



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN CIENCIAS (FISICA)

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: *"Magnetismo en Agregados de Ni con Deformaciones"*

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: *Fis. Julián Hernández Torres*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE

FIRMA

Dr. J. Faustino Aguilera Granja (Asesor)

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales

Dr. Manuel Mirabal García

Dr. R. Alberto Guirado López

Dr. Armando Contreras Solorio (Examinador Externo)
Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ)

Faustino
Juan Martín
Mirabal
Guirado
Contreras

[Firma]

Coordinador del Posgrado en
Ciencias (Física), UASLP.

FECHA: Agosto 23, 1999.

Capítulo 1

Introducción

La posibilidad de desarrollar dispositivos magnéticos mediante el ensamblado de metales de transición ha motivado la investigación de las propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad por varios grupos experimentales y teóricos [1-20]. La mayoría de los experimentos se ha enfocado a los materiales ferromagnéticos de la serie $3d$ como Fe, Co y Ni [1,2], aunque también se han estudiado elementos de la serie $4d$ como Rd, Ru y Pd [3]. La técnica utilizada para realizar estos estudios de magnetismo es la deflexión de un haz de cúmulos en un aparato de Stern-Gerlach. Debido a su interacción con un campo magnético inhomogeneo el haz de desvia y ésto permite determinar el momento magnético promedio de cada uno de los cúmulos en función de su desviación. Trabajo pionero en esta línea ha sido realizado por Billas et al. [1]. Para ferromagnetos de la serie $3d$, los resultados indican un decrecimiento no monótono del momento magnético al aumentar el tamaño del cúmulo (hasta ≈ 700 átomos). Más recientemente Apsel et al. [2] han realizado la que se considera la medición más precisa hasta nuestros días del momento magnético promedio para los cúmulos de Ni. Estos experimentos en el deflectómetro de Stern-Gerlach se realizan para tamaños selectos para cúmulos entre Ni_5 y Ni_{700} . Un comportamiento no monotono es de nuevo observado claramente, en particular para tamaños menores de Ni_{100} , estos resultados complementan los resultados de Billas. El decrecimiento del momento magnético promedio esta acompañado de oscilaciones que muestran una reducción en la magnetización para determinados tamaños, hay mínimos localizados para Ni_6 y Ni_{13} , y mínimos extendidos para alrededor de Ni_{34} y Ni_{56} , así como máximos localizados Ni_5 , Ni_8 y Ni_{71} y extendidos alrededor de Ni_{20} and Ni_{42} .

Con la intención de entender el comportamiento de los cúmulos de los metales de transición, diversos cálculos teóricos [4-10] y modelos simples se han propuesto, entre ellos estan, por ejemplo, los de Jensen y Bennemann [11] y Aguilera [12], en estos modelos simples los momentos magnéticos son determinados en función de las coordinaciones locales. Suponiendo distintos tipos de estructuras estos autores han encontrado oscilaciones en el momento magnético promedio como función del tamaño de los cúmulos, y que este comportamiento del momento magnético refleja la formación de capas atómicas concéntricas. En contraste con los resultados de los anteriores modelos Fujima y Yamaguchi [13] proponen un modelo de capas electrónicas, el cual desprecia completamente los efectos geométricos. En este modelo, mediante cambios en las poblaciones de las bandas, se puede obtener un compor-

tamiento oscilatorio aunque por razones diferentes a los modelos geométricos de Jensen y Bennemann [11] y Aguilera [12]. Finalmente, en un cálculo reciente que combina ambos efectos (electrónicos y geométricos) se ha podido reproducir en forma por demás satisfactoria la dependencia del momento magnético como función del tamaño para cúmulos de Ni menores de 60 átomos [14,15].

En cuanto al caso de cúmulos simétricos y libres, es claro que la situación está, en principio, entendida. En el caso de cúmulos soportados la situación no ha sido tan estudiada como en el caso de los cúmulos libres, los cúmulos que se utilizan en las aplicaciones tecnológicas son soportados en sustratos que se busca sean inertes tanto química como electrónicamente, sin embargo, cuando son depositados en superficies sus estructuras pueden sufrir modificaciones leves e incluso cambiar completamente su forma geométrica. Hay en la literatura estudios de cúmulos soportados sobre materiales paramagnéticos, sin embargo, las geometrías de estos cúmulos son planas y en muchos caso se limitan solo a dímeros [16,17]. En este trabajo, con el propósito de estudiar los cambios en el momento magnético de los agregados como consecuencia de las deformaciones sufridas al ser colocados en un sustrato, estudiamos los momentos magnéticos de cúmulos libres de Ni con deformaciones oblatas y prolatas. Aunque seguimos despreciando los efectos electrónicos debido a la interacción cúmulo-sustrato, este trabajo puede ser considerado como un primer paso en el estudio de este problema. Las geometrías de los cúmulos estudiadas provienen de cálculos de dinámica molecular usando potenciales semi-empíricos [18,19], así como de cálculos de Monte Carlo usando potenciales de Lennard-Jones [20] que han sido reportados en la literatura, cabe mencionar que estas estructuras fueron obtenidas sin tomar en cuenta el efecto de magnetismo. A estas geometrías se les deforma de manera oblata y prolata, y se estudian los cambios en los momentos magnéticos como consecuencia de dichas deformaciones. Con el propósito de reducir la arbitrariedad en las deformaciones se considerarán solo aquellas en las cuales la superficie de los cúmulos se mantiene constante; se comenta brevemente el caso de las deformaciones cuando el volumen se mantiene constante.

Capítulo 2

Teoría

2.1 Estructura geométrica de los cúmulos de Ni

Antes de presentar los resultados comentaremos brevemente sobre las características de las geometrías aquí utilizadas. Las geometrías se obtienen de simulaciones de dinámica molecular (DM) [18,19] así como de cálculos de Monte Carlo (MC) [20], y algunas otras obtenidas por nosotros (figuras 4.1 y 4.2). En los dos primeros casos los cúmulos obtenidos corresponden a geometrías que satisfacen criterios de minimización de energía bajo distintos potenciales; las últimas geometrías se obtuvieron sin criterios de minimización de energía, pero debido a que son muy simples y simétricas son de gran ayuda para tratar de entender un poco más el comportamiento del momento magnético. En el caso de las geometrías de dinámica molecular y Monte Carlo no fueron considerados los efectos de magnetismo los cuales pudieran modificar las estructuras que se obtuvieron, sin embargo, es importante mencionar que no sabemos de ningún cálculo en la literatura donde los efectos del magnetismo sean considerados. En este trabajo no discutiremos cual de las geometrías corresponde al mínimo de energía puesto que dichas estructuras han sido propuestas como mínimos según distintos potenciales [18-20]. Los cúmulos que trabajamos aquí se escogieron debido a que son los más simétricos y porque son los más fáciles de deformar conservando aun parte de la simetría de cada uno de los cúmulos. Los cúmulos de dinámica molecular se obtienen usando el potencial semiempírico de Gupta con interacciones de muchos cuerpos; los cúmulos que usaremos en el caso de este potencial son: hexaedro, octaedro, decaedro e icosaedro con $N = 5, 6, 7$ y 13 átomos, respectivamente. No se utilizaron cúmulos mayores de las simulaciones de dinámica molecular debido a que contienen capas geométricas incompletas y resulta difícil realizar una deformación que conserve la simetría del cúmulo. En el caso de las geometrías que provienen de Monte Carlo se calcularon utilizando el potencial de Morse y de Lennard-Jones, algunos de los cúmulos que resultan de este cálculo, y que usaremos aquí, son: el tetraedro saturado, hexaedro saturado y antiprisma hexagonal centrado, que corresponden a los siguientes tamaños $N = 8, 11$ y 15 átomos, respectivamente. Para el caso de las geometrías construidas, en el que no se considera criterios de minimización de energía, los cúmulos son: trigonal, antiprisma cuadrado y antiprisma hexagonal, que corresponden a $N = 6, 8$ y 14 átomos, respectivamente. En todos los casos (DM, MC y aquellos construidos por nosotros) se usaron solamente los cúmulos más simétricos los cuales se muestran en las figuras 3.1-

3.3, 3.5 y 4.1–4.2. En la Tabla I se muestra como cambia el número de coordinación de los cúmulos como función de la distancia para el cúmulo sin deformar, y los deformados en forma oblata y prolata (siendo la unidad el valor que tiene la separación entre primeros vecinos en el volumen). En la Tabla II se presentan algunas de las distancias entre los átomos de los cúmulos sin deformar y deformados así como las deformaciones que se aplicaron en cada uno de los casos. Ambas Tablas son de gran utilidad cuando se discuten los resultados. Para las deformaciones de forma oblata (prolata) se modificaron los enlaces en el ecuador del cúmulo de manera tal que todos ellos aumentan (disminuyen) en una fracción y aquellos fuera del ecuador disminuyen (aumentan) así los cúmulos adquieren una forma oval (alargada). En el caso del tetraedro saturado y hexaedro saturado debido a que tienen un cúmulo interno, formado por los átomos centrales, la deformación oblata (prolata) se realizó aumentando (disminuyendo) el tamaño del cúmulo interno y disminuyendo (aumentando) el tamaño de los enlaces externos. Las deformaciones en los enlaces a primeros vecinos nunca fue superior a un 15% del valor inicial de los enlaces. En los resultados de estas tablas se mantuvo constante el área para reducir el número de variables que participan en las deformaciones.

Tabla I(a).- Coordinación de los cúmulos provenientes de cálculos de dinámica molecular como función de la distancia.

N	R	$n_i(Z_i)^a$	$n_i(Z_i)^b$	$n_i(Z_i)^c$
5	1.05	2(3), 3(4)	2(3), 3(2)	2(0), 3(2)
	1.10	2(3), 3(4)	2(3), 3(2)	2(3), 3(4)
	1.15	2(3), 3(4)	2(3), 3(4)	2(3), 3(4)
	1.25	2(3), 3(4)	2(3), 3(4)	2(3), 3(4)
6	1.05	6(4)	2(5), 4(2)	2(0), 4(2)
	1.10	6(4)	2(5), 4(2)	6(4)
	1.15	6(4)	2(5), 4(4)	6(4)
	1.25	6(4)	2(5), 4(4)	2(4), 4(5)
7	1.05	2(5), 5(4)	2(6), 5(2)	2(0), 5(2)
	1.10	2(6), 5(4)	2(6), 5(4)	2(5), 5(4)
	1.15	2(6), 5(4)	2(6), 5(4)	2(5), 5(4)
	1.25	2(6), 5(4)	2(6), 5(4)	2(5), 5(4)
13	1.05	1(12), 2(6), 10(6)	1(12), 2(7), 10(2)	1(10), 2(0), 10(5)
	1.10	1(12), 2(6), 10(6)	1(12), 2(7), 10(6)	1(10), 2(0), 10(5)
	1.15	1(12), 2(6), 10(6)	1(12), 2(7), 10(6)	1(10), 2(5), 10(6)
	1.25	1(12), 2(6), 10(6)	1(12), 2(7), 10(6)	1(12), 2(6), 10(6)

Tabla I(b).- Coordinación de los cúmulos provenientes de cálculos de Monte Carlo como función de la distancia.

N	R	$n_i(Z_i)^a$	$n_i(Z_i)^b$	$n_i(Z_i)^c$
15	1.05	1(14), 2(7), 12(6)	1(14), 2(8), 12(6)	1(12), 2(0), 12(5)
	1.10	1(14), 2(7), 12(6)	1(14), 2(8), 12(6)	1(14), 2(1), 12(5)
	1.15	1(14), 2(7), 12(6)	1(14), 2(8), 12(6)	1(14), 2(7), 12(6)
	1.25	1(14), 2(7), 12(6)	1(14), 2(8), 12(6)	1(14), 2(7), 12(6)
8	1.05	4(3), 4(6)	8(3)	4(0), 4(3)
	1.10	4(3), 4(6)	8(3)	4(3), 4(6)
	1.15	4(3), 4(6)	8(3)	4(3), 4(6)
	1.25	4(3), 4(6)	4(3), 4(6)	4(3), 4(6)
11	1.05	6(3), 2(6), 3(8)	6(3), 2(6), 3(8)	6(4), 2(6), 3(8)
	1.10	6(4), 2(6), 3(8)	6(3), 2(6), 3(8)	6(4), 2(6), 3(8)
	1.15	6(4), 2(6), 3(8)	6(4), 2(6), 3(8)	6(4), 2(6), 3(8)
	1.25	6(4), 2(6), 3(8)	6(4), 2(7), 3(8)	6(4), 2(6), 3(8)

a) Sin deformar.

b) Deformado de manera oblata.

c) Deformado de manera prolata.

$n_i(Z_i)$ No. de sitios equivalentes (coordinación).

R Distancia a primeros vecinos.

Tabla II(a).- Distancia entre los átomos de los cúmulos (dinámica molecular). s/d se refiere al cúmulo sin deformar; $\pm 15\%$ y $\pm 10\%$ (porcentaje de la deformación en el tamaño de los enlaces del valor inicial) se refiere a los cúmulos deformado de manera oblata (+) y prolata (-) respectivamente; la cantidad en los paréntesis se refiere al número de enlaces que hay con esa distancia.

átomo	s/d	+15%	-15%
5	0.9962(3) ^a	1.1456(3) ^a	0.8468(3) ^a
	0.9758(6) ^b	0.9277(6) ^b	1.0741(6) ^b
	1.5766 ^c	1.3010 ^c	1.9128 ^c
6	0.9839(12)	1.1314(4) ^a	0.8362(4) ^a
		0.9323(8) ^b	1.0863(8) ^b
	1.3914 ^c	0.9572 ^c	1.8226 ^c
	s/d	+10%	-10%
7	0.9826(5) ^a	1.0808(5) ^a	0.8843(5) ^a
	0.9917(10) ^b	0.9519(10) ^b	1.0550(10) ^b
	1.0674 ^c	0.4934 ^c	1.4794 ^c

a) Distancia entre los átomos del ecuador.

b) Distancia entre los átomos de los polos y los átomos del ecuador.

c) Distancia entre los átomos de los polos.

	s/d	+5%	-5%
13	1.0223(10) ^a	1.0735(10) ^a	0.9711(10) ^a
	1.0223(10) ^b	0.9131(10) ^b	1.1324(10) ^b
	0.9723(10) ^c	1.0733(10) ^c	0.9712(10) ^c
	1.9446 ^d	0.9130 ^d	2.3752 ^d
	0.9723(10) ^e	1.0208(10) ^e	0.9237(10) ^e
	0.9723(2) ^f	0.4565(2) ^f	1.1876(2) ^f

- a) Distancia entre los átomos del cinturón (superior e inferior con cinco átomos cada uno).
 b) Distancia entre los átomos de los polos y los átomos del cinturón.
 c) Distancia entre los átomos de la parte superior e inferior del cinturón.
 d) Distancia entre los átomos de los polos.
 e) Distancia entre el átomo del origen y los átomos del cinturón.
 f) Distancia entre el átomo del origen y los átomos de los polos.

Tabla II(b).- Distancia entre los átomos de los cúmulos provenientes de cálculos de Monte Carlo. Para el caso $N = 15$ la deformación en el tamaño de los enlaces sólo se pudo hacer en un $\pm 4\%$, de no ser así la simetría de la estructura se vería afectada.

átomo	s/d	+15%	-15%
8	1.0037(6) ^a	1.1543(6) ^a	0.8532(6) ^a
	0.9636(12) ^b	0.9190(12) ^b	1.0577(12) ^b
	s/d	+4%	-4%
15	1.0177(12) ^c	0.9430(24)	1.1080(12) ^c
	0.9067(12) ^d	1.0068(12)	0.8705(12) ^d
	0.9680(12) ^e		0.9293(12) ^e
	1.7708 ^f	0.8806 ^f	2.1839 ^f
	1.0007(12) ^g	1.0407(12) ^g	0.9606(12) ^g
	0.8854(2) ^h	0.4403(2) ^h	1.0920(2) ^h

- a) Distancia entre los átomos de la estructura interior (son 4 átomos de la estructura interior).
 b) Distancia de los átomos de los polos a los átomos de la estructura interior.
 c) Distancia de los átomos de los polos a los átomos del cinturón (superior e inferior con seis átomos cada uno).
 d) Distancia entre los átomos del cinturón (solo los de la parte superior e inferior).
 e) Distancia entre los átomos del cinturón de la parte superior con los átomos de la parte inferior.
 f) Distancia entre los átomos de los polos.
 g) Distancia del átomo del origen a los átomos del cinturón.
 h) Distancia del átomo del origen a los átomos de los polos.

átomo	s/d	+15%	-15%
11	0.91(9) ^a	1.0470(3) ^c	0.7740(3) ^c
	1.00(18) ^b	0.8632(6) ^d	1.0062(6) ^d
		1.0145(12) ^e	0.9718(12) ^e
		0.9550(6) ^f	1.0403(6) ^f
	1.4886 ^g	1.2326 ^g	1.8030 ^g
	1.0632(3) ^h	1.1490(3) ^h	1.0027(3) ^h

a) Distancia entre los átomos del hexaedro.

b) Distancia de los átomos del hexaedro a los átomos de los polos de la estructura exterior.

c) Distancia entre los átomos del ecuador del hexaedro.

d) Distancia de los átomos del ecuador del hexaedro a los átomos de los polos del mismo hexaedro.

e) Distancia de los átomos del ecuador del hexaedro a los átomos de los polos de la estructura exterior.

f) Distancia de los átomos de los polos del hexaedro a los átomos de los polos de la estructura exterior.

g) Distancia entre los átomos de los polos del hexaedro.

h) Distancia entre los átomos de los polos de la estructura exterior mas cercanos.

A continuación se presentan las Tablas III-VI similares a las presentadas anteriormente (coordinación y distancias), para las estructuras que no se obtienen por minimización de energía; trigonal (6 átomos), antiprisma cuadrado (8 átomos) y antiprisma hexagonal (14 átomos). Para este caso se realizan las deformaciones de igual manera que en el caso anterior (DM y MC), excepto que ahora se mantiene el área ó el volumen constante ante tales deformaciones.

Tabla III.- Coordinación de los cúmulos como función de la distancia manteniendo el área constante.

<i>N</i>	<i>R</i>	$n_i(Z_i)^a$	$n_i(Z_i)^b$	$n_i(Z_i)^c$
6	1.05	6(3)	6(1)	6(2)
	1.10	6(3)	6(1)	6(2)
	1.15	6(3)	6(3)	6(2)
	1.25	6(3)	6(3)	6(2)
8	1.05	8(4)	8(2)	8(2)
	1.10	8(4)	8(2)	8(2)
	1.15	8(4)	8(4)	8(2)
	1.25	8(4)	8(4)	8(3)
14	1.05	2(7), 12(5)	2(1), 12(2)	2(6), 12(3)
	1.10	2(7), 12(5)	2(1), 12(2)	2(6), 12(3)
	1.15	2(7), 12(5)	2(7), 12(5)	2(6), 12(3)
	1.25	2(7), 12(5)	2(7), 12(5)	2(6), 12(3)

a) Sin deformar.

b) Deformado de manera oblata.

c) Deformado de manera prolata.

$n_i(Z_i)$ No. de sitios equivalentes (coordinación).

R Distancia a primeros vecinos.

Tabla IV.- Coordinación de los cúmulos como función de la distancia con volumen constante.

N	R	$n_i(Z_i)^a$	$n_i(Z_i)^b$	$n_i(Z_i)^c$
6	1.05	6(3)	6(1)	6(2)
	1.10	6(3)	6(1)	6(2)
	1.15	6(3)	6(3)	6(2)
	1.25	6(3)	6(3)	6(2)
8	1.05	8(4)	8(2)	8(2)
	1.10	8(4)	8(2)	8(2)
	1.15	8(4)	8(4)	8(2)
	1.25	8(4)	8(4)	8(3)
14	1.05	2(7), 12(5)	2(1), 12(2)	2(6), 12(3)
	1.10	2(7), 12(5)	2(1), 12(2)	2(6), 12(3)
	1.15	2(7), 12(5)	2(7), 12(5)	2(6), 12(3)
	1.25	2(7), 12(5)	2(7), 12(5)	2(7), 12(3)

a) Sin deformar.

b) Deformado de manera oblata.

c) Deformado de manera prolata.

$n_i(Z_i)$ No. de sitios equivalentes (coordinación).

R Distancia a primeros vecinos.

Tabla V.- Distancia entre los átomos de los cúmulos manteniendo el área constante. De igual manera que en las tablas anteriores, $\pm 15\%$ se refiere al cúmulo deformado de manera oblata (+) y prolata (-) respectivamente.

	s/d	+15%	-15%
6	1.0000(6) ^a	1.1500(6) ^a	0.8500(6) ^b
	1.0000(3) ^b	0.7878(3) ^b	1.2692(3) ^b
8	1.0000(8) ^a	1.1500(8) ^a	0.8500(8) ^a
	0.9992(8) ^b	0.8399(8) ^b	1.2553(8) ^b
	1.4141(4) ^c	1.6262(4) ^c	1.2020(4) ^c

a) Distancia entre los átomos del cinturón (superior e inferior con 3 átomos cada uno).

b) Distancia entre los átomos del cinturón superior y los átomos del cinturón inferior mas cercanos.

c) Distancia entre los átomos de la diagonal del cinturón superior (inferior).

	s/d	+15%	-15%
14	1.0000(12) ^a	1.1500(12) ^a	0.8500(12) ^a
	1.0000(12) ^b	1.1500(12) ^b	0.8500(12) ^b
	1.0103(12) ^c	0.7556(12) ^c	1.3824(12) ^c
	0.8680(1) ^d	0.4978(1) ^d	1.3106(1) ^d

- a) Distancia entre el átomo central y los átomos extremos (de los cinturones superior e inferior).
 b) Distancia entre los átomos extremos (de los cinturones superior e inferior).
 c) Distancia entre los átomos extremos del cinturón superior y los átomos extremos del cinturón inferior.
 d) Distancia entre el átomo central del cinturón superior con el átomo central del cinturón inferior.

Tabla VI.- Distancia entre los átomos de los cúmulos manteniendo el volumen constante.

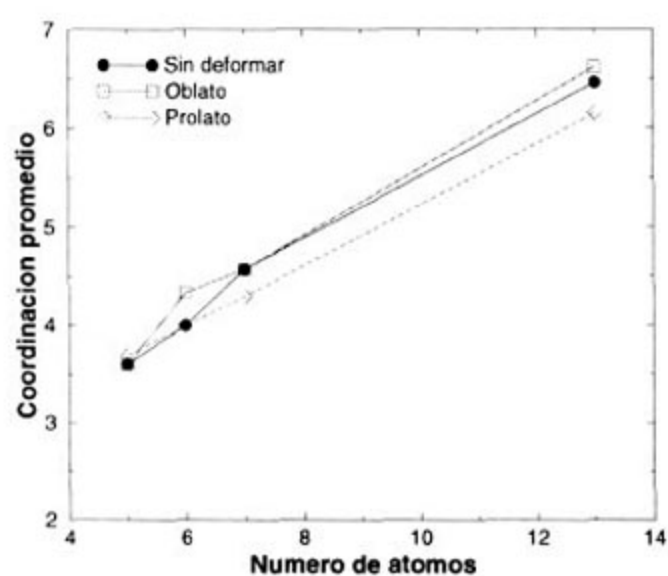
	s/d	+15%	-15%
6	1.0000(6) ^a	1.1500(6) ^a	0.8500(6) ^b
	1.0000(3) ^b	0.7556(3) ^b	1.3830(3) ^b
8	1.0000(8) ^a	1.1500(8) ^a	0.8500(8) ^a
	0.9992(8) ^b	0.8893(8) ^b	1.2503(8) ^b
	1.4141(4) ^c	1.6263(4) ^c	1.2021(4) ^c

- a) Distancia entre los átomos de el cinturón superior (inferior) mas cercanos.
 b) Distancia entre los átomos del cinturón superior y los átomos del cinturón inferior mas cercanos.
 c) Distancia entre los átomos de la diagonal del cinturón superior (inferior).

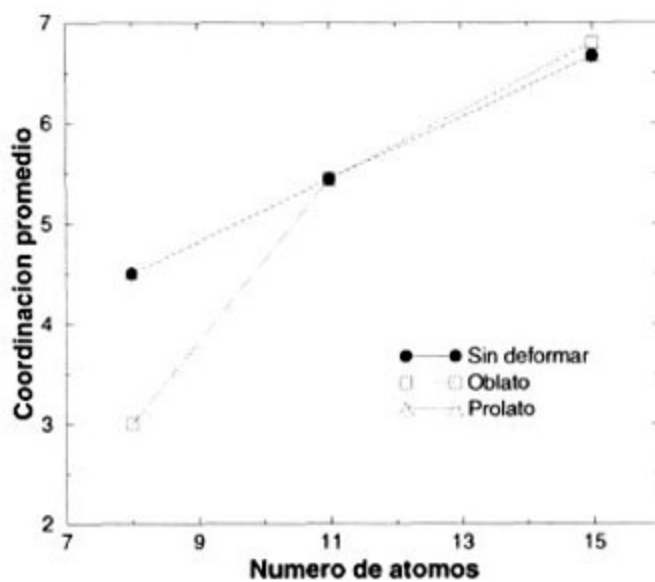
	s/d	+15%	-15%
14	1.0000(12) ^a	1.1500(12) ^a	0.8500(12) ^a
	1.0000(12) ^b	1.1500(12) ^b	0.8500(12) ^b
	1.0103(12) ^c	0.9522(12) ^c	1.2791(12) ^c
	0.8680(1) ^d	0.7436(1) ^d	1.2012(1) ^d

- a) Distancia entre el átomo central y los átomos extremos (de los cinturones superior e inferior).
 b) Distancia entre los átomos extremos (de los cinturones superior e inferior).
 c) Distancia entre los átomos extremos del cinturón superior y los átomos extremos del cinturón inferior.
 d) Distancia entre el átomo central del cinturón superior con el átomo central del cinturón inferior.

A continuación se presentan en las figuras 2.1-2.4 los resultados para la coordinación y la distancia promedios a primeros vecinos para todos los cúmulos aquí estudiados como función del tamaño. En el caso de la coordinación se consideró como primeros vecinos aquellos átomos que se encuentran a una distancia de 1 ± 0.15 del valor en el volumen. Aunque los cúmulos tienen la condición de área o volumen constante estas no son lo suficientemente estrictas para fijar el tamaño promedio de la distancia entre primeros vecinos, esto puede dificultar un poco la comparación de los momentos magnéticos resultantes como consecuencia de las deformaciones, puesto que las distancias promedio resultan diferentes dentro de un cúmulo al deformarlo.

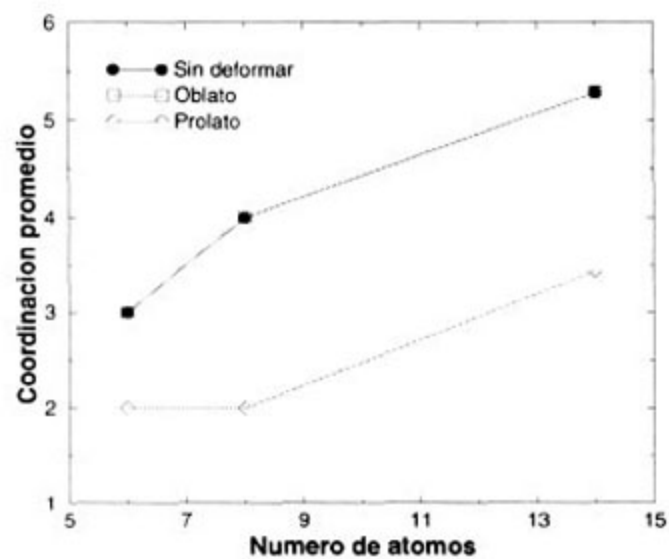


(a) Dinámica molecular

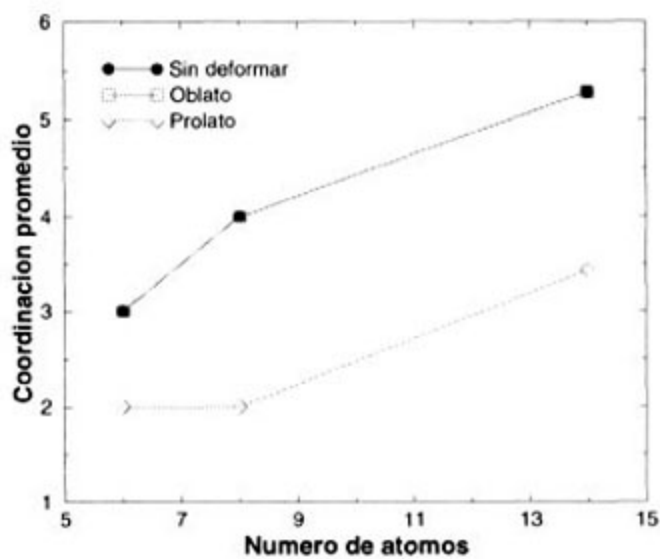


(b) Monte Carlo

Figura 2.1: Coordinación promedio como función del tamaño de los cúmulos.

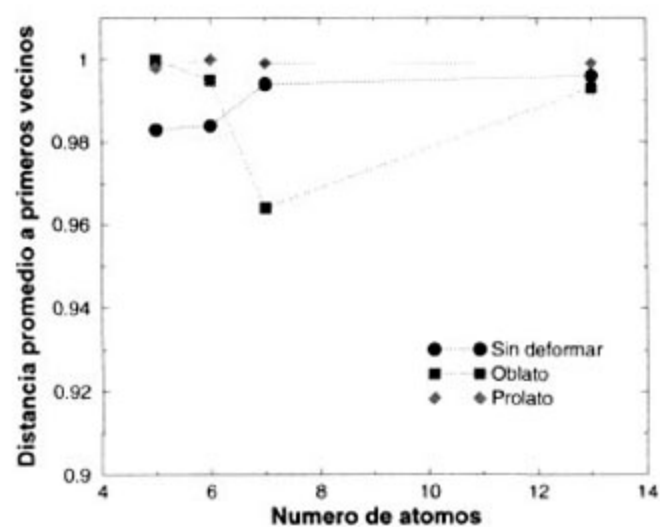


(a) Área constante

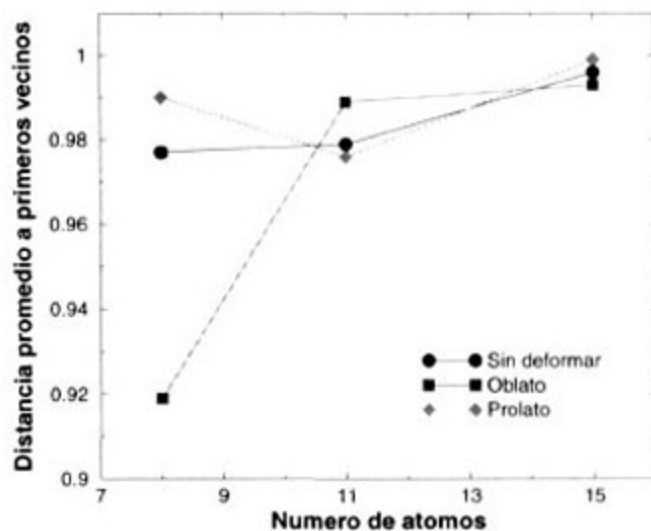


(b) Volumen constante

Figura 2.2: Coordinación promedio como función del tamaño de los cúmulos.

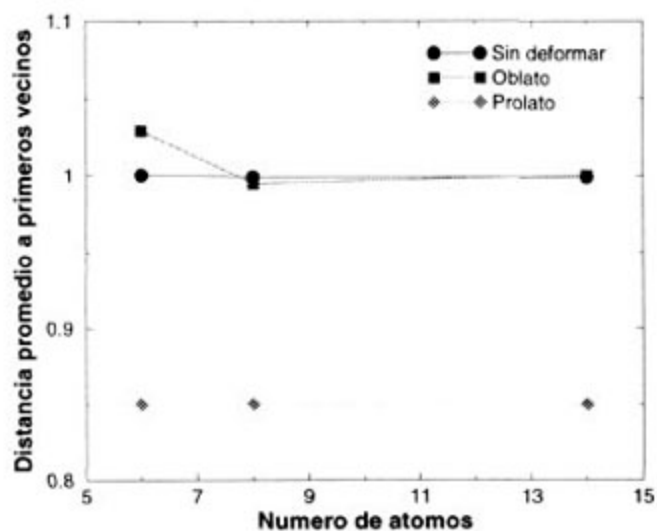


(a) Dinámica molecular

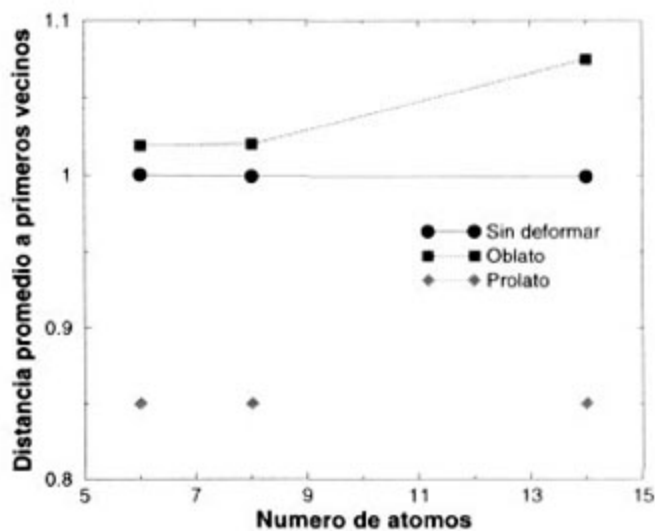


(b) Monte Carlo

Figura 2.3: Distancia promedio a primeros vecinos como función del tamaño de los cúmulos.



(a) Área constante



(b) Volumen constante

Figura 2.4: Distancia promedio a primeros vecinos como función del tamaño de los cúmulos.

2.2 Estructura electrónica

En esta sección se presenta una descripción somera del método utilizado y el proceso auto-consistente, se remite al lector al Apéndice A para una descripción más detallada de éstos.

Determinar la estructura electrónica de sistemas de baja dimensión —*i.e.* sistemas con falta parcial o total de periodicidad en la estructura— es complicado, pues existen muchos factores involucrados en el problema. En un sistema de electrones interactuantes, los términos más importantes en el hamiltoniano del sistema son: *i*) un término que describe a los electrones en los estados atómicos $i\alpha$; *ii*) un término que contiene la energía cinética de los electrones, el cual dará cuenta de la formación de enlaces y de la banda del sistema; *iii*) un término que contiene todas las interacciones electrón-electrón relevantes, de las cuales, la más importante es la repulsión coulombiana entre ellos.

Este hamiltoniano, expresado en una base de orbitales atómicos localizados (esquema de amarre fuerte) y escrito en segunda cuantización es

$$\mathcal{H} = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha}^0 \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i \neq j, \alpha\beta\sigma} t_{i,j}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha\sigma,j\beta\sigma} U_{i\alpha\sigma,j\beta\sigma} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{j\beta\sigma}, \quad (2.1)$$

donde i, j corresponden a los sitios orbitales; α, β son los orbitales para los electrones de valencia $3d$, $4s$ y $4p$; σ es la función de signo (+1 espín hacia arriba, -1 espín hacia abajo); $\hat{n}_{i\alpha\sigma}$ es el operador número; $\hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger$ ($\hat{c}_{i\alpha\sigma}$) corresponde a los operadores de creación (aniquilación) de un electrón en el sitio i con orbital α y espín σ ; $t_{i,j}^{\alpha\beta}$ son las integrales de salto (*hopping*) entre estados ($i\alpha$) y ($j\beta$). Este hamiltoniano (tipo Hubbard) contiene los elementos básicos antes mencionados; los dos primeros términos son los distintos estados ocupados por los electrones y la energía cinética, respectivamente, el último contiene las interacciones electrónicas, el cual es el más complicado de tratar en este modelo, por lo que se recurre a dos aproximaciones fundamentales conocidas como de *Hubbard* y de *campo medio*. La aproximación de Hubbard solo considera no nulas las integrales de intercambio y de Coulomb *intra-atómicas* o directas, la de campo medio se introduce con el argumento de que en el régimen de bajas temperaturas ($T \rightarrow 0$), las fluctuaciones en la densidad de carga son despreciables, de forma que podemos hacer uso de la aproximación de campo medio $\hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma} = \hat{n}_{i\alpha\sigma} \langle \hat{n}_{i\beta\sigma} \rangle + \hat{n}_{i\beta\sigma} \langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle$. Con esto, el hamiltoniano nos queda escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j, \alpha\beta\sigma} t_{i,j}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\beta\sigma} + \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\alpha\sigma}. \quad (2.2)$$

Los elementos no diagonales del hamiltoniano $t_{i,j}^{\alpha\beta}$ se suponen independientes del espín, se obtienen usando la aproximación de Slater-Koster y las integrales de salto a dos centros son tomadas de Papaconstantopoulos[21] (ver Tabla 2.1). Estas integrales se han ajustado para que reproduzcan la estructura de bandas del Ni fcc en el volumen, por lo que están dadas solamente para primeros y segundos vecinos. En la proximidad de estas distancias a primeros y segundos vecinos, hemos supuesto que estas integrales de salto siguen la ley de potencias usual $(r_0/r_{ij})^{l+l'+1}$, donde r_0 es la distancia a primeros (segundos) vecinos del volumen y l, l' son los números de momento angular orbital de los orbitales de espín involucrados en el proceso de salto[22]. Esta ley de escalamiento es solamente aproximada, en otros cálculos se

Tabla 2.1: Valores de las integrales a dos centros tipo Slater-Koster[21] para Ni(fcc), integrales de Coulomb directa y de intercambio.

1 ^{os} vecinos (eV)	2 ^{os} vecinos (eV)	U_{dd} (eV)	J_{dd} (eV)
($ss\sigma$) = -1.1768	($ss\sigma$) = -0.0362	4.5	0.6168
($pp\sigma$) = 2.8759	($pp\sigma$) = 0.7358		
($pp\pi$) = 0.1547	($pp\pi$) = 0.1289		
($dd\sigma$) = -0.4774	($dd\sigma$) = -0.0906		
($dd\pi$) = 0.3484	($dd\pi$) = 0.0540		
($dd\delta$) = -0.0836	($dd\delta$) = -0.0035		
($sp\sigma$) = 1.7501	($sp\sigma$) = 0.1267		
($sd\sigma$) = -0.4548	($sd\sigma$) = -0.0966		
($pd\sigma$) = -0.4644	($pd\sigma$) = -0.0928		
($pd\pi$) = 0.3821	($pd\pi$) = 0.0900		

ha utilizado una ley de decaimiento exponencial[23], de hecho, la razón entre las integrales de salto a primeros y segundos vecinos ajustadas de Papaconstantopoulos se desvían de la ley $(r_0/r_{ij})^{l+l'+1}$ para algunas integrales de Slater-Koster. Sin embargo, se han realizado algunas pruebas que nos indican que cambios razonables en la ley de decaimiento o en el ajuste de parámetros básicos no producen cambios significativos en el momento magnético[24].

Los elementos diagonales del hamiltoniano son dependientes de espín a través de la interacción electrón-electrón, la cual aparece como un término de corrección en los niveles de energía orbital en la aproximación de campo medio

$$\varepsilon_{i\alpha\sigma} = \varepsilon_{i\alpha}^0 + \sigma \sum_{\beta} \frac{J_{\alpha\beta}}{2} \mu_{i\beta} + \Omega_{i\alpha} \quad (2.3)$$

donde i indica el sitio atómico, α y β el tipo de orbital (s, p, d), y σ es la proyección de espín. El término $\varepsilon_{i\alpha}^0$ es un nivel de energía orbital sin interacciones de Coulomb, tomado de un ajuste con el Papaconstantopoulos[21] para Ni paramagnético en el volumen, y consecuentemente no incorpora la contribución magnética, aunque incluye implícitamente el resto de las interacciones electrón-electrón así como también los efectos del campo cristalino del volumen. Los cambios en las últimas dos contribuciones, cuando uno considera agregados atómicos en lugar de un sistema de volumen son tomados en cuenta por los potenciales $\Omega_{i\alpha}$, el cual toma en cuenta correcciones al nivel de energía debido a efectos de la no ortogonalidad en la base y el potencial del campo cristalino de los átomos vecinos, el cual es aproximadamente proporcional al número de coordinación local promedio Z_i . El segundo término en la Ec. (2.3) es el corrimiento de la dependencia de espín debida a la polarización del espín $\mu_{i\beta} = \langle \hat{n}_{i\beta\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\beta\downarrow} \rangle$ de los electrones, calculadas de los números de ocupación $\langle \hat{n}_{i\beta\sigma} \rangle$. En éste término, $J_{\alpha\beta}$ representa los parámetros de intercambio y σ es la función de signo ($z_{\uparrow} = 1, z_{\downarrow} = -1$). Todos los parámetros de intercambio que involucran electrones s y p son despreciados y J_{dd} se ajusta de manera que reproduzca el momento magnético en el volumen. Nótese que la polarización de espín de la banda deslocalizada sp también ocurre como una consecuencia de la hibridización con los estados polarizados de espín d . Finalmente, los cambios en las últimas dos contribuciones, cuando uno considera agregados atómicos en lugar de un sistema de volumen son tomados en cuenta por los potenciales $\Omega_{i\alpha}$, los cua-

les contienen implícitamente las correcciones coulombianas que no dependen de espín, estos potenciales son dependientes del sitio y del orbital; se determinan auto-consistentemente de forma que garanticen las ocupaciones electrónicas en cada sitio del cúmulo, fijadas en nuestro modelo mediante una interpolación entre las configuraciones electrónicas del átomo aislado (d^8, s^2, p^0) y el volumen ($d^{9.1}, sp^{0.9}$), tomando en cuenta la coordinación local y suponiendo neutralidad local de carga; esto es, que el número total de electrones spd sea igual a 10 en cada sitio. Hemos considerado potenciales diferentes para los estados localizados d (Ω_{id}) y los estados deslocalizados sp ($\Omega_{is} = \Omega_{ip}$).

El hamiltoniano que representa el sistema que deseamos estudiar [Eq. (2.2)], se encuentra dentro del esquema de amarre fuerte y dentro de la aproximación de Hartree-Fock no restringida —para más detalles, véase el Apéndice A— en la cual aparecen un conjunto de ecuaciones de una partícula integro-diferenciales acopladas, que se resuelve típicamente haciendo uso del método autoconsistente descrito en forma esquemática en la Fig. 1.1.

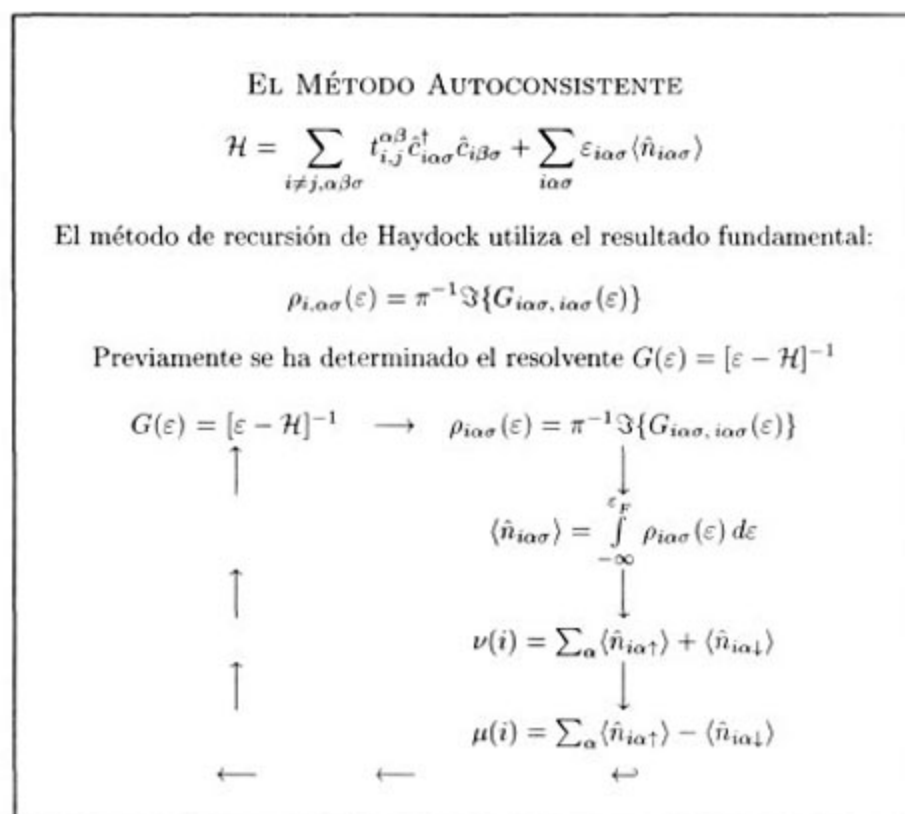


FIGURA 1.1. Flujo esquemático del ciclo autoconsistente. $\langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle$ es el número de electrones en el sitio i con espín σ , $\nu(i)$ denota el número total de electrones en el sitio i de la banda y $\mu(i)$ es el momento magnético local.

Dentro del esquema de amarre fuerte, el hamiltoniano está definido como una matriz (definida en la base de orbitales atómicos localizados) cuyos elementos son las auto-energías e integrales de salto a primeros vecinos. Existen varios orbitales por átomo, y las integrales de salto no se restringen a saltos entre primeros vecinos solamente. El método de recursión genera una nueva base en la cual el hamiltoniano tiene una representación tridiagonal, cuyos elementos son calculados iterativamente hasta un número dado N de niveles, (donde N esta

en el rango de 10 a 50) de donde los elementos de matriz de la función de Green se derivan fácilmente. Para esto, es necesario evaluar el resolvente $G(\epsilon) = [\epsilon - H]^{-1}$ como una fracción continua hasta el número N dado de niveles. En el presente trabajo hemos tomado $N=15$. Una vez calculado el elemento de la función de Green se calcula la densidad de estados usando el resultado fundamental expresado en la Fig. 1.1.

Antes de iniciar el proceso autoconsistente se calcula la coordinación local de cada átomo inequivalente del cúmulo y se determina su ocupación sp y d interpolando entre el átomo aislado y el volumen. El ciclo autoconsistente se inicia con unos valores iniciales de μ_i y Ω_{ia} , se integra la $\rho_{ia\sigma}$ (local) hasta un nivel de Fermi E_F previamente fijo para obtener una ocupación, la cual no tiene que ser (de hecho, no es) la que se determinó por interpolación, de forma que estos valores iniciales se recalculan en la siguiente iteración (moviéndose por consiguiente el nivel de Fermi), hasta que se consigue la ocupación predeterminada.

Capítulo 3

Resultados. Momentos magnéticos

En la Tablas VII–XIII se presentan los valores del momento magnético para cada uno de los distintos sitios de los cúmulos así como los correspondientes a los cúmulos deformados presentándose en cada caso el cúmulo oblató y posteriormente el prolato. En todos los casos aquí presentados el momento magnético está dado en unidades de magnetones de Bohr (μ_B). El momento magnético promedio en el orbital α está dado por

$$\bar{\mu}_\alpha = \frac{1}{N} \sum_i \mu_\alpha(i), \quad (3.1)$$

mientras que el momento magnético total es la suma de las contribuciones de los distintos orbitales. El área de los cúmulos durante la deformación se mantiene constante con el propósito de minimizar el conjunto de parámetros libres. En este trabajo se llamará sitios equivalentes a aquellos que tienen el mismo número de coordinación, el mismo tipo de vecinos y que se encuentran a la misma distancia del origen, ver Tablas I(a), I(b), III y IV. En las siguientes y próximas Tablas el paréntesis refiere al número de átomos que hay para un determinado tipo de sitio y el momento magnético de las partes s , p y d es el valor para un solo átomo de los diferentes tipos de sitios.

3.1 Hexaedro (5 átomos)

Tabla VII.- Momento magnético (en unidades de magnetones de Bohr (μ_B)) en cúmulos hexaédricos.

átomo	d	s	p
1(3)	1.584	0.326	-1.11×10^{-3}
2(2)	1.676	0.201	$+4.08 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.621	0.276	1.57×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.913$

átomo	d	s	p
1(3)	1.571	1.65×10^{-1}	-7.3×10^{-3}
2(2)	1.663	3.05×10^{-2}	$+2.40 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.608	1.11×10^{-1}	$+0.52 \times 10^{-2}$

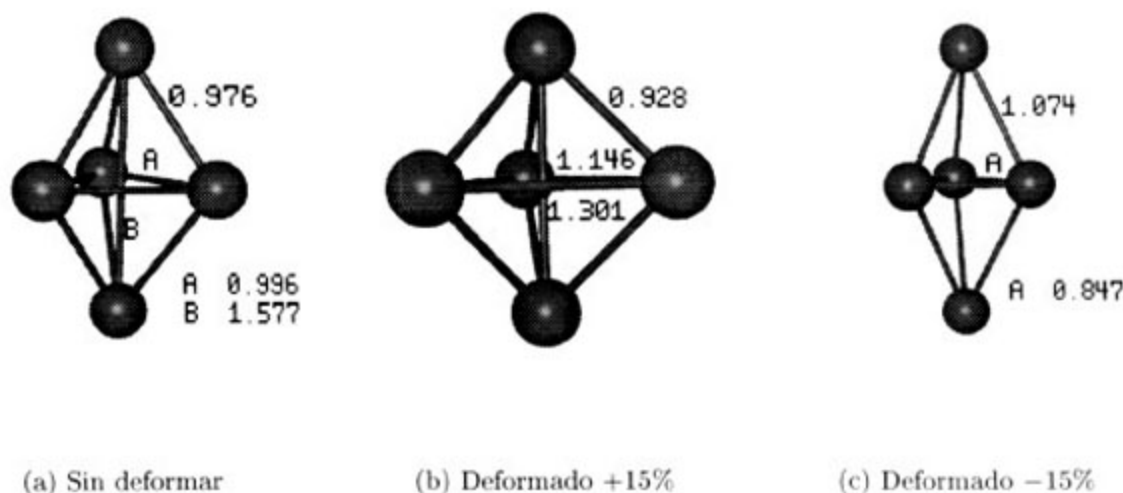
Deformado un +15% $\mu_{\text{total}} = 1.724$

átomo	d	s	p
1(3)	1.509	0.257	3.31×10^{-3}
2(2)	1.697	0.207	1.70×10^{-2}
μ_{promedio}	1.584	0.237	0.88×10^{-2}

Deformado un -15% $\mu_{\text{total}} = 1.830$

En el cúmulo hexaédrico de 5 átomos sin deformar hay dos tipos de sitios (átomos) equivalentes, dos de coordinación tres (polos) y tres de coordinación cuatro (ecuador). La parte d es ferromagnética y es mayor en los sitios de coordinación más baja (como es de esperarse) [15]. La parte sp (suma de la parte s y p) es mayor para los sitios de mayor coordinación y menor para los sitios de menor coordinación.

Figura 3.1: Cúmulos de 5 átomos.



Al deformar de manera oblata (manteniendo la misma área que el cúmulo inicial) las coordinaciones locales no cambian si se considera como primeros vecinos una tolerancia del 15%, pero las distancias entre los átomos en particular las de los polos cambian. La parte d del ecuador casi permanece constante (sólo un ligero decrecimiento), la parte sp baja

considerablemente originando una disminución en el momento magnético del ecuador. El momento magnético d de los polos es casi constante pero baja considerablemente la parte sp esto origina que el momento magnético total del cúmulo baje respecto del cúmulo sin deformar. En este caso la parte d es prácticamente constante puesto que el efecto de crecer las distancias en el ecuador casi se compensa por el efecto de aumentar los vecinos en el ecuador acercando los polos.

Al deformar de manera prolata las coordinaciones locales no cambian si se da una tolerancia del 10% en los primeros vecinos, pero las distancias entre los átomos del ecuador y entre los átomos de los polos cambian considerablemente. La parte d del ecuador baja debido a que disminuye la distancia a los primeros vecinos (sobre el plano aunque no así las salientes de éste). La parte sp baja también respecto del cúmulo sin deformar. En los polos sube ligeramente d y sp no presenta cambio significativo. El momento magnético total baja, aunque menos que en el caso oblató.

3.2 Octaedro (6 átomos)

Tabla VIII.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos octaédricos.

átomo	d	s	p
1(6)	1.535	-0.123	-3.08×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.381$

átomo	d	s	p
1(4)	1.558	-6.06×10^{-2}	$+1.55 \times 10^{-2}$
2(2)	1.433	$+1.86 \times 10^{-1}$	-1.78×10^{-2}
μ_{promedio}	1.516	$+2.16 \times 10^{-2}$	$+0.44 \times 10^{-2}$

Deformados un +15% $\mu_{\text{total}} = 1.542$

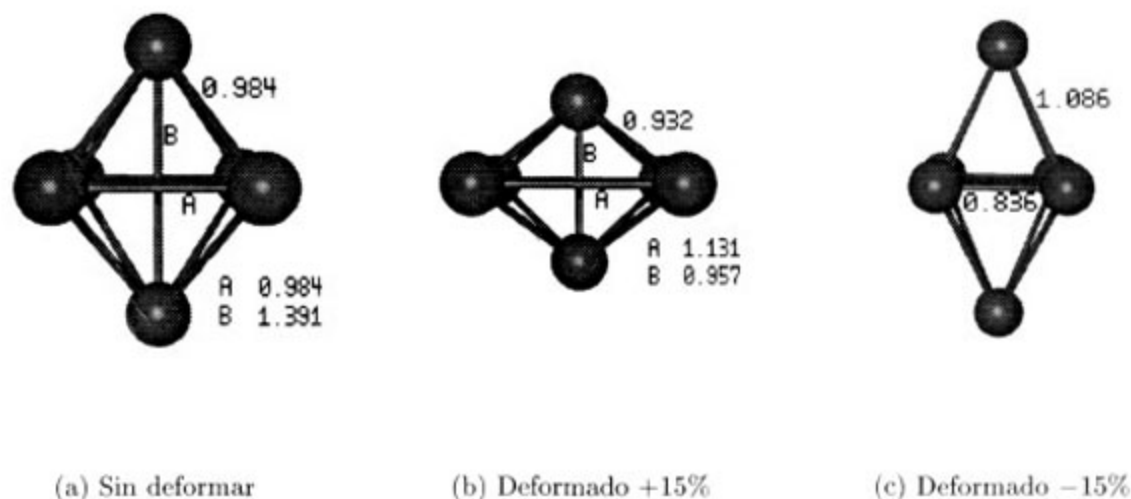
átomo	d	s	p
1(4)	1.386	0.107	-3.34×10^{-3}
2(2)	1.606	0.285	$+1.59 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.459	0.166	$+0.31 \times 10^{-2}$

Deformados un -15% $\mu_{\text{total}} = 1.628$

En el caso del cúmulo octaédrico de 6 átomos todos los sitios son equivalentes, presentando una coordinación de cuatro y enlaces iguales uniendo los seis átomos de cúmulo. La parte d es ferromagnética y la parte sp presenta un fuerte comportamiento antiferromagnético.

Al deformar de manera oblata, el cúmulo presenta dos tipos de sitios equivalentes y se modifican las coordinaciones locales debido a que los polos ahora están muy cercanos, el cúmulo tiene dos átomos de coordinación cinco (los polos) y cuatro de coordinación cuatro cuando se consideran tolerancias del 15% en las distancias a primeros vecinos respecto del valor del volumen. Los sitios del ecuador en su parte d sufren un cambio ligero, pero sp cambia más significativamente conservándose ligeramente antiferromagnéticas. Los polos bajan su momento como es de esperarse por el acortamiento de las distancias (ahora los polos son primeros vecinos) y la parte sp cambia de carácter y crece considerablemente. El momento total sube aproximadamente 12% respecto del caso sin deformar.

Figura 3.2: Cúmulos de 6 átomos.



La deformación prolata origina dos tipos de sitios equivalentes y se modifican las coordinaciones locales debido a que los átomos opuestos en el plano del ecuador están muy cercanos, ahora el cúmulo tiene dos átomos de coordinación cuatro (los polos) y cuatro de coordinación cinco cuando se consideran tolerancias del 25% en las distancias a primeros vecinos respecto del valor del volumen. Lo anterior origina que la parte d baje en el ecuador y sp cambie de carácter de antiferromagnético a ferromagnético y suba considerablemente su valor. Los vecinos en la diagonal se *ven* (lo cual es responsable de la disminución de la parte d), en los polos sube como es de esperarse la parte d y la sp cambia de carácter y se incrementa fuertemente. El momento total sube aproximadamente 18%. La parte sp es la responsable del cambio tan fuerte en el caso oblato y el prolato.

3.3 Decaedro (7 átomos)

Tabla IX.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos decaédricos.

átomo	d	s	p
1(2)	1.384	0.223	-3.31×10^{-2}
2(5)	1.543	0.116	$+3.76 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.498	0.147	$+1.74 \times 10^{-2}$

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.662$

átomo	d	s	p
1(2)	0.131	-1.64×10^{-2}	$+5.71 \times 10^{-2}$
2(5)	1.549	$+3.40 \times 10^{-1}$	$+1.66 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.144	$+2.38 \times 10^{-1}$	$+2.82 \times 10^{-2}$

Deformados un +10% $\mu_{\text{total}} = 1.410$

átomo	d	s	p
1(2)	1.519	-6.31×10^{-2}	-3.01×10^{-2}
2(5)	1.516	$+1.61 \times 10^{-1}$	$+8.68 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.517	$+9.72 \times 10^{-2}$	$+5.34 \times 10^{-2}$

Deformados un -10% $\mu_{\text{total}} = 1.668$

En el cúmulo decaédrico hay dos tipos de sitios equivalentes, dos de coordinación seis (polos) y cinco de coordinación cuatro (ecuador) cuando se consideran tolerancias del 10%. La parte d por átomo es mayor en el ecuador que en los polos, en el caso de la componente sp sucede a la inversa. En cuanto a la parte d los resultados se entienden en base a la mayor coordinación de los polos y la distancia tan corta entre ellos, en el caso de la contribución sp no es fácil de explicar.

La deformación oblata en este caso es del 10% en el tamaño de los enlaces en el ecuador y esta no origina cambios en la coordinación local ni en el número de sitios equivalentes cuando se consideran tolerancias del 10% en la distancia a primeros vecinos. La deformación casi no modifica la parte d en el ecuador aunque la parte sp aumenta considerablemente (en un factor de 3). Los polos bajan su parte d significativamente puesto que la distancia entre los átomos de los polos bajan. El momento total baja considerablemente (aproximadamente 17%) debido a la caída de la parte d en los polos.

En el caso de la deformación prolata, ésta es del 10%, en este caso hay cambios en la coordinación local debido a que ahora la distancia entre los polos aumenta en forma considerable (1.48). La parte d en el ecuador sólo cambia ligeramente y en los polos crece aunque en este caso sp es antiferromagnética a diferencia de los dos casos anteriores (sin deformar y oblato). El momento magnético promedio es prácticamente el mismo que en el cúmulo sin deformar.

MAGNETISMO EN AGREGADOS DE Ni
CON
DEFORMACIONES

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

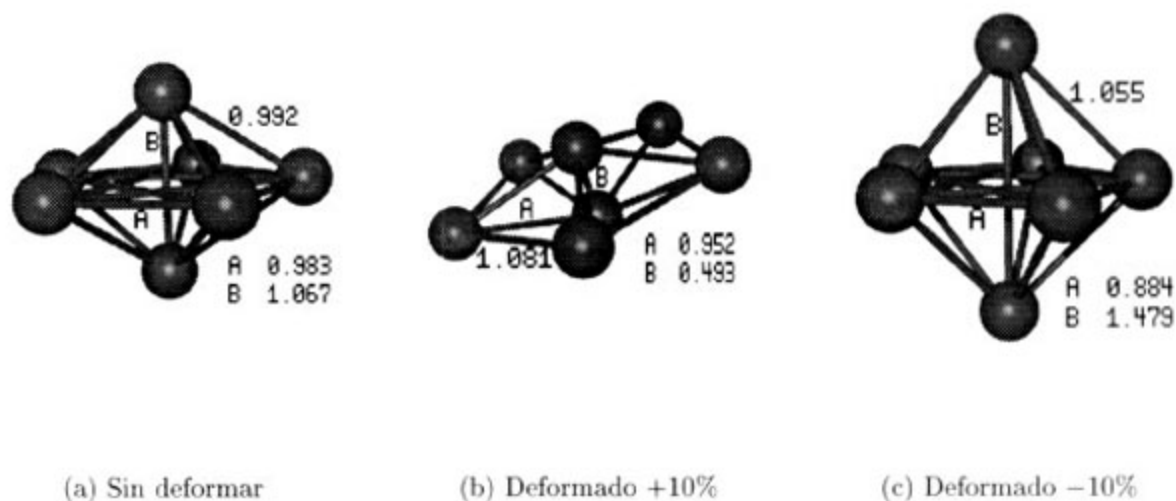
presenta

Julián Hernández Torres

Instituto de Física
"Manuel Sandoval Vallarta"
Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Agosto de 1999

Figura 3.3: Cúmulos de 7 átomos.



3.4 Icosaedro (13 átomos)

Tabla XII.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos icosaédricos.

átomo	d	s	p
1(1)	0.866	-1.24×10^{-2}	-1.26×10^{-2}
2(2)	1.276	-2.37×10^{-2}	$+6.16 \times 10^{-2}$
3(10)	1.276	-2.37×10^{-2}	$+6.16 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.245	-2.28×10^{-2}	$+5.59 \times 10^{-2}$

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.278$

átomo	d	s	p
1(1)	8.69×10^{-2}	-7.10×10^{-3}	-1.79×10^{-2}
2(2)	8.33×10^{-2}	$+8.11 \times 10^{-2}$	-2.37×10^{-2}
3(10)	1.320	-1.65×10^{-2}	-9.25×10^{-3}
μ_{promedio}	1.035	-0.76×10^{-2}	-1.21×10^{-2}

Deformado un +5% $\mu_{\text{total}} = 1.022$

átomo	d	s	p
1(1)	0.518	-1.08×10^{-2}	-1.40×10^{-2}
2(2)	1.333	-4.52×10^{-2}	-7.50×10^{-3}
3(10)	1.308	$+4.61 \times 10^{-2}$	-5.50×10^{-3}
μ_{promedio}	1.251	$+2.77 \times 10^{-2}$	-0.65×10^{-2}

Deformado un -5% $\mu_{\text{total}} = 1.271$

En este cúmulo hay dos tipos de sitios equivalentes, pero para facilitar la discusión de la deformación se usaran tres tipos de sitios equivalentes donde un átomo tiene coordinación doce (sitio central), dos átomos con coordinación seis (polos) y diez átomos con coordinación seis (sitios pentagonales: cinco átomos en la parte superior y cinco en la parte inferior). El momento magnético más bajo de la parte d lo presenta el sitio central y esto es debido a su alta coordinación. El momento magnético para los átomos de los sitios pentagonales es el mismo que para los átomos de los polos ya que son el mismo tipo de sitio equivalente (aún cuando se trabajen como dos tipos diferentes) y por lo tanto la coordinación de los dos es la misma.

En la deformación oblata en la cual se crecen los enlaces de los cinturones (sitios pentagonales) en un 5% se tienen los mismos tipos de sitios equivalentes, pero ahora el átomo del sitio central tiene coordinación doce, los átomos de los polos con coordinación siete y los átomos de los cinturones con coordinación seis. En este caso el momento magnético de la parte d para los sitios central y polos presenta una considerable disminución (prácticamente cero) con respecto a la parte sin deformar, y esto se debe a que los átomos de los polos y los átomos de los cinturones están ahora contenidos sobre un mismo plano, lo cual hace más corta la distancia entre los átomos de los ejes (aumenta la coordinación). La distancia entre los enlaces de los átomos de los sitios pentagonales aumenta (15%) por lo que como es de esperarse hace que el momento magnético de la parte d suba ligeramente. En la parte sp hay una tendencia antiferromagnética por parte de los sitios central y pentagonales.

En la deformación prolata se disminuyen los enlaces de los cinturones en un 5% . Se tienen los mismos sitios equivalentes y las coordinaciones son las mismas que en el caso sin deformar si se considera una tolerancia del 25% . La parte d del sitio central tiene una disminución en el momento magnético con respecto al cúmulo sin deformar, debido a que hubo una disminución de los enlaces del átomo del sitio central a los átomos de los sitios pentagonales. Para la parte d de los sitios de los polos y para los sitios pentagonales hubo un ligero aumento en el momento magnético, debido al aumento en las distancias de los polos a los átomos de los sitios pentagonales y al sitio central.

En la figura 3.4 se presentan los resultados para el momento magnético para los cúmulos provenientes de cálculos de dinámica molecular: $N=5, 6, 7$ y 13 . En general la parte d del momento magnético presenta una dependencia más simple que la parte sp . Resulta notorio que en el caso prolata las oscilaciones vienen de la parte d y que en el oblato las partes d y sp se compensan y dan un momento magnético total monótono como función del número de átomos.

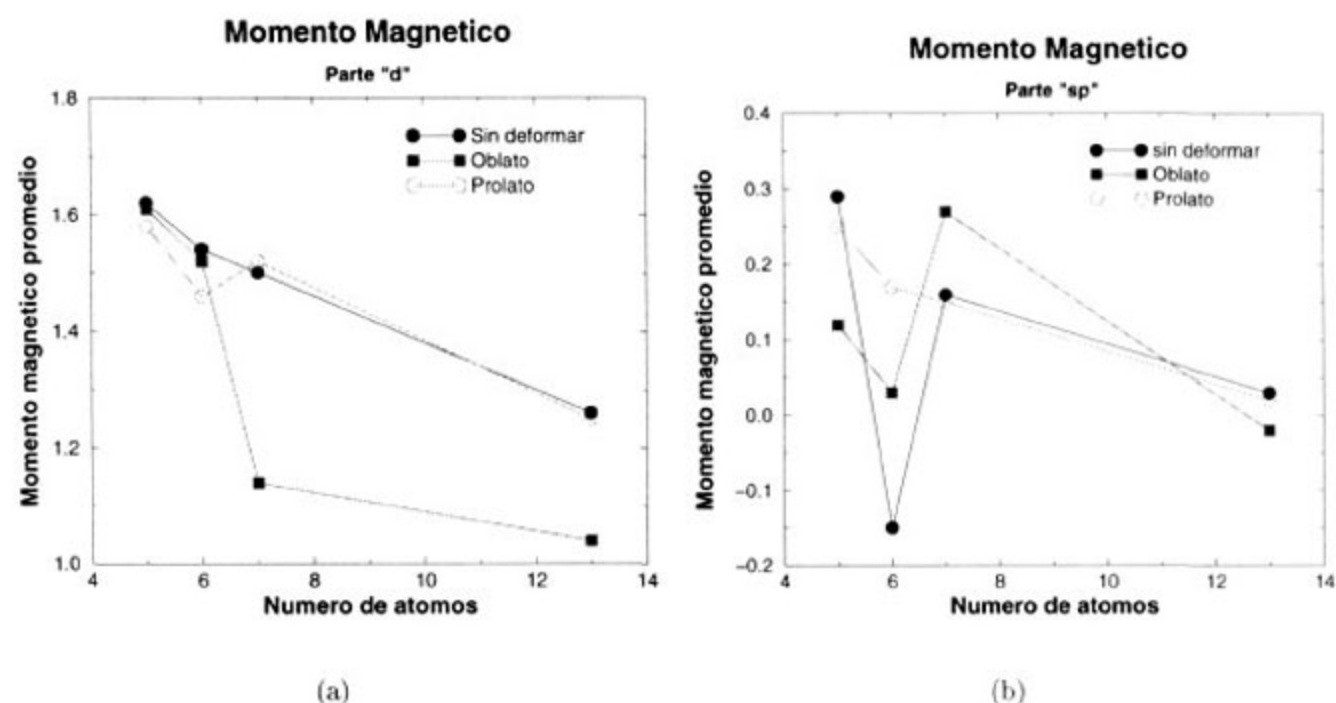


Figura 3.4: Momentos magnéticos de la parte d (figura (a)) y sp (figura (b)) de cúmulos obtenidos de cálculos de dinámica molecular.

3.5 Tetraedro saturado (8 átomos)

Tabla VI.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos tetraédricos saturados. Este cúmulo consta de un tetraedro interno (int) y un tetraedro externo (ext).

átomo	d	s	p
$1(4)_{\text{int}}$	1.281	0.79×10^{-1}	-3.49×10^{-2}
$2(4)_{\text{ext}}$	1.589	2.20×10^{-1}	$+3.81 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.435	1.49×10^{-1}	$+0.16 \times 10^{-2}$

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.586$

átomo	d	s	p
$1(4)_{\text{int}}$	1.378	$+0.62 \times 10^{-1}$	-5.83×10^{-3}
$2(4)_{\text{ext}}$	1.606	-7.31×10^{-2}	$+3.65 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.492	-0.56×10^{-2}	$+1.53 \times 10^{-2}$

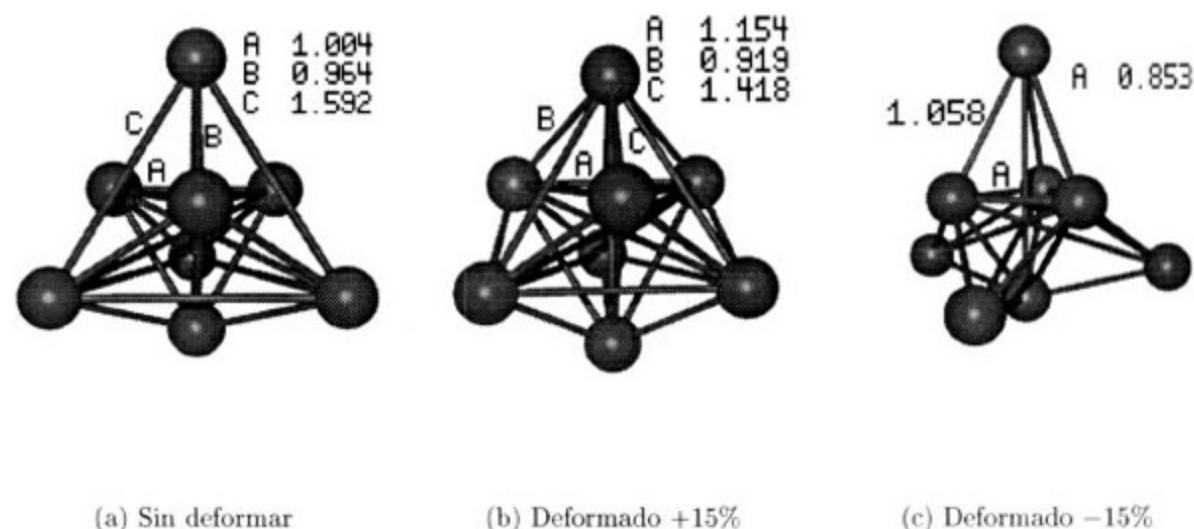
Deformados un +15% $\mu_{\text{total}} = 1.502$

átomo	d	s	p
1(4) _{int}	1.292	-1.99×10^{-2}	-3.70×10^{-2}
2(4) _{ext}	1.664	-7.03×10^{-2}	$+3.36 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.478	-4.51×10^{-2}	-0.17×10^{-2}

Deformados un -15% $\mu_{\text{total}} = 1.431$

Esta geometría fue propuesta por Riley en base a experimentos de adsorción sobre cúmulos de níquel en el caso de ocho átomos[25]. Para el estudio de este tipo de cúmulos se utiliza una fuente de cúmulos —en donde el níquel es evaporado por un laser (XeCl) y posteriormente enfriado por un gas portador de helio fluyendo en un tubo de flujo— y un reactor de un tubo de flujo —que inicia en el punto donde un gas reactivo (amoníaco o agua) es añadido al tubo de flujo—. Las reacciones de cúmulos de níquel con amoníaco y agua son usadas para probar la estructura del cúmulo. En el cúmulo con $N = 8$ átomos sin deformar hay dos tipos de sitios equivalentes los que pertenecen al tetraedro interno con coordinación seis (a los que llamaremos vértices internos) y los vértices externos con coordinación tres. La parte d es mayor en los vértices externos que en los vértices internos, sucede en forma similar para la parte sp debido a un ligero antiferromagnetismo de la parte p en los vértices internos.

Figura 3.5: Cúmulos de 8 átomos.



Al deformar oblatamente, es decir creciendo los enlaces del tetraedro interno en un 15% siguen habiendo los mismos dos tipos de sitios equivalentes, la coordinación local se modifica originando que los sitios internos no se *vean* entre si a menos que se considere una tolerancia del 15% o mayores para recuperar las coordinaciones locales que se tenían antes de la deformación. La parte d de los vértices internos sube como consecuencia de haber aumentado las distancias internas entre los átomos del tetraedro y la parte sp casi no cambia. Para los vértices externos la parte d crece ligeramente pero ahora las partes s y p se

anulan parcialmente originando que el momento total baje ligeramente respecto del cúmulo sin deformar aunque es importante notar que la parte d en promedio creció.

Al deformar prolatamente decreciendo los enlaces del cúmulo interno en un 15% sigue habiendo los mismos dos tipos de sitios equivalentes. La coordinación local no cambia si se consideran tolerancias del 10% en las distancias a primeros vecinos. La parte d de los vértices internos es prácticamente constante (sólo un ligero crecimiento) debido a que aunque los enlaces decrecen también se alejan los átomos de los vértices externos (compensándose así ambos efectos). La parte d de los vértices externos crece y la parte sp presenta un ligero antiferromagnetismo. El momento magnético total baja aunque la parte d crece, son de nueva cuenta las componentes sp las que originan el decrecimiento al acoplarse en forma antiferromagnética.

3.6 Hexaedro saturado (11 átomos)

Tabla VII.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos hexaédricos saturados.

átomo	d	s	p
1(2)	1.250	-4.71×10^{-2}	-4.67×10^{-2}
2(3)	1.022	-3.02×10^{-2}	-2.71×10^{-2}
3(6)	1.507	$+1.53 \times 10^{-2}$	$+1.32 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.328	-0.85×10^{-2}	-0.87×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.311$

átomo	d	s	p
1(2)	1.077	$+2.17 \times 10^{-2}$	-2.13×10^{-2}
2(3)	1.011	$+3.13 \times 10^{-2}$	-9.29×10^{-2}
3(6)	1.518	-1.61×10^{-2}	$+4.25 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.300	$+0.37 \times 10^{-2}$	$+0.17 \times 10^{-2}$

Deformados un +15% $\mu_{\text{total}} = 1.305$

átomo	d	s	p
1(2)	1.294	$+1.12 \times 10^{-1}$	$+1.12 \times 10^{-3}$
2(3)	1.000	-2.62×10^{-2}	-7.81×10^{-3}
3(6)	1.508	$+1.62 \times 10^{-2}$	-2.19×10^{-2}
μ_{promedio}	1.331	$+2.21 \times 10^{-2}$	-1.39×10^{-2}

Deformados un -15% $\mu_{\text{total}} = 1.339$

El cúmulo hexaédrico saturado de 11 átomos tiene tres tipos de sitios equivalentes, el primero de ellos con tres átomos de coordinación ocho a los cuales llamaremos cinturón interno, dos átomos de coordinación seis que denominaremos polos y seis más de coordinación cuatro los cuales llamaremos vértices, estos últimos son los que se usan para saturar las caras del hexaedro interno. Los sitios del cinturón interno son los que presentan la parte d más baja debido a la alta coordinación, los 6 extremos o vértices presentan la parte d más alta debido a la baja coordinación. La parte sp de los sitios internos presentan un ligero comportamiento antiferromagnético, mientras que la sp de los vértices es ferromagnética. Los sitios en los polos presentan valores de la parte d intermedios y un antiferromagnetismo considerable en comparación con los sitios centrales.

En la deformación oblata crecemos los enlaces del cinturón interno en un 15% y decrecemos las distancias en los polos. Sigue habiendo las mismas tres clases de sitios equivalentes que en el caso sin deformar, las coordinaciones locales no cambian a menos que se considere una tolerancia del 25% a primeros vecinos, en este caso los polos se ven pues están a una separación de 1.233. Al crecer el cinturón aumentando así el empaquetamiento se origina un decrecimiento de la parte d en los átomos del cinturón interno y en los átomos de los polos y un aumento en la parte d de los átomos de los vértices. El momento magnético total del cúmulo de la parte d permanece casi constante, ya que el aumento del momento de los átomos externos se compensa con la disminución del momento de los átomos del cinturón interno.

En el caso de la deformación prolata se siguen teniendo los tres tipos distintos de sitios equivalentes que inicialmente se tienen en el cúmulo sin deformar, no hay cambios en las coordinaciones locales aún si se considera una tolerancia en la distancia a primeros vecinos del 5%. El momento magnético de la parte d de los átomos del ecuador disminuye debido a que la deformación ocasiona que el cinturón interno esté a una distancia muy corta (0.77) y el momento magnético total considerando el carácter antiferromagnético de la parte sp da casi cero para estos sitios (≈ 0.034). El momento d de los polos aumenta y el de los externos permanece constante, se presenta un antiferromagnetismo muy débil en los sitios externos. El momento magnético total del cúmulo permanece casi constante.

3.7 Antiprisma hexagonal centrado (15 átomos)

Tabla VIII.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos antiprisma hexaédricos con sitio central.

átomo	d	s	p
1(1)	0.692	-6.49×10^{-3}	-8.99×10^{-3}
2(2)	0.805	-2.90×10^{-2}	-3.32×10^{-2}
3(12)	1.245	-1.53×10^{-2}	$+7.88 \times 10^{-2}$
μ_{promedio}	1.149	-2.04×10^{-2}	$+5.80 \times 10^{-2}$

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.187$

átomo	d	s	p
1(1)	5.07×10^{-3}	-6.07×10^{-3}	-1.57×10^{-2}
2(2)	0.388	$+1.87 \times 10^{-2}$	-1.59×10^{-2}
3(12)	1.300	-2.30×10^{-2}	-2.52×10^{-2}
μ_{promedio}	1.092	-0.71×10^{-2}	-2.33×10^{-2}

Deformados un +4% $\mu_{\text{total}} = 1.062$

átomo	d	s	p
1(1)	0.698	-6.38×10^{-3}	-8.29×10^{-3}
2(2)	1.243	-1.06×10^{-2}	$+6.62 \times 10^{-2}$
3(12)	1.141	-4.03×10^{-3}	-1.13×10^{-1}
μ_{promedio}	1.125	-0.51×10^{-2}	-8.21×10^{-2}

Deformados un -4% $\mu_{\text{total}} = 1.038$

En el cúmulo antiprisma hexaédricos de 15 átomos hay tres tipos de sitios equivalentes, el sitio central con coordinación catorce, los polos con coordinación siete y doce sitios adicionales con coordinación seis divididos en dos cinturones de seis átomos cada uno. El sitio central presenta el momento magnético más bajo debido a la alta coordinación y lo cercano de los átomos en los polos, le siguen los polos y finalmente los cinturones hexagonales; hay una ligera tendencia antiferromagnética en el eje central siendo mayor en los polos.

La deformación ahora será menor siendo en este caso sólo del $\pm 4\%$. En la deformación oblata se tienen de nuevo tres tipos distintos de sitios equivalentes, las coordinaciones locales permanecen sin cambio salvo por el caso de los polos que ahora se ven puesto que están a una distancia de 0.88. En este caso los polos y los cinturones hexagonales están contenidos en un plano lo cual acorta el eje central del cúmulo, en consecuencia el momento magnético baja sobre el eje, siendo prácticamente cero ($\approx -1.6 \times 10^{-2}$) en el centro (por la alta coordinación y distancias tan cortas sobre el eje) y muy bajo en los polos, la tendencia antiferromagnética de la parte sp desaparece. El momento magnético de la parte d en los sitios hexagonales sube ligeramente como es de esperarse al crecer las distancias. Hay una ligera tendencia antiferromagnética en la contribución sp .

Al deformar de manera prolata, encoger los enlaces de los cinturones hexagonales en un 4%, se mantienen de nuevo los tres tipos de sitios equivalentes que en el caso sin deformar. Las coordinaciones locales no cambian si se considera una tolerancia del 15% en las distancias a primeros vecinos. El momento magnético de la parte d del sitio central es prácticamente el mismo que el obtenido para el cúmulo sin deformar, la parte d de los polos aumenta considerablemente (un 50%) al aumentar la distancia (puesto que ahora los polos están más afuera de los planos hexagonales), el momento magnético de los cinturones hexagonales baja ligeramente respecto del caso no deformado. El momento magnético total baja más en este caso que en el caso oblato.

A continuación se presentan en la figura 3.6 los resultados para el momento magnético de la parte d y sp para los cúmulos: $N=8$, 11 y 15. Note que en este caso la parte d del

momento magnético es monótona decreciente como función del tamaño del cúmulo y que la parte *sp* es no monótona y muy pequeña, por tal motivo el momento magnético total es prácticamente monótono decreciente como función del tamaño.

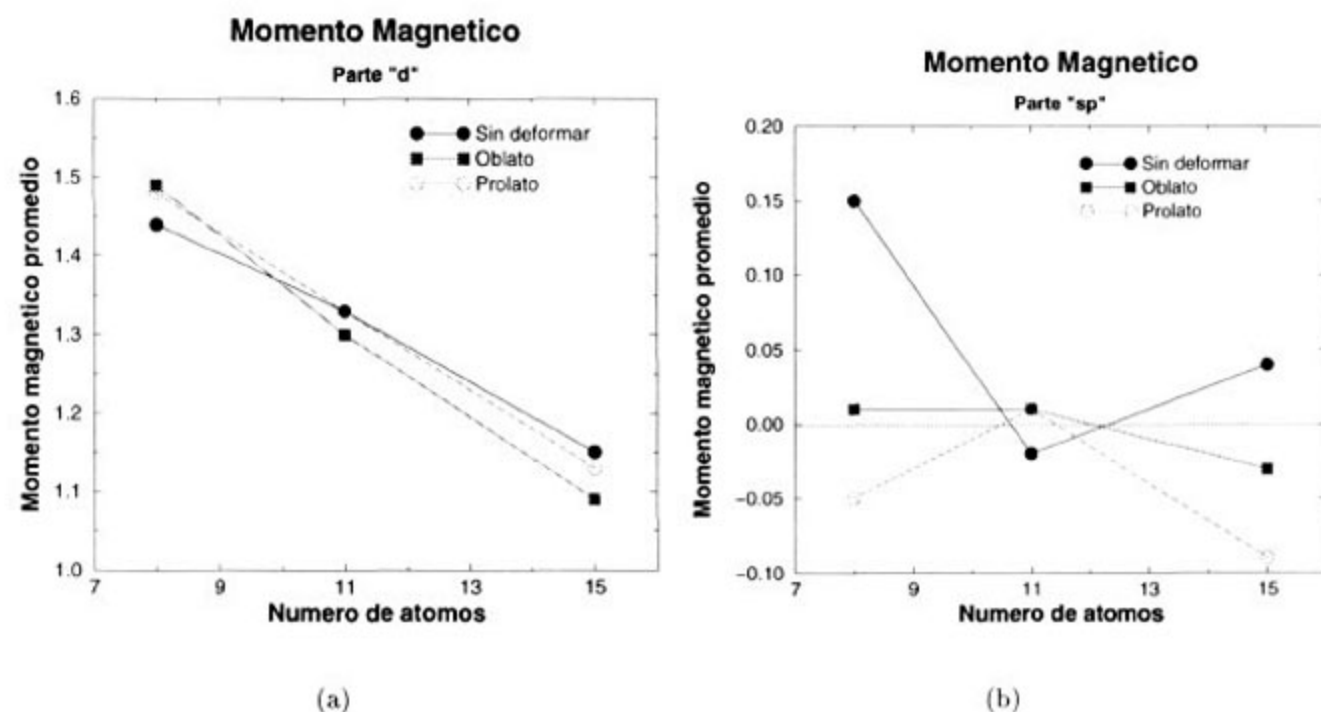


Figura 3.6: Momentos magnéticos de la parte *d* (figura (a)) y *sp* (figura (b)) de cúmulos obtenidos de cálculos de Monte Carlo.

Capítulo 4

Momento magnético en cúmulos de níquel con área y volumen constantes

Con la intención de ver si podemos racionalizar el comportamiento de las distintas componentes del momento magnético, estudiaremos ahora otras estructuras las cuales no se obtienen de minimización de energía, pero tienen la ventaja de que son muy simples y simétricas. En esta parte los cálculos se van a extender a deformaciones manteniendo área y volumen constantes (Tablas XIV–XIX). Primero se discutirán los resultados obtenidos para los cúmulos en los cuales se mantuvo constante el área durante la deformación.

4.1 Área constante

4.1.1 Trigonal (6 átomos)

Tabla XIV.- Momento magnético (en unidades de magnetones de Bohr (μ_B)) en un cúmulo trigonal.

átomo	d	s	p
1(6)	1.670	0.175	-2.01×10^{-4}

sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.845$

átomo	d	s	p
1(6)	1.552	-0.152	7.11×10^{-3}

Deformado +15% $\mu_{\text{total}} = 1.407$

átomo	d	s	p
1(6)	1.708	0.228	1.91×10^{-2}

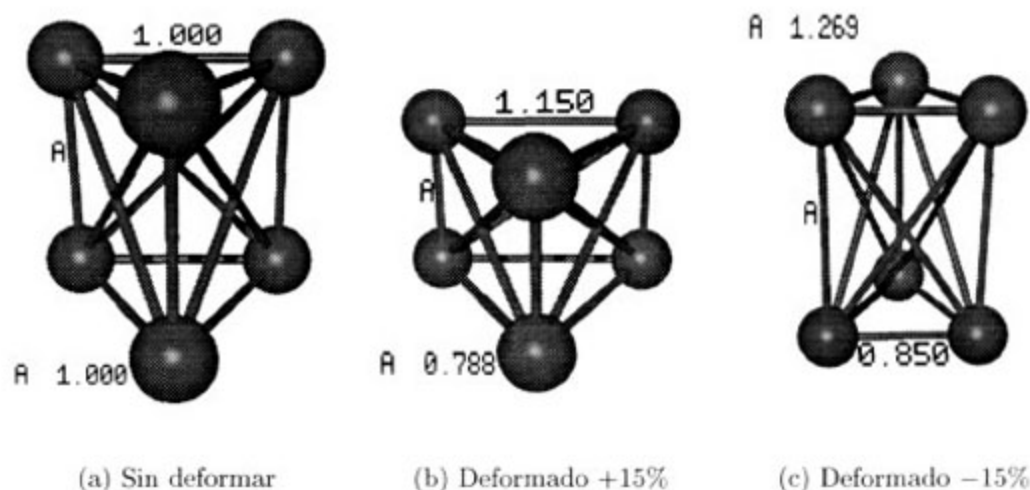
Deformado -15% $\mu_{\text{total}} = 1.955$

En el cúmulo trigonal sin deformar hay un solo tipo de sitio equivalente de coordinación tres. La parte d y s son ferromagnéticas y sólo la parte p es prácticamente cero.

Al deformar oblatamente creciendo los enlaces de los átomos del cinturón superior e inferior en un 15% se sigue conservando el mismo tipo de sitio equivalente, las coordinaciones locales no cambian si se considera una tolerancia del 15% a primeros vecinos. En este caso la parte d disminuye debido a que aunque los enlaces de los átomos de los cinturones aumentan (con lo que debieramos esperar un incremento) la distancia entre los átomos de ambos cinturones decrece más significativamente ($\approx 22\%$), siendo esta parte la que más contribuye al momento lo que ocasiona esta disminución. La parte sp cambia de carácter ferromagnético a antiferromagnético en forma significativa. El momento magnético total disminuyó considerablemente debido al carácter antiferromagnético de la parte sp .

Al deformar prolatamente decreciendo los enlaces de los cinturones en un 15% se sigue conservando el mismo tipo de sitio equivalente, pero ahora la coordinación local disminuye. Como es de esperarse la parte d aumenta debido a que la coordinación local decreció (se requiere de una tolerancia mayor al 25% para que las coordinaciones sean iguales a la del caso sin deformar). Ahora la parte sp permanece ferromagnético. El momento total aumentó debido a la baja coordinación.

Figura 4.1: Cúmulos de 6 átomos.



4.1.2 Antiprisma cuadrado (8 átomos)

Tabla XV.- Momento magnético (μ_B) en un cúmulo antiprisma cuadrado.

átomo	d	s	p
1(8)	1.470	0.245	-4.14×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{total} = 1.674$

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.
ACFT 126

M.C.F

H43

1.12

átomo	d	s	p
1(8)	1.502	$+0.78 \times 10^{-2}$	3.27×10^{-2}

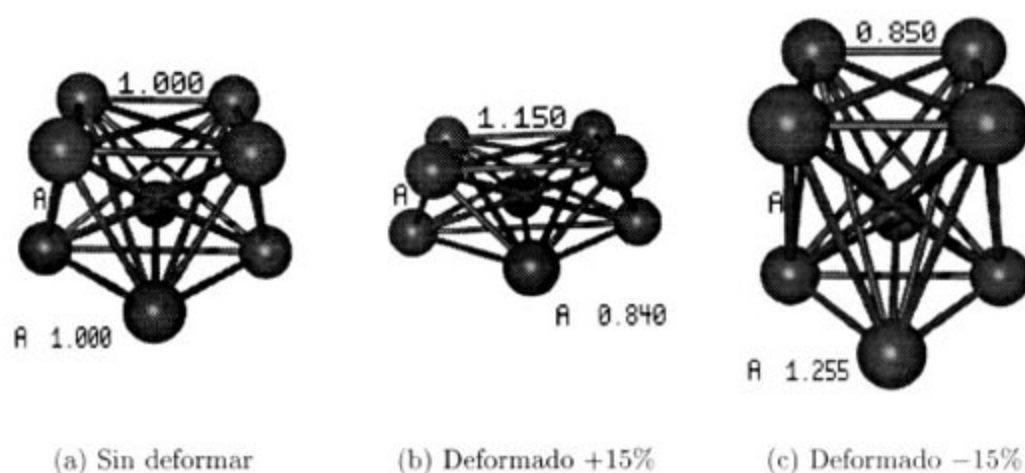
Deformados +15% $\mu_{\text{total}} = 1.543$

átomo	d	s	p
1(8)	1.602	-4.62×10^{-2}	0.19×10^{-2}

Deformados -15% $\mu_{\text{total}} = 1.558$

El cúmulo antiprisma cuadrado de 8 átomos tiene un solo tipo de sitio equivalente formado por un cinturón superior de 4 átomos y un cinturón inferior también formado por 4 átomos, todos con coordinación local cuatro. El momento magnético total es grande debido al valor de la contribución de la parte sp (15%).

Figura 4.2: Cúmulos de 8 átomos.



En la deformación oblata se crecen los enlaces de los cinturones en un 15%. Sigue habiendo un solo tipo de sitio equivalente, la coordinación local es la misma si se considera una tolerancia del 15% en el tamaño de los enlaces. En este caso la parte d aumenta ligeramente su momento magnético, ya que hay una contribución mayor debido al aumento en la distancia entre los átomos de los cinturones comparada con la disminución en los enlaces entre los dos cinturones. El momento magnético de la parte sp disminuyó en un factor de 5 en relación al caso no deformado. El momento total decreció debido a la disminución de la parte sp .

En la deformación prolata se decrecen los enlaces de los cinturones en un 15%, se siguen teniendo un solo tipo de sitio equivalente pero ahora se tiene una coordinación de tres sólo si se considera una tolerancia del 25% a primeros vecinos. En este caso puesto que la coordinación disminuye el momento magnético aumenta ($\approx 8\%$) como es de esperarse. Ahora la parte sp cambia ligeramente de carácter ferromagnético a antiferromagnético. En general,

aunque el momento magnético de la parte d es grande el momento magnético total es menor en relación al caso no deformado debido al carácter de la parte sp .

4.1.3 Antiprisma hexagonal (14 átomos)

Tabla XVI.- Momento magnético (μ_B) en un cúmulo antiprisma hexaédrico.

átomo	d	s	p
1(2)	1.183	1.17×10^{-1}	$+2.73 \times 10^{-3}$
2(12)	1.274	8.57×10^{-2}	-4.39×10^{-3}
μ_{promedio}	1.261	9.02×10^{-2}	-0.34×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.348$

átomo	d	s	p
1(2)	-2.84×10^{-2}	$+2.96 \times 10^{-3}$	3.15×10^{-3}
2(12)	$+7.97 \times 10^{-1}$	-9.81×10^{-3}	4.63×10^{-2}
μ_{promedio}	$+6.79 \times 10^{-1}$	-0.80×10^{-2}	4.01×10^{-2}

Deformados +15% $\mu_{\text{total}} = 0.711$

átomo	d	s	p
1(2)	1.160	-4.47×10^{-2}	-3.21×10^{-2}
2(12)	1.431	$+7.88 \times 10^{-4}$	-4.96×10^{-2}
μ_{promedio}	1.392	-0.57×10^{-2}	-4.71×10^{-2}

Deformado -15% $\mu_{\text{total}} = 1.339$

El cúmulo antiprisma hexaédrico de 14 átomos tiene dos tipos de sitios equivalentes, uno de ellos con dos átomos de coordinación siete que denominaremos átomos centrales del cinturón superior (inferior) y el otro con doce átomos con coordinación cinco que denominaremos átomos extremos de los cinturones superior (inferior). Los átomos en los sitios centrales presentan la parte d más baja debido a la alta coordinación. La parte sp de ambos sitios es ferromagnética.

En la deformación oblata crecemos los enlaces del cinturón superior e inferior en un 15%. Sigue habiendo los mismos tipos de sitios equivalentes y la coordinación local también permanece constante si considera una tolerancia del 15% en el tamaño de los enlaces. Los sitios en los átomos centrales son ligeramente antiferromagnéticos, mediante este comportamiento antiferromagnético de la parte d los átomos en los sitios centrales de las caras del cúmulo tiende a bajar el momento magnético promedio como consecuencia de haber reducido la distancia entre el átomo del cinturón superior y el átomo del cinturón inferior la cual es muy pequeña (≈ 0.5 de la distancia de primeros vecinos en el volumen). También, debido

a que hay un disminución considerable en los enlaces entre los cinturones superior e inferior ($\approx 25\%$) comparada con el aumento de los enlaces en los cinturones (15%), la parte d de los átomos en los sitios de los extremos disminuye aproximadamente 40% en relación al caso no deformado. El momento total disminuye apreciablemente ($\approx 53\%$) en relación al no deformado debido a la distancia tan pequeña que hay en los átomos centrales.

En la deformación prolata se siguen teniendo los dos distintos tipos de sitios equivalentes que en el caso inicial, pero ahora dos con coordinación seis y doce con coordinación tres. Como es de esperarse el momento magnético de la parte d para los átomos en los sitios extremos aumenta en relación al caso no deformado debido a la disminución en la coordinación. Para los átomos en los sitios centrales, aunque su coordinación decrece (lo que ocasionaría un aumento en el momento magnético), la distancia entre los átomos centrales y los átomos extremos disminuye (15%), lo que provoca que el momento magnético decrezca también. En esta parte la contribución al momento magnético debido al aumento del enlace entre los átomos centrales es muy poca en comparación con la contribución debida a la reducción de los enlaces en los cinturones.

En la figura 4.3 se presenta la dependencia de la parte d y sp de los cúmulos $N=6, 8$ y 14 átomos con la condición de área constante. Note que al deformar los cúmulos la componente sp baja considerablemente, por lo cual el momento magnético total baja. El momento magnético total de los cúmulos sin deformar y deformado de manera prolata tiene un comportamiento monótono decreciente como función del número de átomos ya que hay una compensación entre la parte d y sp .

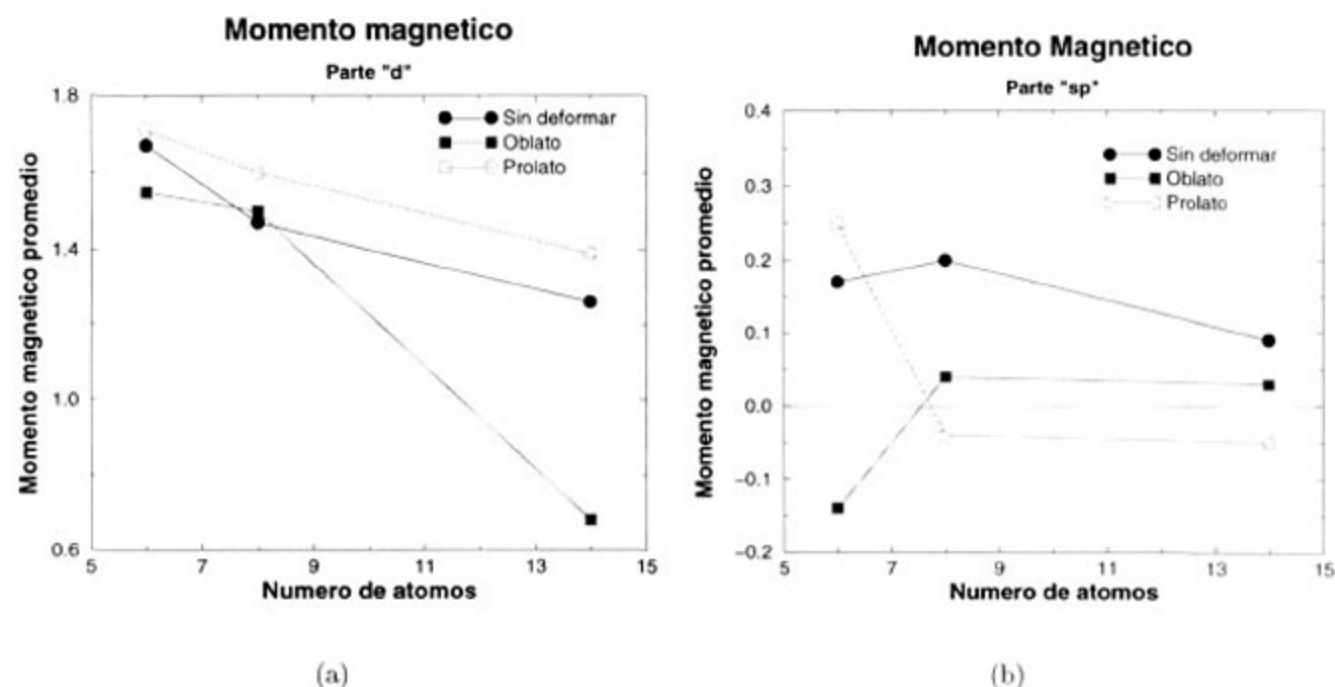


Figura 4.3: Momento magnético de la parte d (figura (a)) y sp (figura (b)) de cúmulos calculados sin criterios de minimización de energía con área constante.

4.2 Volumen constante

Para este caso las deformaciones se hacen de la misma manera que para el caso con área constante, excepto que ahora se mantiene constante el volumen. Los datos obtenidos para los cúmulos trigonal y antiprisma cuadrado son muy similares a los obtenidos para el caso de área constante, y por lo tanto sólo se presentaran los resultados para estos casos ya que se puede explicar de manera semejante que en el caso con área constante. La similitud de los resultados se debe a que los cúmulos trigonal y antiprisma cuadrado son muy pequeños, lo cual hace que los cambios en el tamaño medio de los enlaces al modificar sus áreas o volúmenes sean muy parecidos.

4.2.1 Trigonal (6 átomos)

Tabla XVII.- Momento magnético (μ_B) en un cúmulo trigonal.

átomo	d	s	p
1(6)	1.670	0.175	-2.01×10^{-4}

sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.845$

átomo	d	s	p
1(6)	1.464	-0.134	1.08×10^{-2}

Deformado +15% $\mu_{\text{total}} = 1.341$

átomo	d	s	p
1(6)	1.708	0.216	1.95×10^{-2}

Deformado -15% $\mu_{\text{total}} = 1.943$

4.2.2 Antiprisma cuadrado (8 átomos)

Tabla XVIII.- Momento magnético (μ_B) en un cúmulo antiprisma cuadrado.

átomo	d	s	p
1(8)	1.470	0.245	-4.14×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.674$

átomo	d	s	p
1(8)	1.513	0.125	0.95×10^{-2}

Deformados +15% $\mu_{\text{total}} = 1.648$

átomo	d	s	p
1(8)	1.602	-4.63×10^{-2}	0.19×10^{-2}

Deformados -15% $\mu_{\text{total}} = 1.558$

4.2.3 Antiprisma hexagonal (14 átomos)

Ahora como este cúmulo es más grande los resultados obtenidos en relación a los de área constante difieren.

Tabla XIX.- Momento magnético (μ_B) en cúmulos antiprisma hexaédrico.

átomo	d	s	p
1(2)	1.183	1.17×10^{-1}	$+2.73 \times 10^{-3}$
2(12)	1.274	8.57×10^{-2}	-4.39×10^{-3}
μ_{promedio}	1.261	9.02×10^{-2}	-0.34×10^{-2}

Sin deformar $\mu_{\text{total}} = 1.348$

átomo	d	s	p
1(2)	1.225	5.96×10^{-2}	2.83×10^{-2}
2(12)	1.325	1.58×10^{-1}	8.08×10^{-3}
μ_{promedio}	1.311	1.44×10^{-1}	1.10×10^{-2}

Deformados +15% $\mu_{\text{total}} = 1.466$

átomo	d	s	p
1(2)	1.079	-2.97×10^{-2}	-3.09×10^{-2}
2(12)	1.448	$+1.06 \times 10^{-2}$	-4.86×10^{-2}
μ_{promedio}	1.395	0.48×10^{-2}	-4.61×10^{-2}

Deformado -15% $\mu_{\text{total}} = 1.354$

El cúmulo antiprisma hexaédrico de 14 átomos tiene dos tipos de sitios equivalentes, uno de ellos con dos átomos de coordinación siete que denominaremos átomos centrales de el cinturón superior (inferior) y el otro con doce átomos de coordinación cinco que denominaremos átomos extremos de los cinturones superior (inferior). Los sitios en los centrales presentan la parte d más baja debido a la alta coordinación. La parte sp de ambos sitios es ferromagnética.

Para la deformación oblata se tienen dos tipos de sitios equivalentes y la coordinación es la misma que para el caso no deformado; dos átomos de coordinación siete y doce átomos de coordinación cinco. Los sitios en los átomos centrales ahora tienen una parte d considerablemente mayor en relación al de área constante debido a que el cúmulo ya no es tan compacto (la distancia entre el átomo central del cinturón superior y el átomo central del cinturón inferior creció (≈ 0.74) en comparación con el caso oblato de área constante), y debido al aumento en la distancia entre los enlaces de los átomos centrales y los átomos extremos. En esta parte los enlaces entre los dos cinturones permanecen casi constante, pero las distancias entre los átomos de los cinturones aumentan un 15% lo que hace que el momento magnético crezca. En general hubo un aumento en el momento magnético total

en relación al no deformado y esto se debió en gran parte al aumento en los enlaces de los cinturones.

En la deformación prolata se siguen teniendo los dos distintos tipos de sitios equivalentes que en el caso no deformado, sólo que ahora se tienen dos átomos con coordinación seis y doce átomos con coordinación tres. Se tiene un aumento en el momento magnético de la parte d en relación al cúmulo sin deformar como es de esperarse debido a una disminución en la coordinación. La distancia en el enlace de los átomos centrales aumenta considerablemente ($\approx 28\%$), lo que trae como consecuencia un aumento en el momento magnético de la parte d .

En la figura 4.4 se presentan los resultados del momento magnético en su parte d y sp como función del número de átomos. Note que los resultados son muy similares al caso área constante que se presentó en la figura 4.3.

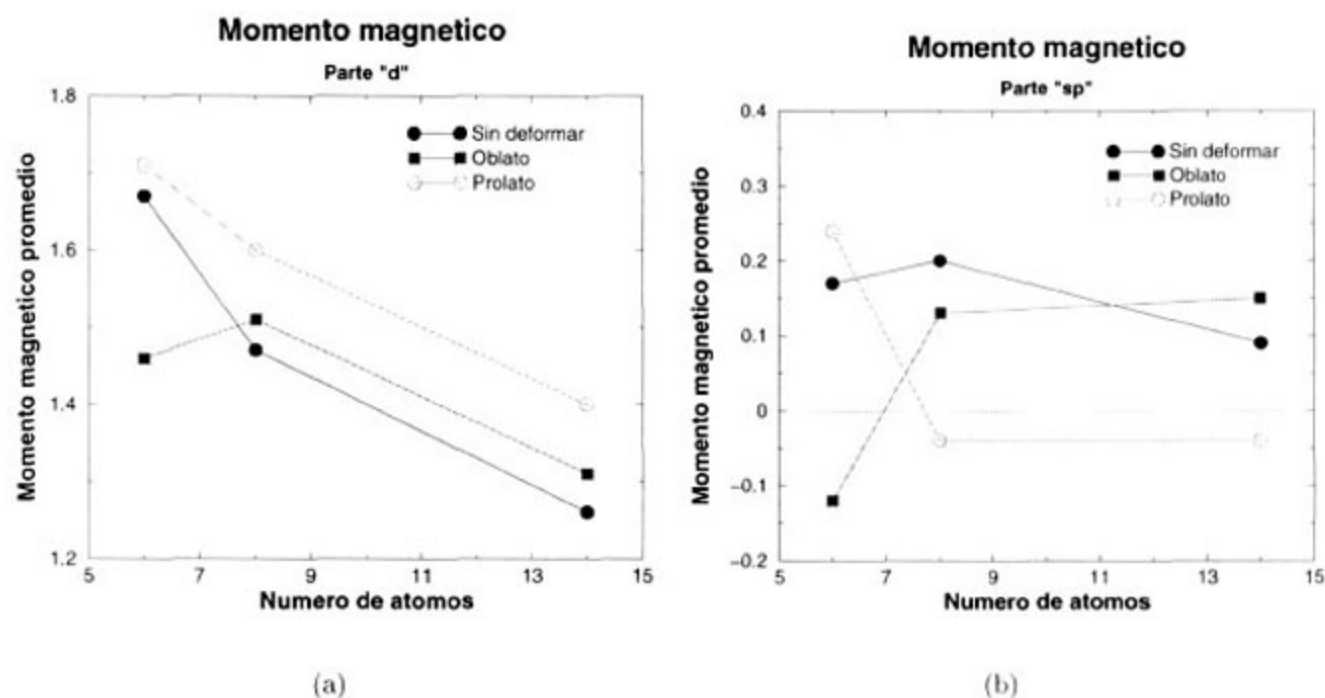


Figura 4.4: Momento magnético de la parte d (figura (a)) y sp (figura (b)) de cúmulos provenientes de cálculos sin criterios de minimización con volumen constante.

Capítulo 5

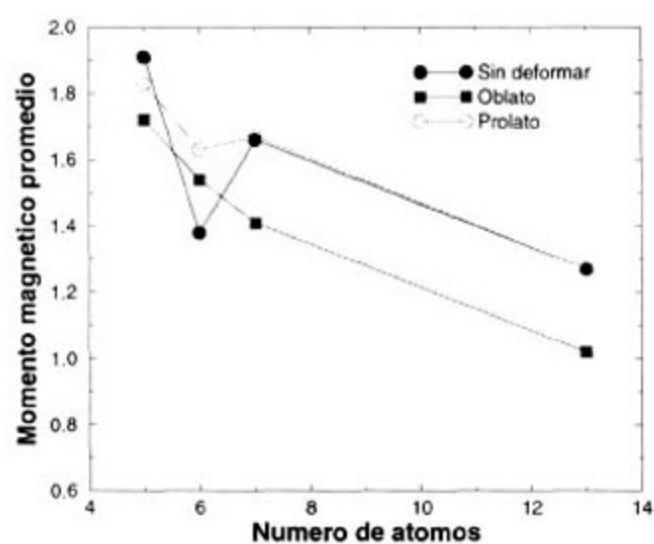
Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los efectos de las deformaciones en el momento magnético para cúmulos de tamaños selectos provenientes de cálculos de dinámica molecular, Monte Carlo y otros construidos sin criterios de minimización de energía. En la primera parte de este trabajo se tomaron solamente los cúmulos de dinámica molecular y Monte Carlo y se deformaron manteniéndose el área constante (figura 5.1) con la intención de reducir el número de grados de libertad de las deformaciones. Con el propósito de entender mejor los resultados anteriores simplificamos las geometrías de los cúmulos usando en la segunda parte del trabajo geometrías construidas sin criterios de minimización de energía que tienen la ventaja de ser simétricas y muy simples, en este caso consideramos las deformaciones con área y volumen constante y debido a la simplicidad de dichas estructuras podemos en principio entender mejor los efectos de las deformaciones (figura 5.2).

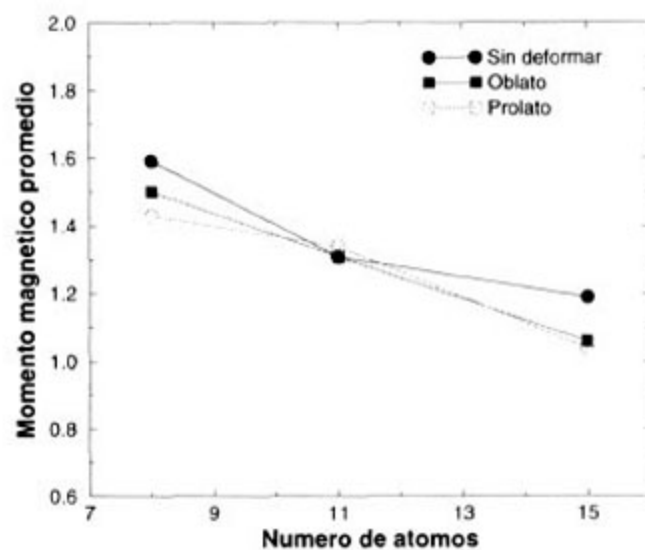
Los resultados del trabajo indican:

- El momento magnético de los cúmulos deformados sufre cambios tanto en su valor como en la distribución de las distintas componentes que lo forman.
- Los cambios en el momento magnético de la parte d como consecuencia de las deformaciones oblata y prolata se puede explicar en la mayoría de las veces en términos sencillos como *coordinación y distancias interatómicas*, mientras la parte sp resulta muy difícil de explicar en los términos anteriores
- Para los cúmulos generados mediante dinámica molecular referentes a la parte de las deformaciones oblatas se generaron valores más pequeños del momento magnético que aquellos deformados en forma prolata.

Finalmente, en las figuras 5.1 y 5.2 se presentan el momento magnético total de todas las estructuras aquí estudiadas como función del número de átomos. Note que en algunos casos los cambios son significativos (5.1(a) y 5.2(a)), mientras que en otros casos los cambios no son tan fuertes.

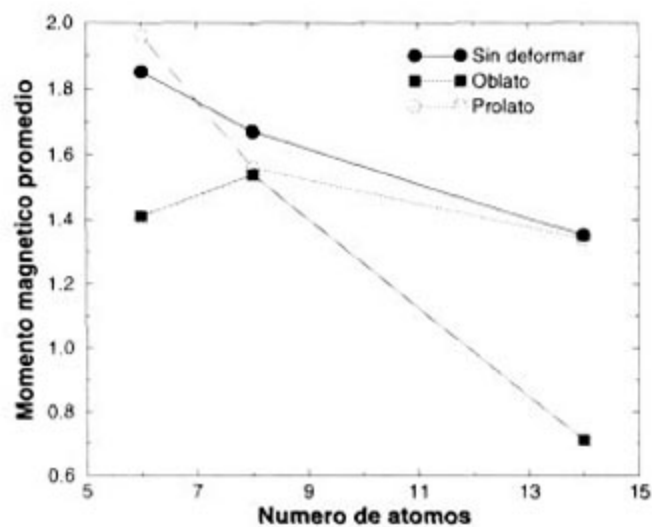


(a) Cúmulos de dinámica molecular.

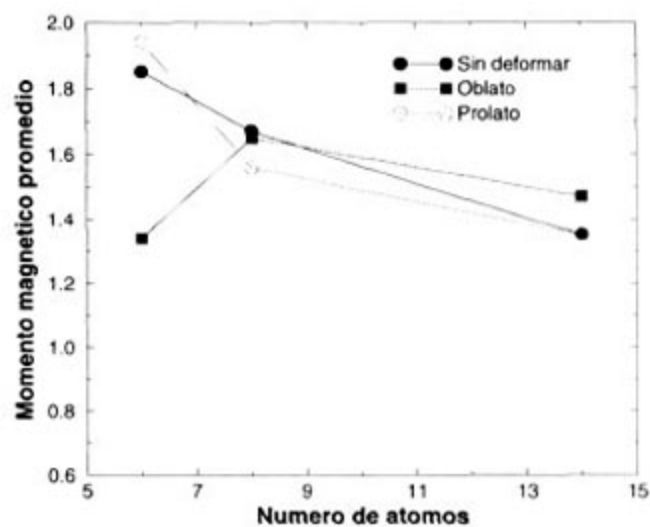


(b) Cúmulos de Monte Carlo.

Figura 5.1: Momento magnético como función del tamaño de los cúmulos.



(a) Área Constante.



(b) Volumen Constante.

Figura 5.2: Momento magnético como función del tamaño de los cúmulos.

Apéndice A

Cálculo de la estructura electrónica

En este capítulo realizaremos una breve revisión del método también conocido como *representación en número de ocupación* o *espacio de Fock*, mediante el cual se logra trabajar de una forma más cómoda con las funciones de onda para un sistema de muchos electrones. Inicialmente describiremos como formar éstas y sus propiedades, después trataremos el método propiamente.

A.1 Determinantes de Slater.

La función de onda multieletrónica se escribe como $\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)$ con λ_i denotando tanto las coordenadas espaciales r_i, θ_i, ϕ_i ó (x_i, y_i, z_i) como la de espín m_s . A partir del principio de indistinguibilidad

$$|\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)|^2 = |\Psi(\lambda_2, \lambda_1, \dots, \lambda_N)|^2, \quad (\text{A.1})$$

se deduce que la función de onda para un sistema de partículas con espín semi-entero (Fermiones), debe de ser antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas (tanto espaciales como de espín) de cualquier par de electrones

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = -\Psi(\lambda_2, \lambda_1, \dots, \lambda_N). \quad (\text{A.2})$$

Esto lo podemos lograr expresando la función de onda como un determinante de Slater.

$$\Psi_A(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \psi_2(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \psi_1(\lambda_2) & \psi_2(\lambda_2) & \dots & \psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \psi_2(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \text{Det}\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (\text{A.4})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \sum_p (-1)^p P(\psi_1(\lambda_1), \psi_2(\lambda_2), \dots, \psi_N(\lambda_N)), \quad (\text{A.5})$$

donde p es la paridad de la permutación P . El que una función de la forma (A.3) sea antisimétrica puede verse del hecho de que un intercambio de dos partículas corresponde a un intercambio de dos renglones en el determinante, resultando en un cambio de signo en éste. Además, si cualesquiera dos orbitales, digamos ψ_i y ψ_j son iguales ($i = j$), entonces dos columnas en el determinante serán iguales y el determinante desaparece, esto significa que no hay orbitales que puedan ser ocupados por más de un electrón. Este es el principio de exclusión de Pauli.

A.2 Método de segunda cuantización.

A.2.1 Operadores de aniquilación y creación

Supongase que tenemos un conjunto ortonormal (para un electrón) de orbitales de espín $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$, algunos de los cuales se encuentran ocupados por electrones y otros están vacíos. Hay varias maneras en que este sistema puede ser descrito. Proporcionaremos algunos ejemplos de los cuales surgirá la representación general: a) Todos los orbitales están vacantes. Este estado es llamado el *estado vacío*. Tal estado, designado por $|0\rangle$ o Ψ_0 lo escribimos

$$\Psi_0 = |0\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_m, \dots\rangle, \quad (\text{A.6})$$

en donde los subíndices en el vector de estado se refieren a orbitales de espín. Entonces 0_1 significa que ψ_1 está vacante (cero electrones), así mismo 0_2 respecto de ψ_2 , etc.

b) ψ_m ésta ocupado; todos los otros orbitales están vacíos. Esto lo escribimos así

$$\Psi_m = |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle = \psi_m(1), \quad (\text{A.7})$$

en donde 1_m significa que $\psi_m(1)$ está ocupado por un electrón.

c) Dos orbitales ψ_l y ψ_m ocupados cada uno por un electrón, todos los otros orbitales están vacíos. En esta notación vectorial tenemos

$$\Psi_{lm} = |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle, \quad (\text{A.8})$$

pero Ψ_{lm} es una función de onda para un par de electrones, la cual debe de ser antisimétrica respecto del intercambio de los mismos. Esta se expresa como un determinante de Slater

$$\Psi_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_l(1) & \psi_m(1) \\ \psi_l(2) & \psi_m(2) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

donde

$$\Psi_{ml} = -\Psi_{lm}. \quad (\text{A.10})$$

d) Tres orbitales, ψ_k, ψ_l, ψ_m , están ocupados y el resto vacíos. Entonces

$$\Psi_{klm} = |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle, \quad (\text{A.11})$$

Dedicatoria

A las personas más importantes en mi vida

A MIS PADRES

por todo su amor incondicional,
por estar a mi lado en cada momento
y por darme lo que todo padre sensato
puede dar a un hijo: una educación.

A mis hermanos:

Maribel, Brenda Alicia y Enedino

por todo su cariño
y por ser un aliciente para
superarme día con día.

A toda mi familia por estar siempre conmigo.

A mis grandes amigos que me han brindado su amistad
y apoyo en estos años, en especial a Conchis por
soportarme en mis momentos difíciles.

y el correspondiente determinante es

$$\Psi_{lmk} = \frac{1}{\sqrt{(3!)}} \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_l(1) & \psi_m(1) \\ \psi_k(2) & \psi_l(2) & \psi_m(2) \\ \psi_k(3) & \psi_l(3) & \psi_m(3) \end{vmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

Esto es suficiente para ilustrar el patrón general. La descripción en términos de los vectores de estado como en (A.6)–(A.8) y (A.11) es llamado *número de ocupación* o *descripcion en el espacio de Fock* [26], nos proporciona todos los orbitales y nos dice cuales están ocupados y cuales vacantes. Un determinante de Slater sólo nos proporciona los orbitales ocupados.

Un vector de estado general se escribe como

$$|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle, \quad (\text{A.13})$$

con $n_k = 0, 1$. Se definen estos últimos como ortonormales si

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_k \dots | n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots \delta_{n'_k n_k}. \quad (\text{A.14})$$

Se define un *operador de aniquilación* \hat{c}_k como un operador que *remueve* o *aniquila* un electrón en el k -ésimo orbital si previamente éste contiene un electrón. Luego

$$\hat{c}_k |0_1, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle = |0_1, \dots, 0_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle, \quad (\text{A.15})$$

ó

$$\hat{c}_k \Psi_{klm} = \Psi_{lm}. \quad (\text{A.16})$$

Como una consecuencia de la antisimetría

$$\hat{c}_l \Psi_{klm} = -\hat{c}_l \Psi_{lkm} = -\Psi_{km}. \quad (\text{A.17})$$

Si el operador de aniquilación opera en un orbital vacío, el resultado es cero

$$\hat{c}_i \Psi_{klm} = 0, \quad (\text{A.18})$$

en particular, un operador de aniquilación operando en un estado vacío proporciona resultado cero

$$\hat{c}_i |0\rangle = 0. \quad (\text{A.19})$$

Es importante hacer notar la diferencia que existe entre el estado vacío $|0\rangle$, en el cual todos los orbitales están vacantes, y el número 0, el cual indica que no hay función de onda.

Dos operaciones sucesivas con operadores de aniquilación pueden ser fácilmente interpretadas

$$\hat{c}_l \hat{c}_k \Psi_{klm} = \hat{c}_l \Psi_{lm} = \Psi_m, \quad \hat{c}_k \hat{c}_l \Psi_{klm} = -\hat{c}_k \Psi_{km} = -\Psi_m, \quad (\text{A.20})$$

entonces \hat{c}_l, \hat{c}_k satisfacen la siguiente relación de anticonmutación

$$\hat{c}_k \hat{c}_l + \hat{c}_l \hat{c}_k \equiv \{\hat{c}_k, \hat{c}_l\} = 0, \quad (\text{A.21})$$

como una consecuencia inmediata, tenemos

$$\hat{c}_k \hat{c}_k = 0. \quad (\text{A.22})$$

La última expresión simplemente expresa que un electrón en el k -ésimo orbital sólo puede ser destruido una sola vez —el segundo operador encuentra un orbital vacío—.

Una vez que hemos definido el operador de aniquilación, es posible definir un segundo operador de creación \hat{c}_k^\dagger el cual crea una partícula en el k -ésimo orbital si previamente éste se encuentra vacío. Entonces

$$\hat{c}_m^\dagger \Psi_0 = \Psi_m, \quad \hat{c}_l^\dagger \Psi_m = \Psi_{lm}, \quad \hat{c}_k^\dagger \Psi_{lm} = \Psi_{klm}, \quad (\text{A.23})$$

sin embargo, a causa del principio de exclusión de Pauli

$$\hat{c}_l^\dagger \Psi_{lm} = 0, \quad (\text{A.24})$$

lo anterior, en términos de la descripción del número de ocupación

$$\begin{aligned} \hat{c}_m^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 0_m, \dots\rangle &= |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle \\ \hat{c}_l^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots\rangle &= |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle \\ \hat{c}_k^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle &= |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

o

$$\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m^\dagger |0\rangle x = |0, 0, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle, \quad (\text{A.26})$$

indicando esta última ecuación que cualquier estado puede ser generado a partir del estado vacío mediante un conjunto apropiado de operadores de creación. Sin embargo

$$\hat{c}_l^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0_m, \dots\rangle = 0, \quad (\text{A.27})$$

esto quiere decir que un operador de creación, actuando en un orbital ocupado produce una función de onda nula. Si ψ_k, ψ_l son dos orbitales vacíos

$$\hat{c}_l^\dagger \hat{c}_k^\dagger \Psi_m = \Psi_{lkm} = -\Psi_{klm}, \quad (\text{A.28})$$

pero

$$\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l^\dagger \Psi_m = \Psi_{klm}, \quad (\text{A.29})$$

de esta manera, se cumple

$$\{\hat{c}_k^\dagger, \hat{c}_l^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.30})$$

y

$$(\hat{c}_k^\dagger)^2 = 0. \quad (\text{A.31})$$

El significado de lo anterior nos indica que un orbital no puede ser ocupado por más de un electrón (principio de exclusión de Pauli). Consideremos a continuación productos entre operadores \hat{c} y \hat{c}^\dagger . Un ejemplo podría ser

$$\hat{c}_l^\dagger \hat{c}_k \Psi_k = \Psi_l, \quad (\text{A.32})$$

$$\hat{c}_k \hat{c}_l^\dagger \Psi_k = \hat{c}_k \Psi_{lk} = -\Psi_l, \quad (\text{A.33})$$

de tal manera que

$$\{\hat{c}_k, \hat{c}_l^\dagger\} = 0 \quad (k \neq l), \quad (\text{A.34})$$

cuando $k = l$, tenemos

$$\begin{aligned} \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \Psi_0 &= 0, & \hat{c}_k \hat{c}_k^\dagger \Psi_0 &= \Psi_0. \\ \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \Psi_k &= \Psi_k, & \hat{c}_k \hat{c}_k^\dagger \Psi_k &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Note que el valor propio de $\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k$ es el número de ocupación (0 o 1) en el k -ésimo orbital. Podemos definir un *operador número* para el k -ésimo orbital \hat{N}_k , como

$$\hat{N}_k = \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k = \hat{N}_k^\dagger, \quad (\text{A.36})$$

lo cual implica que $\hat{N}_k^2 = \hat{N}_k$. De (A.36) obtenemos

$$(\hat{c}_k \hat{c}_k^\dagger + \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k) \Psi_0 = \Psi_0, \quad (\hat{c}_k \hat{c}_k^\dagger + \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k) \Psi_k = \Psi_k, \quad (\text{A.37})$$

en cualquier caso $\{\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger\} = 1$.

En resumen, los operadores de fermiones obedecen las siguientes relaciones de conmutación

$$\{\hat{c}_k, \hat{c}_l\} = \{\hat{c}_k^\dagger, \hat{c}_l^\dagger\} = 0, \quad \{\hat{c}_k, \hat{c}_l^\dagger\} = \delta_{kl}, \quad (\text{A.38})$$

también, la generalización de las expresiones (A.16) y (A.26) se pueden escribir como

$$\hat{c}_k |\cdots, n_k, \cdots\rangle = (-1)^{p_k} \sqrt{n_k} |\cdots, 0_k, \cdots\rangle \quad (\text{A.39})$$

$$\hat{c}_k^\dagger |\cdots, n_k, \cdots\rangle = (-1)^{p_k} \sqrt{1 - n_k} |\cdots, 1_k, \cdots\rangle, \quad (\text{A.40})$$

donde n_k es igual a 0 o 1, p_k es el número ocupado de orbitales a la izquierda de k y $(-1)^{p_k}$ es un factor de paridad el cual toma en cuenta la antisimetría de la función multielectrónica.

A.2.2 Elementos de matriz de operadores

Operadores de uno y dos electrones pueden ser expresados en términos de los operadores de aniquilación y de creación. Por ejemplo, supongase

$$\Psi_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_l(1) & \psi_m(1) \\ \psi_l(2) & \psi_m(2) \end{vmatrix} \quad (\text{A.41})$$

$$= |0_1, 0_2, \dots, 1_l, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{A.42})$$

donde ψ_l, ψ_m son orbitales de un electrón.

Sea

$$F = \langle l|f|l\rangle \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l + \langle l|f|m\rangle \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m + \langle m|f|l\rangle \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_l + \langle m|f|m\rangle \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_m, \quad (\text{A.43})$$

donde se ha abreviado $\langle \psi_l|f|\psi_l\rangle$ como $\langle l|f|l\rangle$, etc.

De acuerdo con (A.21), (A.39) y (A.40)

$$\langle \Psi_{lm}|F|\Psi_{lm}\rangle = \langle l|f|l\rangle + \langle m|f|m\rangle, \quad (\text{A.44})$$

$$F = f_1 + f_2. \quad (\text{A.45})$$

f_1 y f_2 son operadores de un electrón los cuales operan en los electrones 1 y 2 respectivamente. De lo anterior se infiere que

$$F = \sum_i f_i = \sum_{kl} \langle k|f|l\rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l, \quad (\text{A.46})$$

con

$$\langle k|f|l\rangle = \langle \psi_k(i)|f_i|\psi_l(i)\rangle, \quad (\text{A.47})$$

y con k, l sumados sobre todos los orbitales. Debido a que un orbital de espín sólo puede ser ocupado por una sola partícula, la suma anterior es equivalente a una suma sobre todos los electrones. Escrito como (A.47), F es un operador en el espacio de Fock, esto es, debe de operar en un vector de estado escrito en términos del número de ocupación. Tales operadores son equivalentes, pero no idénticos, a los operadores en el espacio de configuración.

Para los operadores de dos electrones, la receta es

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{kl, mn} \langle kl|g_{12}|mn\rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_n \hat{c}_m, \quad (\text{A.48})$$

donde

$$\langle kl|g_{12}|nm\rangle = \langle \psi_k(1)\psi_l(2)|g_{12}|\psi_m(1)\psi_n(2)\rangle. \quad (\text{A.49})$$

Con lo anterior, el Hamiltoniano lo podemos escribir como

$$H = \sum_{kl} \langle k|f|l\rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l + \frac{1}{2} \sum_{kl, mn} \langle kl|g|mn\rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_n \hat{c}_m, \quad (\text{A.50})$$

y el valor de espectación de la energía, correspondiente a cualquier estado en el espacio de Fock, se escribe

$$E = \langle H \rangle = \sum_{kl} \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l \rangle \langle k|f|l\rangle + \frac{1}{2} \sum_{kl, mn} \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_n \hat{c}_m \rangle \langle kl|g|mn\rangle, \quad (\text{A.51})$$

independientemente del número de electrones.

A.3 La aproximación de Hartree-Fock.

La aproximación no-relativista de la ecuación de Dirac es la ecuación de Schrödinger para un electrón. La extensión a un sistema de N electrones requiere de dos pasos: Primero, hay que sumar los operadores de un electrón sobre todos los N electrones; y segundo, sumarle al hamiltoniano todas las interacciones electrón-electrón relevantes; de estas últimas, la más importante es la repulsión coulombiana electrón-electrón sumada sobre todos los pares de electrones. Adicionalmente se supone que no es necesario incluir operadores que incluyan más de dos electrones [26]. De acuerdo con esto, los términos más importantes en el hamiltoniano de N electrones, en la ausencia de campos externos son

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (\text{A.52})$$

donde

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right), \quad (\text{A.53})$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\text{pares}} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (\text{A.54})$$

Aquí, r_i es la distancia del núcleo de carga Ze al i -ésimo electrón con masa m , carga e , y momento p_i , r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo electrones.

El término \mathcal{H}_0 contiene la energía cinética y potencial de los electrones en el campo de los núcleos, \mathcal{H}_1 representa la repulsión coulombiana entre electrones. Otros efectos, tales como la interacción espín-órbita, interacciones hiperfinas, correcciones relativistas, etc., pueden ser tratadas como perturbaciones.

El hamiltoniano fundamental en física atómica es

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (\text{A.55})$$

que es el apropiado cuando las energías de repulsión coulombiana entre electrones es más grande que la interacción espín-órbita, de forma que los momentos angular y de espín se conservan separadamente.

La idea básica introducida por Hartree, es la de considerar el último término de \mathcal{H}' como un potencial promedio [26]

$$\mathcal{H}' = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (\text{A.56})$$

ésta es la aproximación de *Hartree-Fock* o *aproximación de campo central*. Es un hamiltoniano para electrones de valencia, el primer término representa la contribución para un electrón, y el segundo contiene la interacción a pares de los N electrones.

Conceptualmente, el sistema de electrones interactuantes ha sido reemplazado por un sistema de electrones independientes entre si —no correlacionados— moviéndose en un campo

simétricamente esférico producido por los núcleos y todos los electrones restantes. Estrictamente lo anterior no es correcto, ya que la distribución electrónica depende de la ubicación relativa de éstos.

Nuestro principal interés es determinar la estructura electrónica para un sistema de N electrones lo cual consiste en conocer el estado atómico base a $T = 0$ K, los niveles de energía y su distribución en los espacios real y de momentos. Para esto, un estado particular del sistema se representa como una función de onda multielectrónica, antisimétrica y normalizable —a la cual nos referiremos también como orbital de espín—, y que además satisfaga el principio de exclusión de Pauli. Hemos visto que tal función de onda puede escribirse como uno o más determinantes de Slater

$$\Psi_A(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \psi_2(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \psi_1(\lambda_2) & \psi_2(\lambda_2) & \dots & \psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \psi_2(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.57})$$

en donde $\psi_i(\lambda_j)$ son orbitales de espín. El subíndice i identifica los cuatro números cuánticos n, l, m_s, m_l , mientras que λ_j representa las coordenadas espaciales y de espín del electrón. En notación abreviada lo escribimos así

$$\Psi_A(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \text{Det}\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}, \quad (\text{A.58})$$

los $\psi_i(\lambda_j)$ están sujetos a la condición de normalización

$$\langle \psi_i(\lambda_j) | \psi_k(\lambda_j) \rangle = \delta_{ik}. \quad (\text{A.59})$$

Se asume que ésta función de onda multielectrónica es una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para N electrones. Escribiendo Ψ como un determinante de Slater, el principio de exclusión de Pauli es automáticamente satisfecho. Sin embargo es una drástica aproximación, ya que orbitales de espín con estas características sólo pueden ser representados por una suma infinita de determinantes de Slater, cada una construida a partir de un conjunto ortonormal de funciones de onda de un electrón y multiplicada por un coeficiente apropiado. El método de Hartree-Fock puede pensarse como un buen primer paso hacia la construcción de funciones de onda atómicas.

El valor esperado de la energía, donde los términos $f(i, j)$ y $g(i, j) = 1/|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j| = 1/r_{ij}$ se conocen como operadores de uno y dos electrones respectivamente; será

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_k \langle \psi_k | f | \psi_k \rangle + \sum_{kl} (\langle \psi_k \psi_l | g | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_l \psi_k \rangle), \quad (\text{A.60})$$

el primer término en la doble sumatoria se conoce como *integral de Coulomb* y al segundo como *integral de intercambio*. Como se mencionó líneas arriba, es el hamiltoniano para electrones de valencia o hamiltoniano de una sola capa. Podemos representarnos una ecuación de este conjunto como la ecuación de un electrón moviéndose en el campo producido por los núcleos y el campo promedio de los restantes electrones. Este es precisamente el objetivo de

la aproximación de Hartree-Fock. El campo promedio de los $N - 1$ electrones es representado por los operadores de Coulomb e intercambio, los cuales reemplazan el operador e/r_{ij} en el hamiltoniano exacto.

A partir de un determinante de Slater (Ec. (A.57)) construido de un conjunto de orbitales de espín de un electrón y aplicado a la ecuación de Schrödinger para N electrones (Ec. (A.56)) resulta un conjunto de ecuaciones no lineales, integro-diferenciales y acopladas (Ec. (A.60)) conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock. No hay un método directo para resolverlas de forma exacta; de hecho, cada ecuación de HF requiere del conocimiento previo de todos los otros orbitales. Es necesario apelar al método *autoconsistente*, que en principio consiste en una selección más o menos arbitraria de los orbitales de espín, estos son usados para calcular los operadores de Coulomb y de intercambio, obteniendo un nuevo conjunto de orbitales de espín resolviendo la ecuación de valores propios (A.60). El proceso continua hasta que la diferencia entre conjuntos de orbitales sucesivos en el ciclo de cómputo es de la precisión deseada.

A.4 El hamiltoniano de Hubbard

A.4.1 Las correlaciones electrónicas

Entender el papel de las correlaciones electrónicas en los metales de transición (MT) es de fundamental importancia en el desarrollo teórico de la teoría del magnetismo. El principio de exclusión de Pauli impone severas restricciones en la distribución de los electrones en los orbitales atómicos y es el principal responsable de la configuración electrónica de los átomos. La distribución de los electrones respecto de los números n y l es conocida como una configuración. Electrones con los mismos valores de n y l son *equivalentes*. El máximo número de electrones equivalentes para un valor particular de l es $2(2l + 1)$, el cual es justo el producto del número cuántico orbital y la degeneración de espín. Tal ensamble de electrones equivalentes se conoce como *subcapa llena o cerrada*. Electrones fuera de una subcapa llena en número insuficiente para formar otra capa llena son conocidos como electrones de *valencia*.

El traslape de las funciones de onda provoca que estos electrones pasen de un sitio a otro, su magnitud es función del tipo de orbital del que se trate (s, p, d, f). Aquellos electrones en orbitales cuyo traslape es pequeño reciben el nombre de electrones *localizados*. Tal es el caso de los electrones f de las tierras raras. La no-localización aumenta en los orbitales d, p y s , los electrones contenidos en éstos se conocen como electrones *itinerantes*. En el caso de los MT, los electrones de valencia provienen de los orbitales $3d$ y $4s$, estos últimos totalmente no-localizados. Sin embargo, las propiedades más interesantes las proporcionan los electrones $3d$, ya que son los responsables del fenómeno ferromagnético. Éstos, por otro lado no son tan no-localizados como lo son los electrones en el orbital f , pero tampoco como lo son los p o los s . Así que el comportamiento de los electrones en los MT es una simbiosis entre vagabundo y localizado, el primero debido a su naturaleza itinerante y el segundo al traslape relativamente pequeño de sus orbitales d .

Por otro lado, la energía del sistema tiene una contribución cinética y una potencial debida a la interacción entre los electrones. Por un lado los saltos electrónicos favorecen las fluctuaciones de carga en un sitio dado. En todo momento, el sistema busca el estado de

mínima energía, por lo que los estados energéticos tienen poca probabilidad de permanecer estables. Mientras las fluctuaciones de carga favorecen el aumento de la energía de repulsión electrostática, la no-localización electrónica tiende a reducir la energía cinética. Ya que el traslape de orbitales d no es muy grande, la correspondiente banda no es muy ancha y por lo tanto la energía cinética que puede tener un electrón está acotada. De esta manera se forma un compromiso: los electrones se mueven de forma correlacionada tratando por un lado de estar no-localizados, y por otro lado tratando de evadir o apantallar las fluctuaciones de carga locales de manera que se reduzca la energía de interacción coulombiana. Se concluye que el comportamiento atómico será más pronunciado entre más se reduzca la energía cinética, esto sucede cuando la banda es angosta.

El hecho de que los electrones estén interaccionando impone algunas restricciones para poder considerarlos como partículas independientes. Es en este sentido que hablamos de correlaciones electrónicas. Juegan un papel central en los sistemas de bandas angostas, con participación en una amplia variedad de fenómenos como el magnetismo, la superconductividad, excitaciones y localización electrónicas, transiciones metal-aislante, etc.

El efecto de las correlaciones es el de reducir las fluctuaciones locales de carga y de esta manera el comportamiento electrónico está determinado por la competencia entre el comportamiento localizado y el no-localizado. El modelo de electrones libres no es un buen modelo en este sentido, se necesita una teoría de correlaciones que incorpore de manera adecuada la naturaleza atómica del sistema. Por otro lado, una teoría completamente atómica tampoco resulta apropiada ya que se estarían dejando de lado las características itinerantes de los sistemas de bandas angostas.

En 1963 Hubbard [27] presentó un hamiltoniano, el cual ahora lleva su nombre, con el fin de describir de manera simplificada el efecto de la correlación entre electrones en sistemas con bandas angostas como los MT-3d. El hamiltoniano general del que partimos es

$$H = \sum_{ij} \langle i|f|j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl} \langle ij|g|kl \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_k \hat{c}_l, \quad (\text{A.61})$$

el cual conviene re-escribir en términos de orbitales atómicos. Sea $\phi_{k\sigma}(\vec{r} - \vec{r}_i)$ la función de onda atómica de un electrón en un átomo en el sitio \vec{r}_i y $\hat{c}_{k\sigma}^\dagger$ el operador de creación de un electrón en el sitio \vec{r}_k con espín σ ; el hamiltoniano para la banda en este orbital atómico será

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl,\sigma,\bar{\sigma}} \langle i\sigma, j\bar{\sigma} | g | k\sigma, l\bar{\sigma} \rangle \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \hat{c}_{l\bar{\sigma}}, \quad (\text{A.62})$$

y de la Ec. (A.61) obtenemos

$$t_{ij} = t(\vec{r}_i - \vec{r}_k) = - \int d\vec{r} \phi_{i\sigma}^* f(\vec{r}) \phi_{j\sigma} = t_{ji}^*. \quad (\text{A.63})$$

El hamiltoniano original de Hubbard se obtiene haciendo las siguientes aproximaciones: (i) Se asume que $t_{ij} = t(\vec{r}_i - \vec{r}_k)$ decae lo suficientemente rápido con la distancia, de manera que los elementos de matriz que se necesitan retener son aquellos que corresponden a primeros vecinos [27]. Para sistemas con una sola componente t_{ij} se aproxima como

$$t_{ij} = \begin{cases} t & \text{Si } (i, j) \text{ son primeros vecinos} \\ 0 & \text{Cualquier otro caso.} \end{cases}$$

(ii) Se considera que la interacción coulombiana electrón-electrón es efectivamente apantallada cuando los electrones están lo suficientemente alejados. La contribución dominante en el segundo término del hamiltoniano es cuando $i = j = k = l$, esto es; cuando dos electrones estén en el mismo sitio y se aproxima como [27]

$$\langle i\sigma, j\bar{\sigma} | g | k\sigma, l\bar{\sigma} \rangle = \begin{cases} U & \text{Si } i = j = k = l \\ 0 & \text{Cualquier otro caso.} \end{cases}$$

Con esto el hamiltoniano queda escrito como

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_i U \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (\text{A.64})$$

en este punto podemos preguntarnos que tan apropiado es este modelo para describir las correlaciones electrónicas de estos sistemas. Claramente un inconveniente es que ignora las interacciones de largo alcance, que pueden llegar a ser importantes. Sin embargo, a pesar de que solamente se consideran interacciones intraatómicas, los puntos esenciales acerca de la localización de los electrones que tienden a ocurrir dentro del sistema se verifican.

Para poder hacer una descripción del magnetismo de los electrones $3d$ es necesario incluir la degeneración de orbitales. Sea $\phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ la función de onda atómica de un electrón en el sitio \mathbf{r}_i en el orbital α . El hamiltoniano lo escribimos como

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum \langle i\alpha\sigma, j\beta\bar{\sigma} | g | k\alpha'\sigma, l\beta'\bar{\sigma} \rangle \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{k\alpha'\sigma} \hat{c}_{l\beta'\bar{\sigma}}, \quad (\text{A.65})$$

de nuevo consideramos cero todos los elementos de matriz, salvo aquellos para los que $i = j = k = l$. Las cantidades distintas de cero, análogas a U son

$$U_{\alpha\beta}^{\sigma\bar{\sigma}} = \begin{cases} U_{\alpha\beta\beta\alpha} & \text{Si } \sigma = \bar{\sigma} \\ U_{\alpha\beta\beta\alpha} - U_{\alpha\beta\alpha\beta} & \text{Si } \sigma \neq \bar{\sigma} \end{cases},$$

finalmente escribimos el hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\beta\sigma\bar{\sigma}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\bar{\sigma}} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\bar{\sigma}}. \quad (\text{A.66})$$

Sea \mathcal{H}_0 la parte del hamiltoniano que representa la energía cinética y \mathcal{H}_I la correspondiente a la interacción

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I, \quad (\text{A.67})$$

si definimos $\epsilon_{i\alpha}^0 = t_{ii}^{\alpha\alpha}$, \mathcal{H}_0 y \mathcal{H}_I se pueden escribir así

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^0 \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i \neq j, \alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma}, \quad (\text{A.68})$$

$$\mathcal{H}_I = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\beta\sigma\bar{\sigma}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\bar{\sigma}} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\bar{\sigma}}. \quad (\text{A.69})$$

\mathcal{H} representa el hamiltoniano de Hubbard para metales de transición. Mediante la aproximación de campo medio y haciendo uso de $\hat{n}_i = \langle \hat{n}_i \rangle + (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)$ [26], toma la forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i \neq j, \alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma} - E_{dc}, \quad (\text{A.70})$$

donde

$$\epsilon_{i\alpha\sigma} = \epsilon_i^0 + U_{dd}\nu_i - \sigma \frac{J_{dd}}{2} \mu_i, \quad (\text{A.71})$$

$$U_{dd} = \frac{U_{\uparrow\downarrow} + U_{\uparrow\uparrow}}{2}, \quad (\text{A.72})$$

$$J_{dd} = U_{\uparrow\downarrow} - U_{\uparrow\uparrow}, \quad (\text{A.73})$$

$$E_{dc}(i) = U_{\uparrow\uparrow} \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \frac{U_{\uparrow\uparrow}}{2} \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \frac{U_{\uparrow\uparrow}}{2} \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle. \quad (\text{A.74})$$

ν_i es el número de electrones d , μ_i corresponde al momento magnético, ambos en el sitio i , U_{dd} es la energía de amarre, J_{dd} es la de intercambio y $E_{dc}(i)$ es la corrección de doble conteo en la interacción de Coulomb.

El número de electrones d en el sitio ν_i y momento magnético por sitio μ_i correspondiente al sitio i están dados por

$$\nu_i = \sum_{\alpha} (\langle \hat{n}_{i\alpha\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\alpha\downarrow} \rangle), \quad \mu_i = \sum_{\alpha} (\langle \hat{n}_{i\alpha\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\alpha\downarrow} \rangle), \quad (\text{A.75})$$

y se determinan de forma autoconsistente exigiendo

$$\langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon, \vec{\mathbf{r}}) dE \quad (\text{A.76})$$

donde $\rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ se refiere a la densidad local de estados del orbital de espín $\alpha\sigma$ en el sitio i . Esta se encuentra relacionada con la función de Green mediante la siguiente relación

$$\rho_{i\alpha\sigma}(E, \vec{\mathbf{r}}) = \pi^{-1} \Im \{ G(\vec{\mathbf{r}}, E) \}, \quad (\text{A.77})$$

donde $G = (E - H)^{-1}$. Entonces el problema básicamente se reduce a encontrar la función de Green para el sistema particular que nos interesa, dicha función se obtiene a través del método de recursión de Haydock revisado en el siguiente capítulo.

A.5 La densidad local de estados.

En la teoría clásica del estado sólido el teorema de Bloch, el concepto de vector $\vec{\mathbf{k}}$, las estructuras de banda y las zonas de Brillouin son esenciales para describir las propiedades y comportamiento de los sólidos basados en la periodicidad perfecta.

Sin embargo, en los sistemas físicos reales (superficies e interfaces, aleaciones, materiales amorfos, defectos en sólidos, metales líquidos, *spin-glasses*, cúmulos y monocristales, etc.) esto no sucede puesto que tenemos esencialmente una pérdida de periodicidad.

Agradecimientos

Al Dr. Faustino Aguilera Granja por haber aceptado dirigir este trabajo y por su constante interés en la conclusión del mismo, en especial por brindarme su amistad.

A los Dres. Andres Vega y Ricardo A. Guirado por todas sus sugerencias y discusiones.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado mediante la beca de maestría y por el apoyo para realizar este trabajo a través del contrato 25851-E.

Tradicionalmente, la mecánica cuántica gira en torno a la solución de la ecuación de Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (\text{A.78})$$

dato que el estudio principal proviene de los niveles de energía atómicos. Sin embargo, los auto-estados o funciones propias ψ_n son singularmente inapropiadas para la discusión de sistemas que contienen del orden de $N \approx 10^{23}$ partículas, por dos razones:

1.- La pérdida significativa de implicaciones físicas (y ciertamente la pérdida de cualquier cosa relacionada con alguna ψ_n particular) de cualquier cantidad medible.

2.- El segundo problema que presentan las funciones propias en la ecuación (A.78) es que son muy inestables, aún a pequeñas perturbaciones, por ejemplo al cambiar un átomo en un sólido de $N \approx 10^{23}$ la perturbación introducida es del orden de $1/N$, afectando directamente el espaciamiento entre los niveles de energía E_n consecutivos.

Las razones anteriores son suficientes para pensar en olvidarnos del espacio \vec{k} y buscar una nueva formulación que nos permita describir estos sistemas y sus propiedades de una manera más realista.

El método de *amarre fuerte* o combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO por sus siglas en inglés) [28] tiene una considerable importancia en el marco conceptual para el cálculo de la estructura electrónica. Por LCAO queremos decir el poder expresar la función de onda de un electrón en términos de un conjunto apropiado de orbitales atómicos

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha i} \phi_{\alpha i}, \quad \phi_{\alpha i} = \phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{A.79})$$

donde α se refiere al tipo de orbital e i al sitio en el cual se encuentra. El método es particularmente apropiado cuando el traslape entre átomos vecinos es relativamente pequeño, lo que sucede en la descripción de las bandas p de los metales alcalinos y en las bandas d de los metales de transición.

Mucho de lo que deseamos está contenido en la *densidad local de estados* $\rho(E, \vec{r})$, la cual definimos así

$$\rho(E, \vec{r}) = \rho(E) |\psi_E(\vec{r})|^2, \quad (\text{A.80})$$

donde $\rho(E)$ es la densidad total de estados del sistema que está modulado por $|\psi|^2$ para un estado de energía típica E .

Más precisamente, escribimos (para cada dirección de espín)

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i), \quad (\text{A.81})$$

por lo tanto

$$\rho(E, \vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - E_i), \quad (\text{A.82})$$

integrando esta cantidad hasta el nivel de la energía de Fermi (E_f) obtenemos la densidad electrónica total.

La anterior ecuación define la densidad local de estados en términos de los auto-estados ψ_i del sistema completo, pero en realidad no hemos solucionado nuestro problema, puesto que siguen siendo desconocidos estos mismos y los auto-valores E_i .

Sin embargo, podemos aprovechar el resultado que relaciona la parte imaginaria de la función de Green con la densidad de estados $\rho(E, \vec{r})$

$$\rho(E, \vec{r}) = -\pi^{-1} \Im \{ G(\vec{r}, \vec{r}', E) \}. \quad (\text{A.83})$$

De esta manera, podemos resolver directamente para $\rho(E, \vec{r})$ sin involucrarnos directamente con las funciones propias ψ_n , utilizando el *método de recursión* de Haydock (siguiente sección).

La función de Green se define como

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{E + i\mathcal{O} - E_n}. \quad (\text{A.84})$$

Dado que estamos interesados en la energía de los estados electrónicos ocupados ψ_n del sistema, aproximamos estos como (A.79)

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\alpha i} a_{n,\alpha i} \phi_{\alpha i}. \quad (\text{A.85})$$

Tal aproximación constituye una gran simplificación en la determinación de las cantidades físicas de interés, ya que en vez de trabajar con funciones desconocidas sólo aparecen coeficientes desconocidos en la combinación lineal.

En función de lo anterior, la ecuación de Schrödinger toma la siguiente forma matricial

$$\mathcal{H}a_n = E_n a_n, \quad (\text{A.86})$$

donde a_n corresponde al vector columna de los coeficientes $a_{n,\alpha i}$ y \mathcal{H} es la matriz cuadrada cuyos renglones y columnas están etiquetados por el par de índices αi ; sus elementos de matriz $\langle \alpha i | H | \alpha' i' \rangle$ representan el salto de un electrón en el orbital αi al $\alpha' i'$ para $\alpha' i' \neq \alpha i$ y es la energía del orbital αi para $\alpha' i' = \alpha i$.

En general, los orbitales $\phi_{\alpha i}$ no serán ortogonales a aquellos otros en sitios vecinos, sin embargo, para nuestros propósitos, asumimos que son ortonormales todos ellos. Con esta consideración, la densidad local de estados será

$$\rho_{\alpha i}(E) = \sum_n |a_{n,\alpha i}|^2 \delta(E - E_n), \quad (\text{A.87})$$

donde los coeficientes $|a_{n,\alpha i}|^2$ representan el peso que la función de onda ψ_n tiene en un orbital particular $\phi_{\alpha i}$.

Como ya mencionamos, la densidad local de estados presenta la ventaja que se relaciona con la parte imaginaria de la función de Green mediante el resultado

$$\rho_{\alpha i}(E) = -\pi^{-1} \Im \{ \langle \alpha i | [E + i\mathcal{O} - \mathcal{H}]^{-1} | \alpha i \rangle \}, \quad (\text{A.88})$$

suponiendo que los auto-estados ψ_n forman un conjunto completo, de manera que

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (\text{A.89})$$

es el operador unitario. También

$$a_{n,\alpha i} = \langle\phi_{\alpha i}|\psi_n\rangle, \quad (\text{A.90})$$

de esta manera, mediante el uso de (A.89) en (A.88); obtenemos

$$-\pi^{-1}\Im\left\{\sum_n \sum_m \langle\phi_{\alpha i}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|[E + i\mathcal{O} - \mathcal{H}]^{-1}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\phi_{\alpha i}\rangle\right\}, \quad (\text{A.91})$$

como \mathcal{H} es una matriz diagonal en la representación $\langle\psi_n|H|\psi_m\rangle$ formada por sus propios auto-valores; se sigue que la función de Green también es una matriz diagonal con elementos

$$(E + i\mathcal{O} - E_n)^{-1}\delta_{nm}, \quad (\text{A.92})$$

la cual, integrando en el plano complejo se relaciona con el resultado

$$-\pi\delta(E - E_n)\delta_{nm}, \quad (\text{A.93})$$

de donde se sigue inmediatamente (A.87).

Nótese que la información que nos interesa, la densidad local de estados en el orbital $\phi_{\alpha i}$, consiste solamente en obtener un elemento de la matriz $G(E)$. El punto importante en esta manera alternativa de formular un sistema mecánico-cuántico no es sólo expresar las cantidades físicas medibles en términos de la función de Green, sino también en términos de pequeñas y adecuadas partes de $G(E)$ de manera que se puedan calcular y resolver de forma separada sólo los términos de interés. Es en este punto donde radica la importancia del resultado (A.87).

A.6 El método de recursión de Haydock

En la sección anterior revisamos como calcular la densidad local de estados, resultado que está expresado en términos de la función de Green. En esta sección revisaremos el método de recursión, mediante el cual se calcula la función de Green misma. Este método es apropiado en los casos en que los sistemas están descritos en términos de un conjunto base local $\phi_{\alpha i}$ en el sentido de la ecuación (A.79).

Sea $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ una función propia del hamiltoniano

$$\mathcal{H}\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E_n\psi(\vec{\mathbf{r}}). \quad (\text{A.94})$$

Si expresamos $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ en términos de una base $\{\phi_n(\vec{\mathbf{r}})\}$ —no necesariamente completa y ortogonal—

$$\psi_n(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\alpha i} a_{n,\alpha i}\phi_{\alpha i}(\vec{\mathbf{r}}) \quad \text{En la representación de coordenadas} \quad (\text{A.95})$$

$$= \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \text{En la representación matricial,} \quad (\text{A.96})$$

donde la no ortogonalidad

$$\int \phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r})d^3r \neq 0 \quad \forall \quad m \neq n, \quad (\text{A.97})$$

se expresa en términos de la matriz de traslape

$$[\mathbf{S}]_{mn} = \int \phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r})d^3r. \quad (\text{A.98})$$

El producto interno entre dos estados $\psi(\vec{r}), \varphi(\vec{r})$ en el espacio de Hilbert se representa

$$(\psi, \varphi) = \varphi^\dagger \mathbf{S} \psi, \quad (\text{A.99})$$

estos estados seran ortogonales si se satisface

$$\varphi^\dagger \mathbf{S} \psi = 0. \quad (\text{A.100})$$

El hamiltoniano \mathcal{H} operando sobre alguna de las $\{\phi_n(\vec{r})\}$ puede expandirse en la forma

$$\mathcal{H}\phi_n(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{H}_{mn}\phi_m(\vec{r}), \quad (\text{A.101})$$

donde $\mathbf{H} = [H_{mn}]$ se conoce como *matriz hamiltoniana*, la cual no debe de confundirse con los *elementos de matriz* del hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{mn} = \int \phi_m^*(\vec{r})\mathcal{H}\phi_n(\vec{r})d^3r. \quad (\text{A.102})$$

Dado que en general el conjunto $\{\phi_n(\vec{r})\}$ es no-ortogonal, los elementos de matriz \mathcal{H}_{mn} y la matriz $\mathbf{H} = [H_{mn}]$ están relacionados a través de la matriz de traslape

$$\mathcal{H}_{mn} = [\mathbf{SH}]_{mn}, \quad (\text{A.103})$$

aunque se diese el caso en que \mathbf{H} no fuese hermitiana, \mathbf{S} y \mathcal{H} sí lo son. Si tenemos que la base $\{\phi_n(\vec{r})\}$ es ortogonal ($\mathbf{S} = \mathbf{I}$), obtenemos $\mathcal{H} = \mathbf{H}$. En virtud de la hermiticidad de \mathcal{H} , la matriz \mathbf{SH} es auto-adjunta

$$(\mathbf{SH})^\dagger = \mathbf{SH}. \quad (\text{A.104})$$

El método de recursión es un procedimiento para expresar la matriz \mathbf{H} como una *matriz de Jacobi* —tridiagonal—. Este modelo esta especificado por una secuencia de orbitales ortonormales $\{\phi_0, \phi_1, \dots\}$ y dos conjuntos de parámetros reales $\{a_0, a_1, \dots\}$ y $\{b_1, b_2, \dots\}$ que describen la acción del hamiltoniano en los orbitales mediante una relación simétrica de recurrencia.

Se entiende por una matriz de Jacobi

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (\text{A.105})$$

Para tal propósito, supongase que se escoge un elemento normalizado ϕ_0 de la base mencionada arriba. Construimos un vector ϕ_1 ortogonal a ϕ_0 de la siguiente manera

$$H\phi_0 = a_0\phi_0 + b_1\phi_1, \quad (\text{A.106})$$

aplicando la condición de ortonormalidad

$$\phi_0^\dagger \mathbf{S} H \phi_0 = a_0 \phi_0^\dagger \mathbf{S} \phi_0 + b_1 \phi_0^\dagger \mathbf{S} \phi_1, \quad (\text{A.107})$$

obtenemos

$$a_0 = \phi_0^\dagger \mathbf{S} H \phi_0, \quad (\text{A.108})$$

por la normalización del conjunto $\{\phi_n\}$ ($\phi_0^\dagger \mathbf{S} \phi_0$). Restando $a_0\phi_0$ de ambos lados de la Ec. (A.106), obtenemos $b_1\phi_1$

$$b_1\phi_1 = (H - a_0\mathbf{I})\phi_0, \quad (\text{A.109})$$

$$b_1^2 = [(H - a_0\mathbf{I})\phi_0]^\dagger \mathbf{S} [(H - a_0\mathbf{I})\phi_0], \quad (\text{A.110})$$

aquí tomaremos la raíz positiva, puesto que la expresión del lado derecho es definida positiva. Así

$$\phi_1 = (H - a_0\mathbf{I})\phi_0/b_1. \quad (\text{A.111})$$

Siguiendo el mismo procedimiento, se obtienen las relaciones de recurrencia generales

$$H\phi_n = a_n\phi_n + b_{n+1}\phi_{n+1} + b_n\phi_{n-1}, \quad (\text{A.112})$$

donde

$$a_n = \phi_n^\dagger \mathbf{S} H \phi_n, \quad (\text{A.113})$$

$$b_{n+1}^2 = [(H - a_n\mathbf{I})\phi_n - b_n\phi_{n-1}]^\dagger \mathbf{S} [(H - a_n\mathbf{I})\phi_n - b_n\phi_{n-1}]. \quad (\text{A.114})$$

En las ecuaciones A.113 y A.114 se da por hecho que los orbitales ϕ_{-1} y ϕ_{n+1} en la primera y última relaciones de recurrencia, respectivamente son iguales a cero.

Tomando nuevamente la raíz positiva

$$\phi_{n+1} = [(H - a_n\mathbf{I})\phi_n - b_n\phi_{n-1}]/b_{n+1}. \quad (\text{A.115})$$

La base ortonormal $\{\phi_n\}$ se representa como una cadena (Fig. A.1), donde los elementos de matriz b_n conectan los vectores ϕ_n, ϕ_{n-1} , mientras que a_n normaliza el vector ϕ_n . La interpretación física de este modelo, es debida a Heine [28]. Supongase que el hamiltoniano posee sólo términos de saltos entre primeros vecinos. Nos interesa encontrar la densidad de estados en la vecindad del átomo i , cuyo orbital es $|i\alpha\rangle$. Tomamos $\phi_0 = |i\alpha\rangle$ como el estado inicial del sistema, luego $\mathbf{H}\phi_0$ genera un vector ϕ_1 que incluye saltos sobre los primeros vecinos del átomo i . Habiendo alcanzado ϕ_1 , el sistema podría saltar a ϕ_2 (mediante $\mathbf{H}\phi_1$)

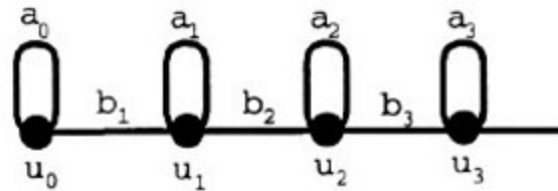


Figura A.1: El modelo de cadena en el método de recursión

o regresar a ϕ_0 . Siguiendo lo anterior, ϕ_2 representa saltos entre los vecinos de los primeros vecinos y así sucesivamente. En otras palabras, el comportamiento del sistema inicialmente en ϕ_0 , está más fuertemente influenciado por $\mathbf{H}\phi_1$ y menos por cada uno de los orbitales crecientes sucesivos de la cadena. Este modelo es la expresión matemática del concepto físico de *entorno local*. Cada orbital en la cadena representa una parte más del entorno del orbital inicial y los parámetros de la recurrencia especifican el efecto del entorno en el sistema.

Puesto que

$$a_n = \phi_n^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \phi_n \quad y \quad b_{n+1} = \phi_{n+1}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \phi_n, \quad (\text{A.116})$$

la matriz del hamiltoniano toma la forma (A.105), por lo tanto la matriz de la función de Green será

$$G = \begin{bmatrix} E - a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & E - a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & E - a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & E - a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1}, \quad (\text{A.117})$$

si ϕ_0 coincide con el estado atómico $|i\alpha\rangle$,

$$\rho_{i\alpha}(E) = -\pi^{-1} \langle i\alpha | G | i\alpha \rangle \quad (\text{A.118})$$

$$= -\pi^{-1} \Im \{ G_{00} \} \quad (\text{A.119})$$

$$= -\frac{1}{\pi} \Im \left(\left[\begin{bmatrix} E - a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & E - a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & E - a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & E - a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \right]_{00} \right). \quad (\text{A.120})$$

Por otro lado, la inversa de una matriz es la transpuesta de la matriz de co-factores dividida entre el determinante de la matriz

$$G_{00} = \frac{\text{Cof}(00)}{\text{Det}(G)}, \quad (\text{A.121})$$

donde el numerador esta definido como

$$\text{Cof}(nm) = (-1)^{n+m} \text{Det}[\text{Menor}(nm)], \quad (\text{A.122})$$

el Menor(mn) es la transpuesta de la matriz que resulta de quitar el n -ésimo renglón y la m -ésima columna en la matriz original.

Sea D_0 el determinante de la matriz diagonal, D_1 el determinante de Menor(nm), G_{00} se puede escribir como

$$G_{00} = \frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{\frac{D_0}{D_1}},$$

pero

$$D_0 = (E - a_0)D_1 - b_1^2 D_2,$$

siendo D_2 el determinante que resulta de quitar los primeros dos renglones y las dos primeras columnas en la matriz original. Entonces

$$G_{00} = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{D_1/D_2}}, \quad (\text{A.123})$$

de forma análoga, se satisface la siguiente relación más general

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = E - a_n - \frac{b_n^2 + 1}{\frac{D_{n+1}}{D_{n+2}}}, \quad (\text{A.124})$$

lo cual, nos permite escribir G_{00} como una fracción continua

$$G_{00} = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{E - a_3 - \dots}}}} \quad (\text{A.125})$$

Dentro del esquema del método de recursión, la densidad local de estados en términos del elemento diagonal de la función de Green, se expresa como una fracción continua, la cual iterando (A.124) hasta un orden de N puede ser evaluada rápidamente. El número N se conoce como *número de recursión* o *número de niveles*. Este número está directamente relacionado con el número de átomos necesarios para construir el sistema [28]. En aplicaciones a problemas específicos, N debe de ser tal que garantice la autoconsistencia en los resultados.

Bibliografía

- [1] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain and W.A. Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067 (1993); *Science* **265**, 1682 (1994).
- [2] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [3] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **49**, 12295 (1994).
- [4] R. Galicia, *Rev. Mex. Fis.* **32**, 51 (1985).
- [5] J. Guevarra, F. Parisi, A.M. Llois and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **55**, 13283 (1997).
- [6] R. Guirado-López, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* **186**, 214 (1998).
- [7] P. Villaseñor-Gonzalez, J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **55**, 15084 (1997).
- [8] Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno and Y. Kawazoe, *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 47 (1995).
- [9] M. Kobayashi, T. Kai, N. Takano and K. Shiiki, *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 1835 (1995).
- [10] T. Taniyama, E. Ohta and T. Sato, *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997).
- [11] P.J. Jensen and K.H. Bennemann, *Z. Phys. D* **35**, 273 (1995).
- [12] F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizales and J.L. Morán-López, *Physics Letters A* **242**, 255 (1998); *Solid State Comm.* **107**, 25 (1998).
- [13] N. Fujima and T. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **54**, 26 (1996).
- [14] S. Bouarab, A. Vega, M.J. López, M.P. Iñiguez and J.A. Alonso, *Phys. Rev. B* **55**, 13279 (1997).
- [15] F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M.J. López, A. Vega, J.M. Montejano-Carrizales, M.P. Iñiguez and J.A. Alonso, *Phys. Rev. B* **57**, 12469 (1998).

- [16] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **54**, 14121 (1996); V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **59**, 1681 (1999); V.S. Stepanyuk, K. Wildberger, R. Zeller, P. Lang and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3 (1995).
- [17] S. Blugel, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 851 (1992).
- [18] M.J. López and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **50**, 1445 (1994), and unpublished results.
- [19] R.P. Gupta, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981); F. Ducastelle, *J. Physique (Paris)* **31**, 1055 (1970).
- [20] W.J. Hu, L.M. Mei and H. Li, *Solid State Comm.* **100**, 129 (1996).
- [21] D.A. Papaconstantopoulos, in *a Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York, 1986).
- [22] V. Heine, *Phys. Rev.* **153** 673 (1967)
- [23] L. Goodwin, A.J. Skinner and D.G. Pettifor, *Europhys. Lett.* **9** 701 (1989).
- [24] A. Vega and A. Mokrani, trabajo sin publicar.
- [25] E.K Parks, B.J Winters, T.D Klots, and S.J Riley, *J. Chem. Phys.* **vol 94** 1882 (1991).
- [26] Weissbluth, M. *Atoms and Molecules*, (Ed. Academic Press, NY 1978).
- [27] Hubbard, *J. Proc. Roy. Soc. A276* (1963) 238.
- [28] Heine, Volker *Solid State Physics* **Vol 35**. Edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull. Ed. Academic Press, NY (1980).

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.

Resumen

Se estudia la dependencia del momento magnético promedio por átomo en cúmulos pequeños de Ni como función de las deformaciones. Las geometrías iniciales provienen de simulaciones de dinámica molecular basados en potenciales semi-empíricos así como de simulaciones de Monte Carlo disponibles en la literatura, además de otras construídas sin tomar en cuenta criterios de minimización de energía. Los cúmulos se deforman de manera oblata y prolata, se estudian los cambios en el momento magnético como consecuencia de esta deformación. La estructura electrónica de los cúmulos se calcula de manera autoconsistente utilizando la aproximación de enlace fuerte considerando electrones $3d$, $4s$ y $4p$. Los resultados indican que los cambios en la componente d del momento magnético se pueden explicar en términos de cambios en la coordinación y la distancia interatómica, en el caso de las componentes s y p los cambios resultan difíciles de explicar en términos simples como coordinación y distancia.

Índice General

1	Introducción	3
2	Teoría	5
2.1	Estructura geométrica de los cúmulos de Ni	5
2.2	Estructura electrónica	14
3	Resultados. Momentos magnéticos	18
3.1	Hexaedro (5 átomos)	18
3.2	Octaedro (6 átomos)	20
3.3	Decaedro (7 átomos)	22
3.4	Icosaedro (13 átomos)	23
3.5	Tetraedro saturado (8 átomos)	25
3.6	Hexaedro saturado (11 átomos)	27
3.7	Antiprisma hexagonal centrado (15 átomos)	28
4	Momento magnético en cúmulos de níquel con área y volumen constantes	31
4.1	Área constante	31
4.1.1	Trigonal (6 átomos)	31
4.1.2	Antiprisma cuadrado (8 átomos)	32
4.1.3	Antiprisma hexagonal (14 átomos)	34
4.2	Volumen constante	36
4.2.1	Trigonal (6 átomos)	36
4.2.2	Antiprisma cuadrado (8 átomos)	36
4.2.3	Antiprisma hexagonal (14 átomos)	37
5	Conclusiones	39
A	Cálculo de la estructura electrónica	41
A.1	Determinantes de Slater.	41
A.2	Método de segunda cuantización.	42
A.2.1	Operadores de aniquilación y creación	42
A.2.2	Elementos de matriz de operadores	46
A.3	La aproximación de Hartree-Fock.	47
A.4	El hamiltoniano de Hubbard	49
A.4.1	Las correlaciones electrónicas	49

A.5 La densidad local de estados.	52
A.6 El método de recursión de Haydock	55
Bibliografía	60