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - q_0 \right), \quad (\text{A.8})$$

invertimos ahora el orden de la suma y la integral

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{\mu}) \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} q_0, \quad (\text{A.9})$$

integramos el primer término para obtener

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' \left[\frac{1}{k_{\mu}^2} q_0 + \sum_{m=1}^d \frac{q_m}{k_{\mu}^2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} q_0, \quad (\text{A.10})$$

agrupamos los términos que no dependen de la base

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} \left[\frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} - \int' k^{-2} d\mathbf{k} \right] + \frac{4\pi}{v_0} \sum_{m=1}^d q_m \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu}\cdot\mathbf{s}_m}. \quad (\text{A.11})$$

El primer término depende solamente de la estructura de la malla (no de la base); definimos:

$$C = \left[\frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} - \int' k^{-2} d\mathbf{k} \right], \quad (\text{A.12})$$

para obtener finalmente

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} C + \frac{4\pi}{v_0} \sum_{m=1}^d q_m \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu}\cdot\mathbf{s}_m}. \quad (\text{A.13})$$

Hemos reducido el problema a evaluar la suma del segundo término. La suma de Madelung es real, así que podemos tomar sólo la parte real de la exponencial

compleja: $\cos(\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{s}_m)$. Para evaluar esta suma serán de utilidad las identidades

$$\sum_{\omega=1}^{\infty} \frac{\cos \gamma \omega}{\omega^2} \equiv \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi \gamma}{2} + \frac{\gamma^2}{4}, \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi \quad \text{y} \quad (\text{A.14})$$

$$\sum_{\omega=-\infty}^{\infty} \frac{\cos \gamma \omega}{\omega^2 + \alpha^2} \equiv \frac{\pi \cosh \alpha(\pi - \gamma)}{\alpha \sinh \alpha \pi}, \quad \alpha \neq 0; \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi. \quad (\text{A.15})$$

Los compuestos de níquel-platino con los que trabajamos tienen mallas cúbicas. Así, al desarrollar las expresiones para la malla ortorrómbica, incluimos todos los casos que tratamos. Supongamos que las constantes de esta malla ortorrómbica son a , b y c ; entonces, los vectores de la malla recíproca son $\mathbf{k}_\mu = (2\pi u/a, 2\pi v/b, 2\pi w/c)$ con u , v y w enteros (o cero). La ecuación (A.13) en este caso particular se convierte en

$$V(r_i) = \frac{q_0 C}{2\pi^2} + \frac{1}{\pi abc} \sum_{m=1}^d q_m \sum'_{u,v,w} \frac{\cos(2\pi u x_m/c) \cos(2\pi v y_m/b) \cos(2\pi w z_m/c)}{(u/a)^2 + (v/b)^2 + (w/c)^2}. \quad (\text{A.16})$$

Empleamos las identidades (A.14) y (A.15) para realizar la suma sobre u , v y w ; y encontramos:

$$V(r_i) = \frac{q_0 C}{2\pi^2} + \frac{c\pi}{ab} \sum_{m=1}^d q_m \left[\frac{1}{3} - \frac{2z_m}{c} + \frac{2z_m^2}{c^2} + \sum'_{n,v} \cos\left(\frac{2\pi n z_m}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi v y_m}{b}\right) \frac{\cosh(R_{uv}(1 - 2z_m/c))}{R_{uv} \sinh R_{uv}} \right], \quad (\text{A.17})$$

con $R_{uv} = \pi [(cu/a)^2 + (cv/b)^2]^{1/2}$. Para obtener (A.17) distinguimos la dirección z escogiéndola de tal modo que todos los átomos de la base tengan $z_m \neq 0$.

Programamos la expresión (A.17) para calcular las sumas de Madelung que necesitamos. En las máquinas personales de las que disponemos a la sazón, el resultado de la suma converge a seis cifras significativas en unos diez segundos³.

³ Esta mención del tiempo de computadora responde a una mención similar en el artículo de Harris (cfr. nota 2). En 1971, Harris dice: [The calculation ... takes 5-10 minutes on a good desk calculator].

Apéndice B

DESCOMPOSICIÓN DE LA DENSIDAD DE ESTADOS TIPO d

La densidad de estados electrónicos que se obtiene en un cálculo de estructura electrónica puede interpretarse directamente de acuerdo con la densidad de estados local por átomo. Así es como la hemos presentado en este trabajo. Sin embargo, es posible obtener una interpretación más detallada analizando la simetría de los estados electrónicos que la constituyen (y, en ocasiones, este análisis es imprescindible, por ejemplo, cuando los centros de las bandas de los átomos que constituyen una aleación están muy cercanos). En este apéndice presentamos las consideraciones necesarias para realizar tal análisis en el método de cálculo LMTO.

Contribuciones e_g y t_{2g}

La aproximación orbital, es decir, el empleo de funciones de onda de una sola partícula, nos permite una interpretación en términos familiares de los resultados de un cálculo mecánico-cuántico. Después de todo, uno siempre se las arregla para que la teoría más complicada acabe por tener alguna función que pueda ser identificada como el cuadrado de la función de onda de una sola partícula¹ (la densidad de una sola partícula) y en el peor de los casos estamos dispuestos a inventar cuasipartículas con tal de disponer de esta interpretación. De tal manera, realizamos distintas proyecciones para analizar el origen (la correspondencia) de las características de la curva de densidad de estados en términos del tipo de los átomos, la simetría de los estados electrónicos y la dirección de los orbitales. Es costumbre proyectar la curva de densidad de estados sobre cada tipo de átomo y sobre los distintos tipos de estados electrónicos (definidos por su índice de momento angular); además, obtenemos información sobre el tipo de interacciones entre los átomos (enlace químico) cuando proyectamos sobre las componentes de momento angular de los electrones tipo d en presencia de un campo cristalino cúbico.

La teoría de grupos permite conocer el efecto de la simetría del operador hamiltoniano sobre sus soluciones; no determina la solución exacta, pero al imponerles algunas de las características que deben satisfacer debido a la simetría, determina algunas de sus propiedades, principalmente la degeneración. Así por ejemplo, para un potencial esféricamente simétrico, la simetría de las soluciones debe corresponder a alguna de las representaciones del grupo de simetría de la esfera; esta condición permite la conocida clasificación de las soluciones en s , p , d , f ,

¹ Nos referimos al esquema de una sola partícula o esquema monoeléctrico aún en el caso del campo autoconsistente. Es de una sola partícula porque se puede identificar una partícula (a diferencia de una función de onda de muchos cuerpos donde esta identificación es imposible), y no porque se desprecien las interacciones entre las partículas.

etcétera. Cuando el hamiltoniano no tiene simetría esférica, la clasificación de las soluciones es distinta y corresponde a las propiedades de transformación del grupo de simetría que describa la simetría del operador hamiltoniano. Sin embargo, es posible conservar la identificación de las soluciones obtenidas para el grupo esférico (es decir, la clasificación en s , p , d ...) como una aproximación. De esta manera, un electrón que está descrito por una solución de tipo d para un potencial esféricamente simétrico sufrirá efectos característicos ante un potencial de menor simetría. Estos efectos serán distintos de los que sufrirá un electrón descrito por un estado p , por ejemplo.

La aproximación que consiste en conservar la clasificación de las soluciones para el potencial esférico puede justificarse en los términos de la teoría de perturbaciones. Resolvemos el problema ante un potencial esférico e incluimos la parte del potencial que reduce la simetría como una perturbación. Las soluciones del hamiltoniano completo tienen una correspondencia unívoca con las soluciones de la parte esférica. La teoría de grupos permite conocer esa correspondencia sin tener que resolver explícitamente el problema (es decir, sin tener que calcular las soluciones perturbadas). Así, los niveles energéticos descritos por funciones de tipo d ante la parte esféricamente simétrica del hamiltoniano (con degeneración quintuple) se transformarán, frente a una perturbación con simetría octaédrica, de una manera específica. Su función de onda será, en el caso general, una combinación lineal de las funciones de base de una de las dos representaciones irreducibles consistentes con su valor de momento angular. Estas representaciones son la E_g (doblemente degenerada) y la T_{2g} (triplemente degenerada). Cualquier función que describa al electrón d podrá ser clasificada como perteneciente a una representación o a la otra, sin ambigüedad. De hecho, esta función será necesariamente una combinación lineal de las dos funciones linealmente independientes que constituyen la representación E_g o de las tres funciones linealmente independientes que constituyen la representación T_{2g} . Existe una base particularmente conveniente para las dos representaciones mencionadas: la de los armónicos esféricos reales. Los armónicos esféricos ($x^2 - y^2, z^2$) forman una base de la representación E_g ; los armónicos esféricos (xy, yz, xz) forman una base de la representación T_{2g} .

La proyección de las funciones de onda de los estados de tipo d , para un potencial de perturbación octaédrico, sobre los estados E_g y T_{2g} , es exacta. Sin embargo, proviene de una aproximación: el esquema monoeléctrico. Así, para la descomposición de la densidad de estados en sus componentes de momento angular suponemos que la configuración del metal de transición está caracterizada por una configuración basal d^n razonablemente bien definida. El entorno de tal ion dentro de una malla cristalina no es ya esféricamente simétrico. Los otros iones y los otros electrones producen un potencial con menor simetría. De esta manera, los electrones tienen posiciones espaciales energéticamente más favorables que otras (para evitar regiones de alta densidad electrónica). Es posible hacer cuantitativa (aproximada) esta descripción cualitativa (exacta). La aproximación más sencilla es que este efecto puede ser descrito en términos puramente electrostáticos: los

de un potencial de *campo cristalino*. Aun cuando no es necesaria esta aproximación para asignar la naturaleza de las soluciones, su empleo ilustra claramente el mecanismo físico que produce el rompimiento de la degeneración.

El efecto de un potencial de campo cristalino, con simetría cúbica, sobre los electrones de tipo *d* de un metal, es bien conocido². Los cinco niveles degenerados (en la simetría esférica del espacio libre), correspondientes a distintos valores de la componente conocida del momento angular, se agrupan ahora en dos conjuntos de orbitales con energías distintas: e_g y t_{2g} ³. La energía característica de cada uno de estos dos grupos de niveles, así como la separación entre ellos, su orden relativo, etcétera, dependerá de las características del problema particular que nos ocupe: su simetría detallada (octaédrica, tetraédrica, cúbica, etcétera; la identidad de los átomos vecinos, su número) y la carga o la polaridad de los átomos vecinos. Pero en todos los casos, el desdoblamiento ocurrirá en dos grupos de niveles con propiedades de simetría bien definidas. El estudio de ellos proporcionará información cualitativa acerca del enlace químico que existe entre los átomos.

Los sistemas para los que funciona mejor la aproximación de campo cristalino son las moléculas. En particular, las moléculas de metales de transición. Sin embargo, esta aproximación se aplica con éxito razonable en el caso de sólidos moleculares de metales de transición. Ahí es posible reconocer moléculas, es decir, grupos de átomos, en las que el metal de transición ocupa una posición de alta simetría. Además, no es demasiado inexacto suponer que el resto de los átomos que constituyen la molécula y que se enlazan al átomo central (ligantes) son iones cargados. Así, los resultados de la aplicación de los métodos de campo cristalino en los sólidos moleculares incluyen una satisfactoria explicación de su color, sus propiedades magnéticas y sus propiedades espectroscópicas, por ejemplo.

A menudo llevamos esta aproximación un paso más allá y la aplicamos a la densidad de estados electrónicos, proyectada por sitio de la malla, de un sistema cristalino metálico. Los átomos no tienen ahora un entorno iónico bien definido. (Aun cuando es posible definir iones en los sólidos cristalinos metálicos, la definición implica la separación entre electrones de conducción y electrones de *core*. De esta manera, todos los "iones" en este metal tienen la misma carga.) La utilidad de este análisis consiste en que permite estudiar en detalle las curvas de densidad de estados, y asignar el origen de los aspectos sobresalientes de ésta (picos, hombros, mesetas) a la interacción de un átomo con los de su entorno inmediato. Es decir, estudiar la curva de densidad de estados en términos del enlace químico.

² Cfr., por ejemplo, Huheey (1975).

³ Utilizamos mayúsculas para referirnos a la representación del grupo de simetría: E_g , T_{2g} . Utilizamos minúsculas para referirnos al tipo de función monoeléctronica que describe al electrón: e_g , t_{2g} . Al hacerlo, estamos ignorando otra convención usual: el empleo de mayúsculas para las funciones polielectronicas.

El LMTO es un método de bandas. Obtiene la relación de dispersión $E(\mathbf{k})$ para los vectores \mathbf{k} en la cuña irreducible de la zona de Brillouin. La densidad de estados es, entonces, la integral de las bandas de energía en toda esa zona. Como en todos los métodos de bandas, el empleo de la simetría "traslacional"⁴ reduce el problema de la función de onda electrónica que se extiende en el cristal infinito, a través del empleo de la simetría de la malla, a un problema dentro de la primera zona de Brillouin (en espacio \mathbf{k}).

La densidad de estados en el esquema LMTO es una función muy complicada⁵. Resulta del empleo de un esquema de interpolación, para aproximar la siguiente integral en espacio \mathbf{k} :

$$N_{il}(E) = (2\pi)^{-3} \Omega \sum_j \int_{ZB} d\mathbf{k} C_{ilj}^k \delta(E - E_j(\mathbf{k})), \quad (\text{B.1})$$

donde los números C_{ilj}^k , denominados *caracteres* tl , están normalizados con respecto a su suma sobre \mathbf{k} , l y j . Representan la proyección de la densidad de estados total de una celda sobre los distintos tipos de átomos (l), los distintos átomos de ese tipo (j) y las distintas componentes de momento angular (l); todo esto para cada punto de la zona de Brillouin.

Los caracteres tl se calculan de la ecuación,

$$C_{ilj}^k = \sum_{q'm} |A_{Lj}^k|^2 + (\phi_{\nu il}^2) \sum_{q'm} |B_{Lj}^k|^2, \quad (\text{B.2})$$

donde se suman cantidades que dependen del número cuántico azimutal, m , que corresponde a la componente del momento angular sobre un eje arbitrario. El problema que nos interesa resolver en este apéndice es precisamente cuál es la combinación, para los electrones tipo d , de las componentes de distinta m que se agrupan bajo cada una de las denominaciones e_g y t_{2g} .

En la ecuación anterior, los coeficientes A_{Lj}^k y B_{Lj}^k están dados por

$$\begin{aligned} A_{Lj}^k &= \left[a_{Lj}^k - \gamma_l \sum_{L'} a_{L'j}^k S_{LL'}^k \right] / \left[\sqrt{s/2} \phi_l(-) \right], \\ B_{Lj}^k &= \left[a_{Lj}^k \omega_l(-) - \gamma_l \omega_l(+) \sum_{L'} a_{L'j}^k S_{LL'}^k \right] / \left[\sqrt{s/2} \phi_l(-) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

⁴ Estrictamente hablando el sólido cristalino no tiene simetría traslacional sino cristalina. Es decir, el sistema no es invariante para una traslación arbitraria, sino para una traslación por un vector de la malla.

⁵ Skriver (1984).

donde aparecen las constantes de estructura, $S_{LL'}^k$, definidas según

$$S_{LL'}^k = g^{l'm',lm} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{S}{R} \right)^{l'+l+1} \left[\sqrt{4\pi} i^{l'+l} Y_{l'+l}^{m'-m}(\hat{\mathbf{R}}) \right]^* \quad (\text{B.4})$$

En esta definición es donde aparece explícitamente, por única vez, la dependencia en el parámetro m , a través de los armónicos esféricos $Y_{l'm}''$.

Nuestro primer intento para lograr la separación de la densidad de estados de tipo d en sus componentes e_g y t_{2g} corrió a lo largo de la línea que podríamos denominar "fuerza bruta": intentamos transformar los armónicos esféricos complejos que aparecen en la ecuación (B.4) en armónicos esféricos reales mediante operadores de proyección. Después de obtener, de esta manera, una fórmula para los coeficientes A_{Lj}^k y B_{Lj}^k en términos de unos nuevos índices de momento angular, L , es decir, los coeficientes A_{Lj}^k y B_{Lj}^k , reconstruimos la expresión (B.2) para obtener los caracteres tl en esta nueva base de representación. Finalmente, buscamos la combinación lineal de los caracteres tl en la base original, la base de armónicos esféricos complejos, que produce los caracteres tl en la representación de armónicos esféricos reales. De esta manera obtenemos una relación de la forma

$$C_{lLj}^k = \sum_m b_{lmj}^k C_{lLj}^k, \quad (\text{B.5})$$

que nos permite combinar los resultados del programa de computadora (es decir, los caracteres tl en la representación compleja) para obtener los caracteres tl en la representación real. Estas cinco contribuciones se dividen en dos grupos: uno de tres para el t_{2g} y otro de dos que constituye el e_g .

Sin embargo, en algún momento nos dimos cuenta de que este complicado y tedioso proceso, si bien es estrictamente formal, no es indispensable. Después de todo, la densidad de estados, que es la función que estamos tratando de descomponer en otra base, es una función esféricamente simétrica. Como tal, admite una representación dentro de cualquier base completa de esa simetría. Es decir, la densidad de estados que obtenemos, de acuerdo con las ecuaciones señaladas anteriormente, en función de armónicos esféricos complejos, puede escribirse alternativa e indistintamente como una suma de proyecciones en la misma base compleja, o directamente en la base de armónicos esféricos reales. Es decir,

$$N_i(E) = \sum_m C_m \int_{\Omega} \rho_i(\mathbf{r}, E) |Y_L(\hat{\mathbf{r}})|^2 d\mathbf{r}, \quad (\text{B.6})$$

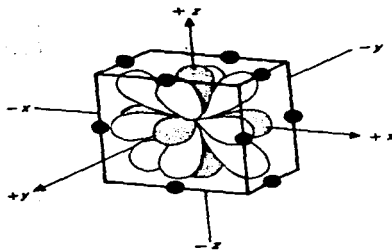


Figura B.1
Orbitales d en una red cristalina fcc. Las doce esferas representan a los doce primeros vecinos. Los orbitales e_g están sombreados; los t_{2g} no lo están.

o bien,

$$N_i(E) = \sum_{\nu} C_{\nu} \int_{\Omega} \rho_i(r, E) |Y_L(\hat{r})|^2 dr. \quad (\text{B.7})$$

Y a partir de la ecuación (B.7), la separación en contribuciones e_g y t_{2g} es inmediata.

Los armónicos esféricos reales, para los electrones correspondientes a la simetría d , están representados esquemáticamente en la figura B.1. El efecto de un grupo de cargas puntuales, o de átomos o iones polarizables, colocado en las posiciones mostradas, será distinto sobre los distintos orbitales. Así es claro que el efecto sobre tres de estos orbitales (t_{2g}), los que apuntan en la dirección de los vecinos (es decir, hacia las aristas del cubo), es distinto del efecto sobre los otros dos orbitales (e_g), los cuales están dirigidos entre los vecinos (o sea, hacia los centros de las caras del cubo).

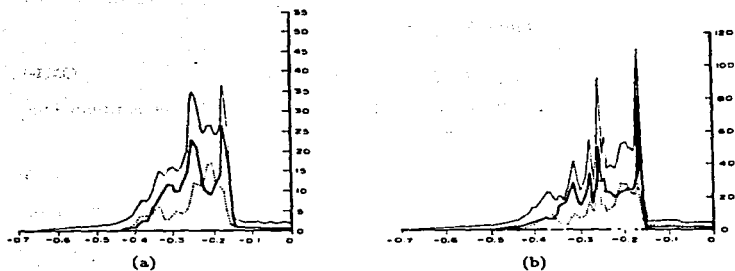
Para transformar la densidad de estados d de la representación en armónicos esféricos complejos, en armónicos esféricos reales, procedemos de la siguiente manera: la densidad de estados d es una función de la forma

$$n_d(E) = \sum_m C_m n_{dm}(E), \quad (\text{B.8})$$

donde $n_{dm}(E)$ es la contribución de una componente dada de momento angular (m) a la densidad de estados d y el coeficiente C_m es su peso. Esta contribución proviene de la integral, en la esfera de Wigner-Seitz, de una función esféricamente simétrica

$$n_{dm}(E) = \int_{\Omega} \rho_{dm}(r, E) dr = \int_{\Omega} \rho_d(r, E) |Y_{lm}(\hat{r})|^2 dr. \quad (\text{B.9})$$

En esta ecuación, $|Y_{lm}(\hat{r})|^2$ es un armónico esférico complejo. Las identidades que


Figura B.2

Densidad de estados ϵ_g y t_{2g} para cobre puro. (a) Resultados de Stocks *et al.* (1971). (b) Resultados de este trabajo.

permiten escribir los armónicos esféricos complejos como combinaciones lineales de los armónicos esféricos reales son

$$Y_{lm}(\hat{r}) = \sqrt{2} \left(\frac{m}{|m|} r Y_{l|m|}^I(\hat{r}) + Y_{l|m|}^P(\hat{r}) \right), \quad m \neq 0; \quad (\text{B.10})$$

$$Y(\hat{r}) = Y_{l0}(\hat{r}), \quad m = 0. \quad (\text{B.11})$$

Donde Y_{lm}^P y Y_{lm}^I son armónicos esféricos reales par e impar respectivamente. Los armónicos esféricos complejos están escritos en la fase de Condon y Shortley⁶.

Así, después de invertir el orden de la suma y la integral, y reemplazar los armónicos esféricos complejos por reales, obtenemos

$$n_{d\nu}(E) = \int_{\Omega} \rho_d(r, E) |Y_{l\nu}(\hat{r})|^2 dr, \quad (\text{B.12})$$

donde el índice ν reemplaza al índice m en la identificación de los armónicos esféricos. El coeficiente de la combinación t_{2g} en términos de los antiguos coeficientes (de la representación compleja) es

$$C_{t_{2g}} = \frac{1}{2}(C_{-2} + C_2) + (C_{-1} + C_1), \quad (\text{B.13})$$

⁶ Arfken (1970); Condon y Shortley (1951).

y el coeficiente de la combinación e_g es

$$C_{e_g} = \frac{1}{2}(C_{-2} + C_2) + C_0. \quad (\text{B.14})$$

De esta manera, la densidad de estados tipo d es la suma de las combinaciones e_g y t_{2g}

$$n_d(E) = (C_{e_g} + C_{t_{2g}}) \int_{\Omega} \rho_d(r, E) dr. \quad (\text{B.15})$$

Las modificaciones en los programas de computadora del paquete LMTO, necesarias para incorporar esta descomposición son mínimas y están documentadas⁷.

Finalmente, para calibrar nuestra descomposición en estados e_g y t_{2g} , realizamos un cálculo con esta técnica que pudiéramos comparar con algunos resultados publicados. Escogimos el cálculo del cobre puro realizado por Stocks *et al.*⁸; presentamos la comparación entre ambos resultados en la figura B.2.

Nuestro cálculo corresponde al valor de la constante de malla experimental y lo hicimos con el paquete LMTO de *Stuttgart*. La comparación de resultados: forma de las curvas, posiciones de los aspectos sobresalientes (picos, valles), las distancias al nivel de Fermi, etcétera, confirma que nuestra separación es correcta.

⁷ Pisanty (s/f).

⁸ Stocks *et al.* (1971). Véase también: Gyorffy y Stocks (1979).

REFERENCIAS

- Alben, R. & Wohlfarth, E. P., *Phys. Lett.* **40A**, 271 (1974).
- Alberts, H. L., Beille, J., Bloch, D. & Wohlfarth, E. P., *Phys. Rev.* **B9**, 2233 (1974).
- Amador, C. & Keller, J., en *Proceedings of the VII Winter Meeting on Low Temperature Physics*, IIM-UNAM, México, 1986, p. 127.
- Andersen, O. K., *Phys. Rev.* **B12**, 3060 (1975).
- Andersen, O. K., Madsen, J., Poulsen, U. K., Jepsen, O. & Kollar, J., *Physica* **86-88B**, 249 (1977).
- Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York, 1970, p. 571.
- Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winston, Tokyo, 1976.
- Beille, J., Bloch, D. & Kuentzler, R., *Solid State Commun.* **14**, 963 (1974a).
- Beille, J., Bloch, D. & Besnus, M. J., *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 1275 (1974b).
- Berry, S., Rice, S. & Ross, J., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 453.
- Besnus, M. J. & Herr, A., *Phys. Lett* **39A**, 83 (1972).
- Binder, K., *Festkörperprobleme* **XXVI**, 133 (1986).
- Cable, J. W. & Child, H. R., *Phys. Rev.* **B1**, 3809 (1970).
- Cadeville, M. C., Dahmani, C. E. & Kern, F., *J. Magn. Magn. Mat.* **54-57**, 1055 (1986).
- Cadeville, M. C. & Morán-López, J. L., *Physics Reports* **153**, 331 (1987).
- Condon, E. U. & Shortley, G. H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1951.
- Dahmani, C. E., Tesis de la Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 1985.
- Dahmani, C. E., Cadeville, M. C., Sanchez, J. M. & Morán-López, J. L., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1208 (1985).
- Dannan, H., Herr, R. & Meyer, A. J. P., *J. Appl. Phys.* **39**, 669 (1968).
- De Teresa, C. & Keller, J., *Condensed Matter Theories* **5** (in press).
- Edwards, D. M. & Wohlfarth, E. P., *Proc. Roy. Soc.* **A303**, 127 (1968).
- Elliot, R. J., Krumhansl, J. A. & Leath, P. L., *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
- Faulkner, J. S., *Phys. Rev.* **B19**, 6186 (1979).
- Faulkner, J. S., *Prog. Mat. Sci.* **XX**, 1 (1982).
- Fischer, G. & Besnus, M. J., *Solid State Commun.* **7**, 1527 (1969).
- Fritsche, L., Rafatmehr, M., Glocker, R. & Noffke, J., *Z. Phys.* **B33**, 1 (1979).
- Gschneidner, K. A., *Solid State Physics* **16**, Seitz, F. & Turnbull, D. (eds.), Academic, New York, 1964, p. 275.
- Gyorffy, B. L. & Stocks, G. M., en *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces*, Phariseau, P., Gyorffy, B. L. & Scheire, L. (eds.), Plenum, New York, 1979, p. 89.
- Hansen, M., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- Harris, F., en *Theoretical Chemistry Advances and Perspectives* 1, Eyring, H. & Henderson, D. (eds.), Academic Press, New York, 1975, p. 147.
- Harrison, W. A., *Solid State Theory*, Dover, New York, 1980.
- Hüfner, S., Wertheim, G. K. & Wernick, J. H., *Phys. Rev.* **B8**, 4511 (1973).
- Huheey, J. C., *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, London, 1975.
- Inden, G. (1987). Comunicación personal citada en Dahmani *et al.*, (1986) y en Leroux *et al.* (1988).
- Inoue, J. & Shimizu, M., *J. Phys. Soc. Japan* **42**, 1547 (1977).
- Jacobs, R. L. & Zaman, N., *Physica* **111B**, 275 (1981).
- Johnson, K. H., *Adv. Quant. Chem.* **7**, 143 (1973).
- Jones, R. O. & Gunnarsson, O., *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- Jugnet, Y., Grenet, G., Prakash, N. S., Tran Minh Duc & Poon, H. C., *Phys. Rev.* **B38**, 5281 (1988).
- Kaspar, J. & Salahub, D. R., *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, 311 (1983).
- Keller, J., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 3143 (1971).
- Keller, J., en *Computational Methods for Large Molecules and Localised States in Solids*, Herman, F., McLean, A. D. & Nesbet, R. K. (eds.), Plenum, New York, 1972, p. 341.
- Keller, J. & de Teresa, C., en *Proceedings of the International Conference on the Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals*, Keller, J. (ed.), México, 1978, p. 325.
- Keller, J., Varea, C. y Pisanty, A., en *Fundamentos de Química Cuántica (Seminarario Latinoamericano de Química Cuántica)*, UNAM, México, 1980a, p. 339.
- Keller, J., Castro, M. & Amador, C., *Physica* **102B**, 129 (1980b).
- Kikuchi, R., *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
- Koelling, D. D. & Arbman, G. O., *J. Phys. F: Met. Phys.* **5**, 2041 (1975).
- Kohn, W., & Sham, L. J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- Korringa, J., *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 252 (1958).
- Leroux, C., Cadeville, M. C., Pierron-Bohnes, V., Inden, G. & Hinz, F., *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 2033 (1988).
- Liberman, D., Waber, J. T. & Cromer, D. T., *Phys. Rev.* **137**, A27 (1965).
- Loram, J. W. & Mirza, K. A., *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 1445 (1987).
- Lloyd, P. & Smith, P. V., *Adv. in Phys.* **21**, 69 (1972).
- Loucks, T. L., *Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York, 1967.
- Lundqvist, S. & March, N. H. (eds.), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum, New York, 1983.
- Mackliet, C. A., Schindler, A. I. & Gillespie, D. J., *Phys. Rev.* **B1**, 3283 (1970).
- Mattheiss, L. F., *Phys. Rev.* **133**, A1399 (1964).
- MacDonald, A. H., Daams, J. M., Vosko, S. H. & Koelling, D. D., *Phys. Rev.* **B23**, 6377 (1981).
- Misemer, D.K., Auluck, S., Sellmyer, D. J., Jaswal, S. S. & Arko, A. J., *Phys. Rev.* **B31**, 3356 (1985).
- Moriya, T. & Kawabata, A., *J. Phys. Soc. Japan* **34**, 639 (1973).
- Moriya, T. & Takahashi, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **45**, 397 (1978).

- Moruzzi, V. L., Janak, J. F. & Williams, A. R., *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York, 1978.
- Ododo, J. C. & Howarth, W., *Solid State Commun.* **26**, 39 (1978).
- Parra, R. E. & Cable, J. W., *J. Appl. Phys.* **50**, 7522 (1979).
- Parra, R. E. & Cable, J. W., *Phys. Rev.* **B21**, 5494 (1980).
- Parra, R. E. & Medina, R., *Phys. Rev.* **B22**, 5460 (1980).
- Pickett, W. E., *Comments Solid State Phys.* **12**, 1 (1985).
- Pisanty, A., *Documentación de los paquetes de programas LMTO*, inédito (s/f).
- Pisanty, A., Orgaz, E., de Teresa, C. & Keller, J., *Physica* **102B**, 78 (1980).
- Sanchez, J. M., de Fontaine, D. & Teitler, W., *Phys. Rev.* **B26**, 1465 (1982).
- Shevchik, N. J. & Bloch, D., *J. Phys. F: Met. Phys.* **7**, 543 (1977).
- Skriver, H. L., *The LMTO Method*, Springer Series in Solid-State Sciences **41**, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- Smith, N. V., Wertheim, G. K., Hüfner, S. & Traum, M. M., *Phys. Rev.* **B10**, 3197 (1974).
- Smithells, C. J. (ed.), *Metals Reference Book*, Butterworths, London, 1976, p. 148.
- Soven, P., *Phys. Rev.* **B156**, 809 (1967).
- Staunton, J., Weinberger, P. & Gyorffy, B. L., *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, 779 (1983).
- Stocks, G. M., Williams, A. R. & Faulkner, J. S., *Phys. Rev.* **B4**, 4390 (1971).
- Stoner, E. C., *Proc. Roy. Soc.* **A154**, 656 (1936).
- Stoner, E. C., *Proc. Roy. Soc.* **A165**, 372 (1938).
- Stoner, E. C., *Proc. Roy. Soc.* **A169**, 339 (1939).
- Stoner, E. C., *J. Phys. et Radium* **12**, 372 (1951).
- Velický, B., Kirkpatrick, S. & Ehrenreich, H., *Phys. Rev.* **175**, 747 (1968).
- Von Barth, U. & Hedin, L., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- Wang, C. S. & Callaway, J., *Phys. Rev.* **B15**, 298 (1977).
- Weling, F. & Callaway, J., *Phys. Rev.* **B26**, 710 (1982).
- Weinberger, P., *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 2171 (1982).
- Williams, A. R., Kübler, J. & Gelatt, C. D., *Phys. Rev.* **B19**, 1990 (1979).
- Williams, A. R., Zeller, R., Moruzzi, V. L., Gelatt, C. D. & Kübler, J., *J. Appl. Phys.* **52**, 2067 (1981).
- Yang, C. Y., Johnson, K. H., Salahub, D. R., Kaspar, J. & Messmer, R. P., *Phys. Rev.* **B24**, 5673 (1981).
- Yonezawa, F., en *The Structure and Properties of Matter*, Matsubara, T. (ed.), Springer, Berlin, 1982, p. 383.

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Diagrama de fases del sistema níquel-platino	10
2.2	Momento magnético atómico y en la aleación	12
2.3	Susceptibilidad paramagnética como función de la concentración	14
2.4	Espectro de fotoemisión (XPS)	18
3.1	Celda unitaria convencional de las estructuras $L1_2$ y $L1_0$	27
3.2	Cúmulos empleados para modelar la fase estequiométrica	36
3.3	Cúmulos empleados para modelar la fase desordenada	37
4.1	Densidad de estados LMTO para níquel (espín restringido)	40
4.2	Densidad de estados LMTO para níquel (espín polarizado)	41
4.3	Densidad de estados LMTO para níquel con distintas constantes de malla	43
4.4	Densidad de estados LMTO para platino (espín restringido)	44
4.5	Densidad de estados con el método de cúmulos para platino (espín restringido)	46
4.6	Densidad de estados con el método de cúmulos para níquel (espín polarizado)	48
4.7	Densidad de estados LMTO para Ni_3Pt (espín restringido)	49
4.8	Densidad de estados LMTO para Ni_3Pt (espín polarizado)	50
4.9	Densidad de estados con el método de cúmulos para Ni_3Pt (espín polarizado)	52
4.10	Densidad de estados con el método de cúmulos para $Ni_{75}Pt_{25}$ (fase desordenada, espín polarizado)	53
4.11	Coefficientes de dispersión múltiple para Ni_3Pt y para $Ni_{75}Pt_{25}$ (espín polarizado)	56
4.12	Densidad de estados con el método de cúmulos para $NiPt$ (espín restringido)	58
4.13	Densidad de estados con el método de cúmulos para $NiPt_3$ (espín restringido)	59
4.14	Coefficiente del calor específico electrónico	61
A.1	Número e identidad de los vecinos de un átomo de platino en Ni_3Pt	64
A.2	Suma de Madelung parcial como función del número de capas	64
A.3	Suma de Madelung parcial como función del número de celdas unitarias	65
B.1	Orbitales tipo d en una red cristalina fcc	76
B.2	Densidad de estados ϵ_g y ϵ_{2g} para cobre puro	77

ÍNDICE DE TABLAS

3.1	Constante de malla y radios atómicos empleados en el cálculo LMTO	28
4.1	Resultados de los cálculos de bandas para níquel puro	42
4.2	Resultados de los cálculos de bandas para platino puro	45
4.3	Densidad de estados en el nivel de Fermi y magnetización para el átomo de níquel en el sistema $\text{Ni}_{75}\text{Pt}_{25}$	55
4.4	Resultados de los cálculos de bandas para el sistema níquel-platino	60
4.5	Resultados de los cálculos LMTO para las fases ferromagnéticas	62

ÍNDICE

Prefacio	xi
Resumen	3
Abstract	4
Capítulo 1	5
Capítulo 2	9
Capítulo 3	21
Capítulo 4	39
Apéndice A	63
Apéndice B	71
Referencias	79
Índice de figuras	82
Índice de tablas	83
Índice	84
Anexo	85

BAND STRUCTURES OF Ni₃Pt AND NiPt₃

Alejandro Pisanty, Carlos Amador, Yosadara Ruiz
and
Martha de la Vega

Sección de Química Teórica, Facultad de Química, U.N.A.M.
Cd. Universitaria, 04510 México, D. F., México

The results of spin-polarized LMTO-ASA band structure calculations are shown for the compounds Ni₃Pt and NiPt₃ of LiZ (Cu₃Au) structure. Lattice constants are reproduced within 1.5% error. Covalent magnetism is shown to act against the magnetization in Ni₃Pt.

Nickel-platinum alloys are of interest because of the interplay observed in them between chemical and magnetic ordering. The ordered crystals are magnetic below 40 at.% platinum, whereas the quenched alloys support magnetization up to around 60 at.% Pt.

Nickel and platinum are mutually soluble at all concentrations; they form ordered compounds at 1:3, 1:1 and 3:1 Ni:Pt atomic proportions. The 1:3 and 3:1 phases form in the L12 (Cu₃Au) structure; the 1:1 has the tetragonal L10 crystal structure. We concentrate our study in this paper on the cubic L12 phases; work of our group on the tetragonal 1:1 compound is in progress and will be reported elsewhere.

The magnetic properties of the nickel-platinum alloys and compounds, as stated above, have been well studied¹⁻⁷. Particularly the phase diagram has been found to be well described by a phenomenological model in which a nickel atom has to belong to a three-atom ring of mutually nearest neighbors in order to support a magnetic moment, even in the substitutionally disordered phases. Our purpose in this paper is to establish the band structure of the ordered phases as a basis for studies of the substitutionally disordered ones.

Previous studies of the electronic structure in this system have been made by Staunton *et al.*⁸, who studied the disordered phases with the KKR-CPA method. That calculation is complementary to ours since we study completely ordered phases with full long-range order.

We performed a band structure calculation with the LMTO method with ASA corrections, in the version of Skriver¹⁰. The calculations were performed for each of the Ni-Pt phases studied, for different values of the lattice constant. The equilibrium lattice constant is obtained by interpolation to $p(V)=0$. Furthermore, a spin-polarized calculation was performed for the magnetic Ni₃Pt phase (and not for the NiPt₃ one since it is paramagnetic). The same structure

constants were used all over, although of course the ASA terms were different. Sphere radii were chosen to fill the simple cubic unit cell containing one formula unit, the ratio of the nickel to platinum radii chosen equal to that of the lattice constants of the pure elements, i.e., 0.898. The ratio was kept constant in all calculations. We use density functional theory with the von Barth-Hedin¹¹ approximation for the exchange-correlation potential.

Our main results are shown in figures 1-3, which illustrate the electronic density of states (DOS) for spin-restricted Ni₃Pt, spin-polarized Ni₃Pt, and spin-restricted NiPt₃. It is immediately seen that the Ni *d*-band is very narrow in NiPt₃; its width (except for the long, low, bonding tail) is 0.1 Ry, about half the width of the same band in pure Ni (which was also calculated for calibration, and is not shown). This suggests that nickel in NiPt₃ is near the diluted-impurity regime.

In all cases there is important Ni-Pt bonding at all energies within 0.6 Ry below the Fermi level; the broader Pt *d*-band enhances the Ni local DOS. There also is some *s*-electron involvement from both types of atoms; it is especially important at lower energies, where pure Pt has appreciable *d*-DOS and pure Ni has none.

The calculated values for the equilibrium lattice constant are 3.597Å for Ni₃Pt and 3.886Å for NiPt₃, to be compared with the experimental values of 3.646Å and 3.837Å, respectively¹². The magnetic moment in Ni₃Pt is 0.6μ_B/at., 0.7μ_B/at. for Ni and 0.3μ_B/at. for Pt, in fair agreement with the experimental values of 0.43¹³, 0.49¹⁴ and 0.25^{15,16}, respectively. The comparison with atomic values should not be taken too strictly, since it should be noted that the experimental values for the atomic moments are somewhat model-dependent.

The magnetic moment does not only arise from a rigid splitting and shift of the electronic energy bands; it is seen in figure 3 that there is also some deformation of the bands. This

deformation is different for the up and down spins; the loss of the highest-energy peak for the spin-down DOS is the most remarkable feature in this respect. This is along the lines of a covalent magnetism interpretation¹⁷ as has also been observed recently in VPDs¹⁸.

It is interesting to note that the loss of the peak diminishes the spin polarization allowed by a simple Stoner shift; thus the covalent magnetism mechanism is seen here to act against the magnetization of the compound.

From the calculated values of the density of states at the Fermi level, we calculate the electronic coefficient of the specific heat, $\gamma = \pi^2 k_B^2 n(E_F)/3$. A comparison with both experimental and CPA values is shown in figure 4; it leads to the conclusion that many-body enhancements and not one-electron effects are responsible for the peak in specific heat around the paramagnetic-ferromagnetic transition.

Experimental photoelectron spectra have been measured for Ni-Pt alloys⁹; it is noted that our results agree with them in the positions and evolution of Ni and Pt peaks with composition. These spectra are of rather low energy resolution and do not allow a decomposition into atomic contributions. The availability of more detailed photoelectron spectra (possibly from an angular-resolved study using synchrotron radiation) would allow a direct comparison with our results.

Acknowledgement- We wish to thank Sr. Rafael Duran of the computer center at Direccion General de Servicios de Computo Academico, UNAM, for his valuable aid in getting the calculations through their Burroughs 87800 computer.

REFERENCES

1. C.E. Dahmani, M. C. Cadeville, J.M. Sánchez, and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1208 (1985)
2. M. C. Cadeville, C.E. Dahmani, and F. Kern, *J. Mag. Magn. Mat.* **54-57**, 1055 (1986)
3. For a review see M.C. Cadeville and J.L. Morán-López, *Phys. Repts.* **153**, 331 (1987).
4. J. Beille, D. Bloch, and R. Kuentzler, *Solid State Commun.* **14**, 963 (1974)
5. J. Beille, D. Bloch, and M. J. Besnus, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**, 1275 (1974)
6. H.L. Alberts, J. Beille, D. Bloch, and E. P. Wohlfarth, *Phys. Rev. B* **9**, 2233 (1979) and references therein.
7. R.E. Parra and J.W. Cable, *J. Appl. Phys.* **50**, 7522 (1979)
8. J. Staunton, P. Weinberger, and B.L. Gyorffy, *J. Phys. F: Metal Phys.* **13**, 779 (1983)
9. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
10. H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin 1984
11. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972)
12. Dahmani, C.E., Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1985
13. G. Fischer and M. J. Besnus, *Solid State Commun.* **7**, 1527 (1969)
14. M. J. Besnus and A. Herr, *Phys. Lett.* **39A**, 83 (1972)
15. R. E. Parra and J.W. Cable, *Phys. Rev. B* **21**, 5494 (1980)
16. R. E. Parra and R. Medina, *Phys. Rev. B* **22**, 5460 (1980)
17. A.R. Williams, R. Zeller, V.L. Moruzzi, C.D. Gelatt, Jr., and J. Kübler, *J. Appl. Phys.* **52**, 2067 (1981)
18. D.K. Misemer, S. Auluck, D.J. Sellmyer, S.S. Jaswal, and A.J. Arko, *Phys. Rev. B* **31**, 3356 (1985)
19. N. J. Shevchik and D. Bloch, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, 543 (1977)
20. V. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, Oxford, 1978
21. J. Callaway and C.S. Wang, *Physica* **B91**, 337 (1977)

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Electronic density of states (DOS) for NiPt (spin-restricted), in (Ry f.u.)⁻¹, and partial atomic d-DOS, in (Ry at.)⁻¹, smoothed.

Figure 2. Same as figure 1, for NiPts.

Figure 3. DOS for NiPt (spin-polarized), unsmoothed.

Figure 4. Electronic specific heat coefficient for the Ni-Pt system, redrawn from ref. 8. A: paramagnetic, value of ref. 20; B: ferromagnetic, value of ref. 21. Points marked SR: our spin-restricted calculation; SP: our spin-polarized results. The CPA calculation is paramagnetic with X_{α} ($\alpha=1$) exchange.

