

**MÉTODO NO-ORTOGONAL EN LA TÉCNICA DE AMARRE FUERTE:
TRANSFERIBILIDAD DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN.**

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

presenta:

Andrea Valentina Franco Lizarazo

Instituto de Física “Manuel Sandoval Vallarta”
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Septiembre de 2002

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Dr. Jesús Dorantes Dávila por aceptarme como estudiante, por el apoyo económico y porque a pesar de todo hizo posible la existencia de este trabajo.

Al Instituto de Física por brindarme todas las facilidades y el apoyo económico para realizar esta maestría.

A los maestros del Instituto de Física, especialmente a Boris Ivlev por devolverme el asombro para volver a creer en el encanto de esta ciencia, y a Antonio Morelos, que gracias a su insistencia sobre varios temas no permitió que me retirara antes de tiempo.

Al personal y a mis compañeros del Instituto de Física.

A Albert por ayudarme a continuar, a Emilio, Edgar y Jorge por su valiosa amistad.

A mi familia por su confianza y comprensión, y por haberme apoyado siempre sin reservas.

Índice General

Resumen	3
Introducción	5
1 Teoría	9
1.1 Hamiltoniano no relativista.	9
1.1.1 Aproximación de campo medio.	11
1.2 Teoría auto-consistente local.	13
1.2.1 Solución de las ecuaciones auto-consistentes.	16
1.3 Algoritmo para el cálculo de propiedades magnéticas.	17
2 Resultados y Discusión	19
2.1 Preliminares	19
2.2 Resultados	20
3 Conclusiones y Perspectivas	27
A Método de Recursión	29
Bibliografía	33

Resumen

Se presenta un método para determinar de manera local la dependencia del entorno de los elementos de matriz de uno y dos cuerpos t_{ij} y V_{ijkl} entre estados de una base ortogonal, en términos de los correspondientes elementos de matriz \tilde{t}_{ij} y \tilde{V}_{ijkl} entre orbitales no-ortogonales que tienen un traslape S_{ij} . Se derivan ecuaciones acopladas para t_{ij} y V_{ijkl} que tienen en cuenta el entorno local y los efectos de traslape autoconsistentemente. Se demuestra que las ecuaciones obtenidas pueden ser resueltas de manera muy simple. Se presenta una formulación que permite calcular las propiedades magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad de metales de transición, donde los algoritmos para el cálculo son mostrados de manera explícita. El método es aplicado a cúmulos de Ni paramagnético con diferentes estructuras y tamaños. La formulación local del método permite analizar el papel de los efectos de las interacciones de traslape para diferentes entornos locales.

Introducción

El estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de cúmulos de metales de transición ha sido un campo muy activo de investigación fundamental y tecnológica en los últimos años. Los sistemas magnéticos de baja dimensionalidad constituyen actualmente uno de los ingredientes definitivos en el desarrollo de nuevos dispositivos de grabación de información que se caracterizan por su alta densidad de almacenamiento a tamaños cada vez más pequeños. El interés sobre estos sistemas desde el punto de vista práctico y de la física fundamental ha cobrado fuerza desde que existe la evidencia de un gran aumento en la magnetización a medida que se disminuye la coordinación atómica [1, 2], además de que se ha confirmado la aparición de ordenamiento magnético en cúmulos de materiales que en su estructura de bulto no son ferromagnéticos [3].

Los sistemas de baja dimensionalidad (cúmulos, superficies, etc.) presentan una notable reducción en su simetría, que en conjunto con otros factores como la naturaleza de los enlaces en el cúmulo, los números de coordinación local y el tamaño mismo (número de átomos, n), traen como consecuencia la aparición de nuevos fenómenos no observados en el sólido. Lo anterior añade otro tópico interesante, que es el estudio de la evolución de una propiedad atómica hasta la característica correspondiente en el bulto. Estos sistemas se han estudiado desde diferentes puntos de vista, existen varios estudios experimentales que se basan en técnicas de deflexión Stern-Gerlach [2, 3], así como distintos tratamientos teóricos que incluyen métodos de primeros principios [4, 5, 6] y aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) [7, 8, 9], y por otro lado esquemas semi-empíricos de amarre fuerte, con distintas parametrizaciones [10]-[15] o en combinación con dinámica molecular [16]-[22]. En el campo experimental actualmente sigue habiendo algunas discrepancias en los resultados reportados para propiedades como el momento magnético (ver referencias [1] y [2]), que pueden derivarse del problema prevaecente en la determinación de la estructura de los cúmulos, en particular de los pequeños ($n < 100$), así como de la temperatura en la que fueron tomados los datos. En cuanto a los cálculos de primeros principios la dificultad principal es la restricción computacional que existe para considerar cúmulos de poco más de una

decena de átomos. Además de que la elección de la geometría del cúmulo, el espaciamiento interatómico, el conjunto base y el tipo de aproximación en los potenciales de intercambio y correlación generan notables diferencias en los resultados para los potenciales de ionización y los momentos magnéticos. Por lo anterior, resulta más práctico y provechoso utilizar Hamiltonianos de amarre fuerte en los que prevalece el tratamiento mecánico-cuántico de los sistemas a la vez que se mantiene un bajo costo computacional (permitiendo el cálculo para centenas de átomos que con otros métodos resulta prohibitivo), ya que se utiliza un conjunto base de orbitales tipo atómico para los electrones de valencia y se parametrizan las interacciones.

Muchos de los modelos de parametrización de amarre fuerte utilizan una base ortogonal para los orbitales atómicos por su fácil aplicabilidad, sin embargo estas bases dependen fuertemente del entorno local y a veces no se conocen explícitamente. En consecuencia los elementos de matriz del Hamiltoniano que se obtienen de una base ortogonal no son transferibles de un entorno a otro. Este punto es de radical importancia en el estudio de sistemas de baja dimensionalidad donde puede presentarse una gran variedad de configuraciones y efectos de superficie. Como ha sido señalado por muchos autores [23]-[27], [10, 17], es posible obtener un modelo de parametrización que sea transferible utilizando una base atómica no ortogonal. El procedimiento es el siguiente: primero se considera el Hamiltoniano \mathcal{H} para primeros vecinos con base no ortogonal, éste puede ser transformado en un Hamiltoniano H ortogonal utilizando la transformación de Löwdin [25]. Al aplicar amarre fuerte al Hamiltoniano H se obtiene una estructura de bandas equivalente a la que se obtendría si partieramos de un Hamiltoniano ortogonal para segundos vecinos. De manera que desde el punto de vista computacional resulta más apropiado tomar como punto de partida una base atómica no ortogonal. El método no sólo se aplica el caso en el que se considera traslape entre primeros vecinos sobre propiedades electrónicas de una partícula sino que se puede extender al caso de sistemas de muchas partículas interactuantes en donde los efectos de traslape tienen un papel vital en la determinación de las funciones de onda [26].

El objetivo es entonces desarrollar un método efectivo que sea computacionalmente rápido y que sea versátil de modo que permita calcular de manera confiable propiedades en sistemas con entornos distintos. Para lograr esta eficiencia hay que procurar utilizar el menor número posible de parámetros, mismos que se calculan para sistemas que han sido ampliamente estudiados para corroborar la veracidad del método. A través de la teoría propuesta estos parámetros se harán transferibles a sistemas complejos para los que los tratamientos *ab initio* no se aplican fácilmente. En este trabajo se combina la transferibilidad de los parámetros de interacción que corresponden a una base no ortogonal con la simplicidad algebraica de la

representación ortogonal.

Dentro del estudio de los sistemas de baja dimensionalidad, los sistemas constituidos por metales de transición proveen un interés adicional debido a sus propiedades magnéticas que en sí mismas constituyen un tema de importancia fundamental en la física de la materia condensada actualmente. Durante los últimos años, se ha confirmado con resultados experimentales que los cúmulos de metales de transición (bajo condiciones experimentales elegidas adecuadamente) presentan comportamiento superparamagnético, esto significa que los momentos magnéticos se mueven coherentemente de manera que la magnetización está dada por $M_n = n\langle\mu_n\rangle$. Los principales resultados que se han obtenido de estos experimentos se refieren al valor promedio del momento magnético por átomo $\langle\mu_n\rangle$ y su variación con la temperatura, estos datos se han reportado para cúmulos de Ni_n , Fe_n y Co_n con $n \leq 700$. En estos resultados se observa que para cúmulos pequeños, $\langle\mu_n\rangle$ presenta valores mucho más grandes que los correspondientes al sólido y que a medida que n aumenta, $\langle\mu_n\rangle$ disminuye, aunque no de forma monótona, hasta el valor del bulto que normalmente se alcanza en $n \approx 500 - 700$. Sin embargo, algunos cálculos teóricos existentes fallan en la determinación de los momentos magnéticos como función del tamaño. En efecto, en el caso de cúmulos de Ni, los momentos magnéticos obtenidos teóricamente subestiman de forma sistemática el resultado experimental $\langle\mu_n\rangle$, por ejemplo en el caso de $n \leq 13$ por alrededor de $0.3 - 0.6\mu_B$. En el caso de las teorías de amarre fuerte, esto puede ser debido a la pobre transferibilidad de los parámetros de interacción utilizados. En este trabajo, desarrollamos un formalismo que permite obtener de manera autoconsistente las propiedades magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad utilizando una buena transferibilidad de los parámetros de interacción. Los cálculos se llevarán a cabo de manera autoconsistente dentro del marco de la teoría de amarre fuerte, utilizando un hamiltoniano no-relativista para un sistema de electrones interactuantes. En el método se utiliza la aproximación de campo medio colineal. Para probar la funcionalidad de la teoría en sistemas de baja dimensionalidad aplicamos el método desarrollado al cálculo de las propiedades electrónicas de cúmulos de níquel paramagnético.

El desarrollo del trabajo se presenta de la siguiente manera: en el Capítulo 1, se exponen los fundamentos teóricos, el modelo mismo que se consideró para estudiar los sistemas de interés y el formalismo para la aplicación al cálculo de las propiedades magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad. Además, en este capítulo se proporciona un algoritmo de cálculo autoconsistente. En el Capítulo 2 se discuten los resultados obtenidos para diferentes configuraciones de cúmulos de níquel paramagnético. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

Capítulo 1

Teoría

En este capítulo se desarrolla el formalismo para el cálculo de las propiedades magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad en el método de amarre fuerte. En primer lugar, se presenta el Hamiltoniano que contiene los parámetros de interacción a uno y dos cuerpos con una base mínima en una base ortogonal. Enseguida, se desarrolla una teoría auto-consistente para la determinación de dichos parámetros a partir de una base no-ortogonal y de esa manera obtener una mejor transferabilidad de los parámetros en sistemas complejos. Finalmente, se presenta un algoritmo que combina, tanto el Hamiltoniano presentado como el método de obtención de los parámetros de interacción, para el cálculo de las propiedades magnéticas.

1.1 Hamiltoniano no relativista.

Los metales de transición tienen estados d con energías que son comparables a las de los estados de valencia s , haciendo que los primeros estén parcialmente llenos. Puesto que los estados d están más localizados, la interacción de traslape que proviene de los electrones s mantiene a los átomos suficientemente apartados de forma que los electrones d no se traslapan de manera relevante con los orbitales de los átomos vecinos, y en consecuencia las integrales de salto entre orbitales d son pequeñas. Esto significa que la descripción de los orbitales d con la teoría de amarre fuerte resulta más apropiada que la teoría del electrón libre. Por otro lado, en la serie $3d$ los estados d sólo están parcialmente llenos y a causa de las reglas de Hund, tienden a ser completa o predominantemente del mismo espín. Con esta alineación de los espines, el principio de exclusión de Pauli prohíbe que haya más de un electrón en un mismo estado molecular, esto hace que exista un balance entre la energía cinética de los electrones que no favorece el alineamiento, y la interacción de intercambio que favorece el alineamiento. Este comportamiento es el origen de las propiedades magnéticas de los metales

de transición.

El Hamiltoniano del sistema se determina con la ecuación de Shrödinger no relativista para los electrones de valencia s, p y d , y se desarrolla un operador de campo $\hat{\psi}_\sigma(r) = \sum_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(r) \hat{c}_{i\alpha\sigma}$ en un conjunto de orbitales $\phi_{i\alpha}(r)$ centrados en cada átomo i . Estos orbitales son de la forma $\phi_{i\alpha}(r) = \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)$, donde \vec{R}_i corresponde a la posición del átomo i , y α se refiere a los diferentes orbitales s, p y d . $\hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger$ ($\hat{c}_{i\alpha\sigma}$) es el operador de creación (aniquilación) de un electrón con espín σ y sitio atómico i en el orbital α . Con lo anterior, el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = H_0 + \hat{V}, \quad (1.1)$$

$$H_0 = \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}, \quad (1.2)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{ijkl} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma'}^\dagger c_{k\gamma\sigma'} c_{l\delta\sigma}. \quad (1.3)$$

Además, la integral de salto entre el orbital β en el sitio j y el orbital α del sitio i está dada por:

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = t(R_i - R_j) = \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} \right] \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r, \quad (1.4)$$

donde $\varepsilon_{i\alpha}^0 = t_{ii}^{\alpha\alpha}$ representa el nivel de energía, sin considerar interacciones electrónicas, correspondiente a un electrón del orbital α en el sitio i . Las integrales de Coulomb que describen las transiciones de un par de electrones de los orbitales $k\gamma$ y $l\delta$ a los orbitales $i\alpha$ y $j\beta$, están dadas por:

$$V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \int d^3r d^3r' \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_\beta^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_\gamma(\vec{r} - \vec{R}_k) \phi_\delta(\vec{r} - \vec{R}_l). \quad (1.5)$$

Dentro del potencial de interacción \hat{V} , los términos intra-atómicos son los que dominan en el estudio de las propiedades magnéticas. Estos términos dan origen a las reglas de Hund que son responsables de la formación de los momentos magnéticos locales en los metales de transición $3d$. Por lo tanto, se consideran en primera aproximación, únicamente los términos intra-atómicos de Coulomb ($i = j = k = l$). Las contribuciones inter-atómicas se incluyen como una corrección de campo medio al potencial de una partícula $V_{\text{ext}} = V_{\text{core}} + V_{\text{inter}}$. De esta manera, los términos inter-atómicos apantallan de una manera eficiente el potencial

generado por los iones más allá de los primeros o segundos vecinos. Las integrales de Coulomb $V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ son de manera general proporcionales al producto del traslape entre $\phi_{i\alpha}$ y $\phi_{l\delta}$, y entre $\phi_{j\beta}$ y $\phi_{k\gamma}$. En consecuencia, es posible simplificar aún más el Hamiltoniano de interacción si se retienen explícitamente sólo los términos que involucran a lo más dos orbitales diferentes, es decir, los términos directos $i\alpha = l\delta$ y $j\beta = k\gamma$, y los términos de intercambio $i\alpha = k\gamma$ y $j\beta = l\delta$ (aproximación a dos centros). El término de interacción toma la forma,

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left\{ \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\bar{\sigma}} + \sum_{\alpha\neq\beta} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma} - \sum_{\alpha\neq\beta} J_{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\alpha\bar{\sigma}} \hat{c}_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\beta\sigma} \right\}, \quad (1.6)$$

donde $U_{\alpha\beta} = U_{iii}^{\alpha\beta\beta\alpha}$ y $J_{\alpha\beta} = U_{iii}^{\alpha\beta\alpha\beta}$ son respectivamente las integrales de Coulomb directas y de intercambio entre orbitales α y β del átomo i .

1.1.1 Aproximación de campo medio.

La expresión (1.6) para el potencial de interacción \hat{V} se puede redefinir en términos de los números $\nu_{i\alpha\sigma}$ y $\zeta_{i\alpha}^+$ [$\zeta_{i\alpha}^+ \in \mathbb{C}$, $(\zeta_{i\alpha}^+)^* = \zeta_{i\alpha}^-$] con el uso de,

$$\begin{aligned} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} &= \nu_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} + \nu_{i\beta\sigma'} \hat{n}_{i\alpha\sigma} - \nu_{i\alpha\sigma} \nu_{i\beta\sigma'} + \\ &+ (\hat{n}_{i\alpha\sigma} - \nu_{i\alpha\sigma})(\hat{n}_{i\beta\sigma'} - \nu_{i\beta\sigma'}), \end{aligned}$$

y

$$\hat{s}_{i\alpha}^+ \hat{s}_{i\beta}^- = \zeta_{i\alpha}^+ \hat{s}_{i\beta}^- + \zeta_{i\beta}^- \hat{s}_{i\alpha}^+ - \zeta_{i\alpha}^+ \zeta_{i\beta}^- + (\hat{s}_{i\alpha}^+ - \zeta_{i\alpha}^+)(\hat{s}_{i\beta}^- - \zeta_{i\beta}^-),$$

para obtener,

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{V}_1 + \hat{V}_2, \\ \hat{V}_1 &= \sum_{i\alpha\sigma} \left(\sum_{\beta\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \nu_{i\beta\sigma'} \right) \hat{n}_{i\alpha\sigma} - \\ &- \sum_{i\alpha} \left[\left(\sum_{\beta\neq\alpha} J_{\alpha\beta} \zeta_{i\beta}^- \right) \hat{s}_{i\alpha}^+ + \left(\sum_{\beta\neq\alpha} J_{\alpha\beta} \zeta_{i\beta}^+ \right) \hat{s}_{i\alpha}^- \right] - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \nu_{i\alpha\sigma} \nu_{i\beta\sigma'} + \sum_{\alpha\neq\beta} J_{\alpha\beta} \zeta_{i\alpha}^+ \zeta_{i\beta}^-, \\ \hat{V}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i\alpha\beta \\ \sigma\sigma'}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} (\hat{n}_{i\alpha\sigma} - \nu_{i\alpha\sigma}) (\hat{n}_{i\beta\sigma'} - \nu_{i\beta\sigma'}) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha\neq\beta} J_{\alpha\beta} [(\hat{s}_{i\alpha}^+ - \zeta_{i\alpha}^+) (\hat{s}_{i\beta}^- - \zeta_{i\beta}^-) + \text{h.c.}]. \end{aligned}$$

La aproximación de campo medio se obtiene al despreciar el término de fluctuaciones (o correlación) \hat{V}_2 y con la elección de $\nu_{i\alpha\sigma}$ y $\zeta_{i\alpha}^+$ tales que la energía del estado base de $H_1 = H_0 + \hat{V}_1$ sea mínima. Las condiciones

$$\frac{\partial \langle H_1 \rangle}{\partial \nu_{i\alpha\sigma}} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \langle H_1 \rangle}{\partial \zeta_{i\alpha}^+} = 0,$$

derivan en las ecuaciones autoconsistentes

$$\begin{aligned} \nu_{i\alpha\sigma} &= \langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle, \\ \zeta_{i\alpha}^+ &= \langle \hat{s}_{i\alpha}^+ \rangle, \end{aligned}$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica el promedio sobre el estado base de H_1 . En el presente trabajo se supondrá que los momentos magnéticos son colineales, i.e., $\zeta_{i\alpha}^+ = 0, \forall i\alpha$. El estado colineal siempre es una solución autoconsistente. Si $\zeta_{i\alpha}^+ = 0$, los estados propios de H_1 son productos de estados con espín \uparrow y espín \downarrow , entonces $\langle \hat{s}_{i\alpha}^+ \rangle = 0$. Sin embargo, algunas veces es posible encontrar soluciones de menor energía con arreglos no colineales de las polarizaciones locales de espín. Esto se presenta cuando existen frustraciones magnéticas, por ejemplo, en cúmulos compactos antiferromagnéticos.

Finalmente, en la aproximación de campo medio colineal el Hamiltoniano está dado por:

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma}, \quad (1.7)$$

con

$$\varepsilon_{i\alpha\sigma} = \varepsilon_{i\alpha}^0 + \sum_{\beta} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}/2) \nu_{i\beta} - \frac{\sigma}{2} \sum_{\beta} J_{\alpha\beta} \mu_{i\beta}. \quad (1.8)$$

Aquí, $\nu_{i\beta} = \langle \hat{n}_{i\beta\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\beta\downarrow} \rangle$ y $\mu_{i\beta} = \langle \hat{n}_{i\beta\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\beta\downarrow} \rangle$ son los números de ocupación y el momento de espín del orbital $i\beta$, respectivamente. El promedio de la ocupación electrónica $\langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle$ se calcula de manera autoconsistente bajo la condición

$$\langle \hat{n}_{i\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon,$$

donde $\rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ es la densidad local de estados de $\alpha\sigma$ en el sitio i y ε_F es la energía del último nivel ocupado (energía de Fermi). Esta densidad local de estados está relacionada con la función de Green

$$\rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\varepsilon) \},$$

donde $G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\varepsilon)$ son los elementos diagonales del operador función de Green [$G = (\varepsilon - H)^{-1}$], que se calculan aplicando el método de recursión de Haydock (ver Apéndice A).

1.2 Teoría auto-consistente local: transferibilidad de los parámetros de interacción.

Con la aplicación del método de amarre fuerte en el estudio de propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas complejos, surge un problema determinante que es la transferibilidad de los parámetros de interacción, desde el entorno atómico local donde fueron calculados (por ejemplo, el sólido cristalino) hacia el entorno atómico local del sistema que se está estudiando (por ejemplo, cúmulos, superficies, estructuras multicapas). Se puede entender la transferibilidad de parámetros de interacción considerando que para un átomo aislado los únicos parámetros de interacción que intervienen son precisamente los que se refieren a sus niveles de energía. Para un dímero, además de los niveles correspondientes a cada uno de los átomos hay que considerar las integrales de salto, puesto que un electrón puede brincar de un átomo a otro. En el caso que nos compete, tenemos un sistema de n átomos de metales de transición, para los que consideramos los mismos parámetros de interacción que antes pero teniendo en mente las posibles modificaciones que aparezcan en dichos parámetros de interacción como resultado del nuevo entorno atómico. El problema de la transferibilidad de los parámetros de interacción (t_{ij} , V_{ijkl}) puede superarse si se representan en términos de un conjunto base no ortogonal puesto que es más localizado, aunque esto implica una complejidad mayor en el álgebra involucrada. En la práctica, es común transferir directamente los parámetros de interacción del sólido cristalino al sistema no periódico a pesar de la dependencia con el entorno local. Entonces, por un lado se tiene que con el fin de simplificar la tarea algebraica es conveniente trabajar con conjuntos base ortogonales, pero para propósitos de transferibilidad es mejor usar conjuntos base no ortogonales. De lo anterior parece evidente que lo ideal es contar con una teoría híbrida que tome en cuenta ambos aspectos del problema: la localidad y la sencillez algebraica.

A continuación se describe una teoría autoconsistente local de las interacciones de traslape en el método de amarre fuerte [11]. Consideramos el Hamiltoniano

$$H = \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_{ijkl} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l. \quad (1.9)$$

Los parámetros ortogonales de H , t_{ij} y V_{ijkl} , se pueden relacionar con parámetros con mejor transferibilidad, que son los de la base no ortogonal \tilde{t}_{ij} y \tilde{V}_{ijkl} , usando la transformación de Löwdin [25]

$$H_{ij} = \sum_{lk} [(1 + S)^{-1/2}]_{il} \tilde{H}_{lk} [(1 + S)^{-1/2}]_{kj}, \quad (1.10)$$

o bien,

$$t_{ij} = \sum_{lk} [(1+S)^{-1/2}]_{il} \tilde{t}_{lk} [(1+S)^{-1/2}]_{kj}, \quad (1.11)$$

y

$$V_{ijkl} = \sum_{i'j'k'l'} [(1+S)^{-1/2}]_{ii'} [(1+S)^{-1/2}]_{jj'} \tilde{V}_{i'j'k'l'} [(1+S)^{-1/2}]_{k'k} [(1+S)^{-1/2}]_{l'l}. \quad (1.12)$$

Estas ecuaciones relacionan los elementos matriciales H_{ij} del Hamiltoniano de una sola partícula referidos a la base ortonormal de Löwdin ($\psi_i = \sum_j (S^{-1/2})_{ij} \phi_j$) con los elementos matriciales \tilde{H}_{ij} referidos a la base no ortogonal de funciones de onda, cuyas integrales de traslape vienen dadas por $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. El índice i se refiere al átomo i y al orbital α y el índice j se refiere al átomo j y al orbital β . Los elementos matriciales con índice repetido se identifican con los niveles de energía $H_{ii} = \varepsilon_i$ ($\tilde{H}_{ii} = \tilde{\varepsilon}_i$) mientras que los elementos H_{ij} (\tilde{H}_{ij}) con $i \neq j$ corresponden a las integrales de salto. Para introducir la aproximación autoconsistente local, se desarrolla $(1+S)^{-1/2}$ en series de Taylor alrededor de 1.

$$(1+S)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}S + \frac{3}{8}S^2 + O(S^3). \quad (1.13)$$

Si se sustituye la ecuación (1.13) en la (1.11), queda:

$$\begin{aligned} t_{ij} &= \tilde{t}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_l (S_{il} \tilde{t}_{lj} + \tilde{t}_{il} S_{lj}) + \\ &+ \frac{3}{8} \sum_{l,k} (S_{il} \tilde{t}_{lk} S_{kj} + \tilde{t}_{il} S_{lk} S_{kj} + S_{il} S_{lk} \tilde{t}_{kj}) + \dots \end{aligned} \quad (1.14)$$

Hay que notar que los t_{ij} dependen del entorno de los átomos i y j a través de las sumatorias que involucran a los orbitales l, k , etc. de los átomos vecinos de i y j . Es claro entonces que diferentes entornos locales de los orbitales i y j producen diferentes t_{ij} . Si en la ecuación (1.14) se desprecian los términos superiores al primer orden, se obtiene

$$t_{ij} = \tilde{t}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_l (S_{il} \tilde{t}_{lj} + \tilde{t}_{il} S_{lj}). \quad (1.15)$$

Para obtener una ecuación autoconsistente que incluya todos los órdenes en S se sustituye \tilde{t}_{ij} con t_{ij} ,

$$t_{ij}^{(1)} = \tilde{t}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_l (S_{il} t_{lj}^{(1)} + t_{il}^{(1)} S_{lj}). \quad (1.16)$$

La ecuación anterior contiene exactamente el mismo orden en S que la ecuación (1.14), a pesar de que los coeficientes de los términos de segundo orden y más altos, no son iguales en ambas ecuaciones. En consecuencia, $t_{ij}^{(1)}$ difiere del resultado exacto t_{ij} excepto en algunos casos particulares (por ejemplo, $[S, \tilde{T}] = 0$). Sin embargo, la solución de la ecuación (1.16) siempre satisface una importante regla de suma, $\text{Tr}(T^{(1)}) = \text{Tr}(T)$. Para mostrar esto, por simplicidad se escribe (1.16) en forma matricial y se procede como sigue,

$$\begin{aligned}\tilde{T} &= \frac{1}{2} \left(T^{(1)}(1+S) + (1+S)T^{(1)} \right), \\ (1+S)^{-\frac{1}{2}}\tilde{T}(1+S)^{-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} \left[(1+S)^{-\frac{1}{2}}T^{(1)}(1+S)^{\frac{1}{2}} + (1+S)^{\frac{1}{2}}T^{(1)}(1+S)^{-\frac{1}{2}} \right].\end{aligned}$$

Ahora se utiliza la propiedad de conmutación de la traza $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB)$,

$$\begin{aligned}\text{Tr} \left((1+S)^{-\frac{1}{2}}\tilde{T}(1+S)^{-\frac{1}{2}} \right) &= \frac{1}{2} \left[\text{Tr} \left((1+S)^{-\frac{1}{2}}T^{(1)}(1+S)^{\frac{1}{2}} \right) + \text{Tr} \left((1+S)^{\frac{1}{2}}T^{(1)}(1+S)^{-\frac{1}{2}} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\text{Tr} \left((1+S)^{\frac{1}{2}}(1+S)^{-\frac{1}{2}}T^{(1)} \right) + \text{Tr} \left((1+S)^{-\frac{1}{2}}(1+S)^{\frac{1}{2}}T^{(1)} \right) \right],\end{aligned}$$

y apartir de la ecuación (1.11) se obtiene:

$$\text{Tr}(T) = \text{Tr} \left(T^{(1)} \right).$$

La consecuencia más importante de este resultado es que el centro de gravedad del espectro electrónico derivado de $t_{ij}^{(1)}$ es exacto. De este modo, en la densidad de estados electrónicos no aparecen desplazamientos falsos que puedan causar errores en la energía o en las fuerzas interatómicas. Además, el acoplamiento autoconsistente entre los $t_{ij}^{(1)}$ en la ecuación (1.16), ofrece una descripción más detallada de la configuración geométrica del sistema, ya que las correcciones de traslape tanto para las integrales de salto $t_{ij}^{(1)}$ como para los niveles de energía $t_{ii}^{(1)}$ involucran el entorno de los orbitales vecinos l a través de $t_{lj}^{(1)}$ y $t_{il}^{(1)}$. *Tales efectos son particularmente importantes en sistemas complejos donde los átomos tienen diferentes entornos locales.*

La ecuación (1.16) se puede mejorar sistemáticamente incluyendo órdenes superiores en S . Los coeficientes de las aproximaciones sucesivas se determinan mediante la condición de que la ecuación autoconsistente y el resultado exacto sean iguales hasta el orden considerado. De esta manera, la aproximación autoconsistente a segundo orden para t_{ij} está dada por,

$$\begin{aligned}t_{ij}^{(2)} &= \tilde{t}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_l (S_{il}t_{lj}^{(2)} + t_{il}^{(2)}S_{lj}) + \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{l,k} (t_{il}^{(2)}S_{lk}S_{kj} + S_{il}S_{lk}t_{kj}^{(2)} - 2S_{il}t_{lk}^{(2)}S_{kj}).\end{aligned}\tag{1.17}$$

Es fácil obtener las ecuaciones de orden mayor, por ejemplo para orden tres, en forma matricial, se obtiene:

$$\begin{aligned} T^{(3)} &= \tilde{T} - \frac{1}{2}(T^{(3)}S + ST^{(3)}) + \frac{1}{8}(T^{(3)}S^2 + S^2T^{(3)} - 2ST^{(3)}S) + \\ &+ \frac{1}{16}(ST^{(3)}S^2 + S^2T^{(3)}S - T^{(3)}S^3 - S^3T^{(3)}). \end{aligned} \quad (1.18)$$

Sin embargo, nada indica que exista la necesidad de ir más allá para mejorar la precisión de los resultados, al menos en lo que concierne a metales de transición.

Siguiendo el mismo procedimiento se obtienen las ecuaciones autoconsistentes para las interacciones entre dos partículas V_{ijkl} en la representación ortogonal en términos de las interacciones \tilde{V}_{ijkl} en la base no ortogonal. La aproximación autoconsistente de primer orden para V_{ijkl} es

$$V_{ijkl}^{(1)} = \tilde{V}_{ijkl} - \frac{1}{2} \sum_m (S_{im}V_{mjkl}^{(1)} + S_{jm}V_{imkl}^{(1)} + V_{ijml}^{(1)}S_{mk} + V_{ijkm}^{(1)}S_{ml}). \quad (1.19)$$

1.2.1 Solución de las ecuaciones auto-consistentes.

Las ecuaciones (1.16), (1.17) y (1.19) se pueden resolver eficientemente por métodos de iteración numérica. Para este propósito, hay que notar que las ecuaciones auto-consistentes que llegan hasta una suma de orden infinito en S , son siempre lineales en los parámetros $t_{ij}^{(1)}$, $t_{ij}^{(2)}$ y $V_{ijkl}^{(1)}$. Por ejemplo, la ecuación (1.16) puede re-escribirse en la forma

$$\sum_{\alpha} A_{\beta\alpha} x_{\alpha} - b_{\beta} = 0, \quad (1.20)$$

donde $x_{\alpha} \equiv t_{ij}^{(1)}$, $b_{\beta} \equiv \tilde{t}_{ij}$ y $A_{\beta\alpha} \equiv A_{(ij),(mn)} = \delta_{im}\delta_{jn} + \frac{1}{2}(\delta_{jn}S_{im} + \delta_{im}S_{nj})$. La matriz A es poco densa y por eso no es muy eficiente resolver el sistema lineal (1.20) por métodos que requieren guardar a A (por ejemplo, transformación de Householder). En cambio, se considera la forma cuadrática

$$Q^{(1)}(\vec{x}) = \frac{1}{2}\vec{x} \cdot A\vec{x} - \vec{b} \cdot \vec{x} = \frac{1}{2}Tr\{(T^{(1)})^2 (1 + S)\} - Tr\{T^{(1)}\tilde{T}\}, \quad (1.21)$$

que se obtiene integrando la ecuación (1.20) con respecto a \vec{x} . El mínimo de $Q^{(1)}$ conduce a la solución de (1.20) [29]. Puesto que el término cuadrático $\vec{x} \cdot A\vec{x}$ es positivo para todo $\vec{x} \neq 0$, la expresión (1.20) tiene solución única, y puede ser obtenida numéricamente en (*a lo más*) N pasos de iteración, donde N es el número de variables desconocidas.

En el caso que compete, el uso del método de minimización del gradiente conjugado es particularmente eficiente, puesto que las expresiones analíticas para las minimizaciones intermedias se pueden obtener, aprovechando el hecho de que A es poco densa. En efecto,

dada una dirección fija $\vec{l} \in R^N$ ($l_\alpha \equiv L_{ij}$, $\alpha = 1, \dots, N$), el mínimo de $Q^{(1)}(\vec{x} + \lambda\vec{l})$ con respecto a λ se alcanza para

$$\lambda^{(1)} = -\frac{\text{Tr}\{L(T^{(1)} + \frac{1}{2}(ST^{(1)} + T^{(1)}S)) - L\tilde{T}\}}{\text{Tr}\{L^2(1+S)\}}. \quad (1.22)$$

Para la ecuación auto-consistente de segundo orden (1.17) la forma cuadrática correspondiente es:

$$\begin{aligned} Q^{(2)}(\vec{x}) &= \frac{1}{2}\vec{x} \cdot A\vec{x} - \vec{b} \cdot \vec{x}, \\ &= \frac{1}{2}\text{Tr}\{(T^{(2)})^2(1+S)\} + \frac{1}{8}\text{Tr}\{(T^{(2)}S - ST^{(2)})^2\} - \text{Tr}\{T^{(2)}\tilde{T}\}, \end{aligned} \quad (1.23)$$

y las minimizaciones intermedias están dadas por:

$$\lambda^{(2)} = -\frac{\text{Tr}\{LT^{(2)} + \frac{1}{2}(ST^{(2)} + T^{(2)}S) + \frac{1}{8}(2ST^{(2)}S - T^{(2)}S^2 - S^2T^{(2)}) - L\tilde{T}\}}{\text{Tr}\{L^2(1+S)\} + \frac{1}{8}\text{Tr}\{(LS - SL)^2\}}. \quad (1.24)$$

Cada iteración involucra del orden de $N^{3/2}$ operaciones. Para aplicaciones prácticas el número de iteraciones N es mucho más pequeño que N (para sistemas grandes es típicamente $N \approx N/20$). Además, para optimizaciones estructurales (por ejemplo, relajación de la superficie, absorción química, etc.) o simulaciones dinámicas, la solución de una geometría calculada previamente brinda un excelente punto de partida que conduce a alcanzar la convergencia para N muy pequeño.

1.3 Algoritmo para el cálculo de propiedades magnéticas.

La aplicación de esta teoría al magnetismo de baja dimensionalidad se puede obtener de manera directa, como se explica a continuación. Para calcular las propiedades electrónicas y magnéticas se considera el Hamiltoniano descrito en las ecuaciones (1.7) y (1.8). La forma en que se logra la auto-consistencia para el sistema tratado se ve en la Figura 1.1, donde el índice 0 se refiere al sistema que se quiere estudiar y b se refiere al bulto o volumen. ε_{i0}^α es el nivel de energía en el sitio i y el orbital α . ν_0^α y ν_b^α es la carga del orbital α en el sistema tratado y en el bulto, respectivamente.

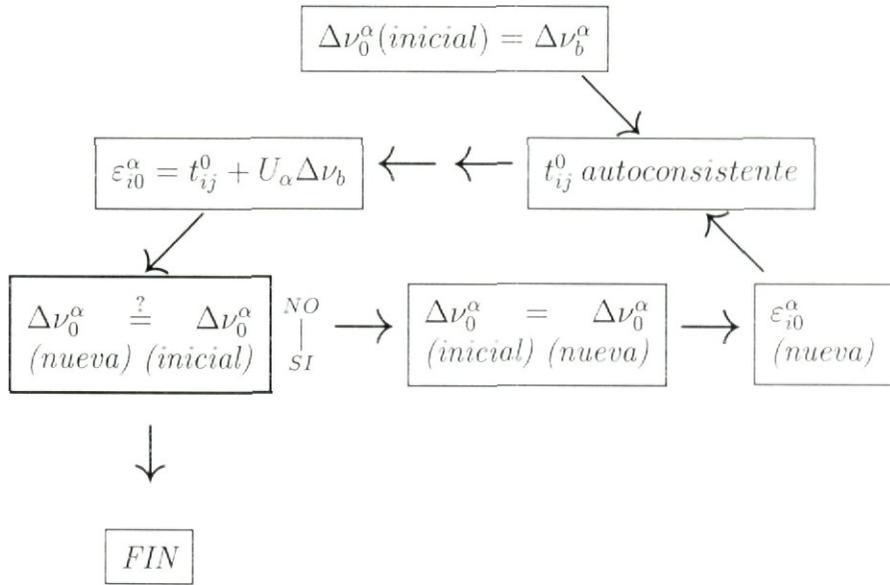


Figura 1.1. Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de las propiedades magnéticas en un sistema complejo.

Capítulo 2

Resultados y Discusión

2.1 Preliminares

Los parámetros de interacción aplicados a un sistema dado se obtienen de la teoría desarrollada en el capítulo anterior. Con la finalidad de discutir los efectos de las interacciones de traslape en los sistemas de baja dimensionalidad recordemos las ecuaciones más importantes de esta teoría. De acuerdo a la ecuación autoconsistente a primer orden, los parámetros de interacción están dados por,

$$\begin{aligned} t_{ij}^{\alpha\beta} &= \tilde{t}_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\gamma \\ l \neq i}} (S_{il}^{\alpha\gamma} t_{lj}^{\gamma\beta} + \sum_{\substack{l,\gamma \\ l \neq j}} t_{il}^{\alpha\gamma} S_{lj}^{\gamma\beta}) + \dots, \\ \varepsilon_{i\alpha} &= \tilde{\varepsilon}_{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\gamma \\ l \neq i}} (S_{il}^{\alpha\gamma} t_{li}^{\gamma\beta} + t_{il}^{\alpha\gamma} S_{li}^{\gamma\beta}) + \dots. \end{aligned} \quad (2.1)$$

La ecuación anterior nos indica que $t_{ij}^{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{i\alpha}$ dependen del entorno local (por ejemplo, el número de coordinación local z) de los átomos i y j , puesto que la suma corre para primeros vecinos hasta todos los órdenes. Los átomos arriba de la superficie que se omiten tienen como resultado modificaciones en $\psi_{i\alpha}$ con respecto al sólido. Notemos que los cambios de las integrales $t_{ij}^{\alpha\beta}$ en entornos atómicos diferentes son pequeños, puesto que $t_{ij}^{\alpha\beta} \simeq \tilde{t}_{ij}^{\alpha\beta} - S_{ij}^{\alpha\beta} (\varepsilon_{i\alpha} + \varepsilon_{j\beta})/2$. Por el contrario, la energía $\varepsilon_{i\alpha}$ depende fuertemente del número de coordinación local z , ya que $\varepsilon_{i\alpha} \simeq \tilde{\varepsilon}_{i\alpha} - z(S_{ij}^{\alpha\gamma} t_{ji}^{\alpha\gamma} + t_{ij}^{\alpha\gamma} S_{ji}^{\gamma\alpha})/2$. Hay que notar que el efecto de la interacción de traslape es mayor para los electrones sp que para los electrones d , ya que los electrones sp están más deslocalizados y por ende tienen mayores $S_{ij}^{\alpha\gamma}$.

Además del estudio de las propiedades de las interacciones de una partícula en sistemas de baja dimensionalidad es importante considerar la posible dependencia del entorno de las interacciones entre dos partículas V_{ijkl} . Estas interacciones de Coulomb se modelan

frecuentemente mediante las integrales de Coulomb directas $U_{ij} \equiv V_{ijji}$ y las integrales de intercambio $J_{ij} \equiv V_{ijij}$. En dichas aproximaciones U_{ij} y J_{ij} son usualmente parámetros efectivos cuyos valores están renormalizados por efectos de apantallamiento y correlaciones entre bandas más allá del conjunto base mínimo de amarre fuerte. Estas contribuciones de muchos cuerpos que también pueden depender del entorno no se consideran aquí. Sin embargo, la expresión (1.19) permite estimar el papel de la no ortogonalidad de los orbitales en el valor de dichos parámetros. Esto es interesante dentro del contexto del magnetismo de baja dimensionalidad, puesto que los cambios en J_n como función del número de coordinación local z pueden causar cambios adicionales en el comportamiento magnético que no están relacionados directamente con el espectro de una partícula. Con las aproximaciones $V_{mjji}^{(1)} \simeq S_{mi}V_{ijji}^{(1)}$, $V_{mjiij}^{(1)} \simeq S_{mi}V_{ijij}^{(1)}$, etc. y despreciando los términos distintos de $V_{ijji}^{(1)}$ y $V_{ijij}^{(1)}$, la ecuación (1.19) nos lleva a $U_{ij}^{(1)} \simeq \tilde{U}_{ij}/(1 + 2z S^2)$ y $J_{ij}^{(1)} \simeq \tilde{J}_{ij}/(1 + 2z S^2)$, donde S representa el traslape promedio entre primeros vecinos. Para los electrones d en metales de transición $S_d \simeq 0.025$. Entonces, el efecto de la no ortogonalidad tiene como resultado una disminución de J_{dd} y U_{dd} de alrededor de 1.5% en el sólido ($z = 12$) con respecto al átomo ($z = 0$). Para los electrones sp , $S_{sp} \simeq 0.3$. El cambio en U_{sp} entre el átomo y el sólido, como resultado de los efectos de traslape, se estima en 7%.

La reducción en el número de coordinación z produce un incremento en la repulsión entre los orbitales atómicos y esto se ve reflejado en el cambio de forma de esos orbitales. De hecho, a medida que z disminuye, los orbitales ortogonalizados se parecen más a los estados de una base no ortogonal, los cuales están más localizados y por ende dan lugar a integrales de repulsión de Coulomb intra-atómica mayores.

2.2 Resultados

Con el fin de estimar la capacidad que tienen las ecuaciones (1.16) y (1.17) para modelar adecuadamente la dependencia del entorno de la estructura electrónica de los sistemas de baja dimensionalidad se calculó la estructura de bandas del bulto paramagnético de Ni fcc para el que los efectos de traslape se pueden calcular de manera exacta usando la ecuación (1.11). Los parámetros no ortogonales para Ni son tomados de la Ref. [31]. Estos parámetros corresponden a una base mínima de electrones spd y fueron obtenidos ajustando la estructura de banda a cálculos de primeros principios utilizando el método de *ondas planas aumentadas*, considerando hasta segundos vecinos. En la Fig. 2.1 se muestran los resultados considerando diferentes aproximaciones en la teoría. Las líneas sólidas son obtenidas utilizando los parámetros ortogonales a primer orden $t_{ij}^{(1)}$, mientras que las líneas punteadas incluyen los efectos de traslape de manera exacta. Se consideran diferentes entornos locales para resolver

las ecuaciones autoconsistentes [Ecs. (1.16) y (1.17)]. Los resultados mostrados en las figuras 2.1 (a), 2.1 (b) y 2.1 (c) se refieren, respectivamente a cálculos donde las integrales de salto $t_{ij}^{(1)}$ más allá de segundos, terceros y cuartos vecinos son despreciadas. Nuestra formulación local puede ser explotada para cuantificar el efecto de los traslapes de las diferentes interacciones entre los vecinos. En efecto, si uno toma los parámetros $t_{ij}^{(1)}$ solamente hasta el rango de las interacciones de \tilde{t}_{ij} y S_{ij} , es decir, hasta segundos vecinos, [los resultados que se obtienen son mostrados en Fig. 2.1 (a)], las discrepancias con respecto a los resultados exactos se encuentran en los estados *sp* ($\Delta\varepsilon \simeq 2$ eV) en el punto Γ . Al incluir terceros o cuartos vecinos estas discrepancias prácticamente desaparecen [ver Figuras 2.1 (b) y 2.1 (c)]. Estos resultados muestran sin lugar a dudas el poder del método autoconsistente de las interacciones de traslape.

El hecho de que nuestro método autoconsistente proporcione buenos resultados para el bulto periódico, no necesariamente implica que el método funcione de la misma manera para sistemas complejos sin periodicidad, donde la mayoría de los átomos tienen distinto entorno local. Para investigar este problema calculamos el espectro electrónico de una partícula en cúmulos de Ni. En estos casos, los efectos de las interacciones de traslape también pueden ser calculados de manera exacta utilizando la ecuación (1.11). La densidad electrónica de estados de Ni₁₃ (paramagnético) con diferentes estructuras es mostrada en Figs. 2.2, 2.3 y 2.4. Las líneas sólidas se refieren a resultados aproximados utilizando (a) aproximación a primer orden y (b) a segundo orden. Las líneas punteadas corresponden a resultados incluyendo interacciones de traslape de manera exacta. En la Fig. 2.2 los resultados obtenidos utilizando primer y segundo orden en la aproximación [Fig. 2.2 (a) y (b) respectivamente] se comparan de manera excelente con los resultados exactos. Estos resultados no se obtienen de manera casual, dada la riqueza y complejidad del espectro electrónico del cúmulo considerado.

De manera similar, en las figuras 2.3 y 2.4 se muestran los resultados para Ni₁₃ considerando estructuras bcc e icosaedral (ico) respectivamente. Vale la pena notar la concordancia excelente de los resultados aproximados con los exactos.

El método propuesto también proporciona resultados excelentes si se consideran cúmulos más grandes. En la Fig. 2.5 se muestran los resultados para Ni₁₉ considerando una estructura fcc. Lo más impactante de los resultados es la misma localización de los estados electrónicos con respecto al espectro exacto. Esto es debido, como ya fue explicado anteriormente, a la conservación de la traza en el método aproximado auto-consistente.

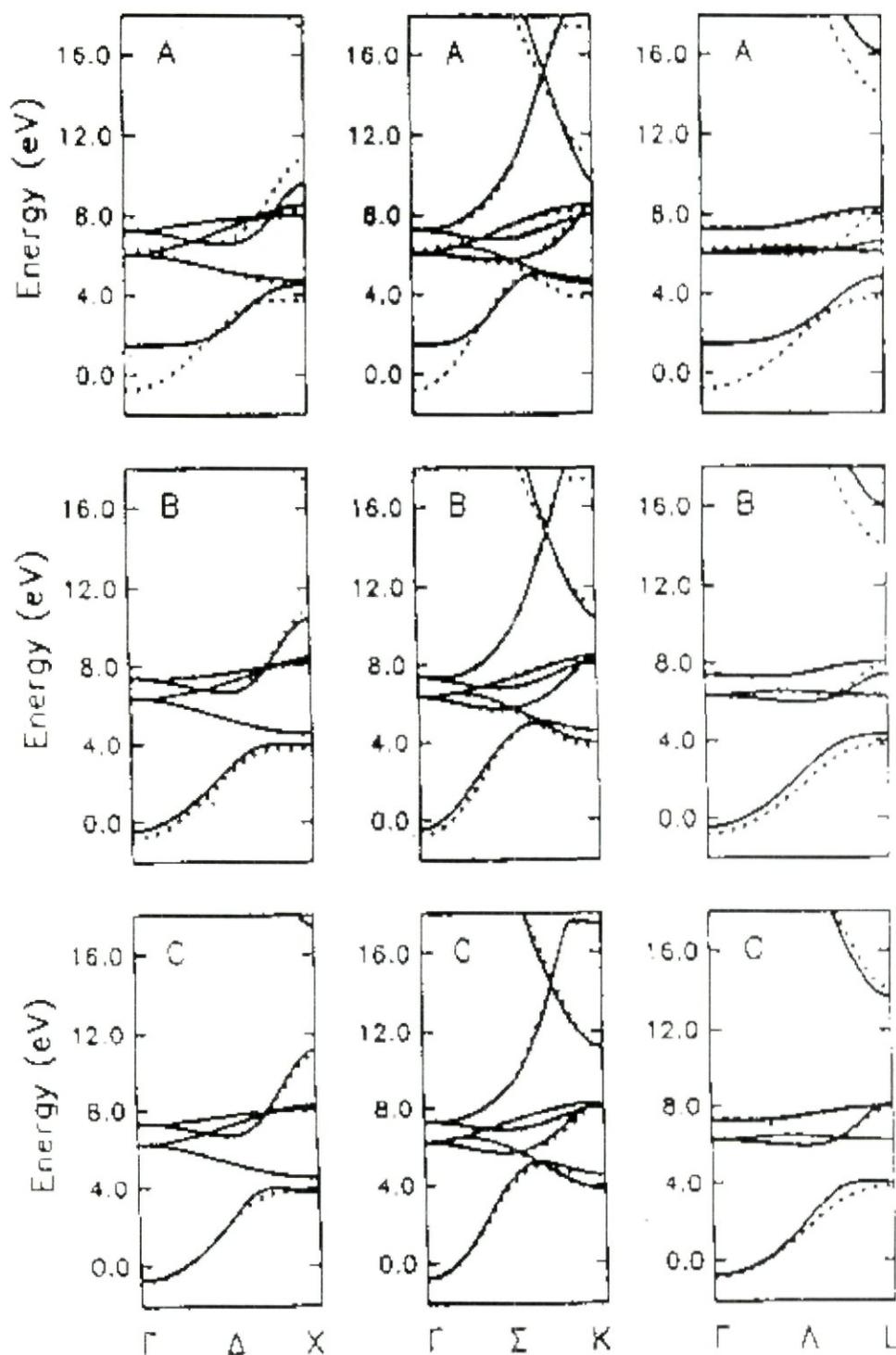


Figura 2.1: Estructura de bandas de Ni (solución paramagnética). Las curvas sólidas son obtenidas de los parámetros ortogonales $t_{ij}^{(1)}$, despreciando integrales de salto más allá (a) de segundos vecinos, (b) terceros vecinos y (c) cuartos vecinos. Las curvas punteadas incluyen efectos de traslape de manera exacta.

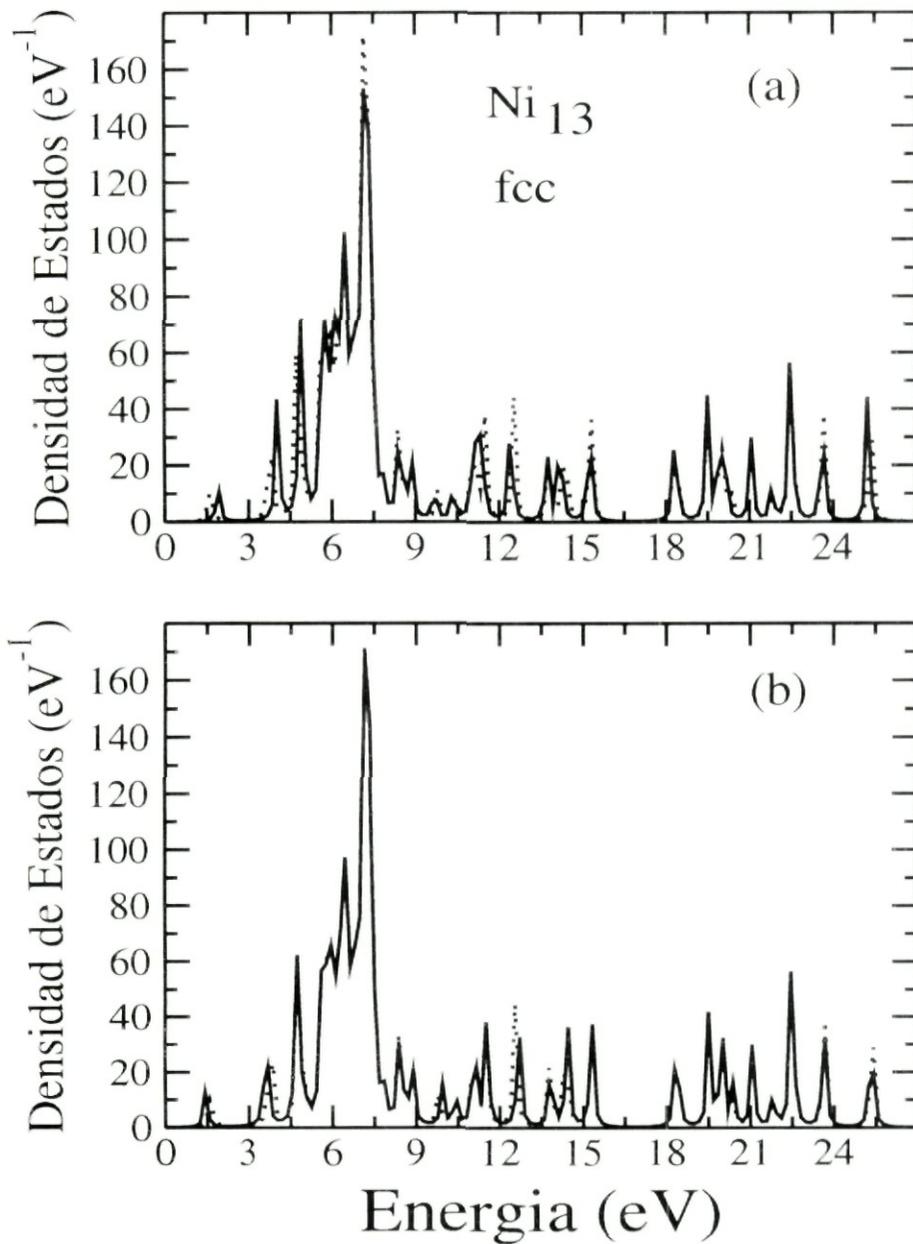


Figura 2.2: Densidad de estados de Ni₁₃ con estructura fcc (solución paramagnética). Las curvas sólidas son calculadas utilizando los parámetros ortogonales aproximados (a) $t_{ij}^{(1)}$ y (b) $t_{ij}^{(2)}$. Las curvas punteadas incluyen efectos de traslape de manera exacta.

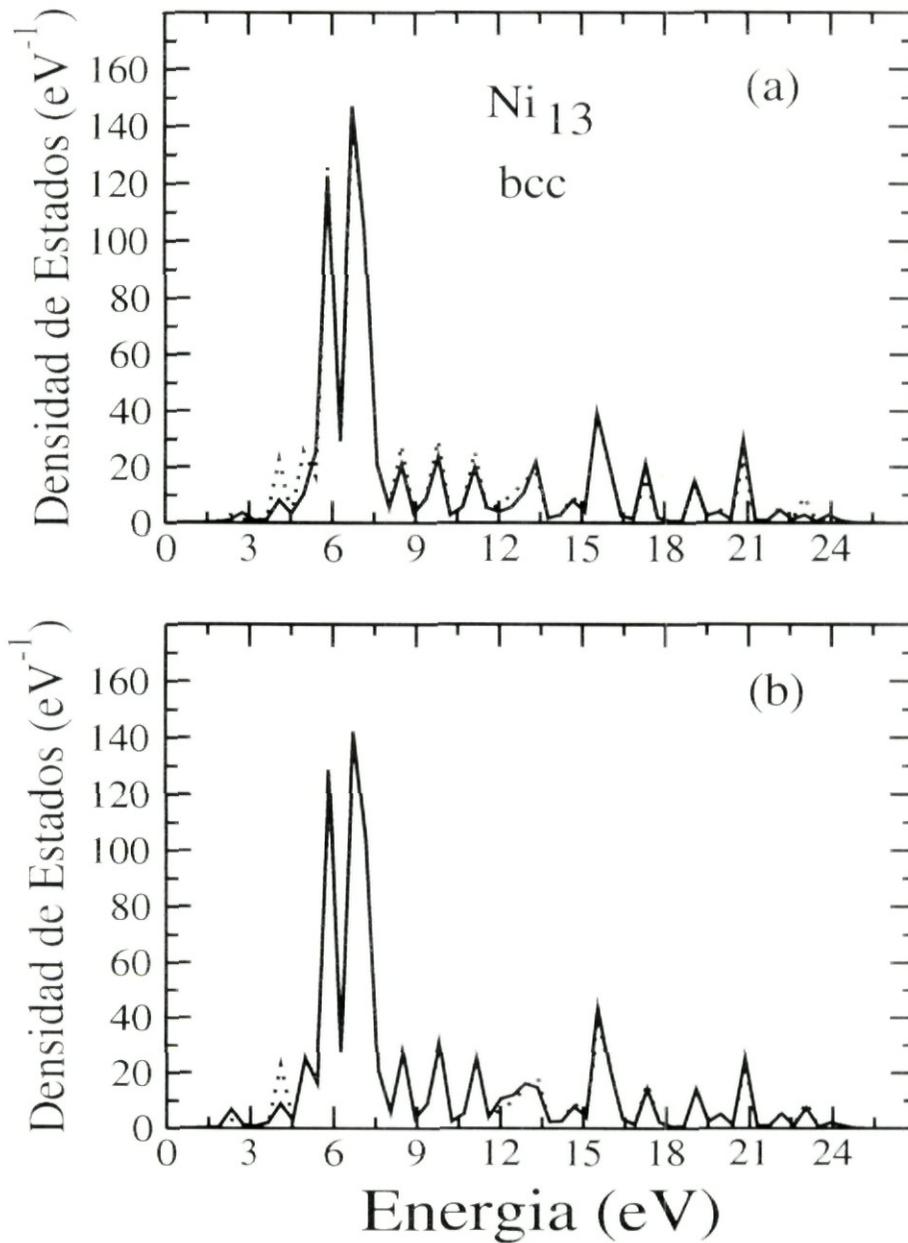


Figura 2.3: Densidad de estados de Ni_{13} con estructura bcc (solución paramagnética). Las curvas sólidas son calculadas utilizando los parámetros ortogonales aproximados (a) $t_{ij}^{(1)}$ y (b) $t_{ij}^{(2)}$. Las curvas punteadas incluyen efectos de traslape de manera exacta.

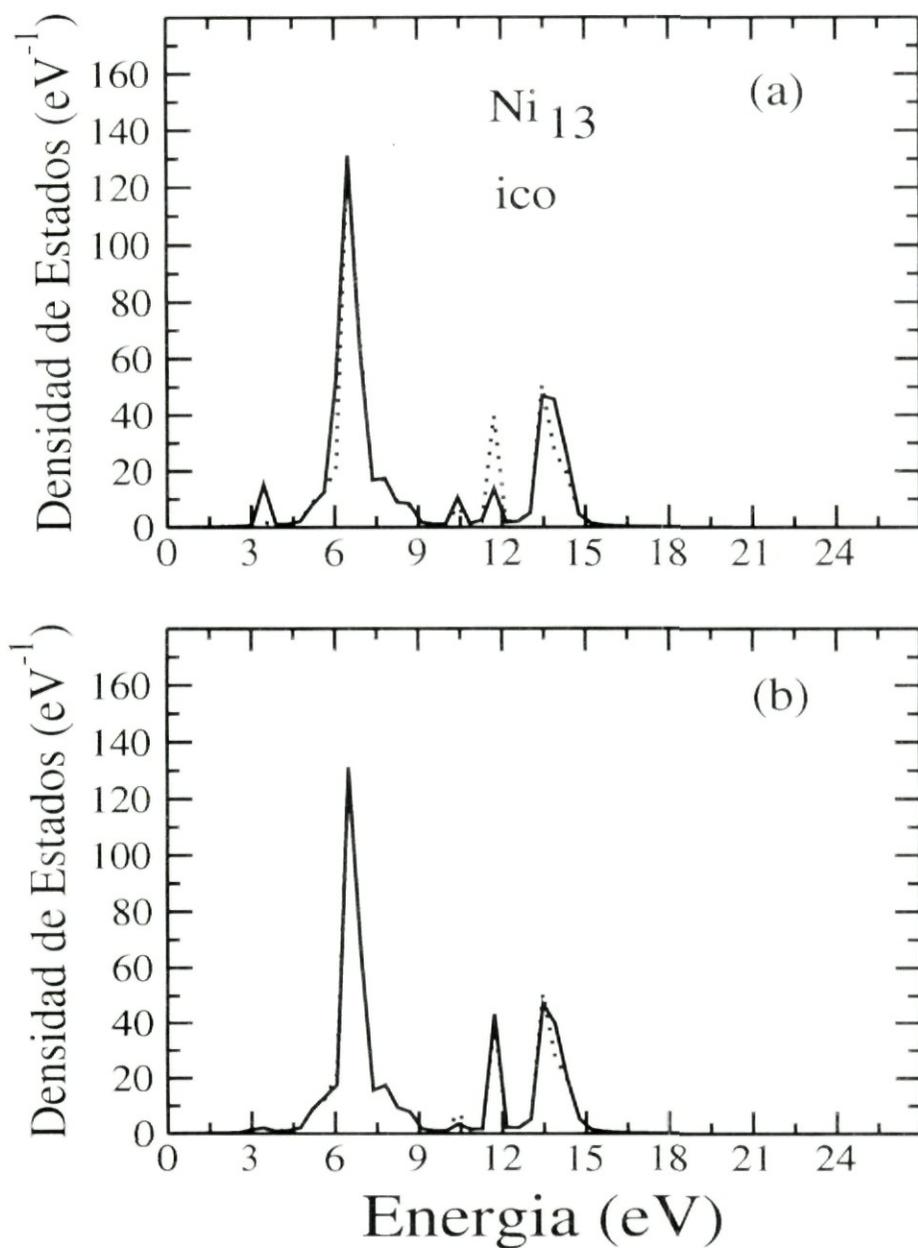


Figura 2.4: Densidad de estados de Ni₁₃ con estructura icosaédrica (solución paramagnética). Las curvas sólidas son calculadas utilizando los parámetros ortogonales aproximados (a) $t_{ij}^{(1)}$ y (b) $t_{ij}^{(2)}$. Las curvas punteadas incluyen efectos de traslape de manera exacta.

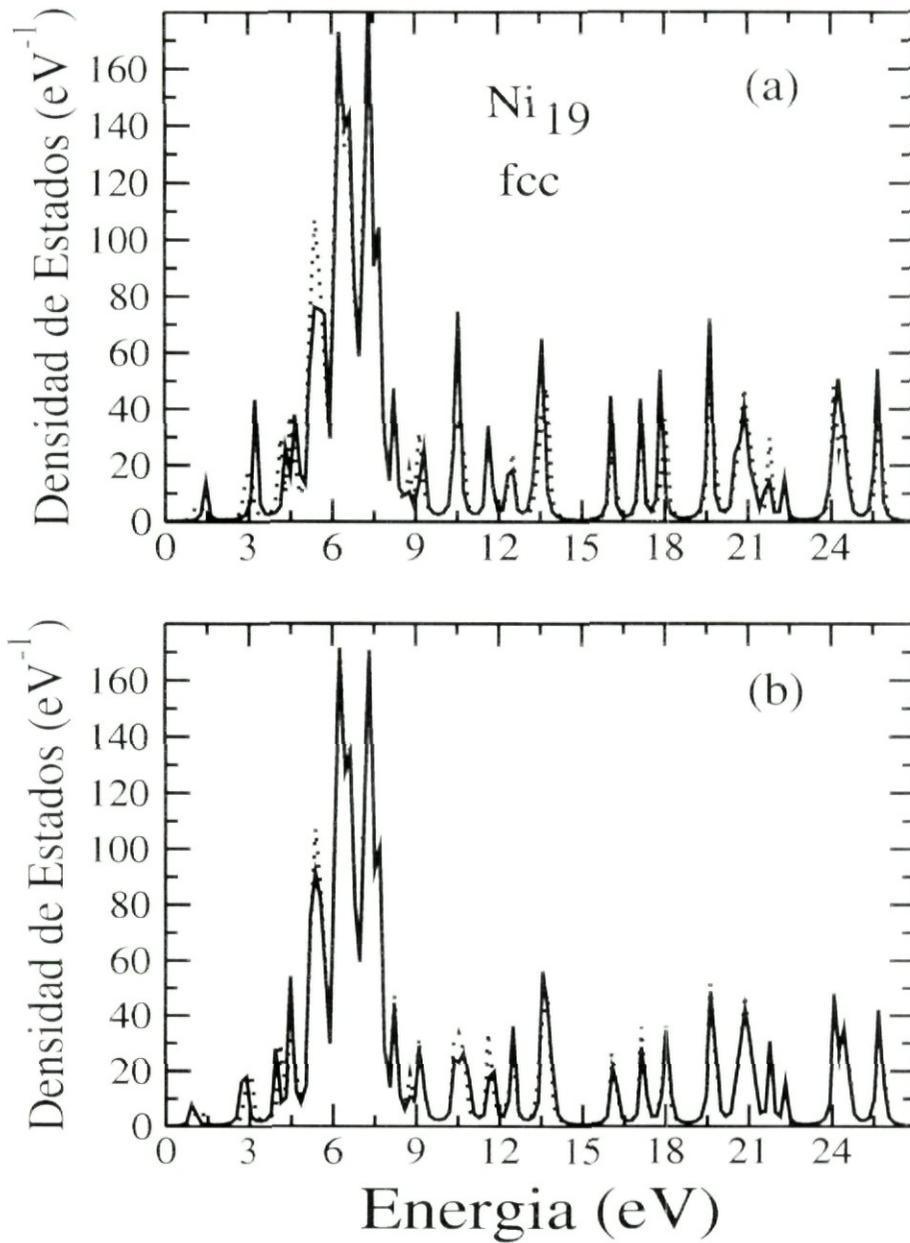


Figura 2.5: Densidad de estados de Ni₁₉ con estructura fcc (solución paramagnética). Las curvas sólidas son calculadas utilizando los parámetros ortogonales aproximados (a) $t_{ij}^{(1)}$ y (b) $t_{ij}^{(2)}$. Las curvas punteadas incluyen efectos de traslape de manera exacta.

Capítulo 3

Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se desarrolló una teoría no-ortogonal para ser aplicada en el método de amarre fuerte. El método permite determinar *localmente* los parámetros de interacción a uno y a dos cuerpos en una base ortogonal, en términos de las correspondientes interacciones en una base no-ortogonal. Se presentó una formulación que permite calcular las propiedades magnéticas de sistemas de baja dimensionalidad de metales de transición. Los algoritmos para el cálculo son mostrados de manera explícita. La aplicabilidad del método para sistemas complejos fue probado en cúmulos paramagnéticos de níquel con diferentes estructuras y tamaños. Los resultados obtenidos con los parámetros aproximados concuerdan de manera excelente con aquellos donde se incluyen las interacciones de traslape de manera exacta. La formulación local del método permite analizar el papel de los efectos de las interacciones de traslape para diferentes entornos locales. En conclusión, las ventajas de utilizar una base ortogonal pueden ser combinadas con la transferibilidad de la base no-ortogonal.

Las perspectivas inmediatas de este trabajo son varias. Por un lado, se puede utilizar el algoritmo presentado para el cálculo de las propiedades magnéticas en sistemas de baja dimensionalidad, y por otro lado esta teoría se puede implementar en métodos de dinámica molecular para la obtención de estructuras optimizadas en sistemas complejos.

Apéndice A

Método de Recursión

El método de recursión se aplica concretamente en sistemas físicos que están descritos en términos de un conjunto base local $\phi_{i\alpha\sigma}$. Debido a esto, tiene la ventaja de funcionar muy bien en sistemas que involucran entornos locales diferentes.

Con este método es posible calcular cualquier cantidad que se pueda expresar como un elemento diagonal del operador función de Green ($G_{i\alpha,i\alpha}(\varepsilon)$), este es el caso de la densidad local de estados. En consecuencia, el problema se reduce a determinar esta función. La convergencia de la fracción continua (que es otra manera de expresar $G_{i\alpha,i\alpha}(\varepsilon)$) se puede controlar para conocer la confiabilidad de los resultados.

La densidad local de estados electrónicos $\rho_{i\alpha\sigma}$ se calcula en relación con el conjunto de orbitales atómicos $\phi_{i\alpha\sigma}$. El método de recursión [30] comienza con la construcción de una nueva base ortonormal u_n , $n = 1, 2, \dots$. El primer elemento, u_0 , se elige arbitrariamente igual a $\phi_{i\alpha\sigma}$, el orbital para el que se desea calcular la densidad local de estados. Fijado u_0 , el siguiente elemento de la nueva base, u_1 , se define como sigue:

$$b_1 u_1 = H u_0 - a_0 u_0, \quad (\text{A.1})$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema. La totalidad del conjunto u_n se genera de manera similar, utilizando la relación de recurrencia,

$$b_{n+1} u_{n+1} = H u_n - a_n u_n - b_n u_{n-1}. \quad (\text{A.2})$$

Los coeficientes numéricos a_n y b_n se usan para ortogonalizar u_{n+1} en relación con los vectores precedentes u_n y u_{n-1} respectivamente. b_{n+1} normaliza u_{n+1} a la unidad.

La información necesaria para calcular la densidad local de estados electrónicos está contenida completamente en el conjunto de coeficientes a_n y b_n . Para determinar los coeficientes a_n , se multiplica la ecuación (A.2) por u_n ,

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Mientras que para determinar los coeficientes b_n se multiplica (A.2) por u_{n-1}

$$b_n = \langle u_{n-1} | H | u_n \rangle. \quad (\text{A.4})$$

El uso de las dos fórmulas anteriores se aplica únicamente cuando se trabaja con un conjunto completo de orbitales atómicos $\phi_{i\alpha\sigma}$ y deben modificarse para el caso más general de conjuntos base no ortogonales. El Hamiltoniano H toma una forma muy simple en la nueva base u_n y a partir de las ecuaciones (A.2), (A.3) y (A.4) se obtienen los siguientes elementos de matriz:

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle, \quad (\text{A.5})$$

$$b_n = \langle u_n | H | u_{n-1} \rangle = \langle u_{n-1} | H | u_n \rangle, \quad (\text{A.6})$$

$$\langle u_n | H | u_m \rangle = 0 \quad \text{si} \quad |m - n| < 1. \quad (\text{A.7})$$

En consecuencia, H tiene la siguiente forma tridiagonal:

$$\begin{pmatrix} a_0 & b_1 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & b_2 & a_2 & b_3 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & b_3 & a_3 & b_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

donde los elementos de matriz situados fuera de la diagonal principal y de las dos diagonales contiguas a ella, son cero. Ahora es fácil calcular,

$$G_{i\alpha, i\alpha}(\varepsilon) = \langle u_0 | (\varepsilon - H)^{-1} | u_0 \rangle, \quad (\text{A.9})$$

a partir de la matriz:

$$[\varepsilon - H] = \begin{pmatrix} \varepsilon - a_0 & b_1 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1 & \varepsilon - a_1 & b_2 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & b_2 & \varepsilon - a_2 & b_3 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & b_3 & \varepsilon - a_3 & b_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

No es necesaria la totalidad de la matriz inversa $[\varepsilon - H]^{-1}$, únicamente su elemento (A.9). El método de recursión descansa completamente sobre esta importante particularidad. El

elemento (A.9) está dado en la forma usual como el cofactor dividido por el determinante, es decir:

$$\langle u_0 | (\varepsilon - H)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{\frac{D_1}{D_0}}, \quad (\text{A.11})$$

en donde D_0 es el determinante completo de $[\varepsilon - a_0]^{-1}$, y D_1 es el determinante de la matriz que se obtiene al remover simultáneamente de $[\varepsilon - a_0]^{-1}$ su primera fila y su primera columna. Ahora es posible escribir,

$$D_0 = [\varepsilon - a_0] D_1 - b_1^2 D_2, \quad (\text{A.12})$$

con D_2 , el determinante de la matriz que se obtiene al eliminar simultáneamente de $[\varepsilon - a_0]^{-1}$ sus primeras dos filas y columnas. De manera que la ecuación (A.11) toma la siguiente forma:

$$\langle u_0 | (\varepsilon - H)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{\varepsilon - a_0 - \frac{b_1^2}{\frac{D_1}{D_2}}}. \quad (\text{A.13})$$

Una relación análoga a (A.12) se cumple para D_n , D_{n+1} y D_{n+2} para tona n así que se tiene,

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = \varepsilon - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{\frac{D_{n+1}}{D_{n+2}}}. \quad (\text{A.14})$$

De las ecuaciones (A.13) y (A.14) se obtiene inmediatamente por iteración, la siguiente fracción continua para los elementos diagonales del operador función de Green:

$$G_{i\alpha, i\alpha}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - a_0 - \frac{b_1^2}{\varepsilon - a_1 - \frac{b_2^2}{\varepsilon - a_2 - \dots}}}. \quad (\text{A.15})$$

De esta manera, una vez que se han detrmidado los coeficientes a_n y b_n , la fracción continua (A.15) puede ser evaluada muy rápidamente por iteración de (A.14) para cualquier número de valores de ε .

Bibliografía

- [1] Isabelle M.L. Billas, A. Châtelain, and Walt A. de Heer, *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] F.A. Reuse, S.N Knanna, and S. Bernel, *Phys. Rev. B* **52**, R11650 (1995).
- [5] M. Castro, and D. Salahud, *Phys. Rev. B* **49**, 11842 (1994).
- [6] J. Izquierdo, A. Vega, L. Balbás, D. Sánchez, J. Junquera, E. Artacho, J.M. Soler, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **61**, 13639 (2000).
- [7] M. Elstner, D. Porezag, G. Jugnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [8] E.G. Moroni, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **56**, 15629 (1997).
- [9] O. Diéquez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and L.J. Gallego, *Phys. Rev. B* **63**, 205407-1 (2001).
- [10] M. Menon and K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **50**, 11557 (1994).
- [11] J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **51**, 16627 (1995).
- [12] M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
- [13] S. Bouarab, A. Vega, M.J. López, M. P. Iñiguez and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **55**, 13279 (1997).
- [14] J. Guevara, F. Parisi, A.M. Llois, and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **55**, 13283 (1997).

- [15] N.C. Bacalis, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, and M. Lach-hab, *Physica B* **296**, 125 (2001).
- [16] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis and A. Andriotis, *Phys. Rev. B* **50**, 8903 (1994).
- [17] N.N Lathiotakis, A.N. Andriotis, M. Menon, and J. Connolly, *J. Chem. Phys.* **104** (3), 992 (1996).
- [18] S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.k. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1072 (1997).
- [19] B.V Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.k. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1748 (1998).
- [20] A.N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* **57**, 10069, (1998).
- [21] A.N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* **59**, 15942, (1999).
- [22] F. Kirchoff, M.J. Mehl, N.I. Papanicolaou, D.A. Papaconstantopoulos, and F.S. Khan, *Phys. Rev. B* **63**, 195101-1 (2001).
- [23] M. Menon and K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **47**, 12754 (1993).
- [24] P. Ordejón, D. Lebedenko, and M. Menon, *Phys. Rev. B* **50**, 5645 (1994).
- [25] P.O. Löwdin *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [26] B.A. McKinnon and T. C. Choy, *Phys. Rev. B* **52**, 14531 (1995).
- [27] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Dover Publications, Inc. New York (1989).
- [28] G.L. Estiú, M.G. Cory and M.C. Zerner, *J. Phys. Chem. A* **104**, 233 (2000).
- [29] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vettering, *Numerical Recipes*, p. 64 Cambridge University Press, (1989).
- [30] H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, *Solid State Physics*, Vol. 35, Academic Press, New York (1980).
- [31] D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York, 1986).

EX LIBRIS



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

No. DE REG.