



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE HIDRUROS CON
ENLACE DIRECCIONAL METAL-HIDRÓGENO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

RODRIGO CASTAÑEDA RIVERA



TUTOR: LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ

AÑO: 2008



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.

Dedicada

A mis papás y a mis hermanos Alejandro y Pablo

Declaración

La investigación se realizó bajo la dirección del Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la U.N.A.M y con el apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y con financiamiento bajo el proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM No. IN 101106.

El proyecto de investigación se presenton en la V Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. En los días 16, 17 y 18 de Noviembre de 2006 en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. y en la VI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. En los días 14, 15 y 16 de Noviembre de 2007 en San Miguel Regla, Hidalgo.

Agradecimientos

A Emilio Orgaz por ser tan paciente.

A todos...

Índice

Declaración	iii
Agradecimientos	iv
1 Introducción	1
2 Metodología	10
2.1 DFT: Teoría del Funcional de la Densidad	10
2.1.1 Densidad electrónica y funciones hoyo	11
2.1.2 La densidad electrónica como varibale básica	18
2.1.3 Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.1.4 Aproximaciones para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$	25
2.1.5 Bases	32
2.2 FP-LAPW: Full-Potential-Linearized Augmented Plane Waves	33
2.2.1 El concepto APW	33
2.2.2 El concepto LAPW	35
2.2.3 El concepto FP-LAPW	37
2.3 Corrección LDA+U	38
2.3.1 Método	39
2.4 Magnetismo	43
2.4.1 Atómico	43
2.4.2 Sólidos	48
2.5 Nivel de teoría	49

Índice	vi
<hr/>	
3 Resultados	51
3.1 Estructura electrónica	52
3.2 Propiedades magnéticas	67
4 Conclusiones	70
Apéndice	72
A Estructura cristalina	72
Bibliografía	76

Capítulo 1

Introducción

Cada día los requerimientos de energía promedio por habitante aumentan y la población sigue creciendo. Esto demandará que nuestros sistemas de distribución y generación de energía sean mejores cada vez más. Tener más variantes para obtener energía y controlar el problema del efecto invernadero serán prioridades en el futuro. En los últimos años se han buscado alternativas en las energías "limpias" y el hidrógeno es el principal candidato.

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, en la tierra solo el 1% está en estado molecular. La mayoría está asociado químicamente en forma de agua o en hidrocarburos, ya sea en estado líquido o gaseoso.

No es nuevo que una manera de obtener energía sea usando hidrógeno y oxígeno. Combinándolos se genera una gran cantidad de energía obteniendo como producto agua.

Tecnológicamente hablando hay tres aspectos fundamentales para utilizar el hidrógeno para obtener energía y utilizarla. Primero hay que obtener el hidrógeno molecular, hay varios métodos químicos que se pueden utilizar actualmente. El segundo paso es almacenarlo, este paso es el menos estudiado de los tres, estudios de diferentes materiales han arrojado propuestas interesantes. Por último hay que convertir la energía química que tiene el hidrógeno y el oxígeno a energía eléctrica. Esto se hace por medio de celdas de combustible (celdas electroquímicas), éstas han sido estudiadas desde hace muchos años y hay propuestas muy buenas.

Muchos metales y aleaciones son capaces de almacenar hidrógeno reversiblemente. El almacenamiento se puede hacer con hidrógeno molecular o con hidrógeno proporcionado por un

electrolito. Existen más de 2000 metales, compuestos y aleaciones que se conoce que forman hidruros [1].

Tomemos un metal como el paladio que tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [2]. Cuando este metal es sometido a una presión de hidrógeno de 0.020 atm y una temperatura de 289 K absorbe 0.56 %_{masa} de hidrógeno, éste se localiza en los sitios intersticiales¹ de la red y la expande cambiando la simetría de la red. Así la red fcc pasa a una red Fm₃m que sigue siendo una red cúbica pero distorsionada. Este es un ejemplo de cómo se forman los hidruros metálicos.

Muchos compuestos intermetálicos absorben y desorben hidrógeno de manera reversible lo que los ha hecho interesantes para almacenar hidrógeno. La hidrogenación de los compuestos intermetálicos lleva a un almacenaje, con cociente² de H/M (> 1), mayor que el hidrógeno líquido (más hidrógeno por unidad de volumen) [3]. La hidrogenación se lleva acabo sometiendo al material a una cierta presión de hidrógeno, de lo cual depende la fase que se forme, y a una temperatura entre 343 y 423 K [4]. A lo largo de esta tesis hablaremos de compuestos que contienen átomos de tierras raras, así, usaremos R para denotarlos. Los compuestos intermetálicos del tipo RM₃ (R = Ho y Er, M = Ni) y sus hidruros ternarios usualmente cristalizan en una estructura hexagonal tipo CeNi₃ (P6₃/mmc) o romboédrica tipo PuNi₃ (R $\bar{3}$ m). Al hidrogenarse, los compuestos intermetálicos, forman varias fases hidruro (β , γ). En un trabajo reciente, Filinchuk e Yvon [4–6] investigaron el enlace direccional metal-hidrógeno en los sitios intersticiales de estos compuestos, estas propiedades de enlace son interesantes dada la expansión anisotrópica³ del material.

Entre los sistemas con níquel, la estructura habitual es la romboédrica, como en el ErNi₃D _{x} ($0 < x < 3.75$, donde x es la cantidad de hidrógeno por unidad de formula) con fases β_1 , β_2 y γ . Estas estructuras muestran expansiones de red anisotrópicas y no son centrosimétricas (R $\bar{3}$ m) [4], es interesante que la estructura solo cambia en uno de los ejes del cristal. El HoNi₃D _{x} ($x=0, 1.3, 1.8$), por su parte, tiene cuatro fases diferentes, la α , β_1 , β_2 y γ , que son

¹Estos son espacios entre los átomos del cristal. Así, un átomo de hidrógeno ocupa este lugar que no es normalmente ocupado por otro átomo.

²Átomos de hidrógeno por átomos de tierra rara.

³La red solo se expande en el eje c . Ver el anexo A.

estructuras no centrosimétricas ($R\bar{3}m$). Para los dos casos la estructura es no centrosimétrica en vez de centrosimétricas ($R\bar{3}m$) como en el compuesto intermetálico correspondiente (ErNi_3 y HoNi_3) [5].

La hidrogenación del ErNi_3 para formar la fase β_1 lleva a la pérdida de la simetría de inversión en la estructura cristalina. La pérdida de la inversión de simetría en la fase β_1 distorsiona la red metálica, esto hace que la distancia de enlace Ni-Ni ya no sea equivalente ($\text{Ni1-Ni3} \sim 2.83 \text{ \AA}$ para el ErNi_3 y $\text{Ni1-Ni32} = 2.63 \text{ \AA}$ para el $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.23}$) [5]. La notación que utilizaremos para nombrar los átomos en los sistemas que estudiamos es la misma que utilizo Filinchuck e Yvon en sus artículos [4, 5]. El sistema HoNi_3 es muy similar a su análogo con erbio con respecto al número y composición de sus fases y a los parámetros de red (ver el anexo A). La expansión anisotrópica de la celda cristalina en la fase β_1 se observada en el eje c . En un artículo reciente [7] de hidruros romboédricos tipo RM_3 , con subestructura tipo PuNi_3 , se atribuye la expansión anisotrópica al hidrógeno cuando llena sitios intersticiales en los bloques⁴ AB_2 y hace que haya una expansión en el plano base de los bloques AB_5 .

En el $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.23}$ el hidrógeno ocupa dos sitios intersticiales, en el primero el hidrógeno se encuentra entre tres NiH_4 y en el otro entre tres Ni. En el $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.3}$ el hidrógeno también ocupa dos sitios intersticiales, en este caso uno se encuentra en el centro de una bipirámide trigonal de átomos metálicos (3 Ho + 2 Ni) y el segundo en el centro de un tetraedro formado por átomos metálicos (3 Ho + 1 Ni). Al introducir el hidrógeno la simetría puntual de los átomos cambia, por ejemplo, para el Er1 (en ErNi_3) la simetría puntual del átomo es D_{3d} mientras que en hidruro ($\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.23}$) la simetría cambia a C_{3v} . La simetría C_{3v} tiene menos operaciones de simetría que la D_{3d} (3 vs. 6). Así, al absorber hidrógeno el Er1 pierde simetría. Los sitios intersticiales donde se alojan los dos átomos de hidrógeno, H1 y H2, en el hidruro tienen una simetría puntual C_s y C_{3v} respectivamente. Estos dos sitios tienen baja simetría y hacen que la red cristalina se expanda principalmente en el eje c dadas las propiedades de los dos grupos puntuales. En la figura 1.1 y la figura 1.2 podemos ver la estructura cristalina para entender mejor como es que se encuentran los átomos en el cristal. En las figuras se puede

⁴Una estructura cristalina se puede dividir en bloques que tienen una simetría particular. En la figura 1.1 y figura 1.2 se pueden ver los dos diferentes bloques para cada material.

ver claramente que, para la fase β_1 de cada hidruro, la expansión en el eje c se da cuando el hidrógeno se deposita en los sitios intersticiales de la subred AB_2 .

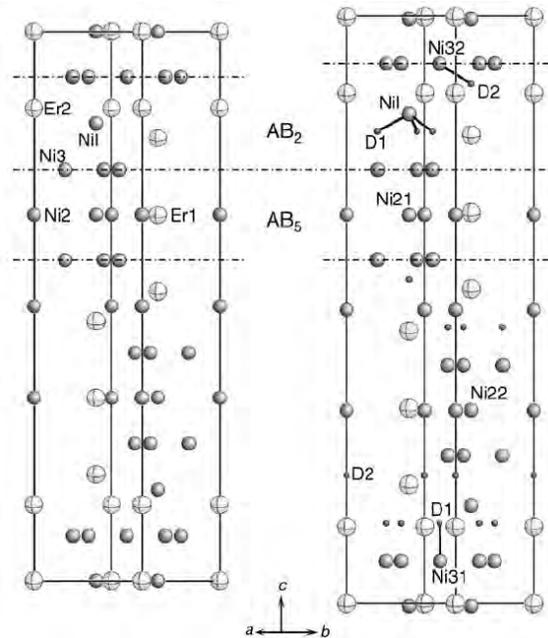


Figura 1.1: Estructura cristalina del ErNi₃ centrosimétrica y del β_1 ErNi₃H_{1.33} no-centrosimétrica. Para cada compuesto se indica como la red esta dividida en bloques. Se puede ver que la absorción de hidrógeno hace que el bloque AB₂ se expanda en la dirección c .

Es conocido que las propiedades magnéticas de los compuestos intermetálicos cambian con el contenido de hidrógeno. Los estados $4f$ de las tierras raras se caracterizan por el hecho de que la mayor parte de la función de onda está confinada en una región dentro de la capa de valencia. Este comportamiento se mantiene aún cuando la tierra rara se encuentra en un compuesto sólido. En los compuestos intermetálicos la estructura electrónica alrededor del nivel de Fermi está dominada por los estados d de los elementos de transición [8].

En varios compuestos intermetálicos formados por tierras raras y metales de transición, el estado magnético de los electrones $3d$ depende sensiblemente del estado de la subred de la tierra rara R y, frecuentemente, de parámetros externos como la temperatura, la presión o un campo magnético externo [9]. La hidrogenación usualmente debilita la interacción de intercambio entre la tierra rara y el elemento de transición ya que separa a los átomos.

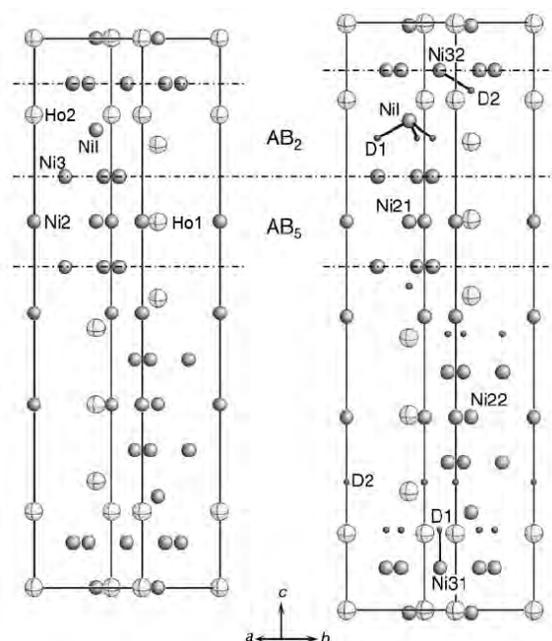


Figura 1.2: Estructura cristalina del HoNi_3 centrosimétrico y del $\beta_1\text{HoNi}_3\text{H}_{1.33}$ no-centrosimétrico. Para cada compuesto se indica como la red esta dividida en bloques. Se puede ver que la absorción de hidrógeno hace que el bloque AB_2 se expanda en la dirección c .

Para posteriormente poder explicar el comportamiento magnético de los materiales de estudio es interesante primero ver algunos de los comportamientos conocidos de materiales similares. Por ejemplo, cuando se hidrogenan compuestos con cobalto, el momento magnético de los átomos de Co se reduce considerablemente. En RCO_5 el momento magnético del Co pasa de 1.5 a $1.3 \mu_B$ en RCO_5H_x [10].⁵ Una reducción similar en el momento magnético del Co se observa en YCo_3 . En compuestos con Fe la hidrogenación produce un aumento en el momento magnético del Fe. En particular, en el compuesto CeFe_2 , el momento magnético aumenta en un 70%, de 55 a $90 \text{ JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$ [10]. Cambios espectaculares ocurren en las propiedades magnéticas de los compuestos con tierras raras y manganeso. En Y_6Mn_{23} el material pasa de ser un ferromagneto a ser un paramagneto de Pauli y el momento magnético cambia de 12 a $1 \mu_B/U.F.$ (unidad de formula) a una temperatura de 4.2 K . Por otro lado, el $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ pasa de ser un paramagneto a ser un ferromagneto y la reducción en el momento magnético es casi de la misma magnitud,

⁵Un magneton de Bohr equivale a $9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. Es una constante del momento magnético, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$.

cambia de 16 a 1 $\mu_B/U.F.$ con una temperatura de 4.2 K [10].

El compuesto YNi_3 es un ferromagneto con una temperatura de Curie⁶ de 35 K. La magnetización medida a 4.2 K, en un campo magnético de 1.4 MA m^{-1} , corresponde a $0.17 \mu_B/U.F.$ [11]. En la figura 1.3 se puede ver los efectos que tiene la hidrogenación en este compuesto. Es obvio con estos datos que la absorción de hidrógeno hace que el compuesto pierda su carácter ferromagnético. Así, el hidruro YNi_3H_4 es un paramagneto de Pauli. Un efecto interesante es que, en YCo_3 , la absorción de hidrógeno conduce a que el momento magnético del metal de transición disminuya hasta casi ser nulo [12]. Es posible que la absorción de hidrógeno en los compuestos con Ni resulte en el debilitamiento de la repulsión coulombica entre los átomos debido a que las distancias interatómicas aumentan. En el caso del YNi_3 la absorción de hidrógeno causa el colapso de la banda⁷ $3d$ y, con ello, la ausencia de momento magnético debido al Ni. En el caso del $LaNi_5$ la absorción de hidrógeno conduce a que la susceptibilidad magnética disminuya [11].

Ahora concentrémonos en compuestos RM_3 con tierras raras como $CeNi_3$. Este compuesto es un paramagneto de Pauli. La susceptibilidad magnética del $CeNi_3$ es independiente de la temperatura y es igual a $2 \times 10^{-6} \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Después de absorber hidrógeno la susceptibilidad pasa a ser dependiente de la temperatura. El material muestra un comportamiento casi como lo dicta la ley de Curie-Weiss⁸; la susceptibilidad magnética muestra una singularidad a la temperatura de Curie, T_c . A temperatura más baja existe una magnetización espontánea. En $CeNi_3$, el Ce cambia su valencia de 4+ a 3+ cuando se hidrogena y tiene un momento magnético igual a $2.54 \mu_B$. Esto lo podemos suponer ya que al hidrogenar la susceptibilidad magnética pasa de independiente de la temperatura a ser dependiente de la temperatura y revela un momento magnético efectivo consistente con el estado 3+ del átomo de Ce [13].

⁶La temperatura de Curie o el punto de Curie es la temperatura a la cual un material ferromagnético pasa a ser un paramagneto. A temperaturas menores a la de Curie el material tiene momentos magnéticos parcialmente alineados. Después de la temperatura de Curie el alineamiento desaparece [2].

⁷El ancho de la banda pasa a cero y los estados deslocalizados se localizan. La banda está en un rango menor de energía.

⁸La ley de Curie-Weiss describe la susceptibilidad magnética de un ferromagneto en la región paramagnética por encima del punto de Curie: $\chi = \frac{C}{T-T_c}$ y donde C es la constante de Curie específica del material.

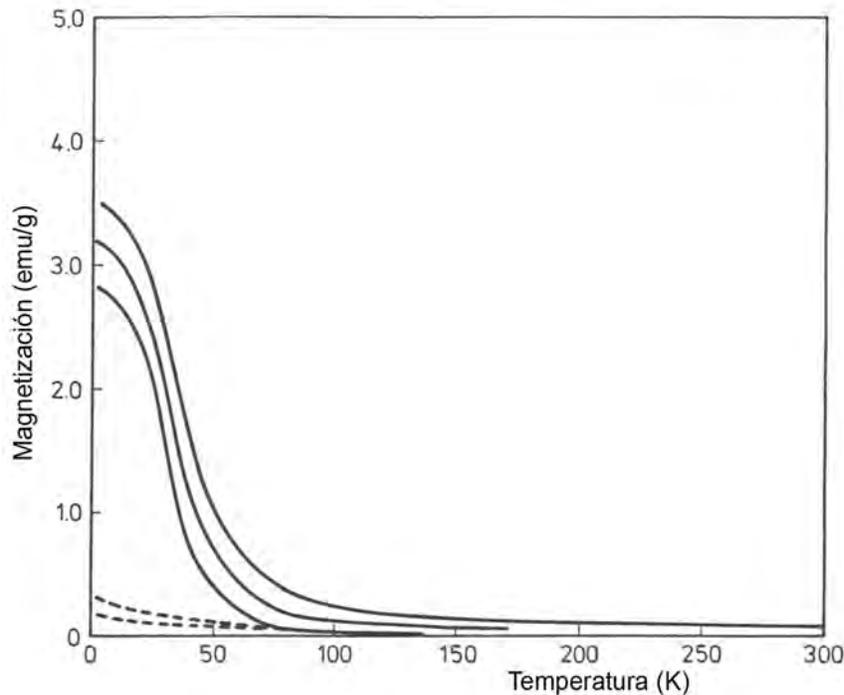


Figura 1.3: Dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura del YNi_3 . Las líneas continuas representan al compuesto antes de absorber hidrógeno a 0.2 , 0.7 y 1.4 MA m^{-1} (la línea de arriba corresponde a 1.4 MA m^{-1}), las líneas discontinuas representan al compuesto después de absorber hidrógeno a 0.2 y 1.4 MA m^{-1} [11].

El compuesto intermetálico ErCo_3 exhibe un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Curie de 401 K [14]. Exhibe una temperatura de compensación⁹ por debajo de la temperatura ambiente. El momento magnético del Co está estimado, mediante difracción de neutrones, en $1.3 \mu_B$ [15]. Este valor es muy cercano al momento magnético del Co metálico ($1.23 \mu_B$) en el YCo_3 después de la transición magnética a los 82 T [16]. Esto nos indica que los electrones en el Co están desapareados (alto espín) inducidos por un campo de intercambio¹⁰ en la subred del Er. La magnetización espontánea del ErCo_3 a 4.2 K es de $4.84 \mu_B/U.F.$ Así

⁹La temperatura a la cual la magnetización de la subred de la tierra rara es igual y opuesta a la magnetización de la subred del Co.

¹⁰En un campo de intercambio las funciones de onda de dos átomos se traslapan e inducen a que los electrones, en este campo, cumplan con el principio de exclusión de Pauli.

el momento magnético del Er es de $8.53 \mu_B$ fijando el valor del momento magnético del Co en $1.23 \mu_B$ [17].

El hidruro $\text{ErCo}_3\text{H}_{4.2}$ compensa el momento magnético a una temperatura de unos 150 K. Esto nos indica que el hidruro es magnéticamente ordenado a temperaturas por encima de esta. En este material existe un acoplamiento antiferromagnético entre la tierra rara y el Co el cual también existe en el ErCo_3 . La temperatura de compensación disminuye de 226 K para el ErCo_3 a 170 K cuando hidrogenamos el compuesto intermetálico y formamos el $\text{ErCo}_3\text{H}_{4.2}$. La disminución del momento magnético del Co al hidrogenar el compuesto se debe al cambio en la población relativa de electrones. Los niveles $4f$ de la tierra rara, al estar muy por debajo del nivel de Fermi, no deben ser muy influenciados por la presencia del hidrógeno. La magnetización del ErCo_3 se acerca a la saturación en campos de 1.6 MAm^{-1} , mientras que en el hidruro la magnetización no llega a la saturación. Este efecto es debido al cambio en la magnetización de la subred de la tierra rara. El intercambio entre R-Co parece disminuir al hidrogenar, así, al aplicar un campo magnético o cambiar la temperatura, la magnetización individual de cada subred cambia, principalmente la de la tierra rara [14].

El compuesto intermetálico ErNi_3 un antiferromagneto y tiene una temperatura de Curie de 15 K. El momento magnético efectivo del Er es de $9.75 \mu_B$. El compuesto tiene una transición magnética a 66 K. La magnetización del ErNi_3 tiene una saturación de $6.4 \mu_B$. Las propiedades magnéticas de este compuesto, y en general de los compuestos con erbio-níquel, están caracterizadas por un ordenamiento magnético a baja temperatura. El momento magnético efectivo es muy similar al valor teórico del ion Er^{+3} ($9.60 \mu_B$) y el momento magnético del Ni es muy pequeño. Para el RNi_3 el nivel $3d$ del Ni tiene un momento magnético de $0.05 \mu_B$ para YNi_3 , $0.06 \mu_B$ para Y_2Ni_7 y $0.29 \mu_B$ para Y_2Ni_{17} . Estos momentos magnéticos para el níquel deberían de ser mas grandes en presencia de una tierra rara que polarice a los niveles $3d$ del níquel. Estos son probablemente responsables de la relativamente alta temperatura de Curie observada en ErNi_3 , Er_2Ni_7 y $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ [18].

En esta tesis investigamos la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de cuatro compuestos, dos intermetálicos, ErNi_3 y HoNi_3 , y sus hidruros, $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$ y $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.33}$. Como hemos podido observar el comportamiento magnético de los compuestos intermetálicos y

sus hidruros es complejo. Parte de esta complejidad proviene de la naturaleza del enlace químico en estos sistemas. En el siguiente capítulo explicaremos la metodología que hemos empleado y los detalles técnicos de los cálculos para estudiar estos compuestos. Posteriormente, en el capítulo 3 detallaremos los resultados obtenidos, explicaremos la estructura electrónica de los compuestos y sus propiedades magnéticas. Por último, daremos nuestras conclusiones.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo delinearemos algunos aspectos de la teoría detrás de los métodos de cálculo de la estructura electrónica, así como los detalles técnicos de los mismos. Introduciremos la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés). También describiremos el método FP-LAPW (Full-Potential-Linearized Augmented Plane Waves), la corrección LDA+U (Local Density Aproximation + Hubbard Correction) para la DFT, como tratar el magnetismo en estos sistemas y las aproximaciones y parámetros usados en nuestros cálculos.

2.1 DFT: Teoría del Funcional de la Densidad

Para calcular las propiedades electrónicas de un sólido se puede usar un esquema que este basado en la DFT. Por ésta Walter Kohn obtuvo el Premio Nobel de Química en 1998. DFT es una aproximación al problema mecánico-cuántico de muchos cuerpos, donde el sistema de electrones interactuantes es descrito como un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica. Hohenberg y Kohn [19] demostraron que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ define la energía total de un sistema y que la energía es un funcional de la densidad electrónica, $E[\rho(\mathbf{r})]$. Esta sección está basada en el trabajo hecho por Kohn y Sham [20].

2.1.1 Densidad electrónica y funciones hoyo

En esta sección vemos por primera vez la densidad electrónica. Discutiremos algunas de sus propiedades y llegaremos a discutir algunas de las propiedades de la densidad de par.

Antes que nada, recordemos la forma que tiene el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.1)$$

Aquí, A y B corren sobre el número de núcleos M mientras que i y j corren sobre el número de electrones N en el sistema. Los primeros dos términos del Hamiltoniano describen la energía cinética de los electrones y la de los núcleos respectivamente. El operador laplaciano, ∇^2 , está definido como la suma de operadores diferenciales (en coordenadas cartesianas). Por su parte, M_A es la masa del núcleo A en múltiplos de la masa de un electrón. Los tres términos restantes definen la parte potencial del Hamiltoniano y representan la atracción electrostática entre los núcleos y electrones y la repulsión ya sea entre electrón-electrón o núcleo-núcleo, respectivamente.

Densidad electrónica

La función de onda Ψ no es un observable por sí sola. Una interpretación física se le puede asociar solo al cuadrado de la función de onda, es decir,

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.2)$$

representa la probabilidad de que los electrones $1, 2, \dots, N$ se encuentren simultáneamente en los elementos de volumen $d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$. \mathbf{x}_1 contiene las tres coordenadas espaciales, \mathbf{r}_1 , y la coordenada de espín, \mathbf{s}_1 .

Esta probabilidad nos lleva a la definición de la densidad electrónica [21] $\rho(\mathbf{r})$. La densidad electrónica está definida por la siguiente integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas menos una de las variables espaciales

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.3)$$

$\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ con cierto espín arbitrario mientras que los otros $N - 1$ electrones tienen espín y posición arbitraria en el estado representado por Ψ . Estrictamente hablando $\rho(\mathbf{r})$ es una densidad de probabilidad, pero comunmente se le llama densidad electrónica. Hay que notar que la integral múltiple como esta representa la probabilidad de encontrar un electrón en particular en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$. Sin embargo, ya que los electrones son indistinguibles la probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones en esta posición es N veces la probabilidad de encontrar un electrón en particular. Claramente, $\rho(\mathbf{r})$ es una función positiva que depende de solo las tres variables espaciales, que desaparece en el infinito y que, al integrarla, nos da el número total de electrones:

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad (2.4)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N. \quad (2.5)$$

La densidad electrónica, a diferencia de la función de onda, es un observable y se puede medir experimentalmente, por ejemplo, con difracción de rayos X. Una de las cualidades importantes de la densidad electrónica es que en cualquier posición de un átomo, $\rho(\mathbf{r})$ exhibe un valor máximo finito, debida a la carga positiva del núcleo. Sin embargo, en estas posiciones el gradiente de la densidad electrónica tiene una discontinuidad y un resultado de cúspide. Esta cúspide es consecuencia de la singularidad en $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ en el Hamiltoniano cuando $\mathbf{r}_{iA} \rightarrow 0$. Las propiedades de la cúspide están íntimamente relacionadas con la carga nuclear Z de la siguiente manera

$$\lim_{\mathbf{r}_{ij} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.6)$$

donde $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ es el promedio esférico de $\rho(\mathbf{r})$.

Densidad electrónica de par

El concepto de densidad electrónica, el cual nos da la respuesta a la pregunta, "qué tan probable es encontrar un electrón con un espín dado en un elemento de volumen particular mientras que los demás electrones están donde sea", se puede extender a la probabilidad de encontrar no solo uno sino un par de electrones con espín σ_1 y σ_2 simultáneamente en dos elementos de volumen $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$, mientras los demás, $N - 2$, electrones están donde sea y tienen un espín dado. La cantidad que contiene esta información es la densidad de par, $n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, que está definida como

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N. \quad (2.7)$$

Esta cantidad es de gran importancia ya que contiene toda la información de correlación electrónica, como veremos mas adelante. Como la densidad electrónica, la densidad electrónica de par también es un cantidad positiva. Es simétrica y está normalizada al número de pares indistinguibles, es decir, $N(N - 1)$.¹ Obviamente, si los electrones fueran idénticos, partículas clásicas que no interactúan de ninguna manera, como bolas de billar, la probabilidad de encontrar un electrón en un punto en particular con cierto espín sería completamente independiente de la posición y espín de un segundo electrón. Ya que en nuestro modelo tomamos a los electrones como puntos de masa sin volumen, esto incluiría la posibilidad de encontrar dos electrones simultáneamente en el mismo elemento de volumen. En este caso la densidad electrónica de par se reduciría al producto de las probabilidades individuales, así

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N - 1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) \quad (2.8)$$

El factor $(N - 1)/N$ esta por que las partículas son idénticas y no se pueden distinguir. La probabilidad de que cualquiera de los N electrones se encuentre en \mathbf{x}_1 esta dada por $\rho(\mathbf{x}_1)$. La probabilidad de que otro electrón este simultáneamente en \mathbf{x}_2 es solo $[(N - 1)/N] \rho(\mathbf{x}_2)$ por que

¹Esta es la normalización adoptada por McWeeny. También se puede encontrar la normalización como $1/2N(N - 1)$, que corresponde a la normalización del número distitno de pares.

el electrón en \mathbf{x}_1 no puede estar al mismo tiempo en \mathbf{x}_2 y la probabilidad tiene que disminuir.

Para continuar con el análisis recordemos algunas de las propiedades de los electrones. Primero, los electrones son fermiones y por lo tanto tienen una función de onda antisimétrica. Segundo, los electrones son partículas cargadas y interactúan coulombicamente; a los electrones les gusta estar lo mas alejados los unos de los otros. Estas dos propiedades influyen a la densidad electrónica de par. Veamos primero que consecuencias hay dado que la función de onda es antisimétrica. Esto lo podemos hacer mas fácilmente si introducimos a la *matriz de densidad reducida* para dos electrones, que llamaremos γ_2 . Esta matriz es una generalización de ρ_2 dada por la ecuación (2.7) como

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \cdots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N. \quad (2.9)$$

Cuando pasamos de N_2 a γ_2 le agregamos una prima a las dos variables en el segundo factor que no están incluidas en la integración. Las cuatro variables, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2$, definen el valor de $\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ por lo cual se le llama matriz. Si intercambiamos las variables \mathbf{x}_1 y \mathbf{x}_2 (o \mathbf{x}'_1 y \mathbf{x}'_2), entonces el signo de γ_2 cambiara dada la antisimetría de Ψ :

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \quad (2.10)$$

Si tomamos los elementos diagonales de esta "matriz" (para $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$ y $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_2$) nos llevan a la densidad electrónica de par que tenemos en la ecuación (2.7). Si ahora nos enfocamos en la situación especial cuando $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$, es decir, la probabilidad de que dos electrones con el mismo espín se encuentren en el mismo elemento de volumen, encontramos que

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1). \quad (2.11)$$

Esto solo puede ser cierto si $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$. En otras palabras, este resultado nos dice que la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín justo en el mismo punto del espacio es exactamente cero. Por tanto, los electrones con el mismo espín no se mueven independientemente los unos de los otros. Es importante entender que este tipo de correlación no está conectada con la carga de los electrones y es consecuencia solamente del principio de exclusión de Pauli. Esta correlación también explica el comportamiento de fermiones con carga neutral y no se cumple si los fermiones tienen espín diferente. Este efecto se conoce como *intercambio* o como correlación de *Fermi*.

Ahora exploremos las consecuencias de que los electrones tengan carga para la densidad electrónica de par. El efecto es la repulsión electrostática, que se manifiesta por el término $1/r_{12}$ en el hamiltoniano, que previene que los electrones se acerquen unos a los otros. Este efecto es independiente del espín de los electrones. Usualmente a este efecto se le llama simplemente correlación de electrones. Si queremos hacer la distinción entre la correlación de Fermi, le llamamos *correlación de Coulomb*.

Es conveniente expresar la influencia de la correlación y el intercambio en la densidad electrónica de par al separarla en dos partes, en el simple producto de densidades independientes y en la parte correspondiente a la correlación e intercambio y considerando la normalización $(N - 1)/N$

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)]. \quad (2.12)$$

Aquí, $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ es llamado el *factor de correlación*. Consecuentemente, $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = 0$ define el caso cuando no hay correlación ni intercambio. Hay que notar algo, en este caso (para $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = 0$), $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ está normalizada al un número equivocado de pares, ya que $\iint \rho_2^{\sigma_1 \neq \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \iint \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N^2$. en vez de $N(N - 1)$ y, por lo tanto, contiene la interacción irrealista de la autointeracción. Ahora iremos un paso mas adelante y definiremos la *probabilidad condicional* $\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$. Esta es la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{x}_2 si sabemos que ya hay un electrón en \mathbf{x}_1

$$\Omega(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)}. \quad (2.13)$$

Al integrar la densidad condicional obtenemos $N - 1$ electrones, conteniendo todos los electrones exceptuando el electrón de referencia en \mathbf{x}_1

$$\int \Omega(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = N - 1. \quad (2.14)$$

La diferencia entre $\Omega(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1)$ y la probabilidad, sin correlación o intercambio, de encontrar un electrón en \mathbf{x}_2 , $\rho(\mathbf{x}_2)$, describe el cambio en la probabilidad condicional causada por la corrección de autointeracción y la correlación e intercambio comparada con la situación sin correlación:

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2). \quad (2.15)$$

Dado que la correlación típicamente conduce a que la densidad electrónica en \mathbf{x}_2 disminuya, comparada con el caso de una sola partícula, a $h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ se le conoce como *hoyo de correlación e intercambio*. Por lo general este hoyo tiene valor negativo, en particular cerca del electrón de referencia. Adicionalmente, si integramos h_{xc} veremos un resultado muy importante, el hoyo de correlación e intercambio contiene exactamente la carga de un electrón

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = -1. \quad (2.16)$$

El concepto de hoyo de correlación e intercambio es ampliamente usado en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Hoyos de Coulomb y Fermi

La idea del hoyo de correlación e intercambio nos ayuda a entender como la correlación y el intercambio afectan la distribución electrónica en un átomo o molécula. En este contexto

podemos imaginar al electrón cavando un hoyo a su alrededor haciendo que la probabilidad de encontrar otro electrón cerca disminuya. Aunque la densidad total del hoyo es negativa, la interacción electrostática en algún punto del espacio es positiva. Veamos como se comporta, usando el hoyo de correlación e intercambio, el valor esperado de \hat{V}_{ee} , el término de repulsión electrón-electrón en el Hamiltoniano. Esta repulsión corresponde a la energía potencial debida a la repulsión electrostática de los electrones, E_{ee} . Esta interacción depende de la distancia entre los dos electrones y esta ponderada con la probabilidad de que los electrones estén a esa distancia. Entonces podemos expresar E_{ee} en términos de la densidad electrónica de par independiente del espín

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.17)$$

Usando $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)h_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ (la solución análoga a la ecuación (2.15) después de haber integrado el espín) podemos separar E_{ee} en dos contribuciones que se pueden interpretar fácilmente,

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.18)$$

El primer término de esta ecuación corresponde a la energía electrostática clásica de una distribución de carga consigo misma, $\mathbf{J}[\rho]$. Es importante resaltar que $\mathbf{J}[\rho]$ contiene la irrealista autointeracción. Podemos ilustrar la autointeracción considerando un sistema de un solo electrón: con un solo electrón es obvio que no puede haber interacción coulombica. Sin embargo, aún en este caso $\mathbf{J}[\rho] \neq 0$. El segundo término es la energía de interacción entre la densidad de carga y la distribución de carga del hoyo de correlación e intercambio. En esta, se incluye la corrección para la autointeracción. Mientras más conozcamos las características de h_{xc} y mejor podamos aproximar las funciones hoyo al comportamiento real, más precisos serán nuestros resultados.

El hoyo de correlación e intercambio se puede separar en el *hoyo de Fermi*, $h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y el *hoyo de Coulomb* $h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$,

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.19)$$

donde h_x es el hoyo que se da por el principio de exclusión de Pauli, es decir, por la antisimetría de la función de onda y se aplica solo a electrones con el mismo espín. Por su parte, h_c tiene contribuciones de electrones de cualquier espín y es un hoyo que resulta de la interacción electrostática. Aunque es útil separa h_{xc} en intercambio y correlación hay que tener en cuenta que solo h_{xc} tiene un significado físico real.

Por el momento esta información nos es útil para entender mejor la desidad de carga. Más adelante ocuparemos algunos de estos conocimientos para explicar otros conceptos importantes.

2.1.2 La densidad electrónica como varibale básica

En esta sección veremos rápidamente por que se se puede usar la densidad electrónica para explicar las propiedades de un sistema.

En la mecánica cuántica tradicionalmente se usa la función de onda Ψ como la cantidad central. La razón es que al conocer Ψ , o una buena aproximación de ella, tenemos acceso a toda la información que se puede conocer de ese estado en particular de nuestro sistema. Así es como la aproximación de Hartree-Fock opera. Sin embargo, este acercamiento tiene algunos problemas. La función de onda es una cantidad muy complicada que no se puede probar experimentalmente y que depende de $4N$ variables, tres coordenadas espaciales y una de espín para cada uno de los N electrones. Los sistemas que nos interesan a los químicos, biólogos y en la ciencia de materiales contienen muchos átomos y aún más electrones. Así, cualquier acercamiento que utilice a la función de onda, en algún momento llegara a un límite en el cual no se pueda resolver el sistema. Por otro lado, el operador Hamiltoniano \hat{H} contiene solo operadores que actúan sobre uno (\hat{T} y \hat{V}_{Ne}) o a lo mas dos (\hat{V}_{ee}) partículas al mismo tiempo, independientemente del tamaño del sistema. Así, uno se pregunta si la función de onda es realmente necesaria para obtener propiedades como la energía y otras propiedades de interés o si contiene información redundante e irrelevante y si podemos obtener esa misma información utilizando otra cantidad como nuestra variable central. Justo ese es el caso. Nosotros queremos

utilizar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que vimos en la sección anterior, una cantidad que depende solo de tres coordenadas espaciales. El operador Hamiltoniano, ecuación (2.1), está únicamente definido por N , el número de electrones, R_A , la posición de los núcleos en el espacio, y Z_A la carga de los núcleos. Si conocemos \hat{H} podemos, al menos en principio, resolver la ecuación de Schrödinger. Recordemos las propiedades de la densidad electrónica:

1. $\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N$, es decir, al integrar la densidad electrónica obtenemos el número de electrones.
2. $\rho(\mathbf{r})$ tiene un máximo, que puede llegar a ser una cúspide, solo en la posición del núcleo R_A .
3. $\lim_{r_{ij} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0$, es decir, la densidad en la posición del núcleo contiene información de la carga Z del núcleo.

La densidad electrónica provee todos los ingredientes necesarios para que necesitamos en el Hamiltoniano y parece que, en efecto, $\rho(\mathbf{r})$ es suficiente para determinar todas las propiedades de un sistema (claro que de esto no nos libra de hacer todo el trabajo para resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente y todas las dificultades asociadas). Podemos decir que la densidad electrónica si nos da información suficiente para resolver un sistema.

El modelo de Thomas-Fermi

Uno de los primeros intentos para usar la densidad electrónica, en vez de la función de onda, es casi tan viejo como la misma mecánica cuántica y fue estudiado por Thomas en 1927 y Fermi también en 1927 [21]. Tomaremos su modelo solo como una referencia histórica. Así, no profundizaremos en el método y solo mencionaremos algunos conceptos de interés que nos ayudaran a entender más para luego entrar en la teoría del funcional de la densidad.

La parte central del modelo de Thomas y Fermi es un modelos mecánico estadístico para los electrones en el cual, en su formulación original, toma en consideración solo la energía cinética mientras que trata a las contribuciones electroestáticas de manera clásica. En su modelo, Thomas y Fermi, llegaron a una expresión muy simple para la energía cinética basándose en un gas uniforme de electrones, un modelo ficticio de densidad electrónica constante:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Si esta energía es combinada con la expresión clásica del potencial atractivo de la interacción núcleo-electrón y el potencial repulsivo de la interacción electrón-electrón tenemos la famosa expresión de Thomas-Fermi para la energía de un átomo,

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (2.21)$$

La importancia de esta ecuación no es que tan bien puede describir la energía de un átomo, si no que la energía esta dada completamente en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Este es el primer ejemplo genuino de que se puede obtener la energía como un funcional de la densidad electrónica. Así, no necesitamos la función de onda para determinar la energía. Ahora lo que necesitamos es una forma de identificar la densidad electrónica para usarla en la ecuación (2.21). Para esto, Thomas y Fermi, utilizaron el principio variacional. Se asume que el estado base del sistema esta conectado con la densidad electrónica para la cual la energía, como esta en la ecuación (2.21), se minimiza bajo la condición de que $\int \rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 = N$.

El punto importante de este modelo es que todas las partes están expresadas como funcionales de la densidad electrónica. El modelos de Thomas-Fermi no tuvo mucho éxito al aplicarlo a problemas químicos.

2.1.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

Se ha demostrado [19] que la energía del estado base de un gas inhomogéneo de electrones interactuantes en un potencial estático externo $v(\mathbf{r})$ se puede escribir de la forma

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.22)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica y $G[\rho]$ es un funcional universal de la densidad. Esta expresión llega a un mínimo dependiendo de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. La densidad electrónica está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.23)$$

donde N es el número de electrones.

Primero se plantea una aproximación para $G[\rho]$. Así, se propone

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.24)$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con una densidad $\rho(\mathbf{r})$ y E_{xc} es la energía de correlación e intercambio de un sistema interactuante con densidad $\rho(\mathbf{r})$. La energía de intercambio es debida al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y la energía de correlación es debida a la repulsión coulombica entre los electrones. Para una $\rho(\mathbf{r})$ arbitraria no se puede dar una expresión exacta de $E_{xc}[\rho]$. Sin embargo, si $\rho(\mathbf{r})$ varía suficientemente lento se puede demostrar [19] que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) dr, \quad (2.25)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas uniforme de electrones con densidad ρ . La aproximación consiste en asumir que la ecuación (2.25) constituye una representación adecuada de los efectos de intercambio y correlación en el sistema.

Dado que la ecuación (2.23) es estacionaria con respecto a la variación de $\rho(\mathbf{r})$, ya que el número total de electrones no cambia, y sujeta a la condición

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.26)$$

llegamos a la ecuación

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.27)$$

aquí, el potencial de una sola partícula es:

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.28)$$

La primera parte, $v(\mathbf{r})$, es el potencial estático externo y la segunda es el potencial debido a la distribución de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Por su parte,

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}, \quad (2.29)$$

es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de densidad ρ .

Estas ecuaciones son para un sistema no interactuante de electrones moviéndose en el potencial $\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Así, para una φ y μ_{xc} dada, se obtiene $\rho(\mathbf{r})$ que satisface estas ecuaciones al resolver la ecuación de Schrödinger de una partícula

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.30)$$

Las ecuaciones (2.28)-(2.23) se tienen que resolver iterativamente en un método auto-consistente. Se empieza por asumir $\rho(\mathbf{r})$, se construye $\varphi(\mathbf{r})$ a partir (2.28) y $\mu_{xc}(\rho)$ a partir de (2.29), se encuentra un nuevo valor de $\rho(\mathbf{r})$ a partir de (2.30) y (2.23). La energía está dada por

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Este procedimiento tiene resultado analítico cuando la densidad electrónica varía lentamente. Este régimen está caracterizado por la condición $r_s/r_0 \lll$, donde r_s es el radio de Wigner-Seitz² y r_0 es una distancia en la cual hay un cambio apreciable en la densidad. En este caso, como se muestra en [23], se puede expandir la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho) \rho d\mathbf{r} + \int \epsilon_{xc}^{(2)}(\rho) |\nabla \rho|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2.32)$$

donde $\epsilon_{xc}^{(2)}$ es la porción de intercambio y correlación del segundo término de la expansión en serie de potencias de la energía del operador gradiente. En este régimen podemos, de manera similar, expandir $T_s[\rho]$ en la forma

$$T_s[\rho] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \rho d\mathbf{r} + \int t^{(2)}(\rho) |\nabla \rho|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2.33)$$

de [20] tenemos la siguiente expresión (que viene de la ecuación (2.22)) para la energía

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int g_0(\rho) d\mathbf{r} + \int g_2^{(2)}(\rho) |\nabla \rho|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2.34)$$

donde

$$g_0(\rho) = \left\{ \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho)^{2/3} + \epsilon_{xc}(\rho) \right\} \rho \quad (2.35)$$

y

$$g_2^{(2)}(\rho) = \{ \epsilon_{xc}^{(2)}(\rho) + t^{(2)}(\rho) \} \rho. \quad (2.36)$$

²El radio de Wigner-Seitz es un parámetro usado frecuentemente para describir la densidad de un sistema. $r_s = (\frac{3v}{4\pi})^{1/3}$ donde $v = V/N$. [22]

Dada la aproximación hecha en (2.25), el término $|\nabla|^2$ en la ecuación (2.32) es despreciado. Está claro que para un gas de densidad que varía lentamente, la expresión en (2.31) para la energía tiene un error del orden de $|\nabla|^2$ o, equivalentemente, de orden r_0^{-2} .

Para el término de energía de intercambio y correlación usamos una aproximación en (2.25). Si queremos mejores resultados hay que tomar una buena aproximación para el funcional de la energía cinética, $T_s[\rho]$ en la ecuación (2.24).

Aclaremos un par de puntos acerca de las aproximaciones. Si en la ecuación (2.24) hubiéramos aproximado $T_s[\rho]$ a la forma apropiada para un sistema de densidad que varia lentamente

$$T_s[\rho] \rightarrow \int \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \rho d\mathbf{r}, \quad (2.37)$$

hubiéramos llegado a la generalización del método de Thomas-Fermi sugerido por Lewis [24] que ya vimos en una sección anterior.

Para terminar con las ecuaciones de Kohn-Sham llegamos por último a la energía del estado base. Así, la energía del estado base la podemos escribir como [25];

$$E = \sum_i \epsilon_i + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dv - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.38)$$

Si uno desprecia los términos E_{xc} y v_{xc} la ecuación se reduce a la ecuación de Hartree para la energía.

La teoría de Kohn-Sham intenta mejorar la teoría de Hartree. Si tenemos E_{xc} y v_{xc} *exactas* tendríamos, en principio, todos los efectos de muchos cuerpos (incluyendo la correlación e intercambio) en el cálculo del problema.

La forma exacta del potencial v_{xc} y del funcional E_{xc} no es conocida y hay que hacer alguna aproximación. Los primeros cálculos se hacían utilizando el método cuántico Monte Carlo para un gas homogéneo de electrones, para el cual el problema de correlación e intercambio se puede resolver exactamente, esto llevó a la aproximación local de la densidad (LDA). LDA funciona razonablemente bien, pero tiende a hacer que los átomos se enlacen con más fuerza,

dando como resultado parámetros de red más chicos que los reportados en los experimentos. Otra aproximación, como veremos mas adelante, es la del gradiente generalizado (GGA) que intenta mejorar LDA. Esta última aproximación hace que los resultados sean más cercanos a los experimentales [23].

2.1.4 Aproximaciones para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$

Hasta ahora DFT se ha presentado como una teoría que nos ayuda a ver la estructura electrónica desde la perspectiva de la densidad electrónica. La forma de esta teoría está motivada en consideraciones físicas y para hacerla concreta tenemos que aproximar $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ en la formulación de Kohn-Sham. Esta aproximación refleja la física de la estructura electrónica en el sistema real.

La aproximación más importante para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ tiene forma casi local. Como veremos más adelante, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ se puede escribir en la forma

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int e_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})]\rho(\mathbf{r}))dr \quad (2.39)$$

donde $e_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})])$ representa la energía de intercambio y correlación (xc) en el punto \mathbf{r} , que es un funcional de la distribución de densidad $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$. Depende basicamente en la densidad $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$ en los puntos $\tilde{\mathbf{r}}$ cerca de \mathbf{r} . En este caso, "cerca" representa, en distancias microscópicas, longitudes como la longitud de onda de Fermi $\lambda_F(\mathbf{r}) \equiv [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{-\frac{1}{3}}$.

La forma general de la energía total $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es una integral sobre todo el espacio. Todos los componentes de la energía, en la teoría de Kohn-Sham, se pueden expresar en matrices de densidad de una y dos partículas de los sistemas interactuantes y no interactuantes $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$, $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ y $\rho_1^0(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$, $\rho_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$; todas corresponden y están únicamente definidas por la misma $\rho(\mathbf{r})$. Para una \mathbf{r}_1 dada, estas funciones dependen sólo de la forma de $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$ para $\tilde{\mathbf{r}}$ cerca de \mathbf{r}_1 .

De hoyos a funcionales

El análisis de las propiedades del modelo de las funciones hoyo que emerge de aproximar los funcionales de correlación e intercambio es una herramienta que nos dice que tan buenos son los funcionales. Como vimos antes (sección 2.1.1), podemos separar el hoyo de correlación e intercambio en sus dos componentes, los hoyos de Fermi y Coulomb, el hoyo de Coulomb es el que tiene la contribución más importante para el hoyo completo. El hoyo de Fermi es una cantidad negativa que contiene justamente una carga elemental. Mientras mas "profundo" sea este hoyo menos se expandirá en el espacio.

Por su parte, el hoyo de Coulomb integra a cero y puede tener valores positivos o negativos. Hay algo muy importante. La función hoyo exacta es una función asimétrica y entonces será muy difícil para una función hoyo aproximada recobrar todos los detalles de la función exacta que depende de seis variables (la función hoyo depende de las coordenadas de dos electrones).

Aproximación Local de la Densidad (LDA)

En el centro de este modelo esta la idea hipotética de un *gas uniforme de electrones*. En este sistema los electrones se mueven en una distribución de carga positiva tal que el sistema es eléctricamente neutro. Se considera que el número de electrones N , al igual que el volumen V se acercan al infinito, mientras que la densidad electrónica, N/V , permanece finita. $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \rho$ y la densidad electrónica llega a un valor constante en todo el espacio [21]. La razón por la cual el gas uniforme de electrones se usa tanto en DFT es porque es el único sistema para el cual conocemos la forma de los funcionales para la energía de correlación e intercambio de manera exacta o al menos con mucha precisión.

Esta es la aproximación más simple para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En LDA se escribe la energía debida al intercambio y correlación como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

donde $e_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones con una densidad $\rho(\mathbf{r})$. La cantidad e_{xc} se puede dividir en la contribución de

correlación e intercambio,

$$e_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = e_x(\rho(\mathbf{r})) + e_c(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.41)$$

La parte de intercambio, e_x , que representa la energía de intercambio de un electrón en un gas uniforme de electrones, es muy sencilla y esta dada, en unidades atómicas, por

$$e_x(\rho) = -\frac{3}{4}\sqrt{3}\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}. \quad (2.42)$$

La parte de correlación fue estimada por primera vez por Wigner [25]

$$e_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.43)$$

y más recientemente con una alta precisión de alrededor de $\pm 1\%$ con el método Monte Carlo [26].

Al principio se esperaba que LDA, exacta para un gas uniforme de electrones, fuera útil para sistemas donde la densidad varía lentamente. Sin embargo, LDA ha dado resultados útiles para física de estado sólido.

La solución de la ecuaciones de Kohn-Sham usando LDA es técnicamente un poco más complicada que utilizar las ecuaciones de Hartree y es bastante más simple que resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. La precisión para calcular la energía de intercambio esta alrededor del 10% y la de correlación es generalmente sobrestimada en un factor de 2. Lo interesante es que los dos errores típicamente se cancelan [27].

Usando LDA se obtienen energías de ionización de átomos, energías de disociación de moléculas y energías de cohesión con una precisión del 10-20%. Sin embargo, LDA da distancias de enlace y por tanto la geometría de moléculas y sólidos, con un increíble precisión de alrededor de 1%.

Habitualmente, LDA se puede usar para predecir densidades electrónicas, energías de enlace, posiciones atómicas, frecuencias de vibración, etc. Sin embargo, en LDA también se tienen

imprecisiones, pues la energía total para los átomos son menos precisas que al usar la aproximación de Hartree-Fock. La energía para pasar un electrón de un nivel a otro, como entre los niveles s y p o entre s y d son descritas de manera muy pobre e imprecisa. La energía de disociación es buena para moléculas cuyos enlaces son entre niveles s , pero llegan a tener errores de hasta 0.09 hartrees en moléculas con enlaces sp como el O_2 [27]. En un trabajo, Jones y Gunnarsson [28], identificaron a la aproximación en la energía de intercambio y correlación como el responsable del error en LDA.

La densidad electrónica se puede separar en sus componentes por espín, así, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})$. Usando la densidad electrónica de esta manera llegamos a la versión sin restricciones de LDA, la llamada LSDA (Local Spin-Density Aproximation). Para situaciones donde se tiene una capa abierta, con diferente número de electrones α que β , LSDA funciona mejor que LDA. Para algunos casos con capa cerrada LSDA también funciona mejor que LDA, por ejemplo, para la molécula de hidrógeno los funcionales sin restringir dan mayor flexibilidad ya que permiten la ruptura de la simetría. La forma de LSDA [21] es la siguiente:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

También tenemos expresiones para la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones caracterizado por $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho_\beta(\mathbf{r})$, el caso llamado espín polarizado. El grado de polarización se mide con el parámetro de polarización de espín

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.45)$$

ξ toma el valor de 0 (espín compensado) a 1 (polarización completa de espín).

Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

La precisión que se puede lograr con LDA o LSDA no es suficiente para la mayoría de aplicaciones en química. Por muchos años mientras LDA era la única aproximación para E_{xc} , DFT fue empleada principalmente por físicos de estado sólido y tuvo poco impacto en la química

computacional. La situación cambio significativamente a principios de los ochentas cuando surgieron nuevas aproximaciones. El primer paso lógico fue incluir, además de la densidad electrónica, la información del gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para tomar en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica real. En otras palabras, tomamos LDA como el primer término de una expansión de Taylor y esperamos obtener una mejor aproximación del funcional de correlación e intercambio. Así, llegamos a (con σ y σ' indicando el espín ya sea α o β)

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.46)$$

Este funcional es conocido como aproximación de la expansión del gradiente (GEA por sus siglas en ingles) y se puede mostrar que se aplica a un sistema donde la densidad electrónica no es uniforme sino que varía lentamente. Desafortunadamente, si se utiliza GEA para resolver sistemas moleculares reales, no aumenta la precisión de LDA y en muchos casos ni tan siquiera se desempeña como LDA. La razón de que esta aproximación falle es que el hoyo de correlación e intercambio asociado a la función de la ecuación (2.46) ha perdido muchas de las propiedades que hacen que el hoyo en LDA sea físicamente relevante. Por ejemplo, la regla de la suma no se puede aplicar y el hoyo de intercambio ya no está restringido a ser negativo para cualquier par $\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2$. Así, la dependencia entre la profundidad y la extensión del hoyo se pierde y los hoyos, al igual que la energía de correlación e intercambio correspondiente, tendrán un comportamiento errático. Lo que nos indica que no es tanto el modelo del gas uniforme de electrones lo que hace que LDA funcione, sino el hecho de que el hoyo de correlación e intercambio obedezca la mayoría de las reglas del sistema real.

De una manera muy elegante (o mas bien a fuerza bruta), se resolvió este problema forzando a que las restricciones de los hoyos reales se cumplan en el modelo de los nuevos funcionales post-LDA. Si hay alguna parte en los hoyos de intercambio en GEA que viole el requerimiento de ser negativos en todas partes, simplemente se cuentan como cero. Y, para que se tenga la regla de la suma correcta, simplemente se trunca el valor de los hoyos de correlación e intercambio para que h_x y h_c contengan la carga de uno y cero electrones respectivamente. Los funcionales

que incluyen al gradiente de la densidad electrónica y donde las restricciones, ya mencionadas, se cumplen se conocen colectivamente como *aproximación del gradiente generalizado* (GGA). Estos funcionales son los más usados actualmente en DFT y genéricamente se pueden escribir como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

Como veremos en un momento, existe muchas sugerencias de como debe de ser la dependencia explícita del integrando f con respecto a las densidades electrónicas y su gradiente. Existen los funcionales semiempíricos que contienen parámetros que están calibrados con alguna referencia en vez de ser derivados de algún principio físico. Normalmente, se separa E_{xc}^{GGA} en sus contribuciones de correlación e intercambio

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.48)$$

y las aproximaciones para cada término se hacen por separado.

Veamos un poco la forma de los funciones para ilustrar algunas ideas generales. Estamos tratando con construcciones matemáticas complejas que sean escogido de esa manera para que las condiciones de los hoyos reales se cumplan. Hay que notar que la forma de los funcionales no vienen, necesariamente, de modelos físicos sino de que el resultado que arrojan sea el adecuado. En otras palabras, la forma de E_x^{GGA} y E_c^{GGA} normalmente no nos ayudan a entender la física de lo que tratan de describir.

Reescribamos la parte de intercambio de E_{xc}^{GGA} como

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.49)$$

El argumento de la función F es el *gradiente de densidad reducido* para el espín σ

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (2.50)$$

s_σ se puede entender como un parámetro de inhomogeneidad local. Asume valores grandes no solo para gradiente grandes, sino también en regiones de densidad electrónica pequeña, como lejos del núcleo. A si mismo, s_σ toma valores grandes cuando los gradientes son pequeños, típicamente en la región de enlace, pero también en regiones de densidad alta. El gas homogéneo de electrones está caracterizado cuando $s_\sigma = 0$ en todas partes. Dividimos entre la densidad electrónica a la $4/3$ potencia para que s_σ no tenga dimensiones.

Para la función F tenemos dos clases o mas bien, dos formulaciones básicas. La primera está basada en la función de intercambio de GGA desarrollada por Becke en 1988

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma}. \quad (2.51)$$

β es un parámetro empírico y se determino que tiene un valor de 0.0042 por mínimos cuadrados usando la energía de intercambio conocida para los gases nobles desde el He hasta el Rn.

Funcionales que se relacionan con este acercamiento incluyen, entre otros, el funcional FT97 hecho por Filatov y Thiel en 1997, el funcional de intercambio PW91 (Perdew en 1991 y Burke, Perdew y Wang en 1998) y los funcionales CAM(A) y CAM(B) desarrollados por Handy y otros en 1993.

La segunda clase de funcionales de intercambio para GGA usan una función racional del gradiente de densidad reducido para F . Algunos de los funcionales más conocidos son el de Becke en 1986 y el de Perdew también en 1986. Los funcionales desarrollados por Lacks y Gordon en 1993 o el más reciente de Perdew, Burke y Ernzerhof de 1996. Como ejemplo, ponemos la forma explícita de F que se usa en el funcional de Perdew de 1986:

$$F^{P86} = \left(1 + 1.296 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15}. \quad (2.52)$$

Los funcionales de correlación corregidos usando el gradiente son más complicados analíticamente y no se pueden entender con algun razonamiento físico simple. Por esto, nos enfocaremos a

discutir algunos de los funcionales más populares en vez de ver su forma explícita. Uno de los funcionales de correlación más usados es el de Perdew de 1986, usualmente se le conoce como P o P86. Este funcional emplea un parámetro empírico, que se escogió para obtener la energía de correlación de un átomo de neon. Unos años después Perdew y Wang, en 1991, refinaron su funcional de correlación y llegaron a un funcional libre de parámetros, el PW91. Otro popular es el funcional que desarrollaron Lee, Yang y Parr en 1988 (LYP). El funcional LYP contiene un parámetro empírico.

En principio, cada funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. En la práctica no hay tantas combinaciones. Para el funcional de intercambio en general se escoge el de Becke y se combina ya sea con el funcional de correlación P86 o LYP.

2.1.5 Bases

Hay muchos códigos de computadora para resolver las ecuaciones de DFT. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham tenemos que utilizar una base y ésta tiene que ser tal que el proceso autoconsistente resulte computacionalmente accesible.

A lo largo de los años se ha generado una colección de bases para usarlas en esquemas donde se utilizan funciones de onda. En estos, se usa la base para aproximar la función de onda. Desde hace mucho se ha reconocido que para obtener resultados precisos se tienen que utilizar bases grandes, usar muchos términos para describir la ecuación de onda, para obtener los mejores resultados. En el esquema de Kohn-Sham los orbitales toman un rol indirecto ya que sólo se introducen para construir la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$. Entonces, deberíamos de esperar que los requerimientos de la base sean menos severos en el esquema de Kohn-Sham que en esquemas basados en funciones de onda [21].

Una de las primeras bases y una de las más usadas es la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). LCAO están basados en los orbitales atómicos de la solución del átomo de hidrógeno, sin embargo, bases más recientes no toman en cuenta a estos orbitales.

Algunos utilizan Gaussianas u orbitales tipo Slater (GTO y STO) otros usan ondas planas (PW) con o sin aumento, inclusive hay algunos que utilizan orbitales de muffin tin (MTO) y, también, como una combinación lineal de orbitales muffin tin (LCMTO).

En el esquema de Kohn-Sham además de las bases para aproximar las funciones de onda se requiere usar un funcional (como vimos en las sección anterior) que represente de la mejor manera a los hoyos de correlación e intercambio. Con estas dos se pueden obtener mejores resultados.

2.2 FP-LAPW: Full-Potential-Linearized Augmented Plane Waves

Uno de los esquemas con el cual se obtienen resultados más cercanos a los experimentales para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es el método FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves), el cual está implementado en el código WIEN2K, que usamos para calcular las propiedades de los materiales bajo estudio. Antes de explicar el esquema FP-LAPW veamos a uno de sus antecedentes, el esquema APW (Augmented Plane Waves).

2.2.1 El concepto APW

Hay muchas maneras de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Frecuentemente, escogemos un método variacional en el cual se toma la función de onda $\psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r})$, \mathbf{k} es el vector de Bloch y v es el índice de banda³, como una combinación lineal de funciones base $\phi(\mathbf{r})$ que satisfagan la condición a la frontera de Bloch. Un conjunto posible de bases para calcular las funciones de onda de una partícula para sólidos periódicos son las ondas planas (PW, por sus siglas en inglés). Lo más sencillo es expandir la función de onda en ondas planas,

$$\psi(\mathbf{k}, v) = \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq \mathbf{K}_{max}} c_{\mathbf{k},v}^{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.53)$$

Aquí, \mathbf{G} , son todos los los vectores del espacio recíproco hasta el valor más grande, \mathbf{K}_{max} , y, $c_{\mathbf{k},v}^{\mathbf{G}}$, son los coeficientes variacionales. Una ventaja de las ondas planas es que son ortogonales.

³La estructura de banda de un sólido describe el rango en el cual se encuentran los electrones. En un átomo, el equivalente a la estructura de banda sería un orbital atómico. [29]

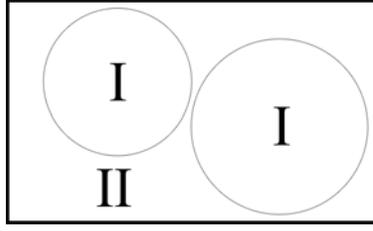


Figura 2.1: Partición de la celda unitaria para los esquemas APW, LAPW y FP-LAPW.

En el método APW, así como en los que le siguen, se divide el espacio en dos partes, la primera son esferas centradas sobre cada átomo (llamadas esferas de muffin-tin, MT) y la región intersticial, que ocupa el espacio restante, como se puede ver en la figura 2.1. Las esferas MT no se traslapan y se escogen para que ocupen el mayor espacio posible, dadas las restricciones en la celda unitaria. Dentro de las esferas se aproxima el potencial a ser esféricamente simétrico. En muchas implementaciones se toma el potencial en el espacio intersticial como constante. En un potencial constante solo se necesitan las ondas planas para resolver la ecuación de Schrödinger. Dentro de las esferas Slater [30] sugirió utilizar funciones radiales, $u_l(\mathbf{K}, \mathbf{r})$, que al multiplicarlas por los armónicos esféricos, $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, son solución a la ecuación de Schrödinger en un potencial esférico. Este procedimiento es el que le da el nombre de "aumentadas" al esquema [31]. Así, la función de onda, $\psi(\mathbf{k}, v)$, se representa como una función de prueba

$$\psi(\mathbf{k}, v) = \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq \mathbf{K}_{max}} c_{\mathbf{k},v}^{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.54)$$

usando las funciones base APW:

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \text{en la región intersticial} \\ \sum_{l,m} a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) u_l(r^\mu|E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}^\mu) & \text{dentro de la esfera MT } \mu. \end{cases} \quad (2.55)$$

La posición de \mathbf{r} dentro de la esfera μ está dada con respecto al centro de cada esfera. L es el índice de momento angular reducido $\{lm\}$, \mathbf{k} es un vector de onda en la zona irreducible de Brillouin (IBZ) y \mathbf{G} es un vector de la celda recíproca. Los coeficientes $a_L^{\mu\mathbf{G}}$ se escogen de tal manera que las funciones atómicas, para todas las componentes, L , ajusten con las PW en

$\mathbf{k} + \mathbf{G}$ en la frontera de la esfera MT. Por último, u_l es la solución radial de la ecuación de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.56)$$

para el parámetro de energía, E_l . Aquí, $V(r)$ es la componente esférica del potencial $V(\mathbf{r})$.

Los coeficientes, $a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, son determinados con la condición de que la función de onda tiene que ser continua en la frontera de la esfera para que la energía cinética este bien definida. El coeficiente variacional, $c^{\mathbf{G}}$, determina a la función de onda en la región intersticial.

Si mantuviéramos E fija, usándola solo como un parámetro para construir la base, podríamos escribir el Hamiltoniano en términos de esta base. Esto nos llevaría a tener una ecuación secular para las bandas de energía para un punto \mathbf{k} dado, en la zona de Brollouin (BZ) y con esto determinaríamos un conjunto de bandas de energía, E_v . Desafortunadamente, resulta, que la base en APW no proporciona suficiente libertad variacional si E se mantiene fija. Solo se puede obtener una descripción adecuada si las energías se eligen para que correspondan con las energías de banda, $E_{\mathbf{k},v}$. En este la matriz del Hamiltoniano no solo depende de \mathbf{k} sino también de $E_{\mathbf{k},v}$, $H(\mathbf{k}, v)$, y con este Hamiltoniano ya no se puede determinar la energía por simple diagonalización. Ya que las u_l dependen de las bandas de energía, la solución de la ecuación secular se vuelve un problema no lineal, que es computacionalmente más demandante que el problema secular. Una manera de resolver el problema es fijar E y, para cada punto \mathbf{k} , encontrar cada banda por separado, en vez de diagonalizar la matriz y encontrar todas las bandas para un punto \mathbf{k} . Este es el principal problema del esquema APW.

2.2.2 El concepto LAPW

Como el esquema APW, el esquema LAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado base, la energía total y los eigenvalores (bandas de energía) de un sistema de muchos electrones (en este caso un sólido cristalino) al introducir un conjunto base que está adaptado especialmente al problema.

Andersen [32] fue el primero en abordar este problema. Este trabajo produjo la primera im-

plementación del método de las ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW). En el método LAPW además de usar las funciones radiales, u_l , dependientes de la energía dentro de cada esfera, se usan las derivadas con respecto a la energía de las mismas, \dot{u}_l . Así, u_l y \dot{u}_l son evaluadas a una energía fija, E_l . La dependencia original de las funciones radiales base es representada por una serie de Taylor:

$$u_l(E) = u_l(E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(E_l) + \dots \quad (2.57)$$

terminada después del término lineal. Con esta extensión, la forma explícita de la función base es ahora:

$$\psi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \text{en la región intersticial} \\ \sum_{l,m} (a_{lm}^{\mu,\mathbf{G}}(\mathbf{k})u_l^\mu(r) + b_{lm}^{\mu,\mathbf{G}}(\mathbf{k})\dot{u}_l^\mu(r))Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}^\mu) & \text{dentro de la esfera MT } \mu. \end{cases} \quad (2.58)$$

Los valores de los coeficientes, $a_{lm}^{\mu,\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ y $b_{lm}^{\mu,\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, son determinados para garantizar que hay continuidad en valor y en la derivada con las funciones base en la frontera de la esfera MT. De esta manera, la dependencia en energía del Hamiltoniano desaparece, simplificando el problema de eigenvalores a un problema de algebra lineal.

LAPW nos da un conjunto base suficientemente flexible para describir las eigenfunciones con sus eigenenergías alrededor de la energía de linearización. Esto tiene como importante consecuencia que los valores de E_l se pueden dejar fijos y los valores de todas las eigenenergías se pueden encontrar con una sola diagonalización.

Las energías E_l se escogen para minimizar los errores debidos a la linearización. Hay que notar que la selección del parámetro de la energía determina, en cierto sentido, la estructura nodal de la función de onda. Si elegimos un parámetro de energía donde $l = 1$ para describir un estado como un $2s$, en cierta esfera MT, no sería adecuado para describir un estado $1s$ o $3s$. La flexibilidad de la función base también depende del radio de muffin-tin, R , si escogemos un valor pequeño de R puede que dos bandas se colapsen a una sola [21]. Por otro lado, si elegimos R de cierta manera podemos separar los estados de valencia de los de "core" y calcularlos por separado.

Veamos que tan grande tendría que ser l en un cálculo realista. Ya que los coeficientes a y b tienen que garantizar continuidad en la frontera de la esfera MT, el límite de las ondas planas, G_{max} y el límite de l , l_{max} , se eligen para coincidir: Una onda plana con un vector de onda G_{max} tiene un número de nodos por unidad atómica igual a G_{max}/π . Un armónico esférico con $l = l_{max}$ tiene un número de nodos igual a $2l_{max}$ en la esfera de muffin-tin, así, hay un número de nodos por unidad atómica igual a $l_{max}/(\pi R)$. Por lo tanto, una selección razonable es $l_{max} = RG_{max}$.

Sin embargo, en LAPW no puede tratar estados que estén lejos de la energía de linearización, los llamados estados de "semi-core". La linearización tiene problemas cuando tenemos estados localizados como los d ó f .

Hasta aquí hemos descrito el método LAPW, sin embargo, el método FP-LAPW toma en consideración todas las contribuciones al potencial en los elementos de matriz del Hamiltoniano [33].

2.2.3 El concepto FP-LAPW

En el pasado la mayoría de las aplicaciones de los esquemas APW y LAPW usaban aproximaciones para el potencial. Generalmente, el potencial en la celda unitaria $V(\mathbf{r})$ se aproximaba como $V_0(\mathbf{r})$

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_I^0 = \text{constante} & \text{en la región intersticial} \\ V_{MT}^0(\mathbf{r}) & \text{dentro de la esfera MT} \end{cases} \quad (2.59)$$

usando un potencial constante en la zona intersticial y un potencial esféricamente simétrico dentro de cada esfera de muffin-tin.

El método FP-LAPW combina las bases usadas en LAPW con el potencial completo (full-potential) y la densidad electrónica sin ninguna aproximación en la zona intersticial o dentro de la esfera MT. Esta generalización se logra al relajar el potencial intersticial constante, V_I^0 , y la aproximación esférica de muffin-tin, V_{MT}^0 , dada la inclusión de un potencial intersticial que depende de las ondas planas y agregando un término no esférico dentro de las esferas de muffin-tin:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} V_I^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} & \text{en la región intersticial} \\ \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \text{dentro de la esfera MT.} \end{cases} \quad (2.60)$$

Este método es posible usando una técnica para obtener el potencial coulombico para una densidad electrónica periódica sin aproximaciones e incluyendo, en la matriz del Hamiltoniano, los elementos debidos al potencial $\sum_{\mathbf{G}} V_I^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$. La densidad electrónica, ρ , es representada análogamente al sustituir ρ por V en la ecuación anterior.

2.3 Corrección LDA+U

En esta sección explicaremos someramente uno de los métodos llamados post-DFT. Este consiste en la aproximación LDA+U. En ésta se agrega un término de Hubbard que se usa para tratar la correlación electrónica (CE). La correlación se da ya que los electrones sienten la presencia de los demás electrones en el sistema. Es importante tomar en consideración a la CE para explicar el comportamiento de metales de transición, compuestos de lantánidos y actínidos, ya que en los orbitales d y f los efectos de correlación son mayores.

Antes de describir el método LDA+U señalemos algunas de las causas por las que falla el método LDA [34]:

1. Por la manera en que la teoría se desarrolló sabemos que las aproximaciones en LDA se basan en obtener propiedades del estado base y no de estados excitados. Así no se reproduce bien la interacción de Coulomb.
2. La autointeracción no se trata correctamente, así se sigue tomando en cuenta la interacción entre un electrón y el mismo.
3. Por otro lado, la interacción de intercambio en el LDA es tomada en cuenta sólo parcialmente por el hecho de no tratar sistemas abiertos, así, el número de electrones con espín diferente es el mismo, $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$.
4. El esquema LSDA, que si cuenta la autointeracción, describe únicamente estados electrónicos deslocalizados debido a que está basado en la teoría del gas uniforme de electrones.

La corrección LDA+U fue desarrollada por Anisimov, *et al.* [35] con la finalidad de refinar el potencial LDA, incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objeto de tratar la interacción coulombica entre los electrones d ó f . Los sistemas altamente correlacionados son donde la aproximación LDA tiene fallas al reproducir ciertas características como la estructura de bandas, energía del estado base, etc.

El término correlacionado fuertemente se usa para describir condiciones cuando la repulsión coulombica entre electrones inhibe fuertemente su movimiento. A los orbitales f se les conoce como electrones localizados por la correlación que existe entre ellos.

En LDA+U tenemos una variable básica más, la matriz de ocupación de los orbitales localizados \tilde{n}^σ , siendo dicha variable independiente de la posición. El funcional de la energía total es por lo tanto dependiente de la densidad electrónica y de la matriz de ocupación

$$E^{LDA+U}[\rho^\sigma, \tilde{n}^\sigma] = E^{LDA} + E^U - E^{DC} \quad (2.61)$$

donde E^U representa la polarización del orbital, corresponde a la interacción de Coulomb en la aproximación del campo medio en el modelo de Hubbard multibandas, dado en términos de V_{ee} , que es la interacción de Coulomb apantallada entre electrones del mismo nivel y E^{DC} corrige el doble conteo de la auto-interacción.

2.3.1 Método

En la metodología de Anisimov, *et al.* [35], se le agrega un término de Hubbard al Hamiltoniano para contemplar la posible correlación coulombiana directa entre electrones dentro de una misma banda f [36].

Es generalmente aceptado que sistemas altamente correlacionados pueden ser descritos de buena manera con el modelo multibanda de Hubbard. En éste se asume que los electrones fuertemente correlacionados (d y f) están sujetos a interacciones "en sitio" quasiaatómicas. La más importante de éstas es el parámetro de Hubbard U , definido como

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n), \quad (2.62)$$

donde n es el número de electrones en el orbital. En este modelo de alta correlación, uno solo toma en cuenta un cierto conjunto de grados de libertad de todos los grados de libertad electrónicos. Los parámetros necesarios que necesitamos para usar el parámetro de Hubbard se pueden calcular con el esquema LDA.

Existe una cuestión, usando la aproximación LSDA no se pueden describir sistemas como un aislante magnético, sin embargo, toda la información necesaria está, aparentemente, ya en la aproximación LSDA (que vimos en la sección 2.1.4). Así, se propone modificar esta aproximación LDA para obtener una que sirva para sistemas altamente correlacionados. El propósito es llegar a otro funcional de la energía y usar el modelo de Hubbard como inspiración [35].

De acuerdo al modelo de impureza de Anderson [37], el espacio electrónico es dividido en dos subsistemas,

1. electrones s y p deslocalizados interactuantes, descritos por un potencial de un electrón independiente del orbital, $V_{xc}(\rho)$, tipo LDA, y
2. electrones d ó f localizados, en los que debe tomarse en cuenta la degeneración del orbital y la interacción de Coulomb. El Hamiltoniano modelo propuesto para el sistema degenerado toma la forma [34]

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^+ \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}, \quad (2.63)$$

donde $\hat{c}_{im\sigma} (\hat{c}_{im\sigma}^+)$ es un operador de aniquilación (o creación) de un electrón con un orbital de índice m y espín $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ en el sitio de la red i , por su parte, $t_{ij}^{mm'}$ son las integrales de salto entre los sitios i y j , por último, $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es el operador del número de ocupación del electrón f en el sitio i , orbital m' y con espín σ . El primer término en la ecuación (2.63) describe el salto de electrones entre los sitios de red i y j ; las interacciones entre

los electrones localizados son descritos por el segundo y tercer término, en donde U y J representan la interacción de Coulomb e intercambio en el sitio.

Si se quiere corregir el funcional en LSDA para electrones localizados primero debemos evitar el doble conteo de la interacción. Dicha aproximación asume un potencial de correlación e intercambio el cual es una función de la densidad electrónica y el espín. En la aproximación del campo medio podemos escribir

$$\hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma'}\hat{n}_{m\sigma} - n_{m\sigma}n_{m'\sigma'}, \quad (2.64)$$

donde $n_{m\sigma}$ es el valor promedio de $\hat{n}_{m\sigma}$. Introduciendo esta aproximación en la ecuación (2.63), obtenemos la expresión para la energía potencial en la aproximación de campo medio:

$$E^{CM} = \frac{U - J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - n_{im\sigma}) + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \quad (2.65)$$

Para incluir el potencial en LSDA a la corrección se propone extraer una energía [34], que es función solamente del número total de electrones por espín $n_{i\sigma}$, cuya expresión puede ser obtenida de la ecuación (2.63) en un límite atómico, donde la ocupación de la partícula individual, $n_{i\sigma}$, es 0 ó 1:

$$E_{cor}^{LSDA} = \frac{U - J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \quad (2.66)$$

Esta energía restada de E^{CM} nos da la corrección a la energía total para los estados localizados:

$$\begin{aligned} \Delta E = E^{CM} - E_{cor}^{LSDA} &= \frac{U - J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \sigma n_{i\sigma}(1 - n_{im\sigma}) \\ &= \frac{U - J}{2} \sum_i \sum_m \sum_{\sigma} (n_{im\sigma} - n_{im\sigma}^2). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Entonces, la corrección al potencial actúa sobre orbitales localizados ($m\sigma$) y es encontrado al derivar $d\Delta E/dn_{im\sigma}$:

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{d\Delta E}{dn_{im\sigma}} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma}\right). \quad (2.68)$$

Con esto obtenemos un potencial de un electrón dependiente de la ocupación del orbital.

Así, con estos conocimientos Vladimir, Anisimov, *et. al.* [35] llegaron a postular una nueva expresión para un funcional de la energía total usando LDA como base

$$E = E^{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{im\sigma} - n^0)(n_{im'-\sigma} - n^0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} (U - J)(n_{im\sigma} - n^0)(n_{im'-\sigma} - n^0) \quad (2.69)$$

donde E^{LDA} es la energía total que da LDA (independiente del espín). La ecuación (2.69) está definida sólo cuando tenemos bases ortonormales de una partícula con respecto a los orbitales localizados, representado los electrones fuertemente correlacionados. En la ecuación, n^0 es la ocupación promedio de un orbital d (ó f) en el sistema. Las cantidades $n_{im\sigma}$ son las ocupaciones dependientes del espín y del orbital de estos orbitales locales. En analogía con la formulación usual de LSDA, la energía total en la ecuación (2.69) se puede representar como una ecuación de una sola partícula, así, el potencial de una sola partícula está dado por

$$V_{m\sigma} = U \sum_{m'} (n_{m'-\sigma} - n^0) + (U + J) \sum_{m'(\neq m)} (n_{m'\sigma} - n^0) + V^{LDA} \quad (2.70)$$

donde V^{LDA} es el potencial normal que se obtiene en LDA, que corresponde a la densidad de carga con el número de electrone d dados por $n_d = \sum_{m,\sigma} n_{im\sigma}$.

En las ecuaciones (2.69, 2.70) se muestra la diferencia entre las ocupaciones con espín polarizado y las ocupaciones con LDA, en este esquema no se toma en cuenta la polarización.

La corrección es diferente de cero sólo si hay contribuciones por espín y/o orbital con alta correlación. De cualquier otra manera la ecuación se reduce a la normal de LDA.

El cálculo normal de LDA, basado en el modelo CM, se utiliza para encontrar una solución independiente de la ocupación de los orbitales y después se utilizan las ecuaciones (2.69, 2.70) para encontrar la energía y el potencial de la solución LDA+U.

2.4 Magnetismo

2.4.1 Atómico

Las propiedades magnéticas de un sólido están determinadas fundamentalmente por las características individuales de los átomos presentes y por los electrones asociados a estos átomos. Tratando de entender las propiedades experimentales observadas tenemos que considerar como interactúan los átomos y los electrones en el sólido.

Hay cuatro números cuánticos que se necesitan para describir el estado de un electrón en un átomo: n , l , m_l y s . El número cuántico principal, n , define una capa electrónica en el átomo. l puede tomar valores de $0, 1, 2, \dots (n - 1)$. El número cuántico magnético, m_l tiene $(2l - 1)$ valores posibles; $-l, (-l + 1), \dots 0, \dots (l - 1), l$. El número cuántico de espín s es $\frac{1}{2}$ y $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Así, para cualquier valor permitido de l hay $2(2l + 1)$ niveles. En general los valores de l se les asigna la notación espectroscópica, así, $l = 0$ es llamado el nivel s , $l = 1$ es el nivel p , $l = 2$ es el nivel d y así sucesivamente.

La mayor parte de la discusión del magnetismo tiene que ver con los elementos de transición y sus electrones d ($l = 2$) o con tierras raras y sus electrones f ($l = 3$).

Como se combinan los electrones en un átomo para producir el estado de menor energía está determinado parcialmente por las magnitudes relativas de energías de interacción de los siguientes tipos. Los vectores l_i y s_i representan el momento angular orbital y el momento angular de espín, respectivamente, del i -ésimo electrón en el átomo.

La interacción de espín-orbita está dada por $a_{ik} = \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_k$ y representa, ya sea, la interacción del momento angular de un electrón con su propio espín ($i = k$) o para la misma interacción entre dos electrones diferentes. La interacción orbita-orbita entre dos electrones diferentes esta

dada por $b_{ik} = \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k$. Por último, la interacción espín-espín entre dos electrones distintos esta dada por $c_{ik} = \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k$.

Los espines forman un vector resultante \mathbf{S} para todo el átomo y el momento orbital forma una resultante \mathbf{L} . Los números cuánticos correspondientes son S y L . Se puede combinar \mathbf{S} y \mathbf{L} en un vector resultante \mathbf{J} . El número cuántico correspondiente J puede tomar valores

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S - 1|, |L + S|.$$

La proyección M_J de J en la dirección de cuantización es

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J.$$

En un átomo el valor máximo de L y S estan dados por $\sum l_i$ y $\sum s_i$, respectivamente, pero otros valores pueden ocurrir entre el limite de $\sum l_i$ y $\sum s_i$ dados por $\sum m_l$ (suma del número cuántico magnético) y $\sum m_s$ (suma del número cuántico de espín). El valor de L y S se escoje utilizando las reglas de Hund. Estas son esencialmente empíricas, Hund las propuso al estudiar espectros atómicos.

Reglas de Hund [38]:

1. La combinación de s_i que dé la menor energía (más estable) es aquella con el mayor valor de $(2S+1)$.
2. Si cuando la primera regla se haya cumplido hay varios valores posibles de L para el mismo valor de $(2S+1)$, aquel con L mayor será el más estable.

Las reglas de Hund tienen justificación teórica sólo en casos limitados. La reglas de Hund funcionan en compuestos que no tienen metales de transición, lantánidos o actínidos [39]. Sin embargo, hay poca duda de que sean válidas. Los argumentos físicos que justifican las reglas son los siguientes.

1. La ocupación de un orbital con dos electrones (con diferente espín) debe involucrar una energías de repulsión electrón-electrón muy grande debida a la proximidad de los electrones.

La energía total es disminuida mientras más ocupaciones dobles se eviten. Esta regla nos confirma los grandes momentos magnéticos cuando se tiene un nivel d o f parcialmente lleno en los elementos de transición y en las tierras raras.

- Después de satisfacer la primera condición, si los electrones orbitan en el mismo sentido (l_i tiene el mismo signo) las repulsiones electrón-electrón se minimizan ya que los electrones pasan mas tiempo separados. Bajo estas condiciones cuando L ($L = \sum_i l_i$) toma los valores más grandes es cuando se tiene menor energía.

Las energías asociadas a la primera regla de Hund son más grandes en un orden de magnitud que las asociadas a la segunda regla.

Ilustremos las reglas al aplicarlas al siguiente caso. El ion Co^{2+} , en un estado $3d^7$. Para los electrones d $l_i = 2$

$$\begin{array}{cccccccc|ccc} m_s & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ m_l & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$$

Contando los siete electrones de la derecha tenemos: $S = \frac{3}{2}$; $S + 1 = 4$; $L = 3$.

Para relacionar los números cuánticos L , S y J con los vectores del momento angular \mathbf{L} , \mathbf{S} y \mathbf{J} escribimos, para el caso general

$$\mathbf{L}^2 = L(L + 1)(h/2\pi)^2 \quad (2.71)$$

$$\mathbf{S}^2 = S(S + 1)(h/2\pi)^2 \quad (2.72)$$

$$\mathbf{J}^2 = J(J + 1)(h/2\pi)^2 \quad (2.73)$$

La razón para esta forma en particular es el hecho de que estamos tratando una suma sobre las tres componentes cartesianas del momento angular. En contraste, la proyección total del momento \mathbf{J} en la dirección de un solo eje de la cuantización esta dada por $M_J(h/2\pi)$.

Los vectores del momento magnético correspondientes son

$$\boldsymbol{\mu}_L = \mu_B [L(L+1)]^{1/2} \quad (2.74)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = 2\mu_B [S(S+1)]^{1/2} \quad (2.75)$$

donde μ_B es el magneton de Bohr.

El momento magnético resultante $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$ (que gira alrededor de \boldsymbol{J}) se puede resolver en una parte $\boldsymbol{\mu}_J$ independiente del tiempo en la dirección de \boldsymbol{J} y una parte de "alta frecuencia" $\boldsymbol{\mu}'$ perpendicular a \boldsymbol{J} que depende del tiempo:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}' \quad (2.76)$$

Las cantidades $\boldsymbol{\mu}_J$ y $\boldsymbol{\mu}'$ son básicamente equivalentes a un momento dipolar fijo y al efecto de polarización. Aquí consideramos sólo la parte predominante independiente del tiempo.

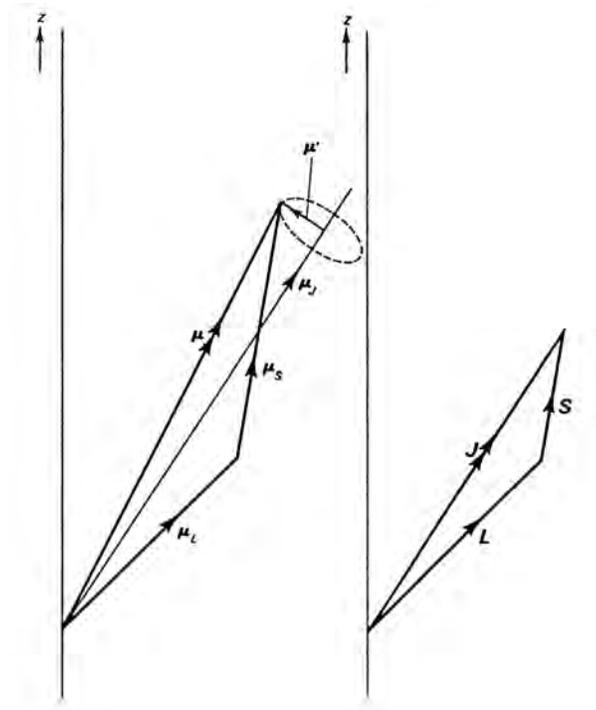


Figura 2.2: Modelo del vector en un átomo

Podemos obtener el momento magnético $\boldsymbol{\mu}_J$ de dos formas. La primera es, usando la figura 2.2, encontrar el valor de $\boldsymbol{\mu}_J$ por suma de vectores [38]

$$\boldsymbol{\mu}_J^2 = \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right)^2 \left(\frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + \frac{2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right)^2. \quad (2.77)$$

Ya que

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{L})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \quad (2.78)$$

entonces

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (2.79)$$

similarmente

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2). \quad (2.80)$$

Esto es,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_J^2 &= \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right)^2 \left(\frac{3\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2\mathbf{J}^2} \right)^2 \mathbf{J}^2 \\ &= \mu_B^2 \left(\frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)^2 J(J+1) \end{aligned} \quad (2.81)$$

La segunda manera es despejar $\boldsymbol{\mu}_J$ de la ecuación (2.76)

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S - \boldsymbol{\mu}'. \quad (2.82)$$

Sustituyendo $\boldsymbol{\mu}_L$ y $\boldsymbol{\mu}_S$

$$\boldsymbol{\mu}_J = \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right) (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \boldsymbol{\mu}'. \quad (2.83)$$

Queremos la proyección de $\boldsymbol{\mu}_L$, $\boldsymbol{\mu}_S$ y $\boldsymbol{\mu}'$ sobre la dirección de \mathbf{J} , así

$$\boldsymbol{\mu}_J = \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right) (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + \boldsymbol{\mu}' \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad (2.84)$$

aquí, el término con $\boldsymbol{\mu}'$ desaparece ya que $\boldsymbol{\mu}'$ es perpendicular a $\boldsymbol{\mu}_J$. Elevando toda la ecuación al cuadrado y multiplicando por $\mathbf{J}^2/\mathbf{J}^2$ obtenemos

$$\boldsymbol{\mu}_J^2 = \left(\frac{2\pi}{h}\mu_B\right)^2 \left(\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + \frac{2\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|}\right)^2 \frac{\mathbf{J}^2}{\mathbf{J}^2} = \left(\frac{2\pi}{h}\mu_B\right)^2 \left(\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{J}}{\mathbf{J}^2} + \frac{2\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}}{\mathbf{J}^2}\right)^2 \mathbf{J}^2, \quad (2.85)$$

entonces, haciendo las sustituciones correspondientes para $\mathbf{L}\cdot\mathbf{J}$ y $2\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}$ llegamos a la forma de la ecuación (2.81)

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_J^2 &= \left(\frac{2\pi}{h}\mu_B\right)^2 \left(\frac{3\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2\mathbf{J}^2}\right)^2 \mathbf{J}^2 \\ &= \mu_B^2 \left(\frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right)^2 J(J+1) \end{aligned}$$

o,

$$\mu_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.86)$$

donde

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.87)$$

es el factor de Landé y tiene el valor de 2 cuando $L = 0$ y valor de 1 cuando $S = 0$ [38]. Se cambia la ecuación, a ser $1+$ un factor, ya que numéricamente es lo mismo y así no hay una singularidad cuando $S = 0$. Esto define el momento magnético de un solo átomo. En la ausencia de un campo magnético todos los átomos con el mismo momento magnético tendrán la misma energía.

2.4.2 Sólidos

El momento magnético de un sólido se puede obtener como la suma de sus partes, esto claro cuando se conoce la población de los sub-niveles. En nuestro caso, usando el código WIEN2K

obtenemos el análisis de la densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés), en éste tenemos la población de cada espín en el sólido para cada uno de los átomos y también tenemos la población para todo el sólido.

En las gráfica de DOS tenemos el número de estados contra la energía. En nuestras gráficas tenemos la enería con respecto al nivel de Fermi, a esta energía se encuentra el último electrón del sólido. Para obtener el número de electrones tenemos que integrar el area bajo la curva de la DOS. De esta manera podemos calcular el momento magnético del sólido como

$$\mu = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow), \quad (2.88)$$

donde n es el número de electrones del espín correspondiente. Con esta simple ecuación podemos obtener el momento magnético total del sólido. El valor del momento magnético es para el sólido a temperatura de 0 K.

2.5 Nivel de teoría

Llevamos a cabo los cálculos ab initio usando el método FP-LAPW, basado en DFT e implementado en el código WIEN2K [40]. Para usar el WIEN2k se necesitan unas cuantas cosas. El programa cuenta con una interface la cual nos ayuda a introducir los datos necesarios. Lo primero que hay que introducir en el programa es la estructura cristalina del sólido, el grupo espacial y las coordenadas de cada uno de los átomos no equivalentes. En la estructura también hay que especificar el R_{MT} a utilizar para cada átomo, este radio tiene que ser el mayor posible sin que las esferas MT se traslapen. Lo siguiente es inicializar el proceso, el programa nos pide definir varios parámetros: con que aproximación se va a tratar la correlación e intercambio, la energía que separa a los electrones de "core" con los de valencia (la carga de los electrones de core tiene que estar dentro de la esfera MT). Tenemos que seleccionar un valor de $R_{MT}K_{max}$ que determina el número de funciones base y por tanto el tamaño de las matrices. También tenemos que especificar el número de puntos k para calcular las propiedades, mientras mas puntos k mejor será el resultado, pero también más tardado. Necesitamos especificar si el cálculo se va

hacer con polarización de espín o no. Para la corrección LDA+U hay que especificar el valor de U y J para cada átomo en el cual vayamos a usar la corrección, en nuestro caso los átomos de Ni y los de tierra rara. Lo último es definir el criterio de convergencia. Ya con todo esto el programa puede calcular varias propiedades en el sistema.

La correlación de intercambio fue tratada con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) realizado por Perdew, Burke y Ezerhof [41]. En los cálculos reportados aquí usamos el parámetro de expansión de onda plana $R_{MT}K_{max}$ de 4.3 para el HoNi₃, 5 para el ErNi₃ y para β_1 -HoNi₃H_{1.33} y 2.5 para β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Seleccionamos R_{MT} para R (R = Ho and Er), M (M = Ni) y H como 2.3, 2.0 and 1.0 a.u., respectivamente. Los cálculos auto-consistentes se consideran convergidos cuando la energía total difiere en menos de 10^{-4} Ry. Las integrales se calcularon en 85 puntos k en la zona irreducible de Brillouin (ZIB). Los orbitales localizados fueron corregidos con LDA+U con el método SIC (Self-Interaction Corrected), en el cual se corrige la autointeracción del electrón consigo mismo [35], escogimos $U = 4.0$ eV y $J = 1$ eV ($U-J=3$).

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo describimos los resultados obtenidos para los cuatro sistemas. El capítulo está dividido en dos partes, en la primera delineamos la estructura electrónica de los compuestos y en la segunda las propiedades magnéticas obtenidas. A lo largo del capítulo analizaremos las diferencias entre los compuestos intermetálicos y los hidruros para entender cómo es que la absorción de hidrógeno afecta a estos sistemas. Como vimos en la introducción, los compuestos intermetálicos pueden cambiar radicalmente sus propiedades magnéticas al absorber hidrógeno, analizaremos como es que el hidrógeno afecta a los materiales de estudio.

Para los cuatro sistemas estudiados utilizamos la estructura experimental reportada a 298 K y seguimos la nomenclatura usada por Filinchuk, *et. al.* [4] y [5]. En el apéndice A reproducimos las estructuras cristalinas de los cuatro sistemas. En la tabla 3.1 tenemos el número de electrones para cada uno de los sistemas.

Tabla 3.1: Electrones por unidad de formula para los cuatro sistemas.

Compuesto	Electrones	Valencia	Electrones f	Electrones d
HoNi ₃	151	43	11	8 x 3Ni
ErNi ₃	152	44	12	8 x 3Ni
β_1 -HoNi ₃ H _{1.33}	152.33	44.33	11	8 x 3Ni
β_1 -ErNi ₃ H _{1.33}	153.33	45.33	12	8 x 3Ni

3.1 Estructura electrónica

Empezaremos describiendo la estructura electrónica de los compuestos intermetálicos (ErNi_3 y HoNi_3). En la figura 3.3 presentamos la densidad de estados total (DOS) para el ErNi_3 que es un compuesto metálico, ya que la DOS es continua después del nivel de Fermi, a 0 eV. La DOS está formada principalmente por los orbitales $4d$ y $4f$ del Er y por los orbitales $3d$ del Ni. Los orbitales $4f$ del Er se encuentran en un intervalo de 6 eV, de -5 a 1 eV. En la figura 3.4 y en la figura 3.5 podemos ver como la degeneración se rompe para cada uno de los átomos de tierra rara de diferente manera, para el Er1 se divide en cuatro y para el Er2 en seis conjuntos de orbitales $4f$. Esto es debido a que los dos átomos no son equivalentes, se encuentran en diferentes sitios (ver tabla A.3) y tienen diferentes vecinos. Los primeros vecinos (ver la figura 3.1) del Er1 son 6 Ni2 a 2.85 Å y para el Er2 son 6 Ni3 a 2.83 Å, así, los primeros vecinos no son los que hacen que la degeneración se rompa de diferente manera. Los segundos vecinos (ver la figura 3.2) del Er1 son 12 Ni3 a 3.18 Å, mientras que para el Er2 tenemos 3 Ni1 a 2.93 Å, 3 Ni3 a 3.06 Å y 3 Er2 a 3.15 Å. Así, lo que realmente afecta el comportamiento del Er2 con respecto al Er1 son los 3 átomos de Er2 como segundos vecinos.

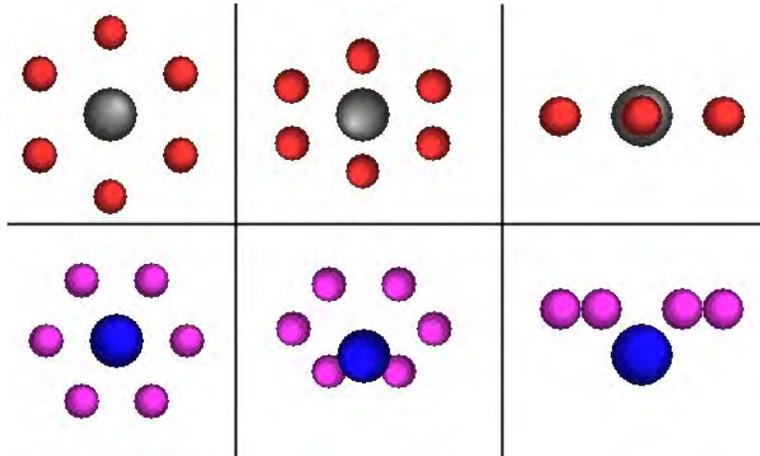


Figura 3.1: Primeros vecinos del Er1 (gris) y Er2 (azul) en el ErNi_3 . La primer columna corresponde a la vista a 0° , la segunda a 45° y la tercera a 90° con respecto al eje c . Los átomos restantes son: Ni2 (rojo) y Ni3 (violeta).

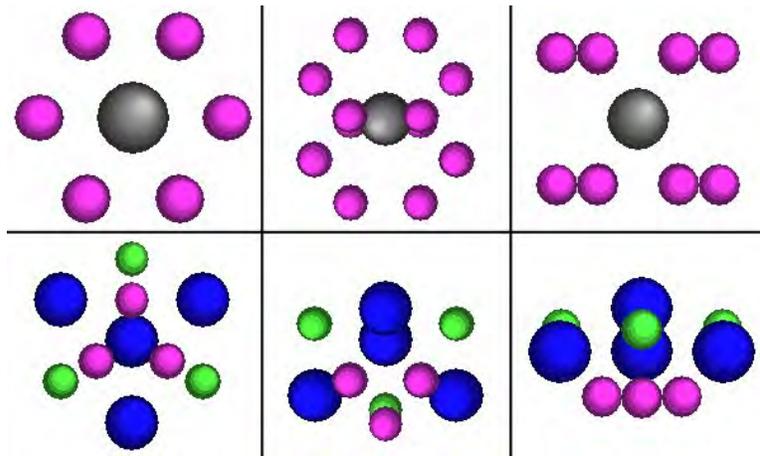


Figura 3.2: Segundos vecinos del Er1 (gris) y Er2 (azul) en el ErNi_3 . La primer columna corresponde a la vista a 0° , la segunda a 45° y la tercera a 90° con respecto al eje c . Los átomos restantes son: Ni1 (verde) y Ni3 (violeta).

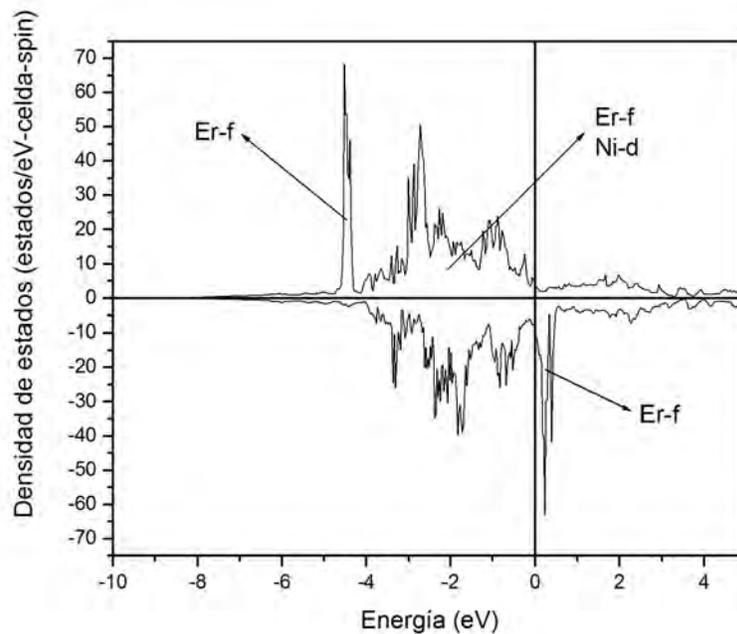


Figura 3.3: Densidad de estados total del ErNi_3 . Se señalan las contribuciones más fuertes en cada zona. El nivel de Fermi está en 0 eV.

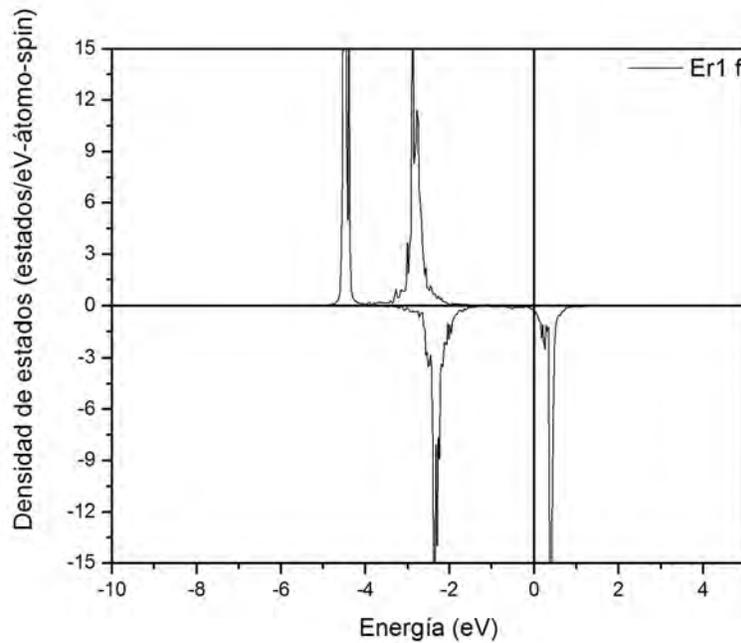


Figura 3.4: Densidad de estados del ErNi_3 . Contribución del Er1, se muestra la DOS para los electrones f .

Para los átomos de níquel el comportamiento es muy similar para los tres tipos, sin importar en que sitio se encuentre. En la figura 3.6 podemos ver la DOS de uno de los sitios (el comportamiento de los otros dos sitios es básicamente el mismo), en donde los orbitales $3d$ son los que predominan en contribución y que los $4s$ y $3p$ predominan en la DOS después del nivel de Fermi.

Para el caso del HoNi_3 la forma de la densidad de estados total cambia bastante (figura 3.7) con respecto al ErNi_3 . Como era de esperarse también es un compuesto metálico y no tenemos una brecha después del nivel de Fermi, estos estados están compuestos por los orbitales $3d$ del Ni y los orbitales $4f$ del Ho, aunque en menor grado que en el ErNi_3 . Los orbitales $4f$ del Ho están en un rango de 5.5 eV, de -5.5 a 0 eV. La degeneración de los orbitales $4f$ del Ho se rompe aún más que en el compuesto intermetálico con Er. En la figura 3.8 y en la figura 3.9 podemos ver que para el Ho1 y Ho2 tenemos ocho picos diferentes, uno justo en el nivel de Fermi. En este caso el sitio que ocupan los dos átomos es diferente, pero la degeneración es

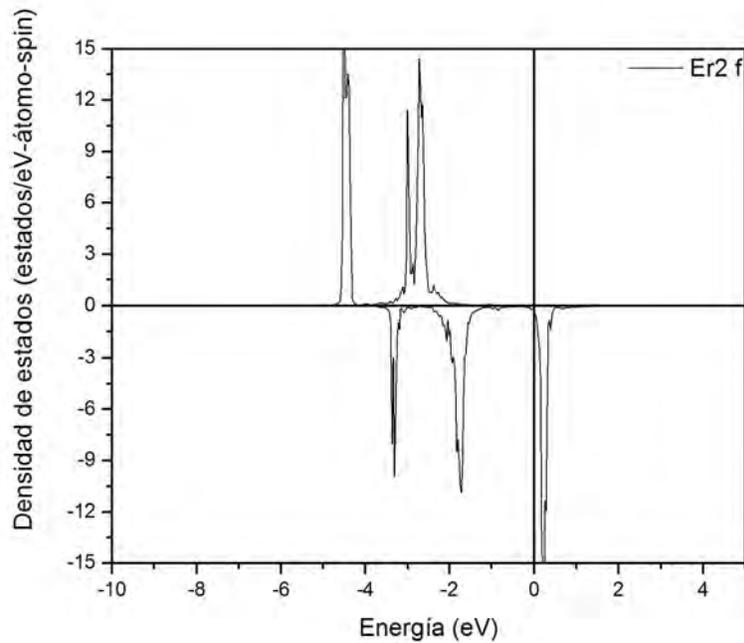


Figura 3.5: Densidad de estados del ErNi_3 . Contribución del Er2, se muestra la DOS para los electrones f .

básicamente la misma. Una diferencia apreciable es que la contribución del espín hacia abajo es menor para el Ho2 que para el Ho1. Esto se puede deber al momento magnético del Ho2 (el vecino que cambia entre Ho1 y Ho2), pues el Ho al tener un electrón menos que el Er tiene un momento magnético diferente. Al igual que para el ErNi_3 las contribuciones de los átomos de níquel son muy parecidas para los tres átomos, en la figura 3.10 podemos ver que los orbitales $4s$ y $3p$ no tienen mucha contribución después del nivel de Fermi al igual que en el ErNi_3 .

Como ya sabemos, cuando los compuestos intermetálicos absorben hidrógeno forman hidruros. Veamos la estructura electrónica de los dos compuestos después de absorber hidrógeno. En la figura 3.11 y la figura 3.12 vemos que la densidad de estados para los dos compuestos es bastante similar. Entre -9 y -4 eV tenemos una formación de picos debida a la adición de hidrógeno. Aquí el hidrógeno interactúa principalmente con otros cinco átomos con los que se mezcla, como encontraremos más adelante. De -4 a 0 eV tenemos un conjunto de picos en los cuales prevalecen los orbitales $4f$ de la tierra rara y los orbitales $3d$ del níquel. El comportamiento

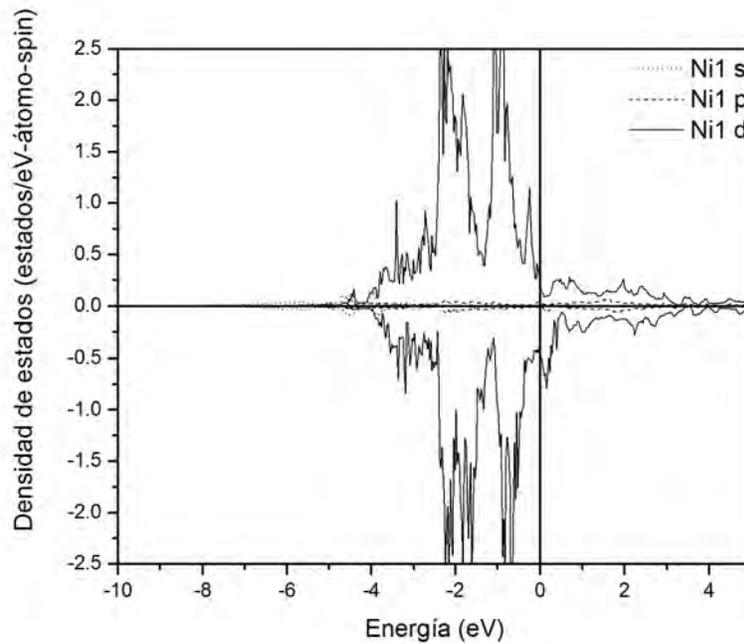


Figura 3.6: Densidad de estados del ErNi₃. Contribución del Ni1, se muestra la DOS para los electrones *s*, *p* y *d*. La contribución más grande es de los electrones *d*.

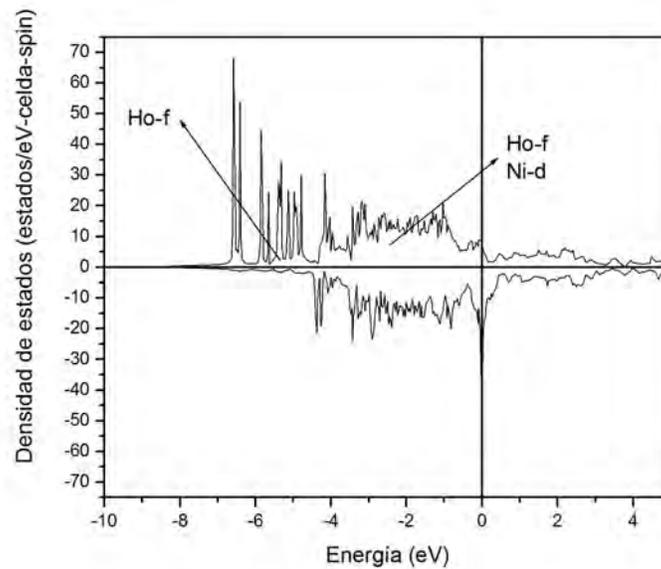


Figura 3.7: Densidad de estados total del HoNi₃. Se señalan las contribuciones más fuertes en cada zona. El nivel de Fermi está en 0 eV.

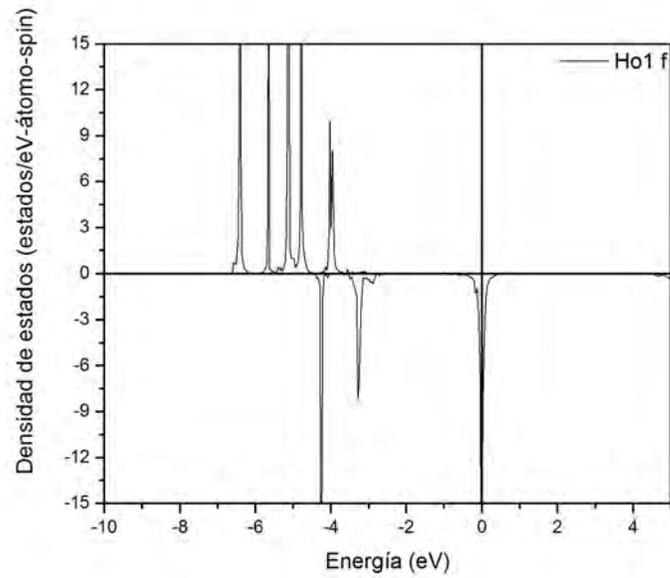


Figura 3.8: Densidad de estados del HoNi₃. Contribución del Ho1, se muestra la DOS para los electrones *f*.

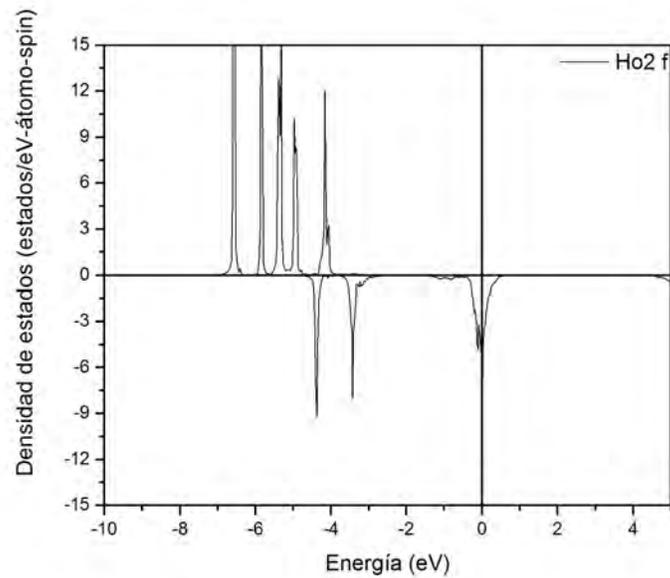


Figura 3.9: Densidad de estados del HoNi₃. Contribución del Ho2, se muestra la DOS para los electrones *f*.

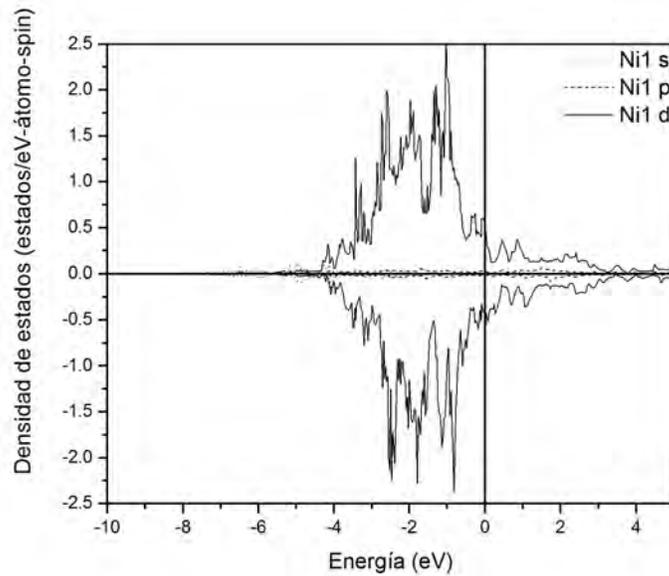


Figura 3.10: Densidad de estados del HoNi_3 . Contribución del Ni1, se muestra la DOS para los electrones s , p y d . La contribución más grande es de los electrones d .

metálico no cambia para ninguno de los dos compuestos. Después del nivel de Fermi tenemos principalmente contribuciones de los orbitales $4f$ de la tierra rara.

Explicaremos de manera más profunda los picos entre -9 y -4 eV. Para ello tomaremos el caso del $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$; lo que digamos también explica el comportamiento del $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.33}$. De la figura 3.14 a la figura 3.18 tenemos la DOS de los cinco átomos que interactúan con los átomos de hidrógeno, H1 y H2. Estructuralmente el H1 se encuentra en el centro de una bipirámide de base triangular, ver la figura 3.13, formada por 2 Er21 (2.490 Å), Er22 (2.216 Å), Ni1 (1.648 Å) y Ni31 (1.662 Å). El H2 está en el centro de un tetraedro, ver la figura 3.13, formado Er21 (2.258 Å) y 3 Ni32 (1.703 Å). La interacción más fuerte (el número de estados es mayor) del H1 es con el nivel $3d$ del Ni1 y en segundo lugar con el nivel $3d$ del Ni31. Para el H2 la interacción más fuerte es con el nivel $3d$ del Ni32 y en segundo lugar (aunque casi despreciable) con el nivel $5p$ del Er21. Estas interacciones están documentadas experimentalmente por Filinchuk, *et. al.* [4] y [5]. Dadas las distancias entre el hidrógeno y sus primeros vecinos, era de esperarse que la densidad de estados para cada uno de los átomos con los que interactúa tuvieran contribuciones en un mismo rango de energía.

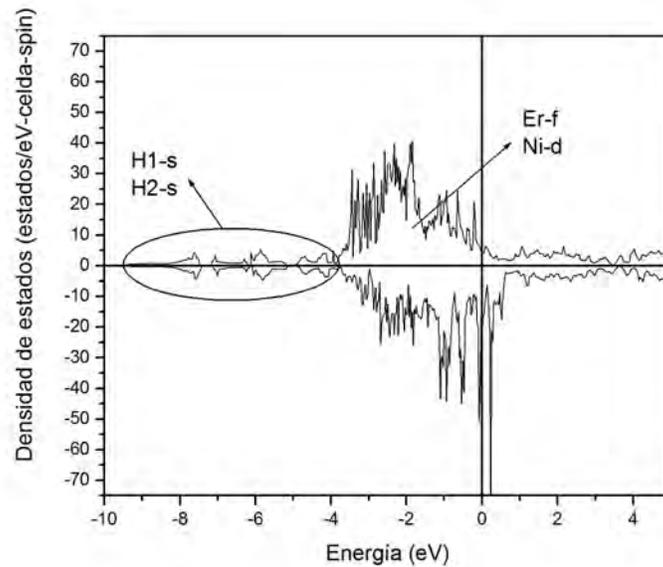


Figura 3.11: Densidad de estados total del $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$. Se señalan las contribuciones más fuertes en cada zona. El nivel de Fermi está en 0 eV.

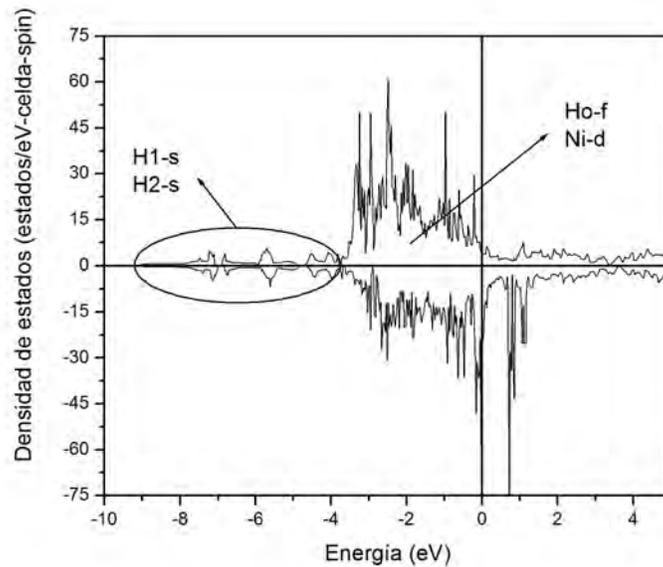


Figura 3.12: Densidad de estados total del $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.33}$. Se señalan las contribuciones más fuertes en cada zona. El nivel de Fermi está en 0 eV.

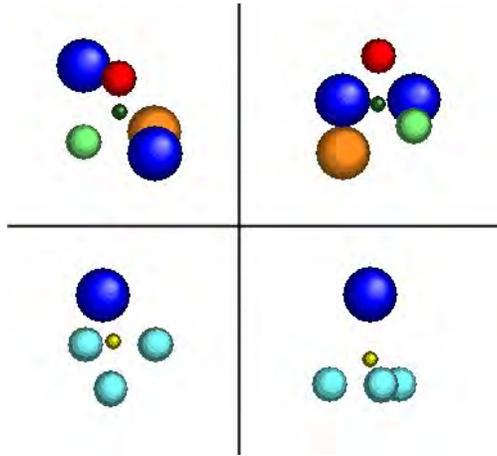


Figura 3.13: Sitio estructural para el H1 (verde oscuro) y H2 (amarillo) en el β_1 -ErNi₃H_{1.33}. La primer columna corresponde a la vista a 45° y la segunda a 90° con respecto al eje *c*. Los otros átomos en la figura: Er1 (azul oscuro), Er22 (naranja), Ni1 (verde claro), Ni31 (rojo) y Ni32 (azul claro).

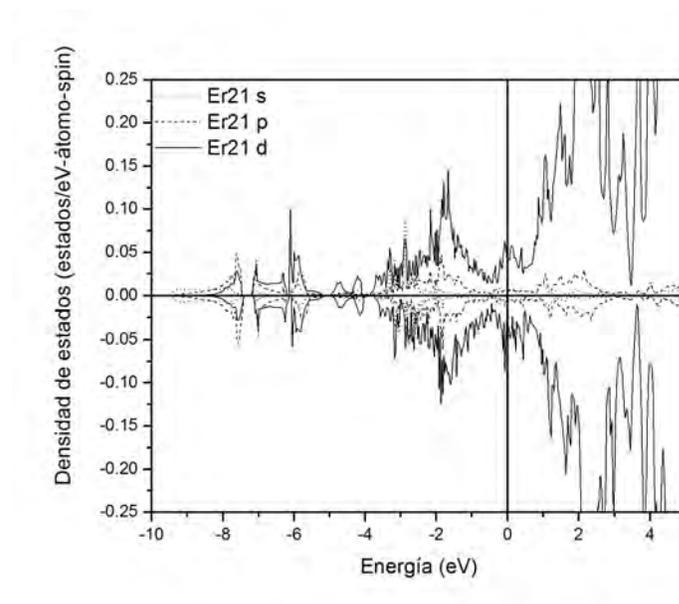


Figura 3.14: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Er21, se muestra la DOS para los electrones *f*. Notar la interacción entre -9 y -4 eV, éste es uno de los átomos que interactúa con el hidrógeno.

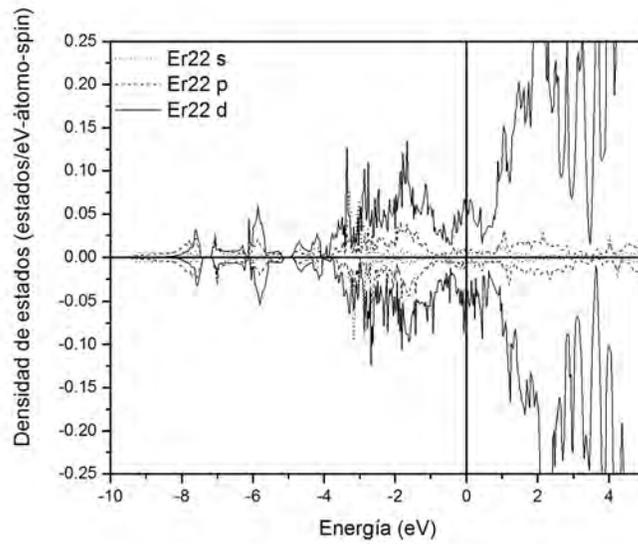


Figura 3.15: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Er22, se muestra la DOS para los electrones f . Notar la interacción entre -9 y -4 eV, éste es uno de los átomos que interactúa con el hidrógeno.

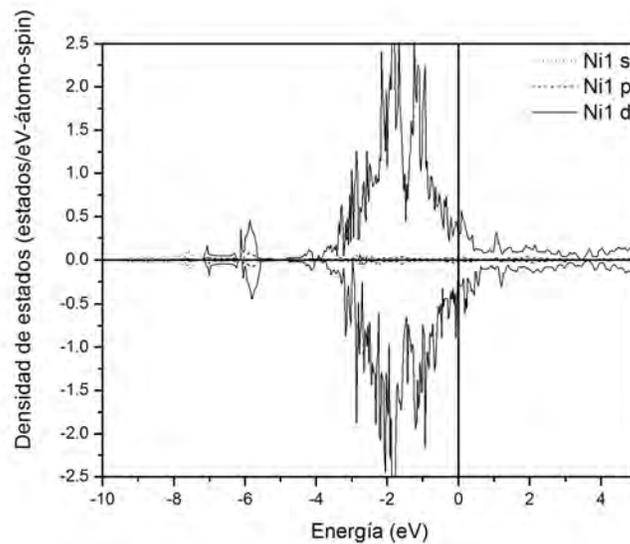


Figura 3.16: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Ni1, se muestra la DOS para los electrones s , p y d . Notar la interacción entre -9 y -4 eV, éste es uno de los átomos que interactúa con el hidrógeno.

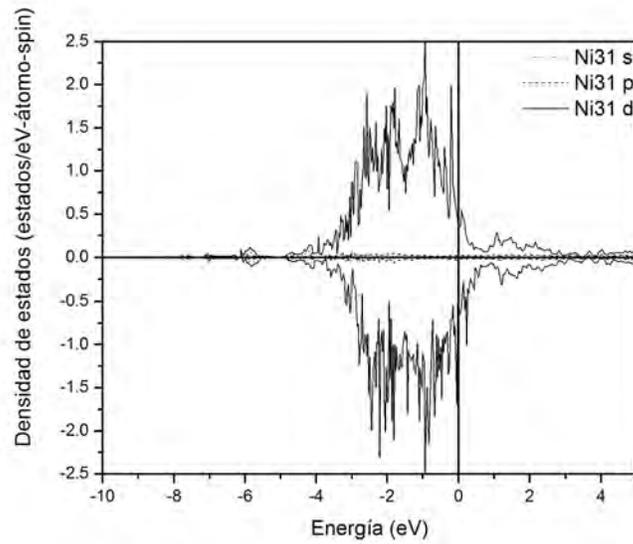


Figura 3.17: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Ni31, se muestra la DOS para los electrones *s*, *p* y *d*. Notar la interacción entre -9 y -4 eV, éste es uno de los átomos que interactúa con el hidrógeno.

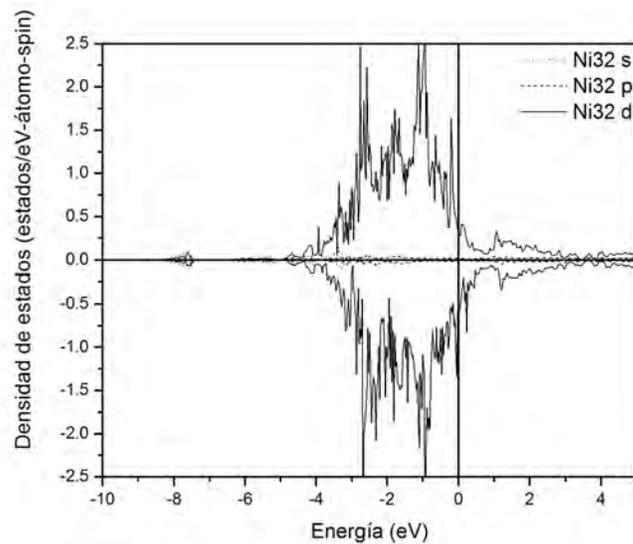


Figura 3.18: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Ni32, se muestra la DOS para los electrones *s*, *p* y *d*. Notar la interacción entre -9 y -4 eV, éste es uno de los átomos que interactúa con el hidrógeno.

Si vemos nuevamente la figura 3.11 y la figura 3.12 veremos que entre -4 y 1 eV tenemos una concentración mayor de picos que para estos compuestos intermetálicos (figura 3.3 y 3.7). El aumento en el número de pico se debe a que, al absorber hidrógeno, los compuestos pierden la simetría de inversión. Los dos sistemas pasan de un grupo espacial $R\bar{3}m$ a $R3m$, por la adición del hidrógeno. Los orbitales $4f$ del Ho y Er se desdoblan por el efecto de campo cristalino. La simetría local de los orbitales $4f$ en RNi_3 (donde $R = Er$ o Ho) es D_{3d} para R1 y C_{3v} para R2. En el hidruro la simetría local para todos los átomos de tierra rara (R1, R21 y R22) tienen simetría C_{3v} . Para cada uno de estos grupos de simetría tenemos una representación de los electrones $4f$, para D_{3d} la representación correspondiente es $A_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u$ y para C_{3v} la representación correspondiente es $2A_1 + A_2 + 2E$. Así, en la densidad de estados deberíamos de tener una distribución de cinco picos. Los picos de los orbitales $4f$ del Er y Ho para el $ErNi_3$ y el $HoNi_3$ se encuentra en un rango de 5 y 6.5 eV respectivamente. Para los hidruros los picos se encuentran en un intervalo de 4.5 eV para el β_1 - $ErNi_3H_{1.33}$ y de 5.5 eV para el β_1 - $HoNi_3H_{1.33}$.

El hecho de que este intervalo se reduzca es por que la tierra rara, en los hidruros, se estabiliza (en energía) ya que hay más primeros vecinos y a menor distancia que en el compuesto intermetálico. Para el β_1 - $ErNi_3H_{1.33}$ los primeros vecinos (ver la figura 3.19) del Er1 son 3 Ni22 y 3 Ni21 a 2.87 Å, 6 Ni31 a 3.13 Å y 6 Ni32 a 3.23 Å. Para el Er21 son H2 a 2.25 Å, 6 H1 a 2.49 Å y 6 Ni31 a 2.91 Å. Por último, para el Er22 son 6 H1 a 2.25 Å, 6 Ni31 a 2.91 Å, 3 Ni1 a 3.01 Å y 3 Er22 a 3.41 Å. Para aclarar la situación observemos las figuras (3.11, 3.20, 3.21 y 3.22), podemos ver que la contribución del nivel $4f$ en el Er21 y Er22 son muy parecidas mientras que la contribución del Er1 cambia totalmente. En el caso del Er1 la degeneración es parcialmente la misma que en el intermetálico, para el Er21 y Er22 la diferencia es mayor, hay un desdoblamiento de los orbitales $4f$ debida a la presencia del hidrógeno como primer vecino.

Para el β_1 - $HoNi_3H_{1.33}$ los primeros vecinos son los mismos, que para su analogo con Er, sólo que las distancias son ligeramente mayores. En las figuras (3.12, 3.23, 3.24 y 3.25) podemos apreciar las contribuciones de los orbitales f del Ho. En este caso las contribuciones son básicamente las mismas para los tres átomos de Ho.

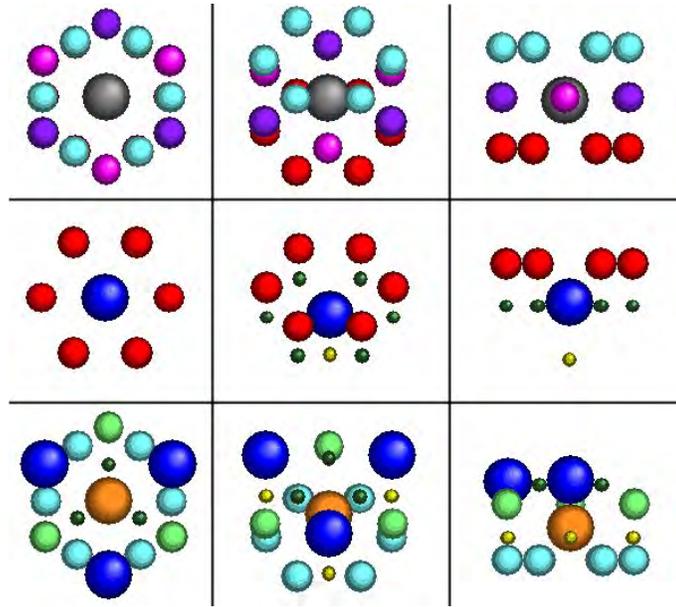


Figura 3.19: Primeros vecinos del Er1 (gris), Er21 (azul) y Er22 (naranja) en el β_1 -ErNi₃H_{1.33}. La primer columna corresponde a la vista a 0°, la segunda a 45° y la tercera a 90° con respecto al eje *c*. Los átomos restantes son: Ni1 (verde claro), Ni21 (violeta), Ni22 (morado), Ni31 (rojo), Ni32 (azul claro), H1 (verde oscuro) y H2 (amarillo).

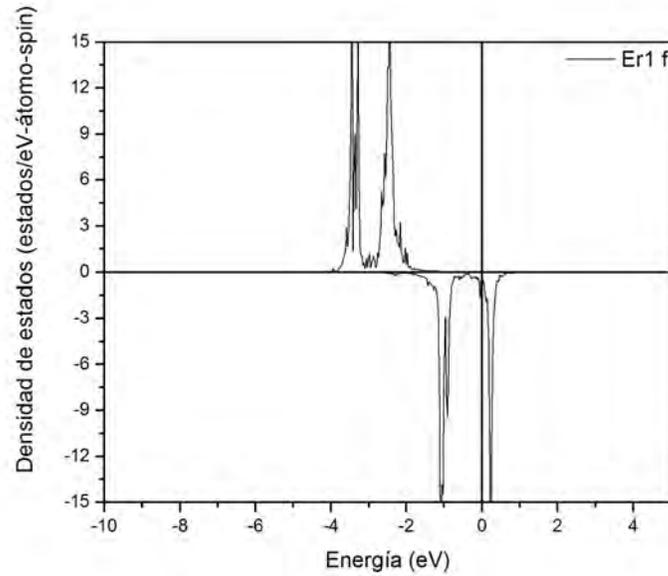


Figura 3.20: Densidad de estados del β_1 -ErNi₃H_{1.33}. Contribución del Er1, se muestra la DOS para los electrones *f*.

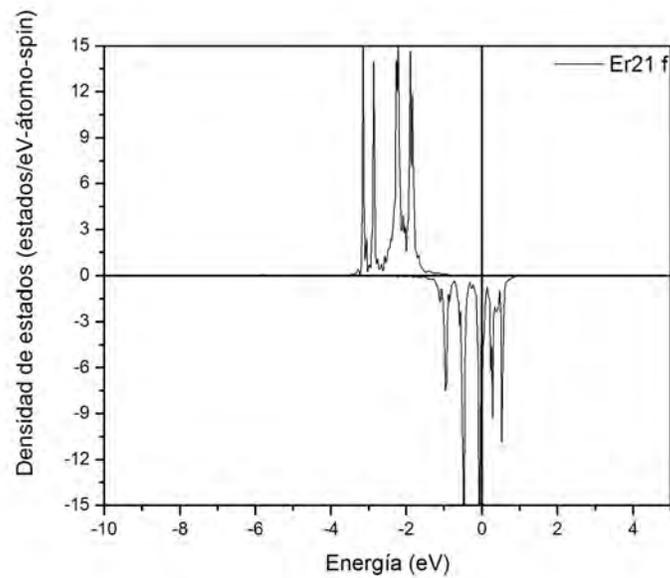


Figura 3.21: Densidad de estados del $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$. Contribución del Er21, se muestra la DOS para los electrones f .

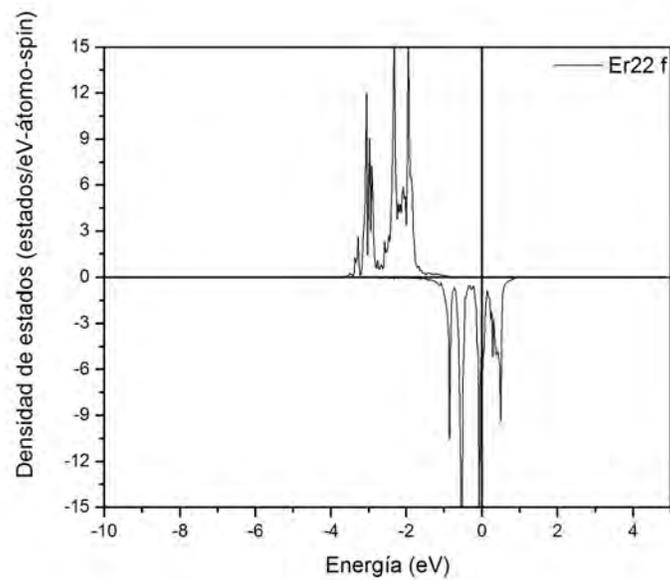


Figura 3.22: Densidad de estados del $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$. Contribución del Er22, se muestra la DOS para los electrones f .

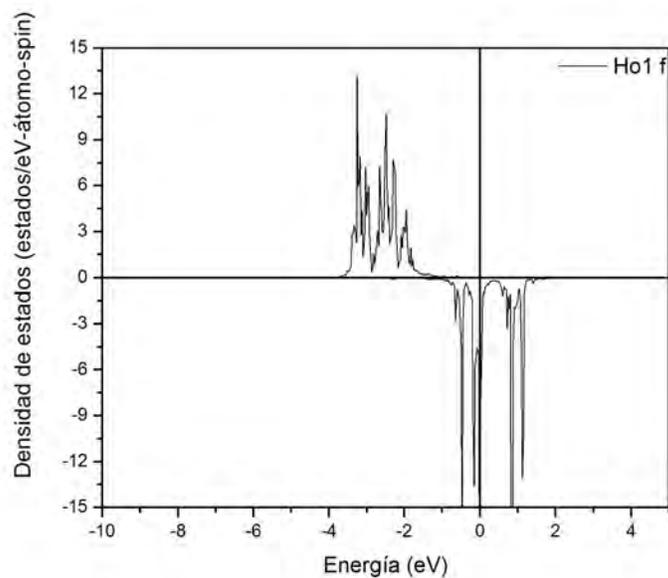


Figura 3.23: Densidad de estados del $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.33}$. Contribución del Ho1, se muestra la DOS para los electrones f .

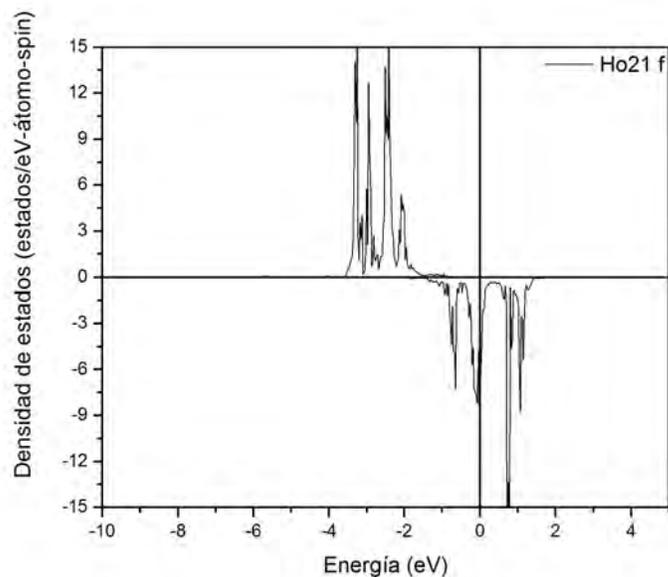


Figura 3.24: Densidad de estados del $\beta_1\text{-HoNi}_3\text{H}_{1.33}$. Contribución del Ho21, se muestra la DOS para los electrones f .

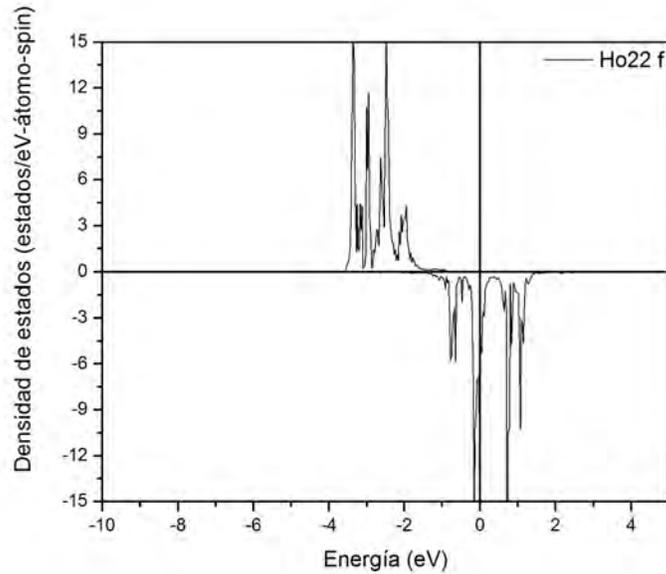


Figura 3.25: Densidad de estados del β_1 -HoNi₃H_{1.33}. Contribución del Ho22, se muestra la DOS para los electrones f .

3.2 Propiedades magnéticas

Ahora analicemos las propiedades magnéticas de estos compuestos. En la tabla 3.2 tenemos la diferencia de electrones entre los de espín hacia arriba y hacia abajo. Ninguno de estos compuestos siguen las reglas de Hund, asumiendo que fueran átomos aislados. Si la siguieran tendrían un total de electrones desapareados como muestra la tabla 3.2. La diferencia de electrones es distinta, a la que sugieren las reglas de Hund, ya que la correlación e intercambio hacen que los electrones se ordenen de diferente manera, para que el sistema sea más estable.

En la tabla 3.3 y la tabla 3.4 tenemos la diferencia entre electrones de diferente espín de los

Tabla 3.2: Diferencia de electrones totales por unidad de formula para los cuatro sistemas.

	HoNi ₃	ErNi ₃	β_1 -HoNi ₃ H _{1.33}	β_1 -ErNi ₃ H _{1.33}
n(\uparrow)	23.29	23.63	24.15	24.04
n(\downarrow)	19.26	20.17	20.36	21.24
Total	4.03	3.46	3.79	2.80
R. Hund	9	8	10.33	9.33

Tabla 3.3: Diferencia de electrones en los compuestos intermetálicos. Se toman los electrones f para las tierras raras y los electrones d para el níquel.

	R1	R2	Ni1	Ni2	Ni3
HoNi ₃	3.34	3.37	0.08	0.27	0.22
ErNi ₃	2.97	2.66	0.15	0.30	0.24

Tabla 3.4: Diferencia de electrones en los hidruros. Se toman los electrones f para las tierras raras y los electrones d para el níquel.

	R1	R21	R22	Ni1	Ni21	Ni22	Ni31	Ni32
β_1 -HoNi ₃ H _{1.33}	3.01	3.68	3.62	0.01	0.17	0.11	0.20	0.05
β_1 -ErNi ₃ H _{1.33}	3.19	2.33	2.64	0.00	0.13	0.05	0.08	0.00

Tabla 3.5: Momento magnético promedio de los átomos en los diferentes sistemas en μ_B .

	HoNi ₃	ErNi ₃	β_1 -HoNi ₃ H _{1.33}	β_1 -ErNi ₃ H _{1.33}
R	10.5009	9.9487	10.9519	9.8887
Ni	0.1876	0.2300	0.1078	0.0518

orbitales f de la tierra rara y de los orbitales d del metal de transición para cada uno de los compuestos. Para todos los compuestos el níquel está en un estado donde todos sus electrones están apareados, la diferencia entre los electrones espín arriba y espín abajo no es mayor que 0.30 electrones.

Como ya vimos en la sección precedente podemos calcular el momento magnético de los átomos con las ecuaciones (2.86) y (2.87). Con la diferencia de electrones para cada átomo obtenemos S al multiplicar la diferencia de electrones por $\frac{1}{2}$, es decir por el número cuántico de espín. Para obtener L hacemos algo parecido al ejemplo del Co²⁺ en la sección (2.4.1), llenamos los orbitales con los electrones y hacemos la suma entre los dos tipos de espín, usamos los electrones f para la tierra rara y los d para el níquel. Por último, $J = S + L$. Así, utilizando la fórmula y los datos en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4, obtenemos la tabla 3.5.

El momento magnético promedio para el Er, en el compuesto intermetálico, es de $9.95 \mu_B$, el cual concuerda con el encontrado por Buschow, *et. al.* [11]. Ellos obtienen $\mu_{Er} = 9.75 \mu_B$. El momento magnético del níquel, de $0.23 \mu_B$, está en el intervalo de los compuestos RNi₃ [11].

Para el holmio encontramos $\mu_{Ho} = 10.50 \mu_B$ para los compuestos intermetálicos. Orgaz [42] encuentra un valor de $\mu_{Ho} \sim 10.20 \mu_B$ para $HoAl_2$, este valor lo encuentra usando FP-LAPW, y el valor experimental es de $10.60 \mu_B$. Así que podemos confirmar que el momento magnético encontrado está muy cerca del valor para un compuesto intermetálico similar. Para el níquel, $\mu_{Ni} = 0.19\mu_B$, el valor está en el intervalo de los compuestos RNi_3 [11].

Para los hidruros el comportamiento del metal de transición y la tierra rara no cambia significativamente. Para el Er el momento magnético disminuye en $0.06 \mu_B$, mientras que para el Ho aumenta en $0.45 \mu_B$. El momento magnético del Ni disminuye en $0.17 \mu_B$ para el sistema con Er y disminuyen en $0.08 \mu_B$ en el sistema con Ho. Cuando estos compuestos intermetálicos absorben hidrógeno las propiedades magnéticas no cambian sustancialmente.

Capítulo 4

Conclusiones

Investigamos las propiedades electrónicas de los compuestos intermetálicos tipo RM_3 ($R = \text{Er}$ y Ho) y sus hidruros. Todos los compuestos presentan un comportamiento metálico con estados posibles después del nivel de Fermi, a 0 eV. Cuando absorben hidrógeno, los compuestos intermetálicos pierden simetría y los orbitales $4f$ de la tierra rara se desdoblan en un mayor número de estados, es decir, pierden degeneración, pero en un intervalo menor de energía. El hidrógeno, que se aloja en espacios intersticiales, contribuye a que los orbitales $4f$ con simetría local C_{3v} de la tierra rara aumenten su degeneración y, por lo tanto, tengamos más picos en la región de -4 a 1 eV.

Las propiedades magnéticas encontradas concuerdan con los datos experimentales. El momento magnético del Ho y el Er, en los compuestos intermetálicos, es de $10.5 \mu_B$ y $9.95 \mu_B$, respectivamente. El momento magnético del Er disminuye en $0.06 \mu_B$ ($9.88 \mu_B$) cuando absorbe hidrógeno, mientras que el momento magnético del Ho aumenta $0.45 \mu_B$ ($10.95 \mu_B$). Estos cambios no son significativos y podemos decir que las propiedades magnéticas no cambian cuando los compuestos intermetálicos absorben hidrógeno.

Sorprendentemente, el níquel no toma un rol central en ninguno de los dos sistemas. Si recordamos, en la introducción vimos que Buschow, *et. al.* [11] encontraron que cuando YNi_3 y YCo_3 absorben hidrógeno la interacción Coulómbica se debilita y en el caso particular del YNi_3 el momento magnético del Ni desaparece. En nuestro caso, el níquel no pierde el poco momento magnético que tenía, si no que disminuye. El momento magnético del níquel, ya

sea en los compuestos intermetálicos o en los hidruros, nunca es muy grande y lo podemos considerar como irrelevante.

Los métodos que aprendí a utilizar para la elaboración de esta tesis se pueden utilizar en estudio más complejos de magnetismo, así, como en análisis de estabilidad y en muchos otros problemas. Me parece importante tener el conocimiento de como funcionan estos métodos para poder interpretar de buena manera los resultados y entender como es que los parámetros que utilizamos afectan el resultado obtenido.

La tesis me ayudara posteriormente hacer cálculos más complejos en otro tipo de estructuras y compuestos para mis futuras investigaciones.

Anexo A

Estructura cristalina

En este apéndice se encuentra la información cristalográfica para cada uno de los sistemas, así como una imagen de su estructura cristalina. Las coordenadas y figuras fueron tomadas de los artículos de Filinchuk, *et. al.* [4] [5].

Tabla A.1: Coordenadas atómicas para el HoNi_3 obtenida por Difracción de Rayos-X (X-Ray Powder Diffraction) [5].

Átomo	Sitio	x	y	z
Ho1	3a	0	0	0
Ho2	6c	0	0	0.13902
Ni1	3b	0	0	1/2
Ni2	6c	0	0	0.33290
Ni3	18h	0.4996	-0.4996	0.08199

Grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = 4.95448$, $c = 24.3262$ Å, $c/a \sim 4.91$, $V = 518.193$ Å³

Tabla A.2: Coordenadas atómicas para el β_1 - $\text{HoNi}_3\text{H}_{1.33}$ (NPD) [5].

Átomo	Sitio	x	y	z
Ho1	3a	0	0	-0.0026
Ho21	3a	0	0	0.1340
Ho22	3a	0	0	0.8726
Ni1	3a	0	0	1/2
Ni21	3a	0	0	0.3298
Ni22	3a	0	0	0.6642
Ni31	9b	0.4998	-0.4998	0.0744
Ni32	9b	0.5021	-0.5021	0.9207
H1	9b	0.5018	-0.5018	0.1387
H2	3a	0	0	0.2134

Grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = 4.98868$, $c = 26.0973$ Å, $c/a \sim 5.23$, $V = 562.466$ Å³

Tabla A.3: Coordenadas atómicas para el ErNi_3 obtenida por Difracción de Neutrones (Neutron Powder Diffraction, NPD) [4].

Átomo	Sitio	x	y	z
Er1	3a	0	0	0
Er2	6c	0	0	0.13923
Ni1	3b	0	0	1/2
Ni2	6c	0	0	0.33309
Ni3	18h	0.5002	-0.5002	0.08222

Grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = 4.94794$, $c = 24.2909$ Å, $c/a \sim 4.91$, $V = 515.02$ Å³

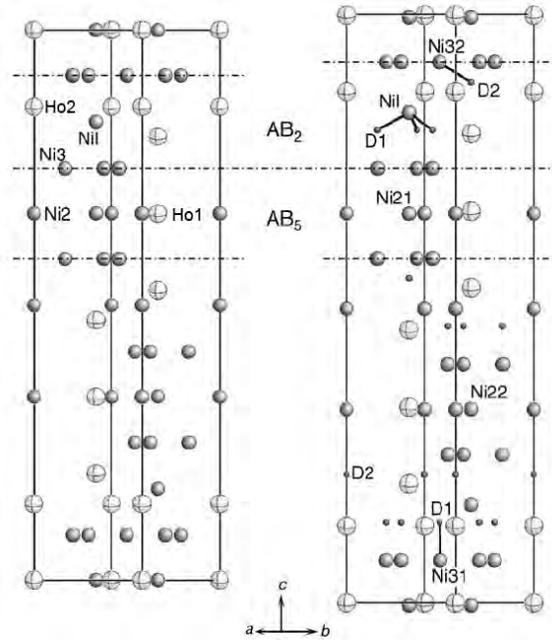


Figura A.1: Estructura cristalina del HoNi_3 centrosimétrico y del $\beta_1\text{HoNi}_3\text{H}_{1.33}$ no-centrosimétrico.

Tabla A.4: Coordenadas atómicas para el $\beta_1\text{-ErNi}_3\text{H}_{1.33}$ (NPD) [4].

Átomo	Sitio	x	y	z
Er1	3a	0	0	-0.0008
Er21	3a	0	0	0.1311
Er22	3a	0	0	0.8692
Ni1	3a	0	0	1/2
Ni21	3a	0	0	0.3287
Ni22	3a	0	0	0.6621
Ni31	9b	0.4999	-0.4999	0.0726
Ni32	9b	0.5024	-0.5024	0.9190
H1	9b	0.5022	-0.5022	0.1368
H2	3a	0	0	0.2182

Grupo espacial $R3m$, $a = 4.97180$, $c = 25.9012 \text{ \AA}$, $c/a \sim 5.24$, $V = 554.47 \text{ \AA}^3$

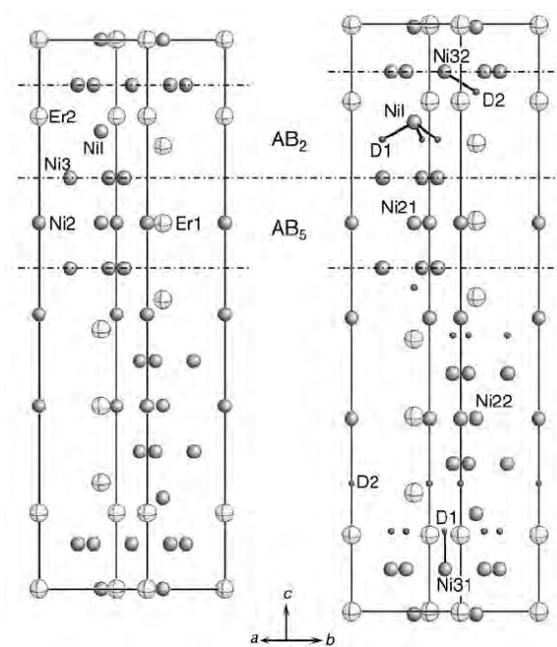


Figura A.2: Estructura cristalina del ErNi_3 centrosimétrico y del $\beta_1\text{ErNi}_3\text{H}_{1.33}$ no-centrosimétrico.

Bibliografía

- [1] Hydride Information Center. <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- [2] Shackelford James F. *Ciencia de Materiales para Ingenieros*. Tercera Edicin, Pearson Education, México, 1995, 794 p.
- [3] V. A. Yartys, A. B. Riabov, R. V. Denys, Masashi Sato and R. G. Delaplane. *J. Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 273-279
- [4] Y. E. Filinchuk and K. Yvon. *J. Alloys and Compounds*, 404-406 (2005) 89-94
- [5] Y. E. Filinchuk, D. Sheptyakov and K. Yvon. *J. Alloys and Compounds*, 413 Issues 1-2 (2006) 106-113
- [6] Y. E. Filinchuk and K. Yvon. *J. Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1041-1052
- [7] V. A. Yartys, O. Isnard, A. B. Riabov and L. G. Akselrud. *J. Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 109-113
- [8] J. Kanamori. *J. Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 2-8
- [9] E. Gratz, A. S. Markosyan, I. Yu. Gaidukova, V. E. Rodimin, St. Berger, E. Bauer and H. Michor. *Solid State Communication*, 120 (2001) 191-194
- [10] K. H. J. Buschow. *Hydrides for Energy Storage*. A. F. Andresen and A. J. Maeland, eds., Pergamon Press, Inc. (1978), p. 273.
- [11] K. H. J. Buschow and R. M. van Essen. *Solid State Communications*, 32 (1979) 1241-1242.
- [12] K. H. J. Buschow and P. F. Châtel. *Pure and Applied Chemistry*, 52 (1980) 135

- [13] K. H. J. Buschow. *J. Less-Common Metals*, 72 (1980) 257-263.
- [14] S. K. Malik, E. B. Boltich and W. E. Wallace. *Solid State Communication*, 37 (1981) 329-333
- [15] J. Yakinthos and J. Rossat-Mignod. *Phys. Stat. Sol. B.*, 50 (1972) 747
- [16] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara and M. Yamaguchi. *Physica B.*, 177 (1992) 225
- [17] T. Goto, M. I. Bartashevich, H. Aruga Katori, Ye. V. Shcherbakova and A.S. Yermolenski. *Physica B.*, 211 (1995) 131-133
- [18] K. H. Buschow. *Journal of Less-Common Metals*, 16 (1968) 45-53
- [19] P. Hohenber and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136B (1964) 864-871.
- [20] W. Kohn and L. S. Sham. *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133-1138.
- [21] W. Koch and C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2001, 306 p.
- [22] A. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Secaon Edition, Prentice Hall, England, 2001, 768 p.
- [23] K. Schwarz and P. Blaha. *Quantum Mechanical Computations at Atomic Scales for Material Sciences*. WCCM, July 7-12, 2002, Vienna, Austria
- [24] H. W. Lewis. *Phys. Rev.*, 111 (1958) 1554.
- [25] W. Kohn. *Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals*, Nobel Lecture, January 28, 1999
- [26] B. J. Hammond, W. A. Lester and P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab initio Quantum Chemistry*. First Edition, World Scientific Pub. Co. Inc., 1994, 400 p.
- [27] J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 1665.

- [28] R. O. Jones and O. Gunnarsson. Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 107; O. Gunnarsson and R. O. Jones. Phys. Rev. B., 32 (1979) 7588
- [29] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. First Edition, Brooke Cole, 1976, 848 p.
- [30] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt and L. Nordström. Phys. Rev. B., 65 (2001) 195134
- [31] S. Blügel and G. Bihlmayer. Computational Nanoscience, 31 (2006) 85
- [32] O. K. Andersen. Phys. Rev. B., 12 (1975) 3060
- [33] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman. Phys. Rev. B., 24 (1981) 864
- [34] E. Chigo Anota y J. F. Rivas-Silva. Revista Mexicana de Física, 50 (2004) 88
- [35] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky. Phys. Rev. B., 48 (1993) 16929
- [36] E. Chigo Anota y J. F. Rivas-Silva. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 (2006) 105
- [37] P. W. Anderson. Phys. Rev., 124 (1961) 41
- [38] J. Crangle. *The Structure and Properties of Solids 6: The Magnetic Properties of Solids*. Edward Arnold Limited. London. 1977. 194 p.
- [39] L. Slipchenko, *et. al.*. Angew. Chem. Int., 43 (2004) 742
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwartz, Techn. Universidad, Wien, Austria, 2001.
- [41] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865
- [42] E. Orgaz. Journal of Alloys and Compounds, 322 (2001) 45-54