

37

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO CON FUNCIONALES DE
LA DENSIDAD DEL Mn DIVALENTE
COMO IMPUREZA EN CRISTALES DE NaCl**

T E S I S

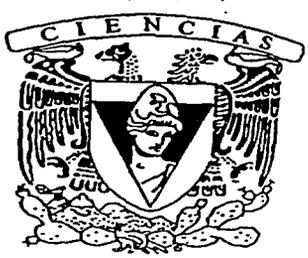
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C A**

Presenta:

MAYRA MARTINEZ DE GARAY

Director de Tesis:

M. EN C. JOSE JESUS CARLOS QUINTANAR SIERRA



2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impr.
contenido de mi trabajo recepc.
NOMBRE: Mayra Martínez De Garay
FECHA: 28 de Octubre del 2002
FIRMA: Mayra Martínez

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunico a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Estudio con funcionales de la densidad del Mn divalente como impureza
en cristales de NaCl"

realizado por Mayra Martínez De Garay

con número de cuenta 9350483-0 , quién cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

M. EN C. JOSE JESUS CARLOS QUINTANA SIERRA

Propietario

DR. ANDREAS KOSTER

Propietario

DR. EDUARDO ADALBERTO MUÑOZ PICONE

Suplente

DR. GERARO JORGE VAZQUEZ FONSECA

Suplente

FIS. JORGE ANDRADE HERRERA

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

Dedico este trabajo al pueblo mexicano quien ha sostenido esta excelente Universidad Nacional Autónoma (U N A M), sin ello no me hubiera sido posible estudiar una licenciatura, introducirme a la ciencia y mucho menos realizar trabajos de investigación.

Esperando que llegue el momento en que el conocimiento quede al alcance de todos, dirigido a la resolución de las necesidades de las grandes mayorías y respondiendo a los intereses tanto de la conservación de la especie humana como de la naturaleza.

Quiero agradecerte Carlos Quintanar, por todo el entrenamiento que me has dado desde que empecé a trabajar contigo, pues me ha servido además del aspecto profesional, en la vida diaria que hay que enfrentar con todos sus bemoles.

Gracias a todos mis sinodales por tomarse el tiempo en revisar mi trabajo de Tesis y por aceptar ser mis sinodales.

Gracias

Javier y Susana por darme la vida, fuerza y ánimo para seguir siempre adelante,

Marco por todo tu apoyo, solidaridad y amistad incondicional, por compartirme tu mundo y un trozo de tu vida que siempre atesoraré en mi corazón como el mejor de los recuerdos y aprendizajes,

Lety por los años de lucha, por estar siempre ahí y no dejarme aún en las peores circunstancias,

Omar por compartirme tus lunas, tu música y hacerme ensoñar,

Argelia por tu amistad inquebrantable y las lágrimas y desesperaciones compartidas.

Quiero agradecer a todos los maestros entregados que tuve en el transcurso de la carrera, preparatoria, secundaria y primaria por la formación que adquirí en base a sus enseñanzas, a abue Blanca por introducirme en los números desde temprana edad enseñándome a leer la hora, al astronauta Abdías por volar conmigo, a Javier Sánchez por la confianza y amistad de entrega total, a José Luis por haberlo intentado, a Alejandra por asomarse un poco a nuevos mundos, a un Ángel Terrible por haber sido mi Romeo, a Jeff por animarme a festejar la vida, a Atris y Deme por su entrega como amigos, a Hugo Mora por tu cariño y todo el arte que llevas dentro y que compartes de corazón, a Ian por su poesía, a Jane por su amistad y desprendimiento, a MariTere por seguir en pie de lucha, a Patricia por su amor y ayuda, a Paco y Fede por las tremendas lecciones que me han dado, a Francisco Santamaría por todos sus dragones y una amistad incondicional, a Loby por salvarme la vida, a toda la banda de Logos por hacerme feliz, a mis abuelitos por sus 80 años de vida, enseñanza y aprendizaje, a Tania por su apoyo y amistad, a Blanca por su cariño y amistad, a Paty y Beto por todo el apoyo, a la familia en general, y a toda la gente que me quiere y quiero, pues parte del gran apoyo que he recibido se debe a las personas que me rodean y que me hacen ser lo que soy.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 3 |
| 2. Métodos Ab-Initio | 10 |
| 2.1. La Ecuación de Schrödinger | 10 |
| 2.2. El Operador Hamiltoniano y el átomo de Hidrógeno | 12 |
| 2.3. Método Variacional | 13 |
| 2.4. El Átomo de Helio | 14 |
| 2.5. Spin, Antisimetría, Productos de Hartree y Determinante de Slater | 15 |
| 2.6. La Aproximación Born Oppenheimer | 17 |
| 2.7. Teoría de Hartree-Fock | 18 |
| 3. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) | 24 |
| 3.1. Historia de los Funcionales de la Densidad | 24 |
| 3.2. El Modelo de Thomas-Fermi | 25 |
| 3.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn | 32 |
| 4. Métodos | 35 |
| 4.1. Construcción de los Cúmulos Embebidos | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2. Métodos de la Química Cuántica. | 39 |
| 4.3. Cálculos de Resonancia Electrónica de Spin (ESR) | 42 |
| 5. Resultados | 44 |
| 5.1. Gráficas de Energía Potencial. | 44 |
| 5.2. Efectos de la Distancia Inter-atómica en la Ionicidad. | 50 |
| 5.3. Densidad de Estados | 53 |
| 5.3.1. Cúmulo A | 53 |
| 5.3.2. Cúmulo B | 54 |
| 5.3.3. Cúmulo C | 56 |
| 5.3.4. Cúmulo D | 58 |
| 5.3.5. Cálculo de los Parámetros Espectroscópicos de Reso- nancia Paramagnética Electrónica. | 60 |
| 6. Discusión | 62 |
| 7. Conclusiones | 70 |
| 8. Bibliografía | 72 |

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La sal ha sido un producto comercial importante desde épocas remotas, el origen del nombre 'sal' parece que se derivó del nombre de la antigua ciudad 'Es-Sal', una ciudad cercana al mar Muerto, la cual fue capital del banco este del Jordán y probablemente es más antigua que la misma Jericó. Tal era en ese tiempo la importancia de la sal, que las palabras 'paz y guerra' se originaron de la palabra 'sal-y-pan' en hebreo y árabe antiguos, y muy probablemente las primeras grandes guerras de la antigüedad fueron originadas por el control de la sal.

La importancia de la sal puede incrementarse mucho más si se conocen mejor sus propiedades y características, ya que esto puede abrir la posibilidad de explotación de esta sustancia en varios campos que podrían estar asociados con sus propiedades de conducción eléctrica, conducción térmica, propiedades ópticas y magnéticas. Sin embargo, su aplicación tecnológica se dará en la medida en que se conozca con mayor precisión su estructura electrónica y las propiedades que de ella derivan.

La forma más común en la que se encuentra la sal es en forma cúbica, pero también en octaedros, dodecaedros y tetraedros. La roca de sal es transparente y sin color cuando está en su forma pura, pero frecuentemente se le halla roja, amarilla o café y más o menos opaca debido a la presencia de impurezas. La roca de sal ocasionalmente presenta doble refracción debido probablemente a la presión natural. En su forma pura está constituida esencialmente por cloro y sodio, aunque generalmente contiene sales de magnesio.

En muchas partes del mundo, particularmente en el área británica, la edad Triásica ofrece condiciones especialmente favorables para la formación de grandes depósitos de sal. En Inglaterra, la mayoría de los depósitos de sal conocidos ocurren en The New Red Sandstone, y parece que provienen de la edad Triásica. En los Estados Unidos de América, la sal se encuentra en estratos de diversas edades. Gran parte de la sal ha sido obtenida en minas, algunas de ellas que aún están en producción datan del siglo XIII.

Estas minas de sal no sólo son de gran ayuda mientras nos proveen con su valioso mineral, sino que una vez que han sido explotadas y la sal ha sido extraída, todavía pueden servirnos como un almacén para guardar cosas preciosas, como sucedió en las minas de Altaussee en los alpes Austriacos, en la cual debido las condiciones atmosféricas dentro de la mina y la seguridad que implicaba su localización, 5000 pinturas y algunos otros objetos de la cultura europea fueron guardados durante la segunda guerra mundial. Las minas también pueden usarse para guardar material tóxico o radiactivo y para ello es necesario conocer cómo se comporta la sal que aún se encuentra ahí ante la radiación o la interacción química.

Entre los materiales que con más éxito se han empleado para modular las propiedades del cloruro de sodio, se encuentran los metales de transición, los cuales se caracterizan por su capa electrónica d semi-llena. Estos metales además de estar presentes como impurezas de un gran número de sustancias naturales, forman una amplia variedad de compuestos, los cuales poseen propiedades ópticas y magnéticas. Muchos de ellos participan en importantes procesos químicos industriales y bioquímicos como lo hace el fierro en el proceso de respiración.

En este trabajo se hace un estudio del cloruro de sodio (NaCl) impurificado con un metal de transición, el manganeso divalente (Mn^{2+}). El NaCl pertenece a la familia de los halogenuros alcalinos y estos en general adquieren nuevas y sorprendentes propiedades cuando se les impurifica con metales de transición (MT). En general los sólidos iónicos, particularmente los halogenuros alcalinos, cuando se impurifican con metales de transición adquieren nuevas propiedades en cuanto a conducción, propiedades ópticas y magnéticas, algunas de éstas fueron sorprendentes e inesperadas. Estas propiedades han sido el objeto de estudio durante varias décadas, [1] - [3], ya que han permitido que los sistemas impurificados se utilicen para fabricar láseres, materiales luminiscentes, sensores de presión, etcétera. Esta variedad de aplicaciones tecnológicas han estimulado el desarrollo de las teorías de la mecánica cuántica, fomentando el incremento de estudios experimentales y desarrollo teórico de las impurezas en los sólidos iónicos. Recientes estudios, (ver citas [4] - [11]), nos hablan de avances experimentales en las mediciones

y diversos tipos de control de impurezas de MT en distintos cristales iónicos. Sin embargo, en la parte teórica, estos sistemas representan un complicado problema, el cual surge principalmente por la dificultad que implica considerar adecuadamente la correlación de la capa abierta (open shell) del metal de transición y la interacción de los electrones de tal capa con los demás iones de capa cerrada de la matriz cristalina en la que el metal de transición se encuentra alojado.

Una de las motivaciones de este trabajo es tratar de entender mejor por qué el estado base ${}^6S_{5/2}$ del manganeso (Mn) cuando éste se encuentra como impureza en un cristal de Cloruro de Sodio (NaCl) se desdobra bajo el efecto del campo eléctrico cristalino. Otra es desarrollar una metodología para estudiar impurezas diluidas en sólidos iónicos, la cual se usará en el estudio del estado ${}^6S_{5/2}$ del Mn^{2+} como impureza en un monocristal de cloruro de sodio.

El Mn^{2+} aislado, es un ion $3d^5$ de estado base ${}^6S_{5/2}$, es decir, su momento angular total es igual a cero, por tanto los estados de los electrones de la última capa deben tener simetría esférica y en consecuencia estar degenerados y permanecer así inclusive bajo la influencia del campo eléctrico cristalino. Sin embargo, se ha encontrado experimentalmente que la degeneración de estos estados se rompe por efecto del campo eléctrico cristalino (CEC). Por ello nuestro interés está en analizar la descripción que obtengamos para los electrones $3d^5$ cuando se encuentran expuestos a un CEC así como analizar la interacción de los electrones de los iones vecinos en la matriz del halogenuro

alcalino.

Para realizar este trabajo se propone un nuevo método teórico que permite estudiar propiedades no periódicas como lo son las impurezas en los cristales, es decir, se establece un modelo para describir impurezas muy diluidas en cristales iónicos, empleando los métodos de cúmulos y las técnicas de embebido en cargas puntuales, como algunos autores lo han realizado, sin embargo en nuestro método, a diferencia del tratamiento efectuado por otros autores, partimos de bases que describen átomos neutros y dejamos que en el proceso de auto-consistencia y bajo la influencia de la interacción electrostática de las cargas puntuales, los átomos que inicialmente son neutros, adquieran su carácter iónico. Las ventajas de dicha metodología son las siguientes: no es necesario optimizar las bases para la descripción del ion y con ello se evita el peligro de introducir posibles errores al optimizar la base, y sobre todo no se tienen que optimizar las bases para describir estados iónicos inestables y no físicos.

A continuación se presenta un breve recuento de los distintos métodos que se han empleado para estudiar a los metales de transición como impureza en sólidos iónicos.

Los modelos teóricos usados van desde los muy sencillos en base a la interacción electrostática de cargas puntuales [12] a más complicados donde se aplica la teoría del campo ligante [13], redes extendidas [14] con técnica de muchos cuerpos [15], y modelos ab initio [16]; en todos estos se trató de incluir la convalencia y los efectos de largo alcance. Algunos de los modelos

mencionados, pueden relacionarse al 'Superposition Model' (SM) propuesto por Newman en los setentas [17], que puede considerarse como una extensión del modelo de cargas puntuales en el cual se incorporan pequeñas contribuciones covalentes en un sistema donde el enlace iónico tiene mayor importancia. El modelo más sencillo relacionado con el SM trabaja en el límite de enlace iónico con cargas puntuales [12]. Los relacionados al segundo modelo conocido como el 'Angular Overlap model' propuesto por Shaeffer y Jorgensen [18] son para sistemas en los que la contribución covalente aunque aún es pequeña, tiene ya una influencia importante en las propiedades del sistema, es decir, cuando los sistemas ya están lejos del límite iónico y por lo tanto la covalencia no puede ser despreciada y debe considerarse adecuadamente. Finalmente, otros estudios han usado un modelo de cúmulos para estudiar la estructura electrónica de metales de transición como impurezas en sólidos iónicos [19].

Los métodos de cúmulos embebidos propuestos para estudiar el sistema NaCl:Mn^{2+} empleados en estudios experimentales de resonancia paramagnética electrónica (RPE), son adecuados ya que hacen la aproximación del sistema real considerando la existencia única de la impureza en todo el cristal iónico, lo cual parece razonable porque los sistemas de RPE son muy diluidos, se haya una impureza por 100 celdas unitarias [20] y se sabe que las impurezas no interactúan entre si.

La descripción será de la siguiente forma: tendremos un cúmulo de iones con todos sus electrones embebidos en un cubo de Evjen [21], el cual modela las interacciones electrostáticas de largo alcance; este cubo nos da el potencial

de Madelung correcto hasta la tercera cifra decimal en el centro del cúmulo.

Las interacciones de corto alcance serán representadas mediante un cúmulo de iones con todos sus electrones, estas interacciones provienen del principio de exclusión de Pauli y de las interacciones de repulsión electrostática entre las nubes electrónicas de los iones. Con este arreglo, se calcula el parámetro de red del NaCl, se analizarán los fenómenos de relajación que aparecen cuando se reemplaza el Na^+ por Mn^{2+} , y se hará el cálculo de los espectros de densidad de estados tanto para el NaCl puro como para el sistema NaCl:Mn²⁺.

Los cálculos DFT (Density Functional Theory) han producido buenos resultados para sistemas de capas abiertas y de alto spin, tales como los cúmulos de átomos que son metales de transición (por ejemplo el hierro, cobalto y níquel) [22], [23]. Por tanto es razonable esperar una buena descripción con el método de funcionales de la densidad (DFT) para nuestro ion Mn^{2+} de capa semillena y alto spin. Además estos cálculos, particularmente para nuestro cúmulo, son adecuados para describir el comportamiento local de corto alcance del ion de manganeso en su orbital $3d^5$ en interacción con el campo eléctrico cristalino del cristal donde se aloja, NaCl.

Capítulo 2

Métodos Ab-Initio

2.1. La Ecuación de Schrödinger

El punto de partida para la descripción mecano-cuántica no-relativista de la configuración electrónica de un átomo de N electrones es la ecuación de Schrödinger [24] dada como:

$$i\hbar \frac{d\Psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

(será utilizada en adelante la letra Z para denotar la carga total nuclear, es decir, el producto de la carga electrónica por el número atómico del elemento en cuestión).

Cuando el potencial externo V es independiente del tiempo, entonces la función de onda puede escribirse como el producto de una parte espacial y una parte temporal

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp \left[\frac{-iE}{\hbar} t \right].$$

Para sistemas independientes de tiempo la ecuación de Schrödinger puede ser reescrita en la forma mas familiar:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

La \hat{H} es un operador Hamiltoniano siendo las Ψ 's y E 's sus eigenvectores y sus eigenvalores respectivamente. Las E 's son los eigenvalores de la energía y también se refiere uno a ellos como los valores de la energía para los estados estacionarios Ψ y finalmente m es la masa del electrón.

Es conveniente expresar la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$ como una combinación lineal de funciones base ortonormales $\Psi(\mathbf{r}) = \sum c_i \phi_i(\mathbf{r})$ y se impone a la función de onda Ψ la condición de normalización, es decir:

$$\int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d(r_1, r_2, \dots, r_N) = 1,$$

y como se describen electrones, la función de onda debe ser antisimétrica.

Cualquier problema de estructura electrónica de la materia está contemplado por la ecuación de Schrödinger si se incluye el tiempo. Cuando uno está interesado en sistemas atómicos o moleculares con interacciones independientes del tiempo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es la apropiada y a esta ecuación nos enfocaremos. La solución analítica de la ecuación de Schrödinger sólo es posible para el átomo de hidrógeno.

2.2. El Operador Hamiltoniano y el átomo de Hidrógeno

El operador Hamiltoniano se introdujo en la física casi un siglo después de la muerte de Hamilton y según R. Feynmann otro de sus nombres podría ser el operador de energía [25].

Su contraparte clásica, la expresión correspondiente a la energía total E del sistema (que se conoce con el nombre de Hamiltoniano clásico del sistema) está dada por la suma de la energía cinética y la energía potencial.

$$\hat{H} = E_k + V = \frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

En la mecánica cuántica el valor del momento está dado por la ecuación:

$$\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

La expresión para este operador Hamiltoniano es entonces

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

El átomo de hidrógeno, el cual consta de un núcleo y un electrón, tiene una energía potencial igual a

$$V(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$$

mientras que el operador para la energía cinética es

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2,$$

por lo que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.5)$$

teniendo en cuenta la simetría del sistema, es conveniente expresar la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas, es decir, en r, θ, φ . En estas coordenadas, la solución Ψ_{nlm} del Hamiltoniano se separa en un factor radial $R_{nl}(r)$ y en otro angular $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, estas soluciones forman la base de estados del átomo de hidrógeno.

Esta base es ortonormal, la solución de la parte radial son las funciones de Laguerre, los cuales tienen la forma de un polinomio en r multiplicando a $\exp(-\rho)$, donde ρ es una variable de r adimensional, mientras que las soluciones de la parte angular son los polinomios asociados de Legendre, también conocidos como los armónicos esféricos.

Los valores teóricos obtenidos a partir de esta descripción tienen una concordancia casi exacta con los datos experimentales. Sus discrepancias provienen principalmente de que no se considera la relatividad.

2.3. Método Variacional

El método variacional ha tenido mucho éxito para obtener valores precisos del estado base de muchos electrones. Si consideramos nuevamente la ecuación:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y la multiplicamos por la izquierda por Ψ^* e integramos a todo el espacio tenemos

$$\int \Psi^* \hat{H}\Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau$$

$$\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E$$

en la notación de Dirac:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle},$$

Cualquier solución propuesta cumple con la siguiente ecuación:

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.6)$$

donde E_0 es la mínima energía y el principio variacional nos dice que la igualdad sólo se cumple para la solución exacta. El método variacional podría describirse de la siguiente manera: proponemos una solución Ψ con algunos parámetros ajustables, y los usamos para minimizar

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

2.4. El Átomo de Helio

Cuando pasamos del átomo de hidrógeno a un sistema de un núcleo fijo con dos electrones, nos enfrentamos al problema de los tres cuerpos para el que es muy difícil, hasta la fecha, encontrar una solución analítica. El Hamiltoniano ahora es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2.7)$$

El último término no permite una solución exacta hecha a partir de productos de funciones del electrón 1 y del electrón 2 y a este tipo de términos se

le llama no separables. La propuesta ingenua: $1s(1)1s(2)$, de spines apareados (spin antiparalelo) no es una eigenfunción de \hat{H} .

Por otra parte, si nos olvidamos del término no separable, nuestro Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

La solución ahora si puede expresarse en productos de funciones de electrón 1 y electrón 2, $1s(1)1s(2)$. Este tipo de soluciones al no aparecer $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ el cual describe la interacción interelectrónica, se les llama soluciones en la aproximación de electrón independiente.

2.5. Spin, Antisimetría, Productos de Hartree y Determinante de Slater

Un grupo de electrones son partículas idénticas con spin $\frac{1}{2}$ y por ello son Fermiones los cuales deben ser descritos por una función de onda antisimétrica, de tal manera que cada intercambio de Fermiones cambia el signo de la función de onda.

Ahora, si la interacción entre los electrones es débil, podemos despreciarla y aproximar el Hamiltoniano a la suma de N Hamiltonianos independientes, lo cual es una aproximación al verdadero Hamiltoniano.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (2.8)$$

Y la función de onda de una colección de N electrones independientes será el producto de N funciones de onda de un electrón, la cual es una apro-

ximación a la función de onda no simetrizada que se conoce como productos de Hartree:

$$\Psi_{HP}(1, 2, 3..N) = \psi(1)\psi(2)\psi(3).....\psi(N),$$

la cual es una eigenfunción de \hat{H}_0 donde:

$$\hat{H}_0\Psi_{HP} = E_0\Psi_{HP}$$

con eigenvalor

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_3 + .. + E_n$$

Esta función de onda de muchos electrones se le conoce como producto de Hartree y su principal defecto es que no es antisimétrica ante el intercambio de partículas. Del producto de Hartree, si las Ψ 's son funciones ortonormales, puede obtenerse la función de onda antisimétrica de la siguiente manera:

- 1) permutando los N índices, obtendremos $N!$ productos,
- 2) a cada producto lo multiplicamos por δ_P tal que

$$\delta_P = \begin{cases} +1 & \text{si la permutación es par,} \\ -1 & \text{si la permutación es impar} \end{cases}$$

3) finalmente los sumamos a todos. Esto se puede expresar de la siguiente forma [26]:

$$\Psi = (2N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P P \delta_P \left[\prod_{k=1}^N (\psi_k(2k-1)\psi_k(2k)\alpha(2k-1)\beta(2k)) \right] \quad (2.9)$$

Esta función antisimétrica y normalizada, también puede ser escrita de una manera muy conveniente como un determinante de $N \times N$, a este determinante se le llama el determinante de Slater.

Para ilustrar todo lo anterior usaremos como ejemplo el helio en donde $N = 2$; el producto de Hartree es: $1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow$, aquí la flecha indica el

spin. Permutando obtenemos $1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow$ y como la permutación es impar entonces $\delta_P = -1$. Así la función de onda antisimétrica y normalizada está dada por:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow - 1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow]$$

Otra forma de obtener la función de onda antisimétrica y normalizada es usando el determinante de Slater, el cual está dado por:

$$\Psi(1, 2) = (2!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) \uparrow & 1s(1) \downarrow \\ 1s(2) \uparrow & 1s(2) \downarrow \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

desarrollando:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow - 1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow]$$

Normalizado por $N!^{-\frac{1}{2}}$, en este caso $2^{-\frac{1}{2}}$, se llega a la misma ecuación, de hecho el determinante de Slater funciona para cualquier número de electrones.

2.6. La Aproximación Born Oppenheimer

Esta aproximación es central en los cálculos mecanocuánticos de moléculas. A partir de ahora utilizaremos notación en base a unidades CGS con el fin de no arrastrar tantas constantes. Cuando se tiene una molécula el Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e}{r_{A,i}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{r_{A,B}} \quad (2.11)$$

En esta ecuación M_A es la masa del núcleo A, tomaremos a Z_A como la carga del núcleo A, m_e la masa del electrón, e es la carga del electrón, ∇_i^2 implica diferenciación con respecto a las coordenadas del i-ésimo electrón, ∇_A^2 implica diferenciación con respecto a las coordenadas del A-ésimo núcleo.

El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo es la energía cinética de los núcleos, los tres últimos términos representan la interacción Coulombiana entre los núcleos y los electrones, entre electrones y electrones, y entre núcleos y núcleos respectivamente.

Como los núcleos son aproximadamente 2000 veces más pesados que los electrones, serán mucho más lentos que éstos y uno puede hacer la aproximación de tomarlos como fijos. Esto nos permite pensar que los electrones en una molécula se mueven en un campo producido por núcleos fijos. Con lo que podemos despreciar el término de la energía cinética de los núcleos, además el término de repulsión entre los núcleos se vuelve constante y entonces nuestro Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e}{r_{A,i}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad (2.12)$$

A esta aproximación se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.7. Teoría de Hartree-Fock

Aún efectuando la aproximación de Born-Oppenheimer no se puede hacer mucho progreso para la solución de la ecuación de Schrödinger para moléculas, y es necesario suponer que cada electrón en un sistema multielectrónico está descrito por su propia función de onda. Esto implica que cada electrón está sujeto a un potencial eléctrico equivalente, debido a los otros electrones

y a los núcleos. Este potencial equivalente se obtiene postulando que hay una densidad de carga asociada con cada electrón, la cual es e multiplicada por la densidad de probabilidad posicional. El potencial que siente el i -ésimo electrón debido a todos los demás electrones es pues [27]:

$$v_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{k \neq i} \int \frac{e^2}{r_{ki}} |\psi_k(\mathbf{r}_k)|^2 d\tau_k^3 - \frac{Ze}{r_i} \quad (2.13)$$

La ecuación de Schrödinger se resuelve para cada electrón en su propio campo central, entonces el i -ésimo electrón está descrito por una función $\psi_i(i)$ la cual es solución de la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - v_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

La siguiente aproximación que se hace es reemplazar $v_k(\mathbf{r}_k)$ por su promedio sobre todos los ángulos de \mathbf{r} . Lo que convierte al potencial, en uno de simetría esférica [27]:

$$v(r) = \frac{1}{4\pi} \int v_i(\mathbf{r}) d\Omega \quad (2.15)$$

A esto se le llama la aproximación del campo central. La solución de la ecuación (2.14) puede ser expresada como productos de funciones radiales y armónicos esféricos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega) \quad (2.16)$$

Donde $R_{nl}(r)$ satisface la ecuación diferencial [28], [29] :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} = \left[V_{nl}(r) - \varepsilon_{nl} + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \right] R_{nl} \quad (2.17)$$

Es claro que aún con todas estas aproximaciones no se pueden resolver las N ecuaciones de forma exacta y el procedimiento entonces es resolver el sistema por aproximaciones sucesivas sujeto a los requisitos de autoconsistencia.

Esto es, de una propuesta inicial inteligente (*'intelligent initial guess'*) para los spin-orbitales electrónicos, uno puede calcular usando las ecuaciones (2.13) y (2.15) el campo promedio visto por cada electrón y entonces resolver la ecuación (2.14) y de ahí obtener los nuevos orbitales electrónicos. Con estos nuevos orbitales electrónicos obtenemos de (2.13) y (2.15), el potencial y esto se continúa hasta que la función de onda final determine un potencial autoconsistente en un alto grado de precisión. Todo lo dicho en el párrafo anterior es equivalente [27] a un cálculo variacional donde la función propuesta es simplemente el producto de los orbitales de una partícula y la variación se hace modificando cada orbital de manera arbitraria.

Entonces los pasos a seguir a *grosso modo* son:

- Para un sistema de $2N$ electrones, suponemos que la función de onda se construye a partir del acomodo electrónico por pares en cada orbital molecular (MO). El significado físico de esto, es que estamos suponiendo que los electrones interactúan solamente con un potencial promedio debido a los otros electrones. Esto también se le conoce como modelo de partícula independiente, o modelo del campo medio.

- Los MO's son ortonormales

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{i,j} \quad (2.18)$$

- La función inicial propuesta está dada por el determinante de Slater descrito en (2.10), es decir es un producto antisimétrico de N orbitales

ortonormales que consideran el spin $\psi_i(\mathbf{r})$, cada una es un producto del orbital espacial $\phi_k(\mathbf{r})$ y de una función de spin $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$.

- Se substituye esta función en la expresión del principio variacional y se necesita evaluar

$$\delta \left[\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau - E \int \psi^* \psi d\tau \right] = 0$$

donde se hace la variación con respecto a la forma de los orbitales moleculares. Aquí ayuda la ortonormalidad de los MO's y la forma del \hat{H} .

- \hat{H} contiene sólo operadores de cero, uno y dos electrones. Además, gracias a la ortonormalidad, las expresiones finales son sólo integrales de uno y de dos electrones.
- La integral

$$\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1$$

y valor esperado para la energía es [30]:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.19)$$

donde usando unidades atómicas tenemos que [30]

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A e}{r} \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.21)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.22)$$

- Para un sistema con un número par de electrones ' método de Hartree-Fock restringido' los N orbitales ψ_i serán ahora $N/2$ orbitales de la forma $\phi_k(\mathbf{r})\alpha(s)$ y $(N/2)$ orbitales $\phi_k(\mathbf{r})\beta(s)$ y la fórmula (2.19) para la energía será:

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} \hat{H}_k + \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l=1}^{N/2} (2\hat{J}_{kl} - \hat{K}_{kl}) \quad (2.23)$$

- La expresión (2.23) es la energía para una propuesta ('guess') dada para los orbitales moleculares (MO's).
- Minimizar la energía requiere satisfacer las ecuaciones de Hartree-Fock, donde [30]

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{J} - \hat{K} \quad (2.24)$$

es el operador efectivo de Fock, con

$$\hat{J}(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \int |\phi_m(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (2.25)$$

tomando a $f(\mathbf{r})$ como una función arbitraria y

$$\hat{K}(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1) = \sum_{m=1}^{N/2} \int \phi_m^*(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \quad (2.26)$$

- Entonces el método de autoconsistencia podría describirse en pocas palabras como: 1) se elige y propone un conjunto de MO's, 2) se construye el operador de Fock, 3) se diagonaliza y 4) se usan sus eigenvalores como el nuevo conjunto de MO's con la esperanza de que estos sean un conjunto mejor.

- Finalmente, la principal falla de Hartree Fock, es que en lugar de considerar la interacción electrón-electrón, toma un promedio del potencial generado por los demás electrones y considera entonces la interacción de cada electrón con tal potencial promedio. Por tanto, hay una cantidad de energía que no se está incluyendo al usar Hartree Fock debida a la correlación electrónica, a la cual le llamaremos energía de correlación.

Capítulo 3

Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

3.1. Historia de los Funcionales de la Densidad

En el segundo capítulo hemos tratado el método de auto-consistencia (SCF) conocido como el método de Hartree Fock. Este método nos permite hallar los niveles de energía y la función de onda para átomos y moléculas. Sin embargo, los cálculos son muy complicados, especialmente cuando tenemos muchos electrones. Esta situación propició el desarrollo del método de funcionales de la densidad, el cual en su versión más antigua es el 'venerable método de Thomas-Fermi' [31].

Este interesante modelo, permite reemplazar la función de onda de muchos electrones

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$$

y la ecuación de Schrödinger asociada, por la densidad electrónica (que es

mucho más simple) $\rho(\mathbf{r})$ y su esquema de cálculo asociado.

La historia de estas teorías comenzó con los trabajos de Thomas y Fermi en los 20's [36], [37], [38] y [39], en la cual la cantidad fundamental es la densidad electrónica, siendo el modelo de Thomas-Fermi la versión más antigua de los métodos de DFT. Este método es más sencillo que el de Hartree-Fock y dio resultados razonablemente buenos en algunas de sus aplicaciones.

Sin embargo, no fue la primera vez que se usó densidad electrónica como cantidad principal. A finales del siglo XIX, tres años después del descubrimiento del electrón por J.J. Thompson en 1897, Drude desarrolló su teoría de la conductividad térmica y eléctrica de los metales, aplicando la teoría cinética de los gases. En esta teoría consideró a un metal como un gas de electrones, y fue probablemente la primera vez que se usó la densidad electrónica como una variable básica para describir un sistema electrónico. En su teoría, Drude [40] despreció las interacciones electrón-electrón y electrón-ion, tal como sucede en la teoría cinética de los gases. Años después Sommerfeld modificó este modelo, sustituyendo la distribución de Maxwell-Boltzmann por la de Fermi-Dirac [41]. Este nuevo modelo, el cual es conocido como Drude-Sommerfeld, fué considerado como un gran avance en su tiempo, aunque aún no consiguió una descripción con precisión satisfactoria del sólido.

3.2. El Modelo de Thomas-Fermi

El siguiente paso en la descripción del sólido fue el modelo de Thomas-Fermi [36], [37] propuesto en 1927. Este modelo es considerado por Kohn [31] como el primer modelo de funcionales de la densidad y por ello se pre-

sentará con algún detalle en este trabajo.

El modelo de Thomas-Fermi está basado en la estadística de Fermi y es clasificado por Hans Bethe [27], como un modelo estadístico.

La meta de este método estadístico de Thomas-Fermi es obtener la energía potencial efectiva que experimenta una carga de prueba infinitesimal, así como hallar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ alrededor del núcleo de un átomo.

Para ésto, considera un número de electrones que se mueven en un volumen Ω_0 , sujetos a un potencial con simetría esférica $V(r)$ el cual se supone varía lentamente con r (para así dentro de una región espacial aproximarlos a una constante y poder emplear el modelo de la partícula en una caja de paredes infinitas), de tal forma que puedan las partículas ser tratadas con la estadística de Fermi-Dirac. Además, se hace la aproximación de que los electrones interactúan lo suficiente para que se establezca el equilibrio estadístico, pero de todas maneras esta interacción puede todavía considerarse pequeña, de tal manera que aún es posible hablar de la energía cinética y potencial de cada electrón.

Suponemos que $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$. La función de distribución es [30]

$$f = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (3.1)$$

donde μ es el potencial químico, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Si suponemos que $T = 0$,

$$f = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \epsilon < \mu, \\ 0 & \text{cuando } \epsilon > \mu \end{cases}$$

Aproximando el potencial que varía lentamente a un potencial constante, y suponiendo que los electrones no se escapan del núcleo tenemos algo que puede aproximarse a una caja o pozo de potencial de paredes infinitas.

Los niveles de energía de una partícula en un pozo tridimensional de paredes infinitas están dados por la siguiente fórmula [30]

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.2)$$

donde l es el lado del cubo y

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots,$$

si

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (3.3)$$

Para valores grandes de R es decir para números cuánticos n_x, n_y, n_z grandes, el número de los estados de energía se puede aproximar al volumen del octante de una esfera de radio R en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Este número es:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.4)$$

El número de estados entre la energía ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ es pues,

$$\begin{aligned} g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde la función $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados correspondiente a la energía ε .

Para calcular la energía total de una celda con ΔN electrones se requiere de la probabilidad de ser ocupado para el estado con energía ε , a la que llamaremos $f(\varepsilon)$.

La distribución de Fermi-Dirac está dada por,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (3.6)$$

expresión que para una temperatura de cero grados Kelvin, se reduce a la siguiente función:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_F, \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad \text{cuando } \beta \rightarrow \infty \quad (3.7)$$

cuando $\beta \rightarrow \infty$ y donde ε_F es la energía de Fermi. Todos los estados con una energía más pequeña que ε_F están ocupados mientras que aquellos estados con una energía superior a ε_F se encuentran desocupados. La energía de Fermi ε_F es el límite del potencial químico μ a temperatura cero.

Ahora encontramos la energía total de los electrones en esta celda tomando en cuenta las contribuciones de los diferentes estados energéticos:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) \delta\varepsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \delta\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde el factor 2 entra porque cada nivel de energía está doblemente ocupado, por un electrón con spin α y otro con spin β . La energía de Fermi

ε_F está relacionada con el número de electrones ΔN en la celda, a través de la fórmula

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)\delta\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}\end{aligned}\quad (3.9)$$

Sustituyendo ε_F de la ecuación (3.9) en la ecuación (3.8), obtenemos que

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{\frac{5}{3}}\end{aligned}\quad (3.10)$$

Esta última ecuación es una relación entre la energía cinética total y la densidad electrónica

$$\rho = \frac{\Delta N}{l^3} = \frac{\Delta N}{\Delta V}$$

para cada celda en el espacio. Nótese que las diferentes celdas pueden tener diferentes valores de ρ . Adicionando las contribuciones de todas las celdas, encontramos que la energía cinética total utilizando unidades atómicas, es:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871 \quad (3.11)$$

y donde el lím $\Delta V \rightarrow 0$, con $\rho = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \rho(\mathbf{r})$ finito, ha sido tomado para dar una integración en vez de una sumatoria. Este es el famoso funcional de energía cinética Thomas-Fermi, el cual Thomas y Fermi se atrevieron a aplicar a electrones en átomos, en la manera en que se ha descrito. Aquí encontramos una de las más importantes ideas en la teoría moderna de funcionales de la densidad, la aproximación de densidad local (LDA). En esta

aproximación, las propiedades electrónicas están determinadas como funcionales de la densidad electrónica aplicando relaciones locales apropiadas para sistemas electrónicos homogéneos. La ecuación de $T_{TF}[\rho]$ vista anteriormente, representa la aproximación de la energía cinética electrónica en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, con $v(r)$ como el potencial total, donde la fórmula rigurosa para la energía cinética está dada por la siguiente ecuación [30]:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(r', r) \right]_{r'=r} dr + \int v(r) \rho(r) dr$$

Si nos olvidamos de los términos de intercambio y correlación, tomaríamos solamente la energía clásica electrostática de la atracción entre electrón y núcleo y la repulsión electrón electrón. Una fórmula para la energía de un átomo en términos de la densidad de un electrón sería [30]:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Ze \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.12)$$

Y éste es el funcional de la energía de la teoría de átomos de Thomas-Fermi. Para el sistema de moléculas, se modifica el segundo término apropiadamente. Nosotros asumiremos ahora que para el estado base de un átomo dado, la densidad electrónica minimiza el funcional para la energía $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ bajo la restricción de que

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

donde N es el número total de electrones en el átomo. Se puede incorporar esta restricción a través del método de multiplicadores de Lagrange. Por tanto la densidad electrónica del estado base debe satisfacer el siguiente principio variacional [30]:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.14)$$

la cual nos lleva a la ecuación de Euler-Lagrange, donde μ_{TF} es el potencial químico que se obtiene con el modelo de Tomas-Fermi:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático en el punto (\mathbf{r}) debido al núcleo y a la distribución electrónica completa:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (3.16)$$

la ecuación (3.15) puede resolverse en conjunto con la restricción de (3.13) y la densidad electrónica resultante se inserta en la ecuación (3.12) y finalmente se obtiene la energía total, ésta es la teoría de Thomas-Fermi para el átomo, y es un modelo simple. Desafortunadamente este método primitivo no permite predecir el enlace molecular [30], aunado a esto, el que la precisión para cálculos con átomos no sea tan alta como en otros métodos, originó que este método fuera visto como un modelo sobresimplificado el cual no tendría una importancia real para predicciones cuantitativas en átomos, en moléculas o en la física del estado sólido.

Sin embargo toda esta situación cambió con la publicación de los trabajos de Hohenberg y Kohn [45]. Estos trabajos proveyeron teoremas fundamentales mostrando que los estados base del modelo de Thomas-Fermi pueden ser vistos como la aproximación a una teoría exacta: "La Teoría de los Funcionales de la Densidad". Existe una funcional exacto para la energía $E[\rho]$, y existe también un principio variacional de la forma de (3.14). Esta teoría exacta será descrita en la sección 3.3 en su forma original.

También fue sólo hasta 1964 cuando Hohenberg y Kohn [45] , publicaron dos teoremas en el que el uso de la densidad electrónica fue legitimizada rigu-

rosamente. Estos teoremas produjeron los fundamentos de la teoría moderna de los funcionales de la densidad (DFT). Los dos teoremas [45] muestran que la energía es un funcional de la densidad electrónica y que el valor de la energía mínima obtenida a través de un cálculo variacional aplicado a este funcional nos da una solución exacta para la energía. En 1965 Kohn y Sham [49] propusieron un método para evitar el problema explícitamente con un funcional de la energía cinética. Desde la publicación de esos dos artículos el método ha atraído la atención de la comunidad científica y ahora este método es usado ampliamente en el estudio de sistemas cada vez más complejos.

3.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Recordando que, para un sistema electrónico descrito por el Hamiltoniano (2.12), tanto la energía del estado base como la función de onda del estado base, están determinados por la minimización del funcional de la energía

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Por otro lado, para un sistema de N -electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina completamente al Hamiltoniano, entonces N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades para el estado base, (solo estados base no degenerados son los que se están considerando en esta sección, aunque la degeneración no presenta dificultad). En lugar de N y $v(\mathbf{r})$, el primer teorema de Hohenberg-Kohn [45] legitima el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como una variable básica, y este teorema establece lo siguiente:

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado hasta una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Puesto que ρ determina el número de electrones, se sigue que $\rho(\mathbf{r})$ también determina el estado base de la función de onda Ψ y todas las otras propiedades electrónicas del sistema. Nótese que $v(\mathbf{r})$ no está restringida a potenciales Coulombianos.

Entonces ρ determina N y $v(\mathbf{r})$ y por tanto todas las propiedades del estado base, por ejemplo, la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ entre núcleo y electrón y entre electrón-electrón, y la energía total $E[\rho]$. En lugar de la expresión de $E_{TF}[\rho(r)]$ que tenemos en este capítulo, escribimos E como E_v para hacer la dependencia explícita de $v(\mathbf{r})$, entonces, [30]

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.18)$$

podemos escribir $V_{ee}[\rho] = J[\rho] +$ término no clásico, donde $J[\rho]$ es una repulsión clásica. El término no clásico es una cantidad muy importante pues es la mayor parte de la "energía de intercambio y correlación".

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn [45] nos proporciona un principio variacional de la energía. Se lee de la siguiente forma:

Para una densidad de prueba

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}), \text{ tal que } \bar{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ y } \int \bar{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N,$$

$$E_o \leq E_v[\bar{\rho}]$$

donde $E_v[\bar{\rho}]$ es el funcional de energía de la ecuación (3.17). Éste es análogo al principio variacional de las funciones de onda ecuación (2.6). Ésta provee la

justificación del principio variacional en la teoría de Thomas-Fermi en donde $E_{TF}[\rho]$ es una aproximación de $E[\rho]$.

Si conocemos el funcional $F_{HK}[\rho]$, la ecuación

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (3.19)$$

será una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado base. Una vez que se tiene una forma aproximada o precisa para $F_{HK}[\rho]$, podemos aplicar este método para cualquier sistema. La ecuación

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.20)$$

es la ecuación básica de trabajo para la teoría de funcionales de la densidad.

Es extraordinario, que la densidad electrónica del estado base determine completamente las propiedades del estado base, particularmente la energía del estado base. Quedan sin embargo algunos aspectos a discutir como por ejemplo el hecho de que existan densidades que no provienen de una función de onda del estado base sin importar qué potencial se utilice en el Hamiltoniano, pero esta discusión queda fuera de este trabajo de tesis.

Capítulo 4

Métodos.

4.1. Construcción de los Cúmulos Embebidos

La estructura del cristal de NaCl consiste de una red centrada en las caras (Face Center Cubic FCC), para el ion Na^+ y otra también centrada en las caras para el ion Cl^- la cual está trasladada respecto de la primera, medio parámetro de red. La mínima distancia entre el Na y el Cl es de 2.815\AA [47], y cada ion de sodio está rodeado por seis iones de cloro en una simetría octaedral. Resultados experimentales indican que la impureza de manganeso reemplaza al ion de sodio [46].

Todos los cúmulos que se presentan en este trabajo están centrados en el ion de sodio, y en los estudios de cúmulos con impureza ésta se puso en el centro del cúmulo. Se ha observado [48] que incluir los terceros y los cuartos vecinos más cercanos del manganeso en el cúmulo produce sólo pequeñas modificaciones en la estructura electrónica de la impureza. Tomando en cuenta este resultado, y el tiempo de cómputo que implica considerar terceros y

cuartos vecinos, para el estudio de la estructura de los orbitales d del manganeso, optamos por emplear cúmulos de 19 átomos, que incluyen primeros y segundos vecinos de la impureza colocada en el centro del cúmulo.

Sin embargo para determinar la distancia del átomo del centro del cúmulo con los primeros vecinos, se usaron cúmulos de 25 átomos, los cuales incluían primeros, segundos y cuartos vecinos del átomo en el centro de cúmulo.

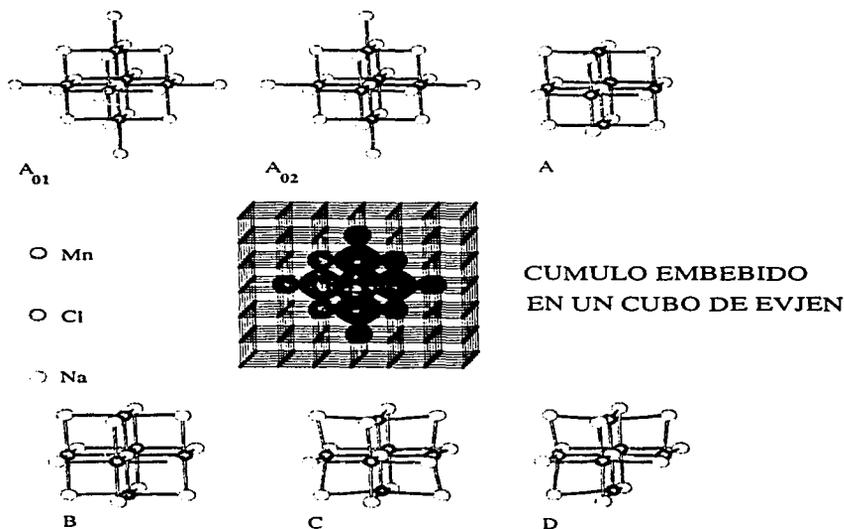


Figura 4.1: En el centro de la figura está el 'embedding cube'. En la parte de arriba están los cúmulos A_{01} ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$), A_{02} ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$), y A ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}$), y abajo se encuentran los cúmulos B ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$), C ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$), y D ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{11}$).

Para este trabajo hemos considerado seis diferentes cúmulos construidos

como sigue: Un cúmulo puro de NaCl con 25 átomos ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$) el cual lo etiquetamos como A_{01} . Este cúmulo tiene un sodio en el centro rodeado por seis cloros primeros vecinos en simetría octaedral, doce sodios segundos vecinos y finalmente por seis sodios cuartos vecinos. La distancia interatómica a primeros vecinos es 2.815Å , el volumen del NaCl junto con el cúmulo tiene una carga de +13 (19 Na^+ iones y 6 Cl^- iones). Este cúmulo está embebido en un cubo de Evjen y la carga total del sistema es cero, (más adelante se explicará cómo obtener la carga).

Otro cúmulo, etiquetado como A_{02} consiste de 25 átomos y difiere del cúmulo anterior en que en el centro contiene la impureza de manganeso. El $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ cúmulo ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$) tiene carga de +14 (un Mn^{2+} 18 Na^+ iones y 6 Cl^- iones). Este cúmulo también está embebido en un cubo de Evjen y la carga total es de +1.

El cúmulo A es un cúmulo de 19 átomos ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}$) con un átomo de Na en el centro, con la distancia interatómica del volumen de NaCl de 2.815Å , y con una carga de +7 (13 iones de Na^+ y 6 iones de Cl^-). En este caso la carga del cubo más la carga del cúmulo es cero.

El cúmulo B tiene 19 átomos $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$) y tiene la impureza Mn^{2+} en el centro, tiene una carga de +8 (un ion Mn^{2+} , 12 iones Na^+ y 6 iones Cl^- . Las distancias interatómica para este cúmulo son idénticas a las de la matriz de NaCl. Nuevamente, el cúmulo está embebido en un cubo de Evjen y en este caso la carga total (cúmulo más embebido) es +1.

El cúmulo C, $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$, tiene 19 átomos, ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$) con una impureza de Mn^{2+} en el centro. En este caso se permitió una relajación de la distancia entre los cloros primeros vecinos y el Mn del centro de 0.2Å . Man-

teniendo las posiciones de los otros átomos fijas y como se encuentran en la matriz de NaCl. La carga de este cúmulo es de +8 y la suma de las cargas del embebido y del cúmulo es de +1.

El cúmulo D, NaCl:Mn^{2+} , ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{11}$), tiene 18 átomos, la impureza de manganeso en el centro, las posiciones de los cloros primeros vecinos relajadas hacia el Mn por 0.2\AA , y una vacancia se generó en la dirección (110) en línea con la impureza de Mn. La posición del Na se mantiene como el de la matriz de NaCl, la carga de cúmulo es de +7 y la carga total cúmulo más embebido es de cero. Todos estos cúmulos se marcaron con las siguientes letras: A_{01} , A_{02} , A , B , C , y D y se muestran en la Figura 4.1.

Todos los cúmulos se embeben en un potencial de Madelung que se construye siguiendo el método de Evjen [21], que consiste en poner cargas positivas en los sitios del sodio y negativas en los sitios del cloro en la red de cloruro de sodio, con este arreglo de cargas puntuales se construye un cubo de cargas de tres parámetros de red de lado. A las cargas que se encuentran dentro del cubo se les asigna un valor de más o menos uno (± 1), según sea un sitio de sodio o de cloro respectivamente. A las cargas en la superficie se les asignan valores de $\pm \frac{1}{2}$, a las cargas en los lados del cubo $\pm \frac{1}{4}$, y a las cargas en las esquinas del cubo se les asignan valores de $\pm \frac{1}{8}$. Esta forma de construir el potencial de Madelung para un cristal iónico se le conoce como método de suma de Evjen [21].

En el centro de este cubo se coloca el cúmulo de átomos con todos sus electrones que desea calcularse, teniendo cuidado remover las cargas puntuales de las posiciones donde se pongan los átomos, ver figura 4.1.

4.2. Métodos de la Química Cuántica.

Para llevar a cabo los cálculos se usó el código deMon-KS3 [42], [43] y [44] el cual está basado en los métodos de la teoría de funcionales de la densidad [45], [49] y usa una combinación lineal de orbitales de tipo Gaussiano [50]. deMon-KS3 usa la 'local spin density approximation (LSDA)' [30]. Para el potencial de intercambio y correlación usa el de Vosko, Wilk, y Nusair [51], [52]. En un segundo paso, los cálculos fueron refinados usando la aproximación 'general gradient approximation (GGA)' [53]. Para el intercambio se usó el funcional de Perdew [53], acoplado con el esquema de Perdew para la correlación. Finalmente, el potencial GGA se incluyó explícitamente en el potencial de Kohn-Sham durante el proceso de autoconsistencia y todos los resultados aquí presentados tienen una calidad GGA.

En nuestros cálculos todos los electrones fueron tratados explícitamente. Para el átomo de Mn se usó una base parcialmente descontractada de [15s9p5d/10s9p5d] es decir, para los orbitales *s* usamos 15 gaussianas para formar diez, es decir, la primera gaussianas está formada por la contracción de seis gaussianas, ie, 15s/10s(6111111111). Es decir, para el manganeso se removieron todas las contracciones de la base DZVP2 a excepción de la primera contracción para los orbitales 1s, la cual consta de seis Gaussianas. Las bases DZVP2 son bases non-IGLO que consideran dos orbitales de tipo Slater para cada electrón, describe al menos la capa de valencia y usa orbitales polarizados, ie, orbitales *d*; IGLO significa 'invariant garge localized orbitals'.

Para efectuar cálculos precisos del parámetro de acoplamiento hiperfino, según Wetmore et al. [55], el uso de conjuntos de bases descontractadas es indispensable. Las bases descontractadas describen adecuadamente la conducta

de la densidad electrónica en el región nuclear y del 'core' [55], este tipo de bases es un conjunto de gaussianas en donde cada una tiene como coeficiente el número uno y cada gaussiana puede representar a un orbital; a diferencia de las bases contraídas, donde una gaussiana puede formarse usando un conjunto de gaussianas tales que la suma de sus coeficientes sea igual a uno.

Como en este trabajo se calcularon parámetros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se utilizaron bases IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) para representar el cloro en los cúmulos de NaCl:Mn^{2+} . Se ha demostrado empíricamente que las bases IGLO permiten una estimación precisa de las propiedades RPE tales como el parámetro de acoplamiento hiperfino [55], éstas son bases toman en cuenta las ecuaciones de Maxwell y para el caso de la presencia de un campo magnético externo dan los mismos resultados sin importar dónde se elija el origen del sistema de coordenadas. Las bases IGLO descontraídas escogidas para el Cl fueron las $12s/8s$ (51111111) $8p/7p$ (21111111) $3d/3d$ (de exponentes: 0.25, 0.8, 2.5). Adicionalmente, conjuntos de bases auxiliares: (5,5;5,5) para el Mn, (5,4;5,4) para el Na, y (5,4;5,4) para Cl, para ajustar la densidad de carga (CD) y la contribución de intercambio y correlación (XC) a la energía y al gradiente de energía total. En esta notación, $(k_1, k_2; l_1, l_2)$, $k_1(l_1)$ es el número de Gaussianas de tipo s para representar la CD (XC) en la base auxiliar, y $k_2(l_2)$ es el número de orbitales s -, p -, y d - tipo Gaussiano restringido a tener el mismo exponente en la base para el CD y el XC.

La densidad de carga se ajustó analíticamente, mientras que el potencial de intercambio y correlación fue ajustado numéricamente en una malla extrafina [56], la cual consta de 32 capas radiales, donde cada capa está dividida

en 194 divisiones angulares, lo cual da una malla radial centrada en cada átomo de 6280 puntos. Al final de cada proceso SCF, la contribución XC a los gradientes de energía se calcularon con una integración numérica en una malla que contiene las mismas 32 capas radiales, cada una con 194 divisiones angulares [56].

Para obtener la carga en cada átomo y la población de spines desapareados, se hicieron análisis de Mulliken [57] ; esto se hizo para cada componente del momento angular. La población de Mulliken también se usó para definir la densidad parcial de estados, la cual está dada por la fórmula:

$$D_{n,l,\sigma}^q(E) = \sum_i P_{n,l,\sigma,i}^q \frac{\frac{\delta}{2}}{(E - \varepsilon_i^q)^2 + \delta^2}$$

Donde P es la población de Mulliken del orbital atómico χ_{nl} del átomo q para el orbital de spin del cúmulo $\phi_{i\sigma}$ con el eigenvalor de Kohn-Sham ε_i^q . A cada uno de los eigenvalores para la energía del cúmulo se le asignó una Lorentziana de un ancho adecuado $\delta = 0,1eV$ para simular los espectros de densidad de estados (DOS) obtenidos en los estudios periódicos de estructura de bandas de un sólido infinito. Se hace notar que para evaluar la brecha "prohibida" (el intervalo para el cual la densidad de estados es cero), se toma la distancia entre el 'Highest Occupied Molecular Orbital' (HOMO) y el 'Lowest Unoccupied Molecular Orbital' (LUMO), por lo que en esta evaluación el ancho de la Lorentziana no influye. El espectro de la densidad total de estados está dado por :

$$D_{\sigma}(E) = \sum_{q,n,l} D_{nl\sigma}^q(E)$$

4.3. Cálculos de Resonancia Electrónica de Spin (ESR)

La interacción entre los electrones desapareados y el spin nuclear puede obtenerse del Hamiltoniano de Spin, el cual consiste de tres principales componentes [33]:

$\hat{H}_{spin} = -g\beta\mathbf{B}\cdot\mathbf{S} - g_N\beta_N\mathbf{B}\cdot\mathbf{I} - \mathbf{S}\cdot\mathcal{T}\cdot\mathbf{I}$, donde g y g_N son los factores de desdoblamiento espectroscópico electrónico y nuclear respectivamente, β y β_N son los magnetones electrónico y nuclear respectivamente, \mathcal{T} denota el tensor de interacción hiperfina, \mathbf{B} es el campo magnético externo, \mathbf{S} e \mathbf{I} , son los operadores de spin electrónico y nuclear. Los primeros dos términos representan la interacción del campo magnético externo \mathbf{B} con los momentos magnéticos electrónico y nucleares, el tercer término representa la interacción hiperfina entre los electrones y el núcleo.

El tensor de interacción hiperfina puede separarse en un término isotrópico y el término restante anisotrópico (dipolar);

$$\mathbf{S}\cdot\mathcal{T}\cdot\mathbf{I} = \mathcal{A}_{iso}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{S}\cdot\mathcal{T}'\cdot\mathbf{I}.$$

El miembro derecho de la ecuación, el primer término representa el acoplamiento isotrópico (el término de contacto de Fermi). Éste proviene de la interacción de contacto entre los momentos magnéticos de los electrones y el núcleo. El segundo término, el acoplamiento hiperfino anisotrópico viene como resultado de la interacción entre el momento magnético del núcleo y el de los electrones. Experimentalmente, se obtiene solamente el valor absoluto de las constantes de acoplamiento hiperfino.

Los cálculos de los parámetros de RPE se basaron en resultados pro-

ducidos por el código deMon-KS3, y estos se reprocesaron con un código desarrollado por Malkin et al. [59]. En estos cálculos usamos un valor para la g de 2.0016, para el sistema NaCl:Mn²⁺, donde el Mn²⁺ está localizado en sitio de simetría cúbica del campo eléctrico cristalino de la matriz de NaCl [46].

Capítulo 5

Resultados

5.1. Gráficas de Energía Potencial.

En resumen: 1) se realizó un estudio para encontrar la posición de equilibrio de los primeros vecinos del ion que se encuentra en el centro del cúmulo utilizando el método de curvas de energía potencial, 2) se calcularon los espectros de densidad total de estados para el cúmulo de NaCl puro y para los cúmulos impurificados con manganeso, 3) se calcularon las densidades parciales de los orbitales 3d del manganeso y finalmente 4) se calculó el parámetro de acoplamiento hiperfino (PAH) para las distancias de 2.815 y 2.615Å entre el Mn y sus primeros vecinos los cloros.

Así pues, se utilizaron los siguientes cúmulos: Un primer cúmulo de 25 átomos (A_{01}) conformado por los primeros, segundos y cuartos vecinos más cercanos del Na central, que representa un cristal puro de NaCl. Un segundo cúmulo también de 25 átomos A_{02} , similar al anterior, sólo que en el centro de éste se encuentra la impureza de manganeso. El tercero (A) es un cúmulo de

19 átomos de NaCl puro e incluye hasta los segundos vecinos del átomo del centro, los siguientes dos cúmulos B y C también de 19 átomos representan al cristal NaCl con la presencia de una impureza de manganeso Mn alojada en el centro, éstos incluyen hasta los segundos vecinos más cercanos. Finalmente, el cúmulo D tiene 18 átomos y en él se incluye una vacancia en la dirección (110), y en línea con el átomo del centro. En este cúmulo estamos considerando la vacancia creada por los mecanismos de compensación de carga en el cristal. En el cálculo del sistema de NaCl puro se usaron bases DZVP2 a las que nos referiremos algunas veces como non-IGLO. El cálculo del NaCl:Mn²⁺ se realizó utilizando solamente bases IGLO y non-IGLO.

En la formación de cristales iónicos como el NaCl, la energía de enlace está asociada con las fuerzas eléctricas atractivas de largo alcance entre iones de signo contrario. Sin embargo una vez que el cristal está formado, las fuerzas repulsivas de mucho más corto alcance dominan completamente [60]. En esta situación los iones están esencialmente en contacto y se aprietan hasta que se llega a una situación de equilibrio, en la cual las distancias entre los núcleos no pueden contraerse más [60], es decir, las distancias de equilibrio entre los iones están determinadas principalmente por las fuerzas repulsivas que provienen de la repulsión entre nubes electrónicas y del principio de exclusión de Pauli. Consecuentemente para determinar la posición de equilibrio de un ion a lo largo de un cierta dirección en un cúmulo iónico, todos los primeros vecinos (PV) de ese ion en esa dirección deben ser considerados. Por esta razón, para determinar la posición de equilibrio de los iones de cloro en los sistemas de NaCl y de NaCl:Mn²⁺ se usaron cúmulos de 25 átomos que cumplen los requisitos arriba señalados.

Las posiciones de equilibrio de los cloros PV se determinaron calculando las curvas de energía potencial en los cúmulos A_{01} para el NaCl puro y A_{02} para el cloruro de sodio con la impureza de manganeso $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$. Estas curvas se presentan en la Figura 5.1.

Para obtener esas curvas se modificó la distancia entre el ion del centro y los iones de cloro moviendo los cloros, y para cada valor de la distancia se calculó la energía total de cúmulo. Las posiciones de todos los demás iones del cúmulo se mantuvieron fijas en las posiciones de los sitios de la matriz de NaCl. De esa manera, para cada cúmulo se obtuvieron un conjunto de valores para la energía total, y el mínimo de esos valores se consideró como el cero de la energía potencial para ese cúmulo. Esto nos permite poder poner en la misma gráfica las curvas de energía potencial de todos los cúmulos. En la Figura 5.1 presentamos tres curvas de energía potencial.

Con el fin de investigar la confiabilidad del método que estamos usando, es decir, comprobar si funciona modelar un cristal con un cúmulo embebido en un cubo de Evjen e iniciar el proceso de autoconsistencia con una representación de átomos neutros, se hizo un cálculo SCF-DFT para el sistema NaCl puro en un cúmulo de 25 átomos $\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$ (cúmulo A_{01}) mostrado en la Figura 4.1, en el que se hizo variar la distancia Na-Cl, la curva obtenida es la curva A_{01} que se muestra en la Figura 5.1, donde la distancia en equilibrio entre los átomos Na-Cl (entre el Na del centro del cúmulo y los Cl primeros vecinos) se encontró a 2.81Å , un valor que concuerda razonablemente con el valor experimental hallado en la literatura de 2.82Å [47]. La energía total del cúmulo fue de $5852.0999 E_h$ (energía en unidades de Hartrees).

Teniendo en cuenta que el método que se está usando, permitió en el caso

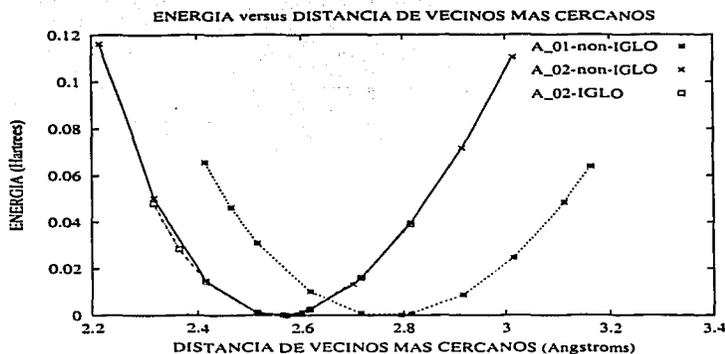


Figura 5.1: Curvas de energía potencial de los cúmulos A_{01} -non-IGLO ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$), A_{02} -non-IGLO ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$), y A_{02} -IGLO ($\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$), donde en A_{01} y A_{02} -non-IGLO los átomos Cl se representaron usando un conjunto de base DZVP2, mientras que en A_{02} -IGLO los átomos de Cl se representaron usando un conjunto de base IGLO. Todos estos cúmulos tienen simetría cúbica.

del NaCl puro, calcular las distancias a los vecinos más cercanos del átomo en el centro del cúmulo, y el valor que se obtuvo concuerda muy bien con los valores experimentales obtenidos en estudios de difracción de rayos X [47], es de esperarse que este método nos permita también estimar la relajación que presenta los primeros vecinos de la impureza de manganeso divalente.

Como el radio del Mn^{2+} es diferente al radio del Na^+ , entonces, en un sitio donde se reemplaza un ion de sodio por uno de manganeso, es de esperarse una relajación por parte de los iones de cloro encontrados alrededor del Mn.

Para determinar las posiciones de equilibrio del ion de cloro en el sistema $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$, se utilizaron cálculos de SCF-DFT para el cúmulo de 25 áto-

mos $\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}\text{Na}_6$ (cúmulo A_{02}), en el que la distancia Mn-Cl (PV) se fue variando hasta encontrar un mínimo en la energía del sistema. La posición de los iones de sodio, segundos vecinos más cercanos y cuartos vecinos más cercanos, se mantuvo fija y en las posiciones que tendrían en la red de NaCl.

La Figura 5.1, muestra la curva obtenida de estos cálculos. Aquí se observa que la distancia de equilibrio para el Mn-Cl igual a 2.51\AA . La energía total obtenida para el cúmulo $\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$ a una distancia en equilibrio fue de $6814.7340 E_h$ (energía dada en unidades de Hartrees, un Hartree equivale al doble del valor de la energía de ionización para el átomo de hidrógeno). Es decir, se observa de los resultados en estos cálculos, que es un desplazamiento de los cloros hacia el centro de aproximadamente 0.2\AA .

Se enfatiza que, con el fin de determinar la posición de equilibrio del Cl, se calculó un cúmulo de 25 átomos. Sin embargo, si uno está interesado en la estructura electrónica de la impureza y sus primeros vecinos, los cúmulos $\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$ de 19 átomos los cuales contienen los primeros y los segundos vecinos del Mn, proveen una adecuada descripción de la interacción entre la impureza y los átomos primeros vecinos. Permiten además, estudiar los cambios que suceden en la estructura electrónica del Mn y sus primeros vecinos cloros, cuando éstos se relajan hacia el manganeso. Al hacer los cálculos, la posición de los iones Na (segundos vecinos más cercanos) se mantuvieron fijos en la posición que tienen en la matriz de NaCl mientras que los cloros se fueron acercando al Mn. Esto fue realizado utilizando dos diferentes conjuntos de bases de orbitales para los átomos de cloro Cl (PVC), los conjuntos de bases son: (6321/521/1*), (non-IGLO) y la base.12s/8s (51111111) 8p/7p

(2111111) (IGLO-III); las bases IGLO-III hablan de la calidad de las bases IGLO, hay iglo, doble, triple y hasta cuádruple IGLO.

Las interacciones repulsivas que mantienen al ion Cl en su posición de equilibrio en el cúmulo de 19 átomos sistema NaCl:Mn²⁺, son con los electrones del Mn por un lado, y los electrones de los Na segundos vecinos más cercanos del Mn del centro. Esto ocurre porque siendo el ion Mn²⁺ más pequeño que el ion de sodio al que substituye, deja un espacio el cual es ocupado por los cloros. Estos, al tratar de llenar ese espacio, se mueven hacia el Mn y en cuanto dejan atrás el plano de los Na segundos vecinos, son empujados por ellos hacia el Mn.

La distancia interatómica de equilibrio determinada de esta forma puede ser materia de algún error, a partir de que la primera capa de vecinos Cl fue desplazada. Otra fuente de error en la descripción de un cristal infinito puede surgir de la medida finita de nuestro modelo (cúmulo más el cubo de Evjen). Sin embargo, los cálculos para el cúmulo de 19 átomos NaCl:Mn²⁺ y el cúmulo de 25 átomos NaCl:Mn²⁺ producen un equilibrio desplazado de 0.2Å y 0.3Å, respectivamente, los cuales son comparables con la diferencia de radio iónico entre Na₊ y Mn₂₊, $r_{Na_+} - r_{Mn_{2+}} = 0.2\text{Å}$. Este resultado indica que el modelo utilizado en este trabajo describe al sistema impureza-anfitrión razonablemente bien con respecto a la distancia de equilibrio MnCl, usando cualquiera de los dos conjuntos de bases IGLO o non-IGLO.

5.2. Efectos de la Distancia Inter-atómica en la Ionicidad.

En este trabajo también se exploró los efectos de la adaptación a los cambios de distancia interatómica sobre la ionicidad del Mn. En la Figura 5.2, se muestran los efectos de los cambios en posición atómica sobre la ionicidad. Esto se hizo con bases IGLO y non-IGLO. Los resultados obtenidos con las bases IGLO se muestran en la curva delineada con trazo no continuos, mientras que la curva de línea continua representa la carga iónica en función de la distancia obtenida al utilizar la base non-IGLO.

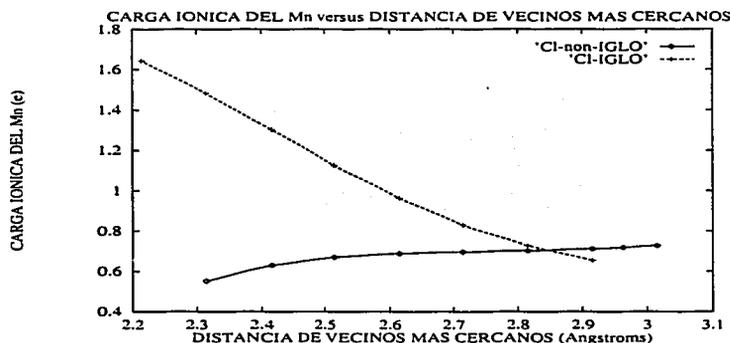


Figura 5.2: Curva del comportamiento de las cargas de Mulliken del Mn en función de la distancia entre el Mn y los Cl primeros vecinos para el cúmulo de $Mn^{2+}Cl_6Na_{12}$ con simetría cúbica.

Como se dijo en el párrafo anterior, exploramos el efecto de la adaptación de la posición atómica de los átomos vecinos sobre la ionicidad del Mn, y encontramos que el conjunto de bases IGLO-III produce una figura muy di-

ferente de la carga del Mn basado en la distancia Mn-Cl que hace el conjunto de bases non-IGLO. Para el cúmulo en el cual el conjunto de bases non-IGLO fue utilizado en los átomos de cloro, la carga del Mn permanece casi constante en el intervalo de 2.312 a 2.910Å; mientras que cuando el conjunto de bases IGLO-III es usado para describir el Cl, la ionicidad del Mn es muy sensible a la distancia Mn-Cl, como puede observarse en la Figura 5.2, la cual muestra que la distancia interatómica modula la ionicidad del Mn. Este comportamiento se debe principalmente a la compresión, producida por la relajación del átomo de Cl. La población de Mulliken se incrementa desde +0.6, para el Mn-Cl a una distancia interatómica de 2.915Å, hasta +1.6 para el Mn-Cl a una distancia de 2.3Å, mientras que para la distancia de equilibrio del Mn-Cl (2.615Å), la carga del Mn tiene un valor de +0.96. Estos resultados sugieren que la carga de la impureza es modulada por la geometría que resulta del proceso de relajación.

En la Figura 5.3 se muestra la población de los electrones con respecto a la variación de la distancia entre primeros vecinos más cercanos y el centro del cúmulo. Estas curvas nos dicen que el incremento en la carga positiva del Mn resulta del decremento en la distancia del Mn-Cl, ésta producida por un vaciamiento o agotamiento de los orbitales 4s del Mn, y esto se observa cuando los átomos de Cl son representados usando el conjunto de bases IGLO y para el manganeso seguimos usando la base descontráida M1.

Observamos que para el cúmulo de bases IGLO, cuando la distancia Mn-Cl decrece de 2.915 a 2.515Å, la población del orbital 4s del Mn decrece mientras que la población del orbital 3d del Mn permanece casi constante, mientras que para el cúmulo de las bases non-IGLO, el orbital 3d y el 4s del

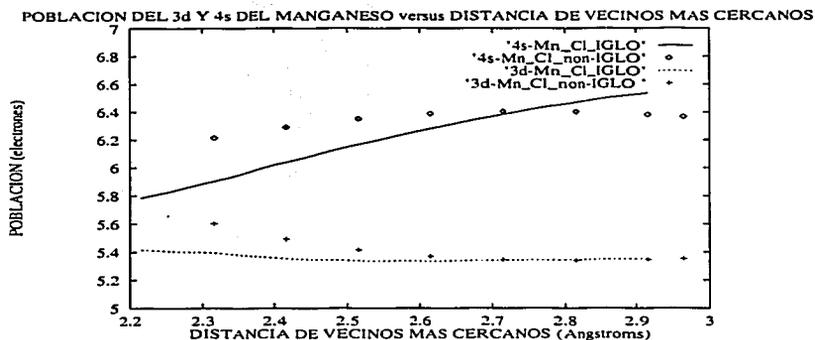


Figura 5.3: Curvas de la población de Mulliken de los orbitales 4s y 3d del Mn en función de la distancia a los Cl primeros vecinos.

Mn permanecen casi constantes. Por tanto, la diferencia en comportamiento de la carga del Mn entre los cúmulos de bases IGLO y non-IGLO, se debe mayoritariamente a la diferencia en el comportamiento del orbital 4s.

Se espera tener una mejor descripción del sistema $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ usando el conjunto de bases IGLO porque éste es más sensible a cambios en la geometría [54]. Aún cuando se sabe que las poblaciones de Mulliken son conocidas por ser imprecisas, los cambios que se observan en los valores de las carga vistas aquí son tan grandes que nuestras inferencias cualitativas deben ser correctas.

Cualquier análisis de población es hasta cierto punto arbitrario y depende de varios factores, particularmente depende de las bases, es muy sensible a ellas y por tanto es sólo confiable para indicarnos tendencias.

5.3. Densidad de Estados

5.3.1. Cúmulo A

Regresando al cúmulo A representado en la Figura 4.1, nos interesa saber la densidad de estados con respecto a la energía. El cúmulo A, mostrado en la Figura 4.1, representa un sistema puro de NaCl que contiene diecinueve átomos con un átomo de Na en el centro. El espectro DOS (Density of States) calculado para el cúmulo A, se muestra en la Figura 5.4 que a continuación es presentada.

Cualitativamente muestra las principales características que aparecen en el espectro DOS para un sistema infinito de NaCl. Los picos centrados en -0.65 eV y en 0.0 eV son generados por los orbitales 3p de Cl; ellos están cerca del nivel de energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), mientras que los picos centrados en 6.42 eV y en 7.57 eV son debidos a los orbitales 3s del Na. La banda 3p Cl tiene una medida de 0.97 eV, este valor es la diferencia entre la más alta y la más baja de las energías del orbital 3p.

El DOS del NaCl muestra que el gap de energía entre la banda de valencia y las bandas de conducción, es igual a 6.4 eV, un valor obtenido en base a lo dicho en la sección de métodos, donde se considera el gap desde el último orbital ocupado, "Highest Occupied Molecular Orbital" (HOMO), hasta el primer orbital virtual, "Lowest Unccupied Molecular Orbital" (LU-MO). Comparado con el correspondiente valor experimental 9.0 eV. En este trabajo se subestima la energía fundamental del gap para este sistema de NaCl aislado, alrededor de 28 % pero compara bien con la magnitud del gap de 5.6 eV reportado previamente por Norman y Perdew [62].

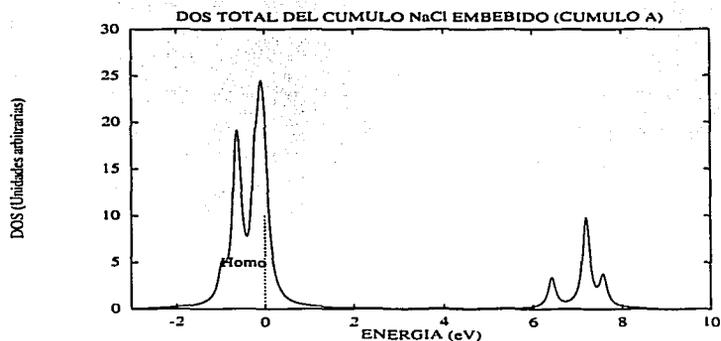


Figura 5.4: Densidad Total de Estados (DOS) para el NaCl puro $\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}$ cúmulo A. El cero de energía se colocó en el orbital 3p de mayor energía.

5.3.2. Cúmulo B

En la Figura 5.5, se muestra el espectro de la densidad de estados correspondiente a la estructura del cúmulo B el cual puede verse en la Figura 4.1, su espectro DOS total (líneas continuas) y su espectro DOS parcial del orbital 3d del Mn (líneas punteadas) se esbozan en esta figura.

Para la gráfica del total DOS observamos que la presencia de la impureza de Mn produce una fuerte relajación en la estructura electrónica del NaCl conduciendo a un espectro más complejo. En el marco de referencia del cero de energía para el segundo pico, de izquierda a derecha, podemos identificar nuestros segundos picos formados representando al Cl y su orbital 3p, y los picos del Na que corresponden a su orbital 3s.

Las nuevas características principales son las siguientes:

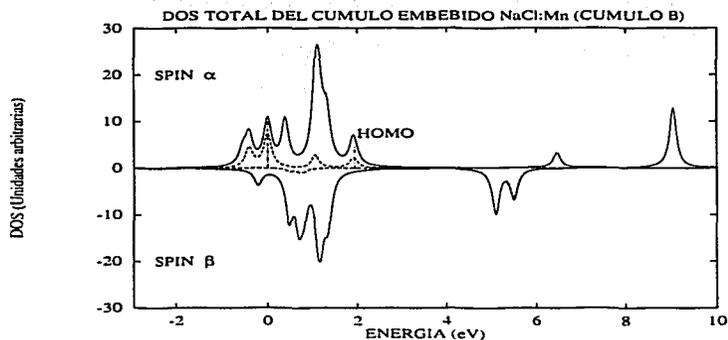


Figura 5.5: Se muestra el DOS total (líneas continuas) y DOS parcial 3d del Mn (líneas interrumpidas del cúmulo B $\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$). El cero de energía se colocó en el centro del segundo pico del espectro de spin α . Abajo del nivel HOMO se encuentran principalmente las contribuciones de spin α de los orbitales 3d.

En el cúmulo B, la superposición de los orbitales 3d del Mn con los 3p del Cl, produce un ensanchamiento de la banda 3p del Cl y degenera tres picos más, dos localizados entre el cero y la energía HOMO, y uno en el nivel HOMO. En este cúmulo, la banda 3p del Cl se incrementa en anchura por 1.5 eV con respecto al cúmulo puro de NaCl.

La mayoría de los orbitales 3p del Cl se superponen con los orbitales 3d del Mn, lo cual es considerable particularmente para el final de la banda como se ve en la Figura 5.5, la cual describe la densidad de estados del cúmulo D. Esta es una interacción de enlace que cambia a los orbitales 3d a bajas energías y a los orbitales 3p del Cl a altas energías, lo cual conduce a la aparición de tres picos, dos localizados entre el cero y el nivel de energía HOMO y uno en

el nivel HOMO.

El espectro parcial DOS (línea punteada) de los estados $3d$ del Mn es también mostrado en esta misma Figura 5.5. Aquí observamos una estructura de multipletes bien definida con tres pares de picos. En cada par, el pico más alto se debe a la suma de tres picos los cuales están muy cercanos en energía, mientras que el pico más bajo comprende la suma de dos picos, también con un muy pequeño rango de energía. En otras palabras, hay un patrón de doblete-triplete. Este patrón aparece doble en la contribución del spin α , abajo del nivel HOMO. La más baja energía de la estructura del doblete-triplete está centrada en 0.197 eV, y a la más alta energía nosotros encontramos el triplete a 1.07 eV y al doblete a 1.93 eV. Por encima del nivel HOMO esta estructura de doblete-triplete aparece una vez más en la contribución del spin β : a 5.09 eV es un pico debido al triplete, y a 5.5 eV es un doblete, ambos con el spin β de los orbitales $3d$ Mn.

5.3.3. Cúmulo C

En la Figura 5.6, se hace referencia al cúmulo C, (el cúmulo relajado) que fue mostrado en la Figura 4.1, ahora analizaremos su espectro correspondiente de la densidad de estados. El DOS total (líneas continuas) y el DOS parcial $3d$ del Mn (líneas punteadas), y el espectro para el sistema de 19 átomos de NaCl:Mn, etiquetado como cúmulo C, se muestran en Figura 5.6. El principal efecto de la relajación geométrica sobre los espectros del DOS total de este cúmulo es el ensanchamiento de la banda $3p$ del Cl, lo cual es causado principalmente por un cambio en los orbitales $3d$ del Mn a través de altas energías, por tanto promueve algunos orbitales $3p$ del Cl a

estos niveles de energía.

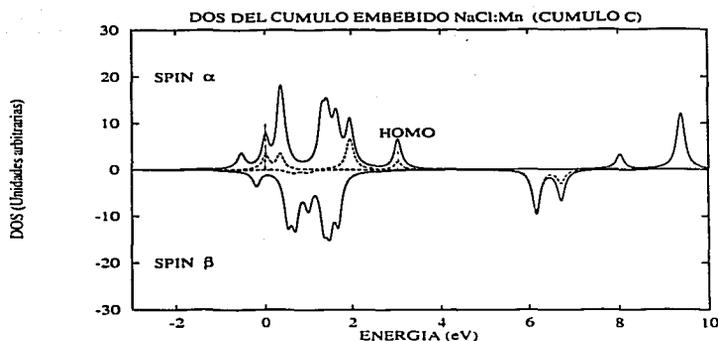


Figura 5.6: DOS Total (líneas continuas) y parcial (líneas interrumpidas) para el cúmulo C $MnCl_6Na_{11}$. El cúmulo relajado con simetría de campo eléctrico cristalino axial ver Figura 4.1. El cero de energía se colocó en el segundo pico. Abajo del nivel HOMO aparece la contribución de los espines α y arriba aparece la contribución de los espines β .

El espectro DOS parcial $3d$ con spin α del Mn por debajo del nivel HOMO, muestra dos dobletes.

Debido a efectos de presión ejercidos sobre los orbitales del Mn por los átomos de Cl (PVC), el espectro DOS parcial $3d$ del Mn se recorre a un nivel de energía más alta. Este tipo de cambio en la presión inducida ha sido también observada en otros sólidos iónicos que contienen impurezas, tales como $MgO:Cr^{3+}$ y $MgO:V^{2+}$ [1]. En nuestro cúmulo, el desdoblamiento de los dobletes ocupados de spin α se incrementa de 2.6 eV a 4.0 eV, un cambio de energía que como ya se mencionó, promueve los orbitales $3d$ del Cl hacia niveles de más altas energías. En consecuencia, la banda $3p$ Cl del

cúmulo relajado tiene una banda más ancha en 1.4 eV que la del cúmulo no relajado. Así como en el cúmulo B no relajado, la mayoría de los orbitales 3p se traslapan con los diversos orbitales 3d del Mn. Sin embargo, observando el DOS parcial del Mn de spin α del cúmulo B no relajado (Figura 5.5), vemos que éste aparenta que los dos picos de baja energía tienen más alta intensidad que los picos de alta energía. El comportamiento opuesto se observa para el cúmulo C relajado, en el cual las contribuciones del DOS parcial 3d del Mn con spin α (Figura 5.6), revelan que los dos picos de más alta energía tienen la intensidad más grande que los dos picos localizados en niveles de bajas energías.

En resumen, para el cúmulo C comparamos el DOS 3d del Mn calculado utilizando el conjunto de bases CI-IGLO con el obtenido usando el conjunto de bases CI non-IGLO, y encontramos que son casi idénticos en forma (lo cual fue verdadero también para el cúmulo B).

En resumen, el espectro DOS del cúmulo C relajado, muestra una más rica estructura que la del cúmulo B. En el DOS parcial de C, los picos de baja energía tienen baja intensidad, mientras que a niveles de más altas energías los picos tienen un alta intensidad. El primero surge o se origina de los efectos de enlace entre la impureza y el anfitrión (el cual involucra los orbitales 3d del Mn y los 3p de los átomos de Cl), y el siguiente surge de las interacciones correspondientes antienlace.

5.3.4. Cúmulo D

En relación al cúmulo D (mostrado en la Figura 4.1), el cual contiene una vacancia Na en la dirección (110), tenemos el siguiente resultado: El

DOS total (líneas continuas) y el espectro del DOS parcial 3d del Mn (líneas punteadas) para el sistema NaCl:Mn²⁺ de 18 átomos se muestran en la Figura 5.7 que a continuación se presenta.

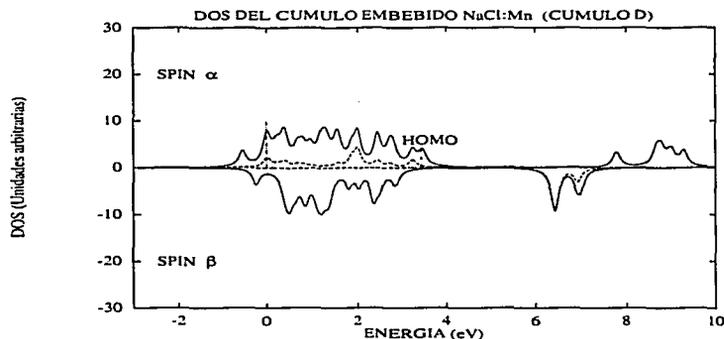


Figura 5.7: DOS Total (líneas continuas) y parcial (líneas interrumpidas) del cúmulo D $MnCl_6Na_{11}$, el cúmulo relajado con simetría axial. El cero de energía se colocó en el segundo pico. Abajo del nivel HOMO aparece la contribución de los spines α y arriba aparece la contribución de los spines β .

El principal efecto de la vacancia del Na es el cambio de algunas degeneraciones en el espectro de energías del cúmulo, incluyendo la pérdida de los dos grandes mínimos, localizados en 1.0 eV y 3.0 eV, en el DOS del cúmulo C (Figura 5.6). Así la vacancia del Na produce un DOS con una estructura más uniforme mostrada en nuestra (Figura 5.7). Si se tiene un metal de transición como impureza en un aislante, el metal puede desplegar una estructura de multipletes bien definida. Se observa en nuestro cúmulo de simetría cúbica $Mn^{2+}Cl_6Na_{12}$, una estructura de triplete y doblete. Como se

discutió anteriormente, sólo en niveles de alta y baja energía los orbitales $3d$ del Mn sufren mezcla con los orbitales anfitriones. Sin embargo, en el caso del cúmulo D, donde la impureza Mn está en un campo eléctrico cristalino de simetría axial, los niveles $3d$ del Mn están más mezclados con los estados atómicos del vecino de Cl, lo cual causa la pérdida de la estructura de los multipletes.

En resumen, considerando el cúmulo D y los resultados del DOS calculado para todos nuestros cúmulos, se puede concluir que las interacciones de los orbitales $3d$ del Mn con los orbitales $3p$ del Cl producen ensanchamiento de la banda $3p$ del Cl, la cual de otro modo sería estrecha, como en el cristal NaCl.

La vacancia del Na (la cual aparece debido al mecanismo de compensación de carga) produce una reducción de la simetría (localmente, desde cúbica a axil) lo que aumenta el efecto de mezcla de los orbitales $3d$ del Mn con los estados atómicos del vecino Cl, produciendo un DOS casi uniforme.

5.3.5. Cálculo de los Parámetros Espectroscópicos de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Los parámetros de acoplamiento hiperfino (PAHF) se calcularon en dos etapas: Primero, con DFT (deMon) se calculó la matriz para la densidad de spines antiparalelos en el estado base de spines desapareados (unpaired ground state spin density matrix). Es importante hacer notar que aunque la obtención del parámetro de acoplamiento hiperfino se hace calculando la densidad electrónica solamente en la región nuclear del ion paramagnético del manganeso, el valor del término de contacto de Fermi A_{iso} depende muy

sensiblemente de la distribución de spines desapareados en la región nuclear y en todo el cúmulo.

La componente isotrópica del PAHF es también altamente dependiente del funcional [30].

En el cúmulo B (MnCl con distancia 2.851Å), el valor calculado para el HFCC del Mn con LSDA funcional de Vosko, Wilks, y Nusair [51], [52], fue $37.05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (39.637 Gauss), mientras que los valores calculados con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew y Wang para el intercambio y para la correlación [53], fue de $59.91 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (64.094 Gauss).

Para el cúmulo C relajado (MnCl con distancia de 2.616Å), el valor de HFCC, calculado al nivel teórico GGA, se incrementó a $61.92 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (66.238 Gauss). Este valor cuando se comparó con el valor de $82.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ obtenido experimentalmente por Watkins [46], para el Mn ²⁺, revela una diferencia de 24.7% entre el valor experimental y el valor calculado.

Capítulo 6

Discusión

En la Tabla 6.1 se presentan los valores obtenidos del análisis de poblaciones de Mulliken. En ella se muestran la población de los orbitales, las cargas totales y los momentos magnéticos de los cúmulos B y C; ambos cúmulos son del tipo $\text{MnCl}_6\text{Na}_{12}$. El cúmulo B tiene la distancia interatómica de la matriz de NaCl (2.815\AA) y el cúmulo C tiene la distancia de 2.615\AA , la cual se encontró ser la distancia de equilibrio entre el Mn y los primeros vecinos Cl. Como ya se ha señalado anteriormente, los resultados cuantitativos de los análisis de poblaciones no son confiables, sin embargo como método para obtener resultados cualitativos son razonablemente confiables y con ese propósito los usaremos en esta sección de discusión.

Los cálculos efectuados con el cúmulo C, nos indican que la impureza de manganeso tiene carga positiva. Esto puede racionalizarse tomando en cuenta las electronegatividades de Pauli $\text{Mn}(1.5) < \text{Cl}(3.0)$ [34]. Además, encontramos que la carga oscila de positiva para el Mn, a negativa para el Cl y luego positiva para el Na. Todo lo anterior concuerda con los modelos pa-

ra impurezas de manganeso en halogenuros alcalinos, obtenidos de estudios experimentales de resonancia paramagnética electrónica [46].

Se observa también, un momento magnético pequeño en los cloros que rodean a la impureza de manganeso, el cual aumenta cuando los cloros se relajan acercándose al manganeso. De la Tabla 6.1, observamos que la configuración electrónica del manganeso y del cloro en el cúmulo B (en el cúmulo no relajado), son $3d^{5.28}4s^{0.47}$ y $3s^23p^{5.59}$, respectivamente, y tomando como referencia la del manganeso y el cloro neutros $3d^54s^2$ y $3s^23p^5$ ya se observa una transferencia de electrones del orbital $4s$ del Mn al $3p$ del cloro y al $3d$ del Mn. Esta transferencia aumenta conforme se reduce la distancia Mn-Cl, vaciándose completamente en la distancia de equilibrio (2.615\AA) en donde $3d^{5.31}4s^{0.03}$ y $3s^23p^{5.61}$ son las configuraciones del Mn y el Cl respectivamente. Estos resultados son consistentes con un aumento de la carga positiva del manganeso, ver Tabla 6.1, cuando la distancia Mn-Cl se relaja hacia la distancia de equilibrio.

La Figura 6.1 muestra dependencia con respecto a las distancias Mn-Cl, del momento magnético del Mn en el cúmulo $\text{Mn}^{2+}\text{Cl}_6\text{Na}_{12}$. Este cambio es causado por la relajación de los cloros primeros vecinos. El momento magnético, (Tabla 6.1) de la impureza de Mn en la matriz de NaCl tiene un valor de $4.9 \mu_B$ cuando la distancia Mn-Cl es de 2.815\AA y cambia a $4.8 \mu_B$ cuando la distancia se reduce a 2.615\AA . Si se continúa comprimiendo al Mn y la distancia se reduce de 2.615\AA a 2.415\AA , se produce un decremento de $0.159 \mu_B$ del momento magnético del Mn. Lo cual muestra que el momento magnético es muy insensible a desplazamientos entre estos dos valores.

Sin embargo para distancias Mn-Cl menores que 2.515\AA , como podemos

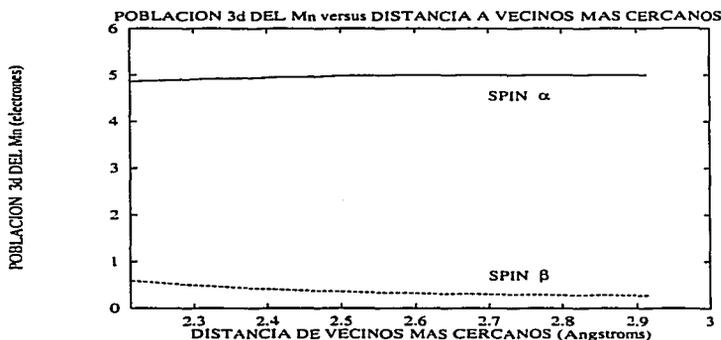


Figura 6.1: Cambio de la población 3d del Mn respecto de la distancia Mn-Cl. en el cúmulo $\text{Mn}^{2+}\text{Cl}_6\text{Na}_{12}$. La distancia inter-atómica para el NaCl es de 2.815\AA , comparada con la distancia optimizada 2.615\AA .

ver en la Figura 6.2, la población de los orbitales $3d\ \alpha$ disminuye considerablemente mientras que la población de los $3d\ \beta$ aumenta y sucede de tal forma que la población total de los orbitales $3d$ se mantiene aproximadamente constante. Esto causa un decremento del momento magnético del Mn, así como un aumento de su sensibilidad a los cambios de la distancia Mn-Cl. Ahora se considerarán los posibles mecanismos responsables del comportamiento magnético de la impureza de Mn en la matriz de NaCl, el cual tiene un valor grande y es estable para distancias Mn-Cl cercanas a la distancia de equilibrio ($\approx 2.615\text{\AA}$). En los metales de transición como el Fe, como impureza en matrices de metales alcalino-térreos como el Mg, el Ca y Sr, un factor que tiende a producir momentos magnéticos grandes es un parámetro de red muy grande. Esto, tomando en cuenta los efectos de relajación, tiende a aislar la impureza del resto de los átomos de la matriz en la cual se encuentra. Este

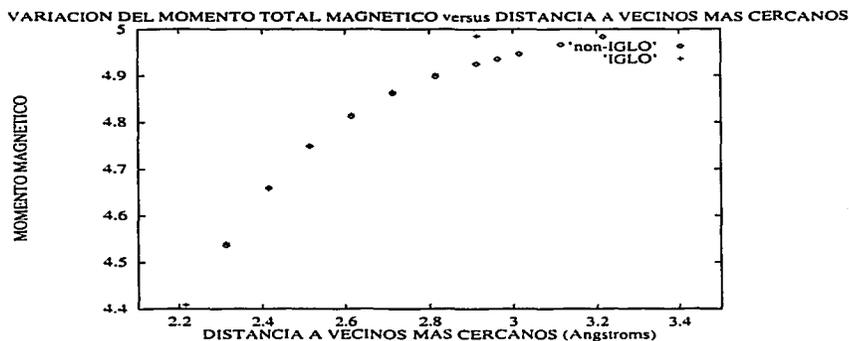


Figura 6.2: Variación del momento magnético total ($3d+4s+4d$) μ del Mn con las distancias Mn-Cl (PVC) en el cúmulo $Mn^{2+}Cl_6Na_{12}$. La distancia inter-atómica para el NaCl es de 2.815\AA , comparada con la distancia optimizada 2.615\AA .

factor que tiene que ver con la estructura del cristal, impide la mezcla de los orbitales de la impureza con los orbitales de sus vecinos cercanos y da como resultado un momento magnético parecido al del átomo aislado. Sin embargo en el caso de $NaCl:Mn^{2+}$, la constante de red no es tan grande y por ello se tienen que buscar otros mecanismos que conserven un momento magnético grande y estable.

Cabe recordar que ya se ha señalado que existe una mezcla importante de los orbitales $3d(Mn)$ con los $3p(Cl)$. Si uno revisa las densidades parciales de estados de los orbitales $3d$ del Mn, se puede observar que aunque la mayoría de los niveles $3p$ del cloro aparecen a energías más bajas que los niveles $3d$ del manganeso, puede observarse que en la parte mas baja de la banda $3p$ del cloro se encuentra una estructura de densidad de estados asociada a los

orbitales $3d$ del Mn. Esta estructura puede explicarse como una mezcla de orbitales $3d(\text{Mn})$ y $3p(\text{Cl})$ la cual es una interacción de enlace. Nótese que la densidad parcial de estados $3d(\text{Mn})\beta$ es casi cero y que por debajo de la energía del HOMO la resta entre los spines α y β (alfa-beta) da una contribución positiva. Esta estructura de baja energía asociada a los orbitales $3d(\text{Mn})$, contribuye a la estabilidad del momento magnético y lo hace más insensible a los efectos de su entorno en la matriz de NaCl y la llamaremos la parte dura del momento magnético. Esto significa que en nuestro sistema NaCl:Mn²⁺ el entorno de la impureza afecta primero a orbitales del Mn que están cerca del HOMO. Este tipo de mezcla entre los orbitales $3d(\text{Mn})$ y $3p(\text{Cl})$ es también responsable del pequeño momento magnético observado en los cloros.

En el cúmulo relajado C, en el cual las nubes electrónicas del Cl presionan a las del Mn, la densidad parcial de estados PDOS del Mn cuando éste se encuentra en un sitio de simetría cúbica de campo eléctrico cristalino, muestra un decrecimiento en la intensidad del doblete que se encuentra a más bajas energías y al mismo tiempo muestra un aumento en la intensidad del doblete $3d$ que se encuentra cerca del último orbital ocupado. Esto sucede porque algunos estados $3d$ se desplazan hacia el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) lo cual aumenta la intensidad del doblete. Si la compresión de los orbitales del manganeso sigue aumentando, esto produce el corrimiento de los orbitales $3d$ del Mn hacia energías más altas, hacia el 'gap' y esto se opone al mezclado de los orbitales del cloro y el manganeso, lo que acaba destruyendo el mecanismo estabilizador del momento magnético y con ello también si se continúa aumentando la presión disminuiría el momento magnético. Las

Figuras 6.1 y 6.2 muestran el comienzo de este proceso. Por último, se ha encontrado en este estudio que la mezcla de los orbitales $3d$ del Mn con los orbitales de la matriz cristalina que lo hospeda proporciona un mecanismo estabilizador del momento magnético del Mn en el NaCl, el cual es un aislante, esto también sucede para la matriz aislante NaBr [63], y para la matriz metálica de Cu [32].

Resumiendo, las principales características observadas en todos los cúmulos estudiados en este trabajo son dos grupos de picos, un grupo se encuentra alrededor del nivel de energía HOMO y este grupo se debe a los orbitales $3d$ del manganeso, el otro grupo se encuentra a 6.0 eV arriba del HOMO y se asocia a los orbitales $3s$ del sodio. Este patrón aparece en todos los cúmulos que se calcularon y corresponden a los picos del volumen de NaCl. Dentro de esta estructura de picos, caen las energías de los orbitales $3d$ de la impureza de Mn como puede verse en las gráficas de densidad de estados de todos los cúmulos con simetría cúbica que aquí se presentan. Los orbitales $3d$ spin α del Mn se encuentran desdoblados en un doblete y un triplete, ambos están por debajo del nivel HOMO. Los orbitales $3d$ spin β del Mn se encuentran sobre el nivel HOMO y también están desdoblados en un triplete y un doblete, pero con desdoblamiento menor que el observado en los spines α . En estos orbitales vacíos, el efecto del campo eléctrico cristalino es menor. Este patrón se pierde en el cúmulo con simetría axial (cúmulo con vacancia).

Observando la banda llena alrededor del nivel HOMO, en el cúmulo de NaCl puro (Figura 5.4) puede verse que ésta es una banda angosta asociada a los orbitales $3p$ y con un ancho de 1.2 eV. La presencia de la impureza produce un ensanchamiento de la banda de 1.6 eV (ver Figura 5.5), la relajación

de los cloros hacia la impureza incrementa el ensanchamiento por 1.2 eV, pero deja dos grandes espacios en el espectro de la DOS en los cuales la densidad de estados es casi cero, ver Figura 5.6. Finalmente la presencia de la vacancia reduce localmente la simetría del campo eléctrico cristalino, con lo que se eliminan algunas degeneraciones y esto hace que desaparezcan esos dos espacios de densidad de estados casi cero observados en la Figura 5.6 y se forma un banda 3p del cloro más ancha y más uniforme como puede verse en la Figura 5.7.

Tabla 6.1: Población electrónica, cargas, y momentos magnéticos μ (en μ_B) para el cúmulo *B* y cúmulo *C*. Estos son cúmulos $\text{MnNa}_6\text{Cl}_{12}$ con simetría cúbica; los átomos vecinos están numerados de acuerdo con la distancia que tengan en la capa respecto al Mn, y los orbitales llenos interiores, se muestran en la tabla.

| Cúmulo | <i>B</i> (2.815Å) | | <i>C</i> (2.615Å) | | |
|--------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------|
| | Población | μ | Población | μ | |
| Mn | 3d | 5.282 | 4.718 | 5.315 | 4.685 |
| | 4s | 0.470 | 0.050 | 0.281 | 0.035 |
| | 4p | 0.459 | 0.075 | 0.420 | 0.078 |
| Cl(I) | 3p | 5.589 | 0.015 | 5.614 | 0.020 |
| | 4s | 0.212 | -0.002 | 0.231 | 0.001 |
| Na(II) | 3s | 0.075 | 0.001 | 0.075 | -0.038 |
| | 3p | 0.046 | 0.000 | 0.048 | -0.025 |
| | Carga | Total μ | Carga | Total μ | |
| Mn | +0.727 | 4.903 | +0.963 | 4.817 | |
| Cl | -0.548 | 0.017 | -0.578 | 0.048 | |
| Na | +0.880 | 0.000 | +0.875 | 0.001 | |

Capítulo 7

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo son las siguientes: Las características principales de la estructura electrónica del cúmulo NaCl de 19 átomos es esencialmente similar al volumen de NaCl. En los cúmulos de NaCl:Mn (con simetría cúbica alrededor de la impureza), observamos un patrón de dobletes y tripletes en los orbitales $3d$. La banda $3d$ del Mn tiene una gran superposición con la banda $3p$ del Cl, y su presencia causa un ensanchamiento de la banda $3p$ del Cl. La relajación de la capa de los primeros vecinos incrementa el ensanchamiento de la banda $3p$ del Cl, pero conduce a dos regiones con una DOS baja, una al rededor de 1.0 eV, y la otra alrededor de 3.0 eV. La presencia de la vacancia del Na remueve algunas degeneraciones en los estados del Mn, así eliminando los mínimos del DOS bajo, haciendo más uniforme la banda $3p$ Cl- $3d$ Mn, y aumentando la mezcla de los orbitales $3d$ del Mn y $3p$ del Cl. La mezcla en los orbitales $3d$ del Mn con spin α en los cúmulos no relajados, causa la aparición de una estructura de baja energía que va por abajo del nivel HOMO. En el cúmulo relajado y con simetría local

reducida, para los estados ocupados, la mezcla causa la pérdida de una estructura bien definida de multipletes. El parámetro ESR calculado, el HFCC, concuerda con un error del 24.7%, lo cual es un resultado razonable teniendo en cuenta que es un cálculo abinitio experimental obtenido para una simetría cúbica en el sitio del Mn. La estabilidad del momento magnético puede estar relacionado con el enlazamiento mezclado de los orbitales $3d$ del Mn con los orbitales del anfitrión.

Bibliografía

- [1] Dong-Ping Ma, D. E. Ellis, *J. Luminescence*, **71**, 329 (1997).
- [2] J.H. Shulman, W. D. Compton, *International Series of Monographs on Solid State Physics* Pergamon Press book distributed by The Macmillan Company, New York (1962).
- [3] R. C. Powell, *Atomic and Molecular Optical Physics Handbook* Ed. Gordon W., F. Drake, AIP Press, 799 (1996).
- [4] Y. Yahagi, T Yagi, H. Yamawaki and K. Aoki, *Solid State Commun.* **89**, 945 (1994)
- [5] S. Emura and S. Masunaga, *Phys. Rev. B*, **49**, 849 (1994).
- [6] W. Heiss, K. Umterrainer, E. Gornik, W. L. Hansen and E. E. Haller, *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 638 (1994).
- [7] R. J. Thomas, M. S. Boley, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, C. Parks, A. K. Ramdas, J. Han, M. Kobayashi and R. L. Gundersor, *Phys. Rev. B*, **49**, 2181 (1994).
- [8] J. D. Safarati and G. R. Burns, *Spectrochim. Acta A*, **50**, 2125 (1994).

- [9] A. L. Chen, W. Walukiewicz and E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1006 (1994).
- [10] T. Hiejimi and K. Yakushi, *Syntetic Metals*, **71**, 2305 (1995).
- [11] S. Hitomi, K. Takarabe, S. Minomura, J. Sakai and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 393 (1995).
- [12] M. Faucher and D. García, *Phys. Rev. B*, **26** (10), 5451 (1982).
- [13] D. J. Newman and Ng Betty, *Rep. Prog. Phys.*, **52**, 669 (1989).
- [14] R. Saito and T. Kimura, *Phys. Rev. B*, **46** (46), 1423, (1992).
- [15] Ng Betty and D. J. Newman, *J. Chem. Phys.*, **87** (12), 7110 (1997).
- [16] Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B*, **58** (9), 5305 (1998).
- [17] D. J. Newman, *Adv. Phys.* **20**, 197 (1971).
- [18] C. E. Shaeffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **4**, 401, (1967).
- [19] V. Luaña, and L. Pueyo, *Phys Rev. B*, **39** (15), 11093, (1989).
- [20] E. Muñoz and J. L. Boldú, *Kinam* **2**, 415 (1980).
- [21] H. M. Evjen, *Phys Rev.*, **39**, 675 (1932).
- [22] M. Castro, C. Jamorski, D. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 133-142, (1997).
- [23] C. Jamorski, M. Castro, D. Salahub, *Phys. Rev. B*, **55** (16), 10905, (1997).

- [24] E. Schoedinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem; Erste mitteilung*, Annalen der physik Vol79, 361, (1926).
- [25] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands. Lectures on Physics vol III, Sixth printing, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1977).
- [26] Hendrik F. Hameka, *Introduction to quantum theory*, a Harper international edition, (1967).
- [27] H. A. Bethe, R. Jackiw., *Intermediate Quantum Mechanics*, Third Ed. Advanced Book Classics, Addison-Wesley, Reading Mass. (1986).
- [28] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover (1999).
- [29] C. Cohen-Tannoudji, B. Dio, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons (1977).
- [30] R. G. Parr and W. Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. International Series of Monographs on Chemistry 16* Ed. R. Breslow, J. B. Goodenough, J. Halpern FRS, and J. S. Rowlinson FRS, Chapter 8, section 8.1 and 8.2 160-180 Oxford Science Publications (1989).
- [31] W. Kohn, *Density Functional Theory: Basic results and some observations*, pages 1-9, *Density Functional Methods in Physics*. Ed. Reiner M. Dreizler, and Joa Da Providencia. Plenum Press (1985).
- [32] D. Guenzburger, D. E. Ellis, Phys. Rev. B, 49 (9), 6004 (1994).

- [33] Pake, Estle, Electron Paramagnetic Resonance, Segunda Edición, Frontiers in physics lecture note series, (1973).
- [34] Linus Pauling, General Chemistry, Dover, (1970).
- [35] Leonard I. Schiff, *Quantum Mechanics*, International Student Edition, (1981).
- [36] L. H. Thomas., Proc. Cam. Phil. Soc. **23**: 54, (1927) (Reprinted in March 1975).
- [37] E. Fermi, Rend. Acad. Lincei **6**: 602, (1927).
- [38] E. Fermi, Z. Phys. **48**: 73, (1928).
- [39] E. Fermi, Rend. Acad. Lincei **7**: 342, (1928).
- [40] Drude, Annalen der Physik **1**, 566, and **3**, 369 (1900).
- [41] A. Sommerfeld, Lectures on theoretical physics, Vol V, Academic Press ISBN: 0126546827; (November 1997).
- [42] A.St-Amant and D.R.Salahub, Chem. Phys. Lett. **169**, 387, (1990).
- [43] Ph. D. Thesis, University of Montreal (1992).
- [44] Principales autores del programa de Mon-KS: Mark E. Casida, Claude Daul (Fribourg), Annick Goursot (Montpellier), Andreas Koester, Lars Pettersson (Stockholm), Emil Proynov, Alain St-Amant, and Dennis Salahub. Autores contribuyentes en el de Mon-KS: Helio Duarte, Nathalie Godbout, Jingang Guan, Christine Jamorski, Martin Leboeuf, Vladimir Malkin, Olga Malkina, Fiona Sim, and Alberto Vela. (1998)

- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136 B**, 846 (1964).
- [46] G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **113**, 79 (1959).
- [47] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 6th ed., p.17, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- [48] C. Quintanar, R. J. Gleason, J. L. Boldú, E. Muñoz P. and M. Castro, *Proceedings of the Third UNAM-CRAY Supercomputing Conference, Computational Chemistry* World Scientific, Singapore, New York, London, Hong Kong, (1995).
- [49] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A, 1133 (1965).
- [50] *Gaussian-based Density Functional Methodology, Software and Application*. In Labanowski and Andzelm (ed) *Density Functional Methods in Chemistry*. Springer-Verlag, New York (1991).
- [51] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, (1980).
- [52] L. Wilk, and S. H. Vosko, *J. Phys. C.*, **15**, 2139, (1982).
- [53] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **46**, 12947 (1992).
- [54] W. Kutzelnigg, U. Fleisher and K. Schindler, in *MNR-Basic Principles and Progress* Springer-Verlag, Heidelberg, **23**, 165 (1990).
- [55] S. D. Wetmore, R. J. Boyd, L. A. Erikson, *J. Chem. Phys.*, **106**, (18), 7738-7748, (1997).
- [56] *Biosym Technologies, deMon User's guide and Version 1.0 Beta* San Diego (1992).

- [57] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 4, 1833 (1955).
- [58] V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida and D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [59] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson and D. R. Salahub, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry Theoretical and Computational Chemistry*, Vol 2, Elsevier Science B. V. (1995).
- [60] W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publications. Inc., pp. 443 (1979).
- [61] D. M. Rossler and W. C. Walker, *Phys. Rev. B*, **166**, 599 (1968).
- [62] M. R. Norman and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **28**, 4, 2135 (1983).
- [63] C. Quintanar, M. García, M. Martínez, M. Castro, J. L. Boldu, E. Muñoz, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* Vol. **79**, 34-46, (2000).