



Cálculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del compuesto intermetálico $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de
Maestro en Ciencia de Materiales
presenta:

Ing. María Cristina Grijalva Castillo

Director de Tesis:
Dr. José Andrés Matutes Aquino

Chihuahua, Chih.

Julio de 2005

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, José y Marina, por su amor, confianza y apoyo incondicional. Ustedes me dieron las bases de lo que soy y seré. Siempre estoy con ustedes y los llevo en mi pensamiento...

Al doctor José A. Matutes Aquino, por su paciencia, por su amor a la ciencia y sobre todo por sus ganas de compartirlo con sus alumnos. Gracias...

A mis hermanos, Antonio, Laura y Perla, que me enseñaron a compartir sin pedir a cambio....

A José Antonio que devolvió la alegría a mí y a los que más quiero...

A mis maestros por todo el conocimiento transmitido a través de los años. Sigán forjando las mentes de los jóvenes.

Al CIMAV y a todos sus empleados, por darme cabida durante estos dos años y los que siguen...

Y sobre todas las cosas al que ha creado todo y nos ha puesto en el mundo a disfrutar aunque sea una pequeña parte de sus maravillas...

A todos mil gracias...

Cristina.

Índice

I. Resumen	1
Abstract	2
II. Introducción.	3
Objetivo principal.	3
Objetivos particulares.	3
2.1 Problema cuántico de muchas partículas en sólidos cristalinos.	4
2.1.1 La aproximación adiabática de Born–Oppenheimer.	5
2.1.2 Aproximación de Hartree.	6
2.1.3 Aproximación de Hartree–Fock.	6
2.1.4 Teoremas de Hohenberg y Kohn.	8
2.1.5 Ecuaciones de Kohn-Sham.	9
2.1.6 Teoría del funcional de densidad.	10
2.1.7 La aproximación de densidad local (LDA).	12
2.2 Teoría de bandas de energía.	14
2.2.1 Potencial periódico.	14
2.2.2 Teorema de Bloch.	14
2.2.3 Condiciones de frontera.	16
2.2.4 Bandas de energía.	17
2.2.5 Densidad de estados.	19
2.2.6 Zonas de Brillouin.	20
2.3 Métodos para el cálculo de bandas de energía.	22
2.3.1 Ondas planas.	22
2.3.2 Ondas planas aumentadas (APW).	24
2.3.3 Ondas planas ortogonalizadas (OPW).	25
2.3.4 Métodos lineales.	26
2.3.4.1 Combinación lineal de orbitales atómicos.	27
2.3.4.2 Combinación lineal de orbitales muffin-tin (LMTO).	28
2.3.4.3 Ondas esféricas aumentadas (ASW).	29
2.3.5 Aproximación del pseudopotencial.	33
2.3.5.1 Pseudopotenciales de norma conservativa.	34
2.3.5.2 Pseudopotenciales optimizados.	36
2.3.5.3 Pseudopotenciales ultrasuaves.	36
2.3.5.4 Generación del pseudopotencial.	38
2.4 Estructura electrónica en materiales magnéticos.	40
2.4.1 Momento magnético y magnetización.	40
2.4.2 Susceptibilidad magnética.	41
2.4.3 Magnetismo itinerante.	42
2.4.4 Orden magnético	43
2.4.5 Anisotropía magnetocristalina.	44

III. Materiales y métodos.	45
3.1 Descripción cristalográfica de los materiales estudiados.	45
3.2 Métodos utilizados para el cálculo de bandas de energía y densidades de estado.	47
3.2.1 Metodología del programa ASW.	47
3.2.2 Metodología del programa CASTEP.	52
IV. Resultados y Discusión.	55
4.1 Resultados obtenidos con el programa ASW.	55
4.1.2 Resultados de los elementos puros.	55
4.1.3 Resultados del compuesto intermetálico YCo_5 .	59
4.1.4 Resultados del compuesto intermetálico $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$; $x=0-1$.	64
4.2 Resultados obtenidos con el programa CASTEP.	67
V. Conclusiones	70
VI. Bibliografía	71

I. Resumen

Para el cálculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del compuesto intermetálico $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$ se utilizó la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés). En esta aproximación, un gas homogéneo de electrones itinerantes sirve para modelar la energía de correlación-intercambio de los electrones. Los programas computacionales utilizados en el presente trabajo fueron el programa ASW, desarrollado por Kübler, et al., basado en el método ondas esféricas aumentadas (ASW) y el módulo CASTEP del programa MS Modeling basado en la aproximación del pseudopotencial.

Los parámetros calculados fueron la densidad de estados (DOS) de espines hacia arriba y hacia abajo, la estructura de bandas de energía de espines hacia arriba y hacia abajo, el grado de localización del momento magnético en diferentes átomos dentro de la celda unitaria del cristal, el efecto de la aplicación de una presión positiva o negativa a la celda unitaria del cristal, y el efecto de la sustitución de átomos de Co por Fe en el compuesto intermetálico $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$. En ambos programas no se toma en cuenta el acoplamiento espín-órbita por lo que no es posible calcular la energía de anisotropía. Los cálculos se realizaron con ambos programas a una temperatura $T = 0\text{K}$. Todos los resultados están normalizados a la energía de Fermi de modo que $E_F = 0$.

Los resultados obtenidos para el Co metálico indican que éste tiene un momento magnético de $1.53 \mu_B$. Por otro lado el Y metálico puro es no magnético. Sin embargo, dentro del compuesto intermetálico $Y\text{Co}_5$ el átomo de Y tiene una contribución al momento magnético total de la celda de $-0.3 \mu_B$. Los átomos de cobalto dentro del compuesto $Y\text{Co}_5$ ocupan dos sitios no equivalentes de la celda unitaria, cada uno de los cuales tiene contribución diferente a la magnetización total de $1.49 \mu_B$ y $1.39 \mu_B$ respectivamente. Al aplicar una presión negativa observamos un corrimiento de la Energía de Fermi; además el átomo de Y y cada átomo de cobalto modifican su momento magnético respectivo. Al aplicar una presión positiva suficientemente grande ($\delta=+0.20078$) el momento magnético total del compuesto es cero, con lo cual el compuesto pasa de ser ferromagnético a paramagnético. La sustitución de átomos de Co por Fe provocó un aumento del momento magnético total hasta llegar a un máximo cuando el valor de x está entre 0.5 y 0.6. Además se observa un cambio del estado ferromagnético del compuesto, pasando de ser ferromagnético fuerte a ferromagnético débil cuando $x > 0.6$.

Abstract

The calculation of the energy band structure and the density of states of the intermetallic compound $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$ was performed by the local density approximation (LDA) where the homogeneous, interacting electron gas serves to model the exchange-correlation energy.

The computational programs used in this work were the ASW program, developed by Kübler, et al., based in the augmented spherical waves (ASW) method and the CASTEP module of the program MS Modeling based in the pseudopotential approximation.

The calculated parameters were the spin up and spin down density of states (DOS), the spin up and spin down band structure, the localized magnetic moments of the different atoms in the unit cell, the effect of the application of a positive or negative pressure to the unit cell, the effect of the substitution of Co atoms by Fe atoms in the intermetallic compound $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$. Both programs used do not include the spin-orbit coupling in their calculations so it wasn't possible to calculate the anisotropy energy. The calculations were performed at the temperature 0K. All the results are normalized to the Fermi energy so $E_F = 0$.

The results for metallic Co indicate that its magnetic moment is $1.53 \mu_B$ and metallic Y is paramagnetic. However, in the intermetallic compound $Y\text{Co}_5$ the Y atom does have a contribution of $-0.3 \mu_B$ to the total magnetic moment of the cell. The Co atoms inside the compound take two non equivalent sites, each one with a different contribution to the total magnetic moment, $1.49 \mu_B$ and $1.39 \mu_B$, respectively. The application of a negative pressure to the unit cell causes the change in the Fermi energy, and the increase of the total magnetic moment of the compound. The application of a positive pressure causes the decrease of the total magnetic moment of the compound, until a switch occurs, from being ferromagnetic to be paramagnetic at the value $\delta=+0.20078$. The substitution of the Co atoms by Fe atoms causes an increase of the total magnetic moment of the compound, having a maximum value when x is between 0.5 and 0.6. Beside the compound changes from being a strong ferromagnet to be a weak ferromagnet when $x > 0.6$.

II. Introducción.

El fenómeno del magnetismo no puede estudiarse desde un punto de vista clásico. Por ello debe usarse la mecánica cuántica para describir el sistema de partículas que dan origen al magnetismo (Kübler, 2000). El uso de diversos métodos computacionales para el cálculo de bandas de energía y densidades de estado resulta muy ventajoso ya que permite conocer las propiedades intrínsecas de los elementos o compuestos.

Los compuestos intermetálicos de tierra rara ricos en metales de transición 3d, como el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y el SmCo_5 , son los imanes actuales de mayor desempeño. Combinan una fuerte anisotropía, originada principalmente por la subred de la tierra rara, con una magnetización de saturación razonablemente alta provista por los átomos del metal de transición. En el CIMAV se han estudiado algunos de estos compuestos fabricados por molienda mecánica.

La adición de Fe al compuesto YCo_5 es de interés por varias razones: al fabricar el compuesto por molienda mecánica se introduce una pequeña cantidad de Fe ya que el molino de bolas está fabricado con este material; el Fe es más barato que el Co, por lo tanto, si se encontrara el balance adecuado entre la cantidad de Fe agregada sin afectar las propiedades del material, sería de gran interés para su aplicación como imán permanente; los compuestos $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ se han intentado fabricar por diversos métodos, pudiéndose lograr solamente para concentraciones de Fe menores a 20% atómico.

Objetivo Principal.

El cálculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del compuesto intermetálico $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.

Objetivos Particulares.

- Determinación de la contribución de los diferentes átomos de la celda unitaria al momento magnético total del compuesto intermetálico $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.
- Estudio del efecto de la sustitución de átomos de Co por Fe sobre la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del compuesto intermetálico $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.
- Efecto de la ocupación preferencial de sitios cristalográficos por el Fe sobre la estructura electrónica y la densidad de estados del compuesto intermetálico $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.
- Efecto de la aplicación de una presión positiva o negativa sobre la estructura electrónica del compuesto intermetálico $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$, $x = 0-1$.

2.1 Problema cuántico de muchas partículas en sólidos cristalinos.

Un solo electrón puede ser descrito por una función de onda $\psi(\mathbf{r})$ y la especificación de la posible orientación que posee su espín (Haynees, 1998). Si el electrón no tiene interacciones con otras partículas, la función de onda de un electrón asociada con un nivel de energía ε satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

Cuando se tiene un problema de muchas partículas, como es cualquier sólido cristalino, se deben tomar en cuenta las interacciones entre los electrones y entre electrones y núcleos. El Hamiltoniano para un sistema de núcleos atómicos y electrones tiene la forma

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2 m_e} - \sum_\alpha \frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2 m_\alpha} - \sum_i \sum_\alpha \frac{e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \quad (1.2)$$

en el cual m_e y e son la masa y la carga del electrón respectivamente; también aparecen las masas nucleares m_α y los números atómicos Z_α .

Los primeros dos términos representan las energías cinéticas de los electrones y del núcleo respectivamente. Los siguientes términos describen las energías de interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y de interacción internuclear Coloumbiana respectivamente.

Desde un punto de vista fundamental sería imposible describir correctamente a los electrones en un metal, no importa lo cuidadosamente que sea elegido $V(\mathbf{r})$, debido a que los efectos de las interacciones entre electrones son enormemente complicados. Un cálculo más preciso de las propiedades de los electrones en un metal debe empezar por la ecuación de Schrödinger para las N funciones de onda de todos los N electrones en el metal, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$:

$$\hat{H} \psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi = \varepsilon \psi. \quad (1.3)$$

Aquí el término de energía potencial negativa representa los potenciales de atracción electrostática de los núcleos desnudos fijados en los puntos \mathbf{R} de la red de Bravais, y el último término representa las interacciones entre los electrones.

Debido a la enorme complejidad de la ecuación 1.11, no es de esperarse que sea resuelta, sino más bien se requiere algún concepto físico para simplificarla. Una opción sería elegir un potencial $V(\mathbf{r})$ que adapte mejor la ecuación para un electrón (1.1) al problema de muchas partículas.

2.1.1 La aproximación adiabática de Born–Oppenheimer

En el Hamiltoniano de la ecuación 1.2 se toman en cuenta tanto núcleos como electrones y sus interacciones entre sí; sin embargo, es deseable estudiar el movimiento de los electrones en forma separada al movimiento de los núcleos. Esta separación es conocida como la aproximación de Born–Oppenheimer.

Como los electrones son muy ligeros comparados con los núcleos, se mueven mucho más rápido que éstos y por lo tanto pueden seguir los movimientos más lentos de los núcleos con bastante precisión.

Se puede asumir que los núcleos son estacionarios y resolver el problema primero para los electrones en su estado base; luego calcular la energía del sistema en esa configuración y resolver para el movimiento de los núcleos (Haynes, 1998). Esto implica que la distribución de los electrones determina el potencial en el cual los núcleos se mueven.

Es posible asumir la forma de una autofunción para el Hamiltoniano 1.2 como el producto de dos funciones (Ziman, 1972)

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}). \quad (1.4)$$

Aplicando el Hamiltoniano completo (1.2) a toda la función de onda:

$$\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) \left[-\sum_{\beta} \frac{\hbar^2 \nabla_{\beta}^2}{2 m_{\beta}} + \varepsilon_e(\{\mathbf{r}_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\gamma \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\beta} Z_{\gamma}}{|\mathbf{r}_{\beta} - \mathbf{r}_{\gamma}|} \right] \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}) - \sum_{\beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\beta}} [2\nabla_{\beta} \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \cdot \nabla_{\beta} \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) + \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \nabla_{\beta}^2 \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\})]. \quad (1.5)$$

La energía $\varepsilon_e(\{\mathbf{r}_\alpha\})$ es llamada la contribución adiabática de los electrones a la energía del sistema. Los demás términos no adiabáticos contribuyen muy poco a la energía. Si se eliminan los términos no adiabáticos de la ecuación 1.5, ésta se satisface si $\Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\})$ obedece una ecuación de Schrödinger de la forma

$$\left[-\sum_{\beta} \frac{\hbar^2 \nabla_{\beta}^2}{2 m_{\beta}} + \varepsilon_e(\{\mathbf{r}_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\gamma \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\beta} Z_{\gamma}}{|\mathbf{r}_{\beta} - \mathbf{r}_{\gamma}|} \right] \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}) = \varepsilon \Phi(\{\mathbf{r}_\alpha\}). \quad (1.6)$$

Este principio adiabático es muy importante porque permite la separación del movimiento nuclear y el electrónico, dejando una interacción residual electrón-fonón. Debido a esto se asume que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos y siempre ocupan un estado base de la configuración nuclear.

2.1.2 Aproximación de Hartree

En la ecuación 1.1 el potencial $V(\mathbf{r})$ debe incluir los potenciales de los iones:

$$V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \quad (1.7)$$

Asimismo se debe incorporar a $V(\mathbf{r})$, por lo menos aproximadamente, el factor de que los electrones sienten los campos eléctricos de todos los demás electrones (Ashcroft y Mermin, 1976). Si se considera a todos los electrones como una nube de carga negativa con densidad de carga ρ , la energía potencial de un cierto electrón en dicho campo debe ser

$$V^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.8)$$

y la densidad de carga electrónica total debe ser

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.9)$$

en donde la suma se extiende sobre todos los niveles ocupados por un electrón en un metal. Sustituyendo la ecuación 1.9 en 1.8 y haciendo que $V = V^{\text{ion}} + V^{\text{el}}$ se llega a la ecuación de un electrón:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_i \int d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

El conjunto de ecuaciones 1.10 (hay una ecuación para cada nivel $\psi_i(\mathbf{r})$ ocupado por un electrón) es conocido como *ecuaciones de Hartree*. Estas ecuaciones no lineales para las funciones de onda y energías de un electrón se resuelven, en la práctica, por iteraciones.

La aproximación de Hartree no toma en cuenta la configuración particular de los $N-1$ electrones que afectan a un electrón bajo consideración, por lo tanto falla. La ecuación 1.10 solo describe al electrón como si interactuara solamente con el campo resultante que es un promedio de los demás electrones.

2.1.3 Aproximación de Hartree–Fock

Las funciones de onda calculadas con la aproximación de Hartree son incompatibles con el carácter antisimétrico de las funciones de onda que describen un sistema de electrones (relacionado con principio de exclusión Pauli) (Ashcroft y Mermin, 1976).

La corrección más sencilla de la aproximación de Hartree, que incorpora el requerimiento de antisimetría es reemplazar la función de onda por un *determinante de Slater* de una función de onda para un electrón

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) \cdots \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \cdots \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{bmatrix}. \quad (1.11)$$

Es posible demostrar que si la energía es evaluada con funciones de onda ortonormales $\psi_1 \dots \psi_N$, el resultado es:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_\Psi = & \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.12)$$

El último término es negativo e involucra el producto $\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$ en lugar de la combinación usual para un electrón $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Minimizando 1.12 con respecto a ψ_i^* se llega a una generalización de las ecuaciones de Hartree conocida como ecuaciones de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{el}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock difieren de las ecuaciones de Hartree por un término adicional en el lado izquierdo, conocido como *término de intercambio*.

La energía de intercambio es un fenómeno cuántico de origen electrostático (Skimski y Coey, 1999). Esta energía es una consecuencia de la interacción entre espines de átomos vecinos. En un átomo aislado, la energía de intercambio produce un acoplamiento entre los espines y las coordenadas espaciales de dos electrones.

Otras correcciones a las ecuaciones de Hartree que resultasen se conocen como *energía de correlación*. Esta energía de correlación no es una cantidad con significado físico; simplemente representa el error al que se incurre cuando se realiza una aproximación de primer orden. La energía de correlación es definida para excluir la contribución de intercambio, y contiene solamente correcciones provistas más allá de la teoría de Hartree-Fock.

2.1.4 Teoremas de Hohenberg y Kohn

El Hamiltoniano para N electrones que interactúan entre sí es:

$$\hat{H} = T + V_{\text{ext}} + U \quad (1.14)$$

donde T es la energía cinética, V_{ext} es la energía potencial externa y U denota la interacción Coulombiana electrón-electrón

Como resultado de la aproximación de Born-Oppenheimer la energía potencial externa es debida a los iones localizados en posiciones estáticas (Haynes, 1998)

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} \quad (1.15)$$

Hohenberg y Kohn establecieron formalmente que la densidad electrónica puede ser asumida como una variable crucial. Los teoremas se citan a continuación (Kübler, 2000):

1. La energía de estado base total, E, de cualquier sistema de muchos electrones es un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

donde $F[n]$ es un funcional de la densidad $n(\mathbf{r})$ y se define de manera que $\hat{H} = F + V_{\text{ext}}$, entonces se tiene

$$F = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.17)$$

F es el mismo para todos los sistemas de N-electrones, y también el Hamiltoniano es el mismo.

En principio, la densidad de estado base determina el potencial externo de la ecuación de Schrödinger de la cual es solución. El potencial externo y el número de electrones $N = \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades de estado base de un sistema debido a que el Hamiltoniano y la función de onda de estado base están determinadas por él.

Para todas las densidades $n(\mathbf{r})$ que son densidades de estado base para algunos potenciales externos (representados por v) el funcional $F[n]$ es único y bien definido.

2. Para un sistema de muchos electrones el funcional para la energía total $E[n]$ tiene un mínimo igual a la energía de estado base en una densidad de estado base. Esto es, para todas las densidades $n(\mathbf{r})$, se debe cumplir que $E_V[n] \geq E_0$ donde E_0 es ahora la energía de estado base para los N electrones en el potencial externo $V(\mathbf{r})$.

2.1.5 Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham, publicadas en 1965, son un procedimiento práctico para obtener la densidad de estado base. El método de Kohn-Sham es utilizado para abordar el problema de un sistema de electrones que interactúan entre sí dentro de un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre sí (Haynes, 1998).

Partiendo del problema variacional para el funcional de densidad de Hohenberg-Kohn, introduciendo un multiplicador de Lagrange μ para obligar al número de electrones a que sea N :

$$\delta \left[F[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0. \quad (1.18)$$

Kohn y Sham separaron $F[n]$ en tres partes

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n], \quad (1.19)$$

en la cual $T_s[n]$ está definido como la energía cinética de un gas que no interacciona con densidad $n(\mathbf{r})$.

El segundo término de la ecuación 1.19 es la energía electrostática clásica de Hartree y el término final es una definición implícita de la energía de correlación-intercambio que contiene la energía de interacción electrostática no-clásica y la diferencia entre las energías cinéticas del sistema que interacciona y el que no interacciona.

El objetivo de esta separación es que los dos primeros términos puedan ser manejados con sencillez y el último término, que contiene los efectos del comportamiento complejo, es una pequeña fracción de la energía total y puede ser suprimida aproximadamente bien.

Usando esta separación, la ecuación 1.18 puede reescribirse

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (1.20)$$

en la cual el potencial de Kohn-Sham está dado por

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

y el potencial de correlación-intercambio $V_{XC}(\mathbf{r})$ es

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (1.22)$$

Es importante notar que la ecuación 1.22 es la misma ecuación que se hubiera obtenido para un sistema no interactivo de partículas moviéndose en un potencial externo $V_{KS}(\mathbf{r})$. Para este sistema no interactivo simplemente se resuelve la ecuación de Schrödinger para un electrón

$$[-\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) - \epsilon_i] \Phi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.23)$$

en la cual $\Phi_i(\mathbf{r})$ son funciones de onda para una sola partícula que permite expresar la densidad de estados $n(\mathbf{r})$ de la siguiente manera

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (1.25)$$

A la ecuación 1. se le conoce como ecuación de Kohn-Sham. Es una ecuación de Schrödinger con un potencial externo reemplazado por un potencial efectivo, el cual depende de la densidad. La densidad a su vez, depende de los estados de una sola partícula Φ_i .

La energía cinética de las partículas que no interactúan $T_s[n]$ se plantea

$$T_s[n] = -\sum_{i=1}^N \int \nabla \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (1.26)$$

Como el potencial de Kohn-Sham $V_{KS}(\mathbf{r})$ depende de la densidad $n(\mathbf{r})$ es necesario resolver estas ecuaciones auto-consistentemente.

2.1.6 Teoría del Funcional de Densidad

Una herramienta para reducción el complicado problema cuántico de muchas partículas en una teoría efectiva de partícula simple, que es amigable con cálculos numéricos y suministra información física más profunda, es la teoría del funcional de densidad (Kübler, 2000). Esta teoría proviene de los estudios de Hohenberg y Kohn (1964) y de Kohn y Sham (1965).

La teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) permite encontrar las propiedades de estado base de un sistema sin tener que trabajar directamente con el estado de muchos electrones. En esta teoría se trabaja con un sistema de N electrones moviéndose en un potencial estático y se adopta una normalización convencional en la que $\langle \Psi | \Psi \rangle = N$.

A pesar que la teoría del funcional de densidad provee un esquema para reducir el problema de muchas partículas a una ecuación de partícula simple parecida a la ecuación de Schrödinger, el significado físico de los autovalores es controversial.

De acuerdo con Slater (1972) y Janak (1978) la manera de conectar los autovalores ε_i a los cambios del número de ocupación de los orbitales Φ_i es

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}, \quad (1.27)$$

donde E denota una generalización apropiada de la energía total que permite ocupaciones fraccionales. Su construcción puede lograrse modificando las expresiones 1.25 y 1.26 para la densidad electrónica y la energía cinética

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.28)$$

$$T_s[n] = -\sum_{i=1}^N n_i \int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

Como la excitación real de un sistema involucra a todos los electrones, entonces la energía de excitación no corresponde simplemente a la primera derivada de la energía total, pero sí a una serie de Taylor completa (asumiendo que ésta converja)

$$E(n_i + \Delta n_i) = E(n_i) + (\delta E / \delta n_i) \Delta n_i + \frac{1}{2} (\delta^2 E / \delta n_i^2) (\Delta n_i)^2 + \dots \quad (1.30)$$

La importancia de los términos de segundo o mayor orden, que corresponden al relajamiento, depende principalmente de la localización de la densidad electrónica de los estados desde los cuales el electrón fue excitado y, por ellos, no debería ser muy importante para estados deslocalizados.

Por otro lado, cuando se utiliza la teoría del funcional de densidad para calcular las bandas de energía para un gas de electrones, se involucra un potencial efectivo independiente de \mathbf{k} el cual suministra una curva de dispersión de los electrones libres cambiada por una constante.

Kohn y Sham demostraron que la teoría del funcional de densidad describe correctamente el nivel de Fermi E_F y por tanto es posible concluir que

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 + \sum(k_F, E(k)) \quad (1.31)$$

Se puede concluir que la estructura de bandas de energía calculada con la teoría del funcional de densidad es bastante correcta cerca de la energía de Fermi.

También es importante tener precaución al interpretar los autovalores calculados como energías de excitación. Esto se aplica no solo para la teoría del funcional de densidad, sino también a la aproximación de densidad local, la cual es necesaria para obtener un esquema computacional práctico.

2.1.7 La aproximación de densidad local (LDA)

Una esquema de aproximación que permite trabajar con el funcional intercambio-correlación de manera útil y correcta es la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés).

En esta aproximación un gas homogéneo de electrones sirve para modelar la energía intercambio-correlación; es decir, la contribución a la energía intercambio-correlación para cada volumen infinitesimal de espacio, dr , es un valor que se toma como si el espacio completo fuera llenado con un gas homogéneo de electrones con la misma densidad que tiene en dr (Kübler, 2000)

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.32)$$

El símbolo ε no debe confundirse con un autovalor de energía ε . Por el contrario, $\varepsilon(n)$ es la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo de densidad $n(\mathbf{r})$.

El potencial de intercambio-correlación toma la forma

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left[\frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn} \right]_{n=n(\mathbf{r})} \quad (1.33)$$

La LDA puede ser generalizada para el caso de espín polarizado. Asumiendo los autovalores de la matriz de densidad para $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ la energía de intercambio-correlación fue escrita por von Barth y Hedin (1972),

$$E_{xc}[\tilde{n}] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.34)$$

La energía total de un gas de electrones homogéneo solo se conoce aproximadamente, pero con una exactitud que hace que la aproximación sea útil. Existen diferentes parametrizaciones de los resultados numéricos de diferentes autores.

La parametrización de Moruzzi *et al.* (1978) la cual incluye el trabajo de Singwi *et al.* (1970), Hedin y Lundqvist (1971) y von Barth y Hedin (1972). Otra parametrización es la de Vosko *et al.* (1980), basada en los cálculos cuánticos Monte Carlo de Ceperley y Alder (1980) y, en adición, las extensiones al caso relativista, que se basa en Rajagopal (1980), MacDonald y Vosko (1979), y Ramana y Rajagopal (1983). Una parametrización particularmente importante y exacta es la de Perdew y Wang (1992). Esta también incluye los resultados cuánticos Monte Carlo de Ceperley y Alder que es de gran uso en correcciones de gradiente en la LDA.

La LDA es exacta en el límite de una densidad constante y una matriz de densidad diagonal y constante. Sería de esperarse que la LDA fuera bastante buena para variaciones de densidad muy lentas pero no cuando se está trabajando con sistemas realistas como átomos y sólidos donde la densidad depende fuertemente de la posición; sin embargo, este no es el caso. De hecho, la experiencia ha mostrado que esta aproximación funciona muy bien en un gran número de casos realistas.

2.2 Teoría de bandas de energía

2.2.1 Potencial periódico

Una propiedad general de los sólidos cristalinos es que el potencial debido al núcleo es periódico. Como los iones en un cristal perfecto están acomodados en un arreglo regular y periódico, se debe considerar el problema de un electrón en un potencial $V(\mathbf{r})$ con la periodicidad de la red de Bravais correspondiente, es decir

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) , \quad (2.1)$$

siendo \mathbf{R} cualquier vector de traslación en la red de Bravais (Ashcroft y Mermin, 1976).

El problema de los electrones en un sólido es en principio un problema de muchos electrones, pues el Hamiltoniano completo del sólido contiene no solamente los potenciales de un electrón que describan las interacciones de los electrones con las masa de los núcleos atómicos, sino que también existen potenciales que describen las interacciones electrón-electrón. El problema de elegir el potencial efectivo que describa mejor el problema es complicado.

Cualitativamente se debe esperar que un potencial cristalino represente los potenciales atómicos individuales a medida que se va acercando al ión y estrechándose en la región entre iones. Esto lleva a la necesidad de examinar las propiedades generales de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón (ecuación 1.1), que parte del hecho de que el potencial V tiene la periodicidad 2.1.

La ecuación de Schrödinger del electrón libre es un caso especial de la ecuación 1.1. En ella el potencial cero y es el ejemplo más simple de un potencial periódico.

Los electrones independientes, cada uno de los cuales obedece a la ecuación de Schrödinger para un electrón con un potencial periódico, son conocidos como *electrones de Bloch* (a diferencia de los "electrones libres" a los cuales se reducen los electrones de Bloch cuando el potencial periódico es cero).

2.2.2 Teorema de Bloch

Considerando un cristal con determinada simetría y un solo electrón moviéndose en un potencial efectivo $V(\mathbf{r})$ como en la ecuación 2.1. Los autovalores ψ del Hamiltoniano de un electrón pueden elegirse para que tengan la forma de una onda plana multiplicada por una función con la periodicidad de la red de Bravais, tomando en cuenta que con cada ψ está asociado un vector de onda \mathbf{k} (Ashcroft y Mermin, 1976).

El vector de onda \mathbf{k} es un vector arbitrario que caracteriza a la función de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ y por lo tanto al subíndice i . Entonces es posible reemplazar $\psi_i(\mathbf{r})$ por $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y al autovalor de energía ϵ_i por $\epsilon_{n\mathbf{k}}$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

para cualquier \mathbf{R} en la red de Bravais. El subíndice n se añade porque para un \mathbf{k} dado existen muchos autoestados independientes. Las ecuaciones 2.2 y 2.3 implican que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Este es el teorema de Bloch. Este teorema algunas veces se encuentra en la siguiente forma alternativa (Kübler, 2000): Los autoestados de \hat{H} pueden elegirse para que exista un vector de onda \mathbf{k} asociado con cada ψ de manera que

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

esto implica que la función $u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r})$ tenga la periodicidad de la red de Bravais.

En la ecuación 2.5 el vector \mathbf{k} es:

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.6)$$

y \mathbf{b}_i son los vectores de la red recíproca que satisfacen

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.7)$$

es decir,

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.2.3 Condiciones de Frontera

Imponiendo una condición de frontera apropiada a las funciones de onda, es posible demostrar que el vector \mathbf{k} debe ser real y llegar a una condición restrictiva que permita ciertos valores de \mathbf{k} .

Para modelar un sistema periódico infinito se utiliza un gran número de celdas primitivas N_i a lo largo de las direcciones a_i y entonces se aplican condiciones de frontera periódicas o de Born-von Karman a las funciones de onda, las cuales pueden ser interpretadas como si una partícula que sale de una superficie del cristal simultáneamente entra al cristal por la superficie opuesta.

Puede demostrarse que la elección de condiciones de frontera no afecta las propiedades de bulto del sistema (Lebowitz y Lieb, 1969).

La energía de un electrón con vector de onda \mathbf{k} es (Skomski y Coey, 1999)

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0}, \quad (2.9)$$

pero el número de vectores de onda está restringido por la condición de frontera

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.10)$$

Aplicando el teorema de Bloch da

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Entonces resulta que el espacio \mathbf{k} está dividido en celdas de volumen $\Delta \mathbf{k}$

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (2.12)$$

Como $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ es el volumen de una celda primitiva en una red recíproca, la ecuación 2.12 concluye que *el número de vectores de onda permitidos en una celda primitiva de la red recíproca es igual al número de sitios en el cristal*. El volumen de una celda primitiva en la red recíproca es $(2\pi)^3 / v$, donde $v = V / N$ es el volumen de una celda primitiva directa de la red, por ello la ecuación 2.12 puede escribirse en la forma alternativa:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (2.13)$$

el cual es precisamente el resultado que se encuentra en el caso del electrón libre.

2.2.4 Bandas de energía

Los niveles de energía de un electrón en un potencial periódico pueden describirse con una familia de funciones de onda continuas $\epsilon_n(\mathbf{k})$ cada una con la periodicidad de la red recíproca.

La teoría moderna y estudios experimentales indican que los electrones de conducción se pueden describir como si se estuvieran moviendo en un potencial casi periódico. Estos elementos son conocidos como metales "cercaños al electrón libre", porque el punto de partida para su descripción es el gas de electrones libres de Sommerfeld, modificado por la presencia de un potencial periódico débil (Ashcroft y Mermin, 1976).

Cuando el potencial periódico es cero, la solución a la ecuación de Schrödinger son ondas planas. Por esta razón, un punto de partida razonable para abordar el problema en un potencial periódico es una expansión de la solución obtenida en ondas planas. La función de onda de un nivel de Bloch puede escribirse

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

donde los coeficientes $C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ y la energía del nivel ϵ está determinada por el conjunto de ecuaciones

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}-\mathbf{K})^2 - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (2.15)$$

La suma en la ecuación 2.15 es sobre todos los vectores \mathbf{K} de la red recíproca y para \mathbf{k} fijos existe una ecuación de la forma 2.14 por cada vector \mathbf{K} de la red recíproca. Todas las diferentes soluciones a la ecuación 2.15 están señaladas con el subíndice de banda n . El vector de onda \mathbf{k} puede considerarse que se encuentra en la primera zona de Brillouin del espacio \mathbf{k} . En el caso del electrón libre, todos los componentes de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ son cero y la ecuación 2.15 se convierte en

$$(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} - \epsilon) C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0 \quad (2.21)$$

Un potencial periódico débil tiene un mayor efecto solamente sobre aquellos electrones libres cuyos vectores de onda están cercaños a otros en los cuales pueden ocurrir reflexiones de Bragg. En una dimensión, donde la degeneración por solapamiento es la más común que puede ocurrir y en ausencia de alguna interacción, los niveles de energía electrónica son simplemente una parábola en \mathbf{k} (Figura 1a). En un potencial periódico débil esta curva es correcta excepto en los puntos cercaños al plano de Bragg, que son puntos en una dimensión.

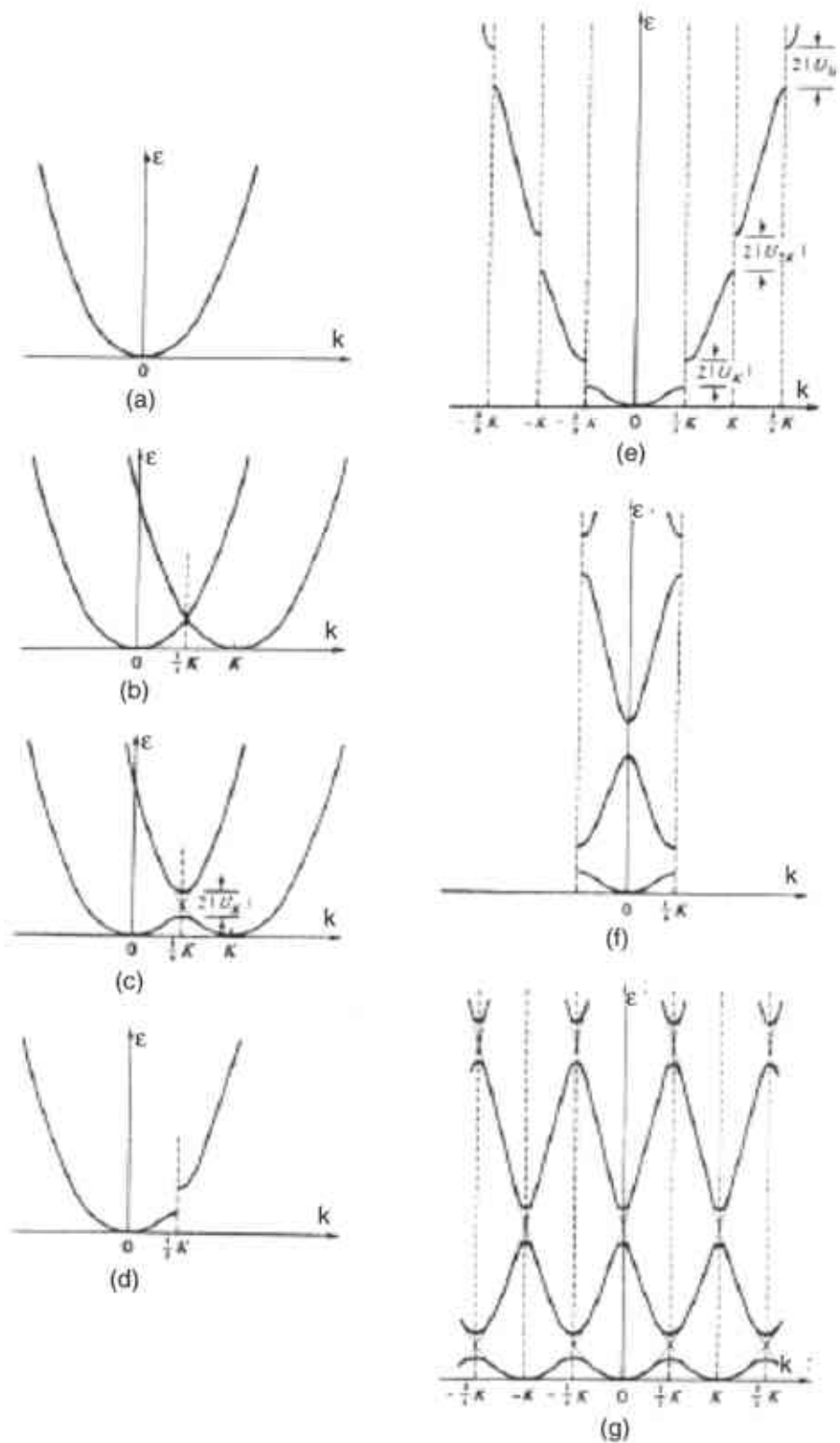


Figura 1 (a) ε de electrón libre vs. k (b) distorsión de la parábola de electrón libre en la cercanía de un plano de Bragg (c) Paso 2 en la construcción. (d) Porciones de la parte (c) que corresponden a la parábola de electrón libre original dada en (a). (e) Esquema de zona extendida. (f) Esquema de zona reducida. (g) Esquema de zona repetida.

Cuando se está cerca de un plano de Bragg correspondiente al vector de la red recíproca \mathbf{K} (por ejemplo el punto $\frac{1}{2} \mathbf{K}$) los niveles de energía corregidos están determinados dibujando otra parábola de electrón libre centrada cerca de \mathbf{K} (Figura 1b).

Reorganizando la figura 1b se obtiene la figura 1c. La curva original de electrón libre se modifica como en la figura 1d. Cuando se incluyen todos los planos de Bragg y sus componentes de Fourier asociados se obtiene un conjunto de curvas como las mostradas en 1e. A esta manera particular de representar los niveles de energía se le llama *esquema de zona extendida*.

Si se insiste en especificar todos los niveles de energía por un vector \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, entonces se deben trasladar las piezas de la figura 1e, a través de vectores de red recíproca, dentro de esta primera zona de Brillouin. El resultado se muestra en la figura 1f. La representación es llamada *esquema de zona reducida*.

También es posible extender periódicamente la figura 1f a través de todo el espacio \mathbf{k} para llegar a la figura 1g la cual enfatiza que un nivel particular en \mathbf{k} puede describirse por cualquier vector de onda diferido de \mathbf{k} por un vector de la red recíproca.

Esta representación es el *esquema de zona repetida*. Este esquema es altamente redundante pues muestra el mismo nivel muchas veces para todos los vectores de onda equivalentes \mathbf{k} , $\mathbf{k} \pm \mathbf{K}$, $\mathbf{k} \pm 2\mathbf{K}$, ...

2.2.5 Densidad de estados

Una manera de visualizar los resultados de estructuras de bandas es considerando la densidad de estados $D(\epsilon)$ con energía ϵ .

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) para una banda n dada, se define como,

$$D_n(\epsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (2.22)$$

donde $\epsilon_n(\mathbf{k})$ describe la dispersión de una banda dada y la integral se determina sobre la primera zona de Brillouin. Una representación alternativa de la densidad de estados se basa en el hecho de que $N_n(\epsilon)$ de es proporcional al número de vectores de onda permitidos en la n -ésima banda en el rango de energía desde ϵ hasta $\epsilon + d\epsilon$.

La densidad de estados total, $D(\epsilon)$ se obtiene por la suma sobre todas las bandas. La integral de $D(\epsilon)$ desde menos infinito hasta el nivel de Fermi da el número total de electrones en la celda unitaria.

En un sistema de espín polarizado, se pueden introducir DOS separados para los electrones con espín arriba y con espín abajo. La suma de ambos produce la DOS total y su diferencia se llama densidad de estados de espín.

La DOS es un concepto matemático útil que permite la integración con respecto a la energía de los electrones en vez de integrar sobre la primera zona de Brillouin. Además, la DOS a menudo es utilizada para un análisis visual rápido de la estructura electrónica, lo cual es útil al interpretar cualitativamente los datos experimentales.

El análisis de la densidad de estados también ayuda a entender los cambios en la estructura electrónica causados por efectos externos, como la presión.

Existe una variedad de formas numéricas para evaluar la DOS. La más simple consiste en un barrido Gaussiano de los niveles de energía de cada banda, representado en un histograma. Este método produce una representación general satisfactoria de la DOS incluso cuando se utiliza un número pequeño de puntos k , pero no reproduce algunos detalles finos.

Otros métodos más exactos se basan en interpolaciones lineales o cuadráticas de las energías de la banda entre los puntos de referencia en la primera zona de Brillouin.

2.2.6 Zonas de Brillouin

Utilizando la teoría de electrones en un potencial periódico débil para determinar la estructura de bandas completa de un cristal tridimensional nos lleva a construcciones geométricas de gran complejidad (Ashcroft y Mermin, 1976). A menudo es más importante determinar la superficie de Fermi y el comportamiento de $\epsilon_n(\mathbf{k})$ en su vecindad inmediata.

Haciendo esto para potenciales libres, el procedimiento consiste en dibujar primero la esfera de electrón libre de Fermi centrada en $\mathbf{k} = 0$. Luego, se nota que la esfera se deforma cuando cruza un plano de Bragg. Cuando se añaden estos efectos la representación de la superficie de Fermi es una esfera fracturada en el esquema de zona extendida.

Para construir las porciones de la superficie de Fermi en el esquema de zona repetida se deben trasladar todas las piezas de la esfera fracturada dentro de la primera zona a través de vectores de la red recíproca. Este procedimiento se hace sistemáticamente a través de la noción geométrica de mayores zonas de Brillouin.

La primera zona de Brillouin es la celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca. Por ejemplo, es el conjunto de puntos que se encuentran más cercanos a $\mathbf{K} = 0$ que cualquier otro punto de la red recíproca.

Como los planos de Bragg bisectan las líneas que unen el origen con los puntos de la red recíproca, otra definición es: *la primera zona de Brillouin es el conjunto de puntos en el espacio k que pueden ser alcanzados desde el origen sin cruzar ningún plano de Bragg.*

En las figuras 2 y 3 se muestra la primera zona de Brillouin para un cristal bcc (figura 2) y para un cristal hcp (figura 3) (Kübler, J., 2000).

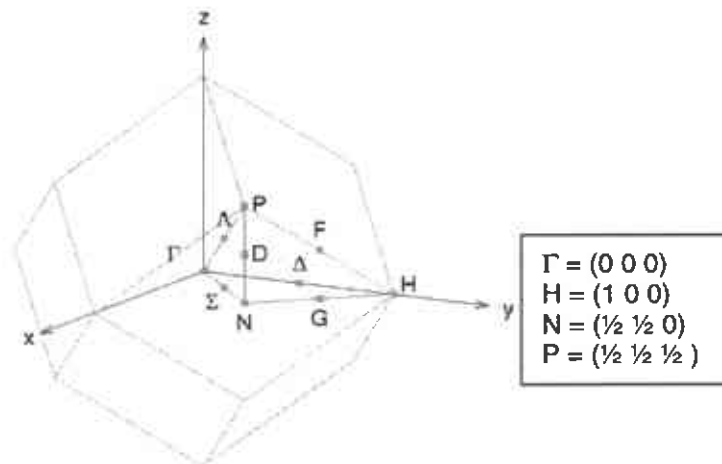


Figura 2 Primera zona de Brillouin para un cristal bcc. Las coordenadas cartesianas de algunos puntos se muestran en el recuadro derecho en unidades de $2\pi/a$.

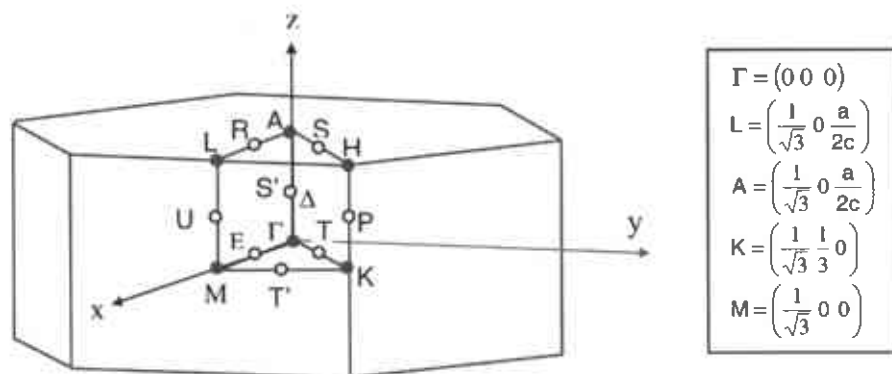


Figura 3 Primera zona de Brillouin para un cristal hcp. Las coordenadas cartesianas de algunos puntos se muestran en el recuadro derecho en unidades de $2\pi/a$.

2.3 Métodos para el Cálculo de Bandas de Energía

La solución al problema de estructura de bandas puede ser abordado a través de una expansión de la función de Bloch en términos de un conjunto de funciones adecuadas, $\{\chi_j(\mathbf{r})\}$, por ejemplo

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j a_j(\mathbf{k}) \chi_j(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

La suma en j es finita en la práctica y el conjunto de funciones, $\{\chi_j(\mathbf{r})\}$, en general no es ortonormal (Kübler, 2000). La expansión de los coeficientes, $a_j(\mathbf{k})$, se obtiene por un procedimiento variacional: se sustituye la ecuación 3.1 en la ecuación de Schrödinger (ecuación 2.1) multiplicando por $\chi_i^*(\mathbf{r})$ e integrando; luego se varía la expresión resultante, por ejemplo con H definida por la ecuación

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

lo cual da

$$\sum_j \left\{ \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \epsilon_{\mathbf{k}} \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} a_j(\mathbf{k}) = 0. \quad (3.3)$$

A esta ecuación se le llama ecuación secular. Su solución detallada depende del tipo de funciones $\chi_j(\mathbf{r})$ elegidas las cuales pueden ser dependientes de la energía o no.

2.3.1 Ondas Planas

Siguiendo con la expansión básica, se debe empezar eligiendo una serie de Fourier simple. En el lenguaje de la teoría de bandas a esto se le llama expansión de una onda plana. Cada onda plana se escribe como una función de Bloch, $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_s)\mathbf{r}}$, donde \mathbf{K}_s es un vector en la red recíproca. Una expresión válida es una suma sobre los vectores de la red recíproca y tiene la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{s}} a_{\mathbf{s}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_s)\mathbf{r}}, \quad (3.4)$$

donde V es el volumen del cristal. El factor $V^{-1/2}$ asegura que $\psi_{\mathbf{k}}$ está normalizado a la unidad en el volumen V de modo que se cumpla

$$\sum_{\mathbf{s}} |a_{\mathbf{s}}(\mathbf{k})|^2 = 1. \quad (3.5)$$

Para obtener los coeficientes de expansión $a_s(\mathbf{k})$ y los autovalores $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ se debe ajustar la matriz del Hamiltoniano sobre una base de ondas planas. La ecuación secular resultante puede escribirse

$$\sum_s \left\{ (\mathbf{k} + \mathbf{K}_s)^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}} \right\} \delta_{st} + V(\mathbf{K}_t - \mathbf{K}_s) \left\} a_s(\mathbf{k}) = 0. \quad (3.6)$$

La cantidad $V(\mathbf{K})$ es el coeficiente de Fourier del potencial efectivo de un cristal. Se obtiene expresando lo anterior como una suma de términos idénticos $V_c(\mathbf{r})$, centrados en cada celda unitaria del cristal

$$V(\mathbf{r}) = \sum_v V_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v). \quad (3.7)$$

Un cálculo directo nos da

$$V(\mathbf{K}) = \Omega_{uc}^{-1} \int_{\Omega_{uc}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} V_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.8)$$

Físicamente el potencial $V_c(\mathbf{r})$ puede verse como algo muy cercano a un potencial atómico, o una suma de potenciales atómicos si la celda unitaria contiene más de una clase de átomos.

Es un hecho que experimentalmente las propiedades electrónicas de los metales simples se pueden describir por el modelo de electrón libre si se está dispuesto a aceptar un pequeño cambio en la masa aparente del electrón, y por tanto se puede fijar el valor $V(\mathbf{K}) = 0$. Esto da un sólido artificial en el cual no hay potencial, pero aún existe la red; este sólido es llamado "red vacía".

La ecuación secular 3.6 es ahora trivial y da soluciones, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, para un dado \mathbf{k} por cada vector de la red recíproca \mathbf{K}_s . Las curvas resultantes ε vs. \mathbf{k} se grafican, a lo largo de algunas direcciones típicas en la zona de Brillouin y son las llamadas *bandas de energía*.

Si ahora se incluye un potencial débil al cristal y se llega al modelo del electrón casi libre; aquí el potencial del cristal puede ser tratado por la teoría de la perturbación.

Como la banda más inferior no está degenerada, el efecto de la perturbación en la banda medio llena será mayor por encima de la energía de Fermi. Entonces aparecen primero las degeneraciones en los puntos \mathbf{k} W , L , X , etc. Como resultado la banda inferior ocupada se deformará solo ligeramente, dando pie a pequeños cambios en la masa aparente del electrón.

Esta es la razón por la cual el método de ondas planas falla para un potencial real del cristal.

2.3.2 Ondas Planas Aumentadas (APW)

Este método fue propuesto por J.C. Slater y representa a $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como una superposición de un número finito de ondas planas de una región intersticial, mientras que la obliga a tener un comportamiento oscilatorio rápido en la región de la coraza (Ashcroft y Mermin, 1976). Esto se logra expandiendo $\psi_{\mathbf{k},\epsilon}$ en un conjunto de ondas planas aumentadas. La APW $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ se define de la siguiente manera:

1. $\phi_{\mathbf{k},\epsilon} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en la región intersticial. Es importante notar que no hay restricción de ϵ y \mathbf{k} de modo que se puede definir una APW para cualquier energía ϵ y cualquier vector de onda \mathbf{k} . Entonces *una sola APW no satisface la ecuación de Schrödinger de un cristal en la región intersticial.*
2. $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ es *continua* en la frontera entre las regiones atómica e intersticial.
3. En la región atómica cercana a \mathbf{R} , $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ no satisface la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)\phi_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{r}) = \epsilon\phi_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{r}), \quad |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0. \quad (3.9)$$

Como \mathbf{k} no aparece en esta ecuación, $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ tiene su dependencia con \mathbf{k} solamente a través de la condición de frontera (2) y la dependencia determinada en la región intersticial (1).

El método APW trata de aproximar una solución correcta a la ecuación de Schrödinger para un cristal, por una superposición de APW's, todas con la misma energía. Para cualquier vector \mathbf{K} de la red recíproca la APW $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\epsilon}$ satisface la condición de Bloch con vector de onda \mathbf{k} y por lo tanto la expansión de $\psi_{\mathbf{k},\epsilon}$ será de la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{K},\epsilon(\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

donde la suma es sobre todos los vectores de la red recíproca. Si se establece que la energía de la APW sea la energía real del nivel de Bloch, se garantiza que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ satisface la ecuación de Schrödinger en las regiones atómicas. Se espera que no sean necesarias demasiadas ondas planas aumentadas para aproximar las soluciones a la ecuación de Schrödinger completa en la región intersticial y en la frontera entre ambas regiones.

Como cada APW tiene una derivada discontinua en la frontera de las regiones atómica e intersticial, es no mejor trabajar con la ecuación de Schrödinger sino con un principio variacional equivalente:

Dada cualquier función $\psi(\mathbf{r})$ derivable, definir un funcional de energía

$$E[\psi] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + V(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r}}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}} \quad (3.11)$$

Una solución a la ecuación de Schrödinger que satisface la condición de Bloch con vector de onda \mathbf{k} y energía $\varepsilon(\mathbf{k})$ hace la ecuación 3.11 estacionaria con respecto a funciones derivables $\psi(\mathbf{r})$ que satisfacen la condición de Bloch con vector de onda \mathbf{k} . El valor de $E[\psi]$ es la energía $\varepsilon(\mathbf{k})$ en el nivel $\psi_{\mathbf{k}}$.

El principio variacional es explotado utilizando la expansión APW para calcular $E[\psi_{\mathbf{k}}]$. Esto lleva a una aproximación de $\varepsilon(\mathbf{k}) = E[\psi_{\mathbf{k}}]$ que depende de los coeficientes $c_{\mathbf{k}}$. Fijando el determinante de estos coeficientes igual a cero da una ecuación para calcular $\varepsilon(\mathbf{k})$.

Es preferible trabajar con un conjunto de APW's de energía definida y buscar el \mathbf{k} al cual el determinante desaparece, así se hace un mapeo de las superficies de energía constante en el espacio \mathbf{k} . Con técnicas computacionales es posible utilizar un número suficiente de ondas planas aumentadas para lograr una excelente convergencia.

2.3.3 Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)

Un método alternativo que combina oscilaciones rápidas en la región de la coraza iónica con un comportamiento similar al de ondas planas intersticiales es el método de ondas planas orthogonalizadas (OPW, por sus siglas en inglés) (Ashcroft y Mermin, 1976).

Primero es necesario establecer una clara diferencia entre los electrones de valencia y los electrones de la coraza. Las funciones de onda de la coraza están bien localizadas alrededor de los sitios de la red. Los electrones de valencia pueden encontrarse con cierta probabilidad en las regiones intersticiales donde se espera que sus funciones de onda estén bien aproximadas a un número pequeño de ondas planas. Para distinguir las funciones de onda de cada tipo de electrones se usarán los sufijos c , para los electrones de la coraza, o v , para los electrones de valencia.

A diferencia del método APW, en el cual las funciones de onda de los electrones de valencia son ondas planas con un comportamiento oscilatorio, en el método OPW no se utilizan ondas planas, sino ondas orthogonalizadas a los niveles de la coraza. Estas ondas orthogonalizadas $\phi_{\mathbf{k}}$ se definen por

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

donde la suma es sobre todos los niveles de la coraza con vector de onda de Bloch \mathbf{k} . Se asume que las funciones de onda de la coraza son conocidas y las constantes b_c se determinan requiriendo que $\phi_{\mathbf{k}}$ sea ortogonal a cada nivel de la coraza:

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (3.13)$$

lo cual implica que

$$b_c = - \int \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} . \quad (3.14)$$

Las ondas planas ortogonalizadas tiene las siguientes características propias de las funciones de ondas de los niveles de valencia:

1. Son ortogonales a todos los niveles de la coraza y por ello requieren oscilaciones rápidas en la región de la coraza.
2. Como los niveles de la coraza están localizados alrededor de puntos de la red, el segundo término en la ecuación 3.12 es pequeño en la región intersticial, en donde $\phi_{\mathbf{k}}$ es muy parecida a una onda plana simple $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

Como la onda plana $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ y las funciones de onda de la coraza $\psi_{\mathbf{k}}^c$ satisfacen la condición de Bloch con vector de onda \mathbf{k} , también la OPW la satisface. Por ello, como en el método APW, es posible buscar una expansión de los autoestados electrónicos de la ecuación de Schrödinger como combinaciones lineales de OPW's:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} . \quad (3.15)$$

El potencial del cristal $V(\mathbf{r})$ se introduce en la ecuación secular a través de la matriz de elementos de su OPW

$$\int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (3.16)$$

Una ventaja del método OPW es que su matriz de elementos de U es pequeña comparada con la del método de ondas planas, por ello la convergencia de la expansión en OPW es mucho más rápida.

2.3.4 Métodos Lineales

La introducción de métodos lineales en la teoría de bandas fue un paso importante introducido por Andersen (1975). Estos métodos llevan a una gran variedad de cálculos para sistemas realistas y complejos permitiendo un importante estudio de sus propiedades físicas y químicas (Kübler, 2000).

Los métodos lineales también suministran las herramientas necesarias para analizar e interpretar los resultados de cálculos numéricos y en este sentido es superior a los métodos clásicos.

2.3.4.1 Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

Primero hay que pensar en orbitales de energía independiente que están asociados con un átomo o ión específico en una posición bien definida en el cristal pero no necesariamente relacionados con la autofunción del átomo en cuestión. Dados estos orbitales, $\chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v - \boldsymbol{\tau})$, una función de Bloch se escribe

$$\chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_v e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_v} \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v - \boldsymbol{\tau}), \quad (3.17)$$

$\boldsymbol{\tau}$ es un vector base cuando el cristal no es primitivo y j es una combinación de número cuánticos que caracterizan el orbital χ . La función de Bloch definida en la ecuación 3.17 no es una autofunción de la ecuación de Schrödinger del cristal.

Para obtener un estimado variacional se utiliza la expansión

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j a_j(\mathbf{k}) \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.18)$$

la matriz de los elementos del Hamiltoniano se denota por

$$\int \chi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle i | \hat{H} | j \rangle. \quad (3.19)$$

Entonces la ecuación secular se escribe

$$\sum_j \{ \langle i | \hat{H} | j \rangle - \varepsilon \langle i | j \rangle \} a_j, \quad (3.20)$$

para cada i . La característica indiscutible de esta ecuación secular es la linealidad en energía, ε , porque los orbitales χ , y por tanto la matriz de elementos, se eligen para que sean independientes de la energía.

Hay que notar que la dependencia de la matriz de elementos con \mathbf{k} no significa que existe una dependencia con la energía. Las propiedades de convergencia de la ecuación 3.20 dependen fuertemente de la elección del conjunto de orbitales $\chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Aquí existen dos diferentes posibilidades: una es el *aumento* en la vecindad del átomo. Esto es similar al método APW, pero el aumento es independiente de la energía. La otra posibilidad consiste en una selección cuidadosa de funciones sin aumentar.

En ambos casos la eficiencia está determinada por la facilidad con la cual pueden ser evaluadas las integrales en la ecuación 3.20. Un ejemplo de esto es una integral del tipo $\langle i|j \rangle$ que contiene términos como

$$\int \chi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\nu-\boldsymbol{\tau})\chi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu-\boldsymbol{\tau}')d\mathbf{r}. \quad (3.21)$$

Esta integral es llamada multicentrada. Puede hacerse una determinación de estos términos multicentrados por método numérico pero es ineficiente y requiere mucho tiempo. Una forma más eficiente se logran cuando se expresa al orbital centrado en un sitio \mathbf{R} en el cristal, en términos de otros orbitales centrados en algún otro sitio \mathbf{R}' .

$$\chi_i(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = \sum_j T_{ji}(\mathbf{R}',\mathbf{R})\chi_j(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \quad (3.22)$$

con coeficientes matemáticamente bien definidos T_{ji} . Algunos ejemplos son las funciones esféricas de Bessel, Neumann y Hankel.

2.3.4.2 Combinación Lineal de Orbitales Muffin-tin (LMTO)

Un potencial muffin-tin representa un ión aislado dentro de una esfera de radio r_0 en cada punto de la red, y es cero (o constante) en cualquier otro punto (Ashcroft y Mermin, 1976); r_0 debe elegirse lo suficientemente pequeño para que las esferas no se empalmen (figura 4).

Formalmente, el potencial muffin-tin puede definirse como:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|), & \text{cuando } |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0 \quad (\text{región de la coraza o atómica}) \\ V(r_0) = 0, & \text{cuando } |\mathbf{r}-\mathbf{R}| > r_0 \quad (\text{región intersticial}). \end{cases} \quad (3.23)$$

donde r_0 es menor que la mitad de la distancia entre un ión y su vecino más cercano.

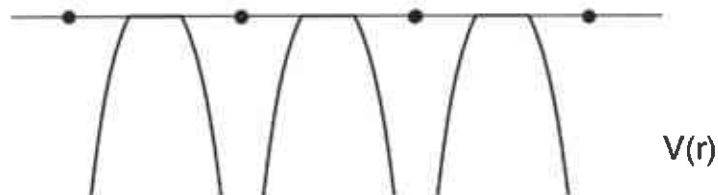


Figura 4 Potencial muffin-tin graficado a lo largo de una línea de iones.

El método LMTO se obtiene desarrollando una función que satisface la ecuación de Laplace, por ejemplo:

$$\nabla^2 \chi_L^o(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.24)$$

En geometría esférica hay dos tipos de soluciones bien conocidas, la primera es regular en infinito y está dada por

$$\chi_L^e(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{S}\right)^{-L-1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.25)$$

el otro tipo es regular en el origen y está dada por

$$\chi_L^o(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{S}\right)^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.26)$$

donde L es el momento angular. En el caso de un solo átomo por celda unitaria, el orbital independiente de la energía se expresa

$$\chi_{Lk}(\mathbf{r}) = \chi_L^o(\mathbf{r}) + \sum_L [\phi_L(\mathbf{r}) \Pi_{LL}(\mathbf{k}) + \phi_L(\mathbf{r}) \Omega_{LL}(\mathbf{k})]. \quad (3.27)$$

Las cantidades Π y Ω son los orbitales lineales muffin-tin (LMTO), sus especificaciones están incompletas debido a la partición que existe entre el espacio intersticial y las regiones esféricas, en particular, el radio de la esfera r_0 .

En sólidos compactos cada átomo tiene entre 8 y 12 vecinos cercanos y el potencial muffin-tin (MT) es una buena aproximación. Otra aproximación mucho más conveniente y algunas veces más exacta, es en la cual se elimina la región intersticial aumentando el tamaño de las esferas MT e ignorando su empalme. Esta aproximación es llamada aproximación de esferas atómicas (ASA) y en ella las esferas MT se convierten en esferas atómicas de Wigner-Seitz (S es el radio de Wigner-Seitz) las cuales llenan el espacio completamente.

A pesar de que los errores introducidos por el método de aproximación de esferas atómicas no son importantes para muchas aplicaciones, a veces es necesario calcular bandas de energía con mayor exactitud. Para esto se añaden términos a las matrices LMTO que son llamados términos de corrección combinada. Un ejemplo de ellos es el método ASW el cual se explicará a continuación.

2.3.4.3 Ondas Esféricas Aumentadas (ASW)

El método de ondas esféricas aumentadas fue desarrollado por Williams, *et al.* (1979) y no hubiera sido concebido sin la técnica LMTO de Andersen.

Es uno de los métodos más eficientes para calcular propiedades electrónicas y magnéticas de sólidos reales. Se utiliza para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para una partícula por medio de las cuales se describe al sólido cristalino en la teoría del funcional de densidad (Kübler, 2000).

En este método se utilizan soluciones a la ecuación de onda

$$(\nabla^2 + \varepsilon_0)\chi_L^o(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.28)$$

que coincide con la ecuación de Laplace si $\varepsilon_0 = 0$. En geometría esférica hay dos tipos de soluciones. Para energías negativas, las soluciones regulares en infinito se dan por las funciones esféricas Hankel $h_\ell^+(\kappa r)$, $\kappa = \sqrt{\varepsilon_0}$, y otras regulares en el origen son funciones esféricas Bessel $j_\ell(\kappa r)$.

Para energías positivas las funciones esféricas Hankel pueden reemplazarse por funciones esféricas Neumann. El parámetro de energía ε_0 controla el grado de localización y puede, en principio, utilizarse como un parámetro variacional. En la práctica se ha fijado un valor para este parámetro ($\varepsilon_0 = -0.01$ Ry) que en todos los casos resulta en las mejores propiedades electrónicas de los sólidos a presión ambiente.

Por razones matemáticas es conveniente definir la función de la siguiente manera

$$\chi_L^o(\mathbf{r}) = H_L(\mathbf{r}) = i^\ell \kappa^{\ell+1} h_\ell^+(\kappa r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.29)$$

el factor $\kappa^{\ell+1}$ se introduce para cancelar la dependencia de la energía para valores pequeños de κr .

El teorema de expansión (ecuación 3.22) conecta los dos tipos de funciones de la siguiente manera

$$H_L(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_L T J_L(\mathbf{r}) B_{LL}(\mathbf{R}). \quad (3.30)$$

Aquí se asume que $R \neq 0$ y

$$J_L(\mathbf{r}) = i^\ell \kappa^{-\ell} j_\ell(\kappa r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.31)$$

Para derivar el teorema de expansión primero se debe expresar una onda plana, $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$, en términos de ondas esféricas:

$$e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = 4\pi \sum_L i^\ell j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}-\mathbf{r}') \quad (3.32)$$

y entonces

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}})^* = (4\pi)^2 \sum_{L'L''} i^{\ell-\ell'} j_\ell(kr) j_{\ell'}(kr') Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}') Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.34)$$

lo cual da, en la notación definida por las ecuaciones 3.29 y 3.31,

$$J_L(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = 4\pi \sum_{L'L''} k^{\ell'+\ell''-\ell} C_{L'L''L} J_{L'}(\mathbf{r}) J_{L''}^*(\mathbf{r}'). \quad (3.35)$$

Enseguida se necesitan las funciones de Green

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = 4\pi k \sum_L j_\ell(kr_<) h_\ell^+(kr_>) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (3.36)$$

la cual da para $|\mathbf{x}| < |\mathbf{R} + \mathbf{r}|$

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{x}|}}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{x}|} = 4\pi \sum_L J_L^*(\mathbf{x}) H_L(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \quad (3.37)$$

y para $|\mathbf{r}-\mathbf{x}| < \mathbf{R}$

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{x}|}}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{x}|} = 4\pi \sum_L J_L(\mathbf{r}-\mathbf{x}) H_L^*(\mathbf{R}). \quad (3.38)$$

El proceso de aumento matemático se lleva a cabo directamente. La onda esférica $H_L(\mathbf{r})$ es continua dentro de la esfera atómica en la cual es centrada por una solución numérica de la ecuación de Schrödinger que une suavemente a $H_L(\mathbf{r})$ con el radio de la esfera. Andersen llamó a esto "aumento de cabeza".

En esferas atómicas donde $H_L(\mathbf{r})$ no está centrado se utiliza la ecuación 3.30 y se continúa la onda esférica dentro de la esfera por una combinación lineal de soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger que une el radio de la esfera con $H_L(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. A este método se le llama "aumento de cola".

Se utiliza la tilde para denotar el aumento y se reemplaza la cabeza dentro de la esfera $|\mathbf{r}-\mathbf{R}_v| \leq S_v$ por la función

$$\tilde{H}_{L_v}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_v) = i^\ell \tilde{h}_{\ell_v}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_v|) Y_L(\hat{\mathbf{r}}-\hat{\mathbf{R}}_v), \quad (3.39)$$

donde $\tilde{h}_{\ell_v}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_v|)$ es una solución regular de la ecuación de Schrödinger radial dentro de la esfera atómica v .

Los autovalores resultantes del aumento de cabeza se denotan $\varepsilon_{\ell\nu}^{(H)}$. La cola de la onda esférica centrada en \mathbf{R}_ν es reemplazada en la esfera atómica, en el punto \mathbf{R}_μ ($\mathbf{R}_\mu \neq \mathbf{R}_\nu$); $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu| \leq S_\mu$, por

$$\tilde{H}_{L\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) = \sum_L \mathcal{J}_{L\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \mathcal{B}_{L\nu}(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu), \quad (3.40)$$

donde

$$\mathcal{J}_{L\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) = i^\ell \tilde{\mathcal{J}}_{\ell\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu|) Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu), \quad (3.41)$$

y $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu|)$ es una solución regular de la ecuación de Schrödinger radial apropiada a la esfera atómica centrada en \mathbf{R}_μ . Los autovalores resultantes del aumento de cola se denotan $\varepsilon_{\ell\mu}^{(J)}$. Hay que notar que $\tilde{h}_{\ell\nu}(r)$ y $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell\mu}(r)$ son soluciones de la misma ecuación de Schrödinger radial; solo se diferencian en normalización y energía. Las funciones $h_\ell^+(\kappa r)$, $\tilde{h}_\ell(r)$, $j_\ell(\kappa r)$, $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell\nu}(r)$ se comparan en la figura 5.

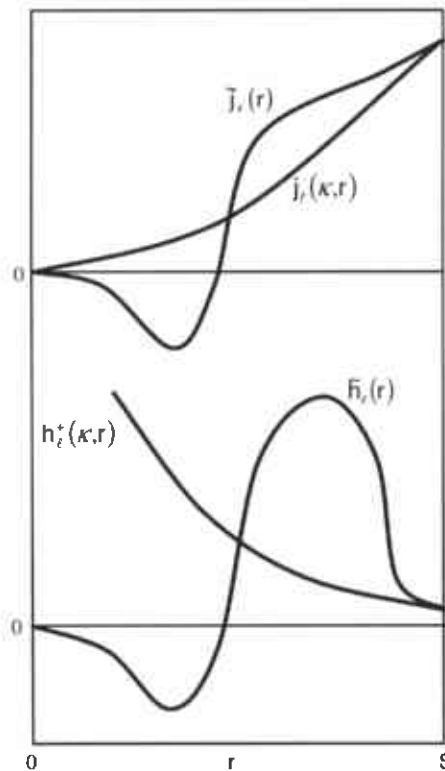


Figura 5 Representación esquemática de las funciones esféricas Hankel y Bessel, $h_\ell^+(\kappa, r)$ y $j_\ell(\kappa, r)$, y las funciones aumentadas correspondientes, $\tilde{h}_\ell(r)$ y $\tilde{\mathcal{J}}_\ell(r)$ todas para $\ell = 2$, calculadas por Williams *et al.* (1979).

Las ondas esféricas aumentadas están definidas en todas las regiones de un sistema poliatómico; son independientes de la energía, continuas y continuamente derivables.

2.3.5 Aproximación del Pseudopotencial

El concepto de pseudopotencial es crucial para los métodos de energía total de onda plana debido a que el potencial alternativo de Coulomb, en la interacción electrón-ión, decae muy lentamente para ser representado correctamente por un pequeño número de componentes de Fourier.

Otra forma de abordar el problema es analizando sus funciones de onda. Si se considera un sólido como una colección de electrones de valencia y corazas iónicas. Las corazas iónicas contienen núcleos y los electrones fuertemente unidos a ellos. Las funciones de onda de los electrones de valencia son ortogonales a las funciones de ondas de los electrones de la coraza.

En la aproximación de pseudopotenciales se considera que las corazas iónicas están “congeladas”, esto significa que las propiedades de las moléculas o sólidos se calculan bajo la suposición de que las corazas iónicas no se involucran en los enlaces químicos y no cambian como resultado de modificaciones estructurales (Srivastava y Weaire, 1987).

Las funciones de onda de los electrones de valencia muestran oscilaciones rápidas en la región de la coraza de modo que se satisface la condición de ortogonalidad. No es práctico representar dichas funciones utilizando ondas planas; la aproximación de pseudopotencial reemplaza los electrones de la coraza y el potencial de Coulomb, que es muy fuerte, por un pseudopotencial más débil que actúa sobre un conjunto de pseudo-funciones de onda. Este potencial puede representarse con solo un pequeño número de coeficientes de Fourier.

Idealmente, las pseudo-funciones de onda no deberían tener nodos dentro de las regiones de la coraza y por tanto solo requieren un pequeños conjunto de ondas base. Los pseudopotenciales se construyen para que reproduzcan correctamente las propiedades del potencial iónico completo. El cambio de fase producido por las corazas iónicas es diferente para cada componente del momento angular (s, p, d, etc.) de las funciones de onda de valencia; por esto, el pseudopotencial debe ser dependiente del momento angular.

La forma más general de un pseudopotencial es:

$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (3.42)$$

donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para un momento angular l .

A un pseudopotencial que usa el mismo potencial en cada canal de momento angular se le llama pseudopotencial local. Estos son computacionalmente más eficientes que los no locales; sin embargo, solo algunos elementos pueden describirse correctamente utilizando pseudopotenciales locales.

Un concepto importante en las aplicaciones de pseudopotenciales es el grado de *dureza* de un pseudopotencial. Un pseudopotencial *suave* es aquel que requiere un pequeño número de componentes de Fourier para una representación correcta y un pseudopotencial *duro* es lo contrario.

A lo largo de la historia se han desarrollado diversos esquemas de pseudopotenciales. Un desarrollo temprano de pseudopotenciales de norma conservativa, demostró que los potenciales de los metales de transición y los elementos de la primera fila de la tabla periódica son demasiado duros (Bachelet *et al.*, 1982; Kerker, 1980). Otro esquema sugerido para mejorar las propiedades de convergencia es utilizando una optimización de energía (Lin *et al.*, 1993; Lee, 1996).

Un acercamiento mucho más radical fue sugerido por Vanderbilt (1990), el cual involucra la relajación del requerimiento de conservación de la norma para obtener pseudopotenciales mucho más suaves.

Los potenciales ultrasuaves (USP, por sus siglas en inglés) tienen otra ventaja además de ser mucho más suaves que los potenciales de norma conservativa, el algoritmo de generación garantiza un buen cálculo de las propiedades sobre un rango de energía especificado previamente.

La separación de los electrones, en electrones de valencia y electrones de coraza, crea un problema cuando se trata con interacciones intercambio-correlación. Dentro de la región de la coraza las densidades de los dos subsistemas se empalman lo cual hace difícil el separar los pseudopotenciales durante su creación.

Ha sido demostrado (Louia, *et al.*, 1982) que hay un esquema simple para tratar la interacción de intercambio y correlación no lineal entre la coraza y las densidades de carga de valencia. En particular, los cálculos spin-polarizados se vuelven mucho más exactos.

El término corrección no lineal de la coraza (NLCC, por sus siglas en inglés) es especialmente importante cuando los estados de la semicoraza no son tratados explícitamente como valencias.

2.3.5.1 Pseudopotenciales de Norma Conservativa

El requerimiento más importante de el método de pseudopotencial es que éste reproduzca la densidad de carga de valencia asociada con enlaces químicos. Se ha demostrado (Hamann *et al.*, 1979) las funciones de onda de todos los electrones y las pseudo-funciones de onda son idénticas después del radio de la coraza, R_c , siempre y cuando las integrales del cuadrado de las amplitudes de las dos funciones sean las mismas.

Esto es equivalente a requerir conservación de la norma para las pseudo-funciones de onda; por ejemplo, que cada una de ellas lleve solo un electrón. Esta condición asegura que las propiedades de el pseudopotencial se reproduzcan correctamente.

El método típico para generar pseudopotenciales es el siguiente. Se llevan a cabo los cálculos de todos los electrones para un átomo aislado con cierta configuración electrónica elegida (no necesariamente el estado base). Esto proporciona los autovalores y las funciones de onda de los electrones de valencia del átomo (ψ en la figura 6).

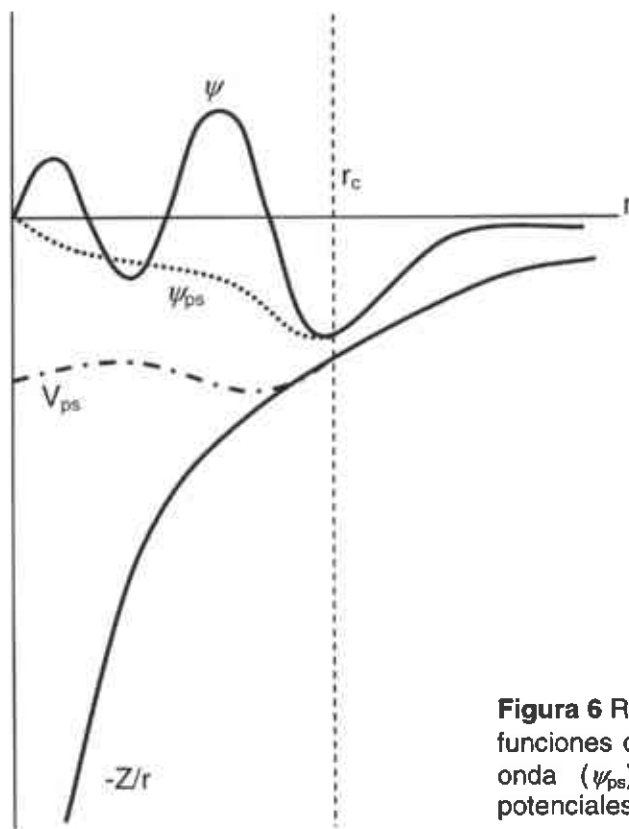


Figura 6 Representación esquemática de las funciones de onda (ψ), pseudo-funciones de onda (ψ_{ps}), potenciales ($-Z/r$) y pseudo-potenciales (V_{ps}).

Luego se elige una parametrización del pseudopotencial iónico (o de la pseudo-función de onda); entonces se ajustan los parámetros para que el cálculo de un pseudo-átomo, con el mismo potencial intercambio-correlación que en el átomo original, proporcione las pseudo-funciones de onda (ψ_{ps} en la figura 6), las cuales concuerdan con las funciones de onda de valencia fuera del radio R_c , y los pseudo-autovalores que son igual a los autovalores de valencia.

Si cada pseudo-función de onda está normalizada, entonces se cumple la restricción de la conservación de la norma automáticamente. Los pseudopotenciales iónicos se construyen con R_c partiendo de una a dos veces el valor físico de la coraza iónica. Mientras menor sea el valor de R_c , entonces el potencial será más transferible pero también más duro. Este efecto de R_c crea un conflicto entre eficiencia y exactitud.

2.3.5.2 Pseudopotenciales Optimizados

Existe un número de recetas para producir pseudopotenciales optimizados respecto al corte de energía requerido en cálculos de estado sólido.

Lin *et al.* (1993) sugirió el siguiente esquema de generación basado en un trabajo previo de Rappe *et al.* (1990):

1. La pseudo-función $\psi_l(r)$ dentro del radio de corte se expresa como

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i j_l(q_i r), \quad \frac{j_l'(q_i R_c)}{j_l(q_i R_c)} = \frac{\psi_l'(\mathbf{q}_i R_c)}{\psi_l(\mathbf{q}_i R_c)}, \quad (3.43)$$

donde $j_l(q_i r)$ son funciones esféricas Bessel con $(i - 1)$ ceros entre $r = 0$ y $r = R_c$. El valor del radio de corte es tan grande como sea posible.

2. Los coeficientes α_i se determinan minimizando la energía cinética más allá del vector de corte \mathbf{q}_c :

$$\Delta E_k(\{\alpha_i\}, \mathbf{q}_c) = - \int_0^{\infty} \psi_l^{ps,*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_l^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_0^{\mathbf{q}_c} \mathbf{q}^2 |\psi_l^{ps}(\mathbf{q})| d\mathbf{q}, \quad (3.44)$$

donde \mathbf{q}_c se elige igual a \mathbf{q}_4 de la ecuación 3.43. Se añaden otras restricciones que se satisfacen utilizando multiplicadores de Lagrange; éstas son, la normalización de la pseudo-función de onda y la continuidad de las dos primeras derivadas de la pseudo-función de onda en R_c .

3. El siguiente paso es invertir la ecuación radial de Kohn-Sham lo cual produce un pseudopotencial suavizado con una convergencia óptima de sus propiedades.

2.3.5.3 Pseudopotenciales Ultrasuaves.

Los pseudopotenciales ultrasuaves (USP, por sus siglas en inglés) fueron introducidos por Vanderbilt (1990) para permitir que los cálculos se llevaran a cabo con la menor energía de corte posible para el conjunto base de ondas planas.

Este esquema se basa en que una energía de corte grande solo es necesaria cuando hay orbitales fuertemente unidos que tienen una parte sustancial de sus pesos dentro de la región de la coraza iónica del átomo. En estas situaciones el único modo de reducir el conjunto de ondas base es violando la condición de conservación de la norma, removiendo la carga asociada con esos orbitales dentro de la coraza lo cual produce una reducción dramática de la energía de corte.

Técnicamente, ésto se logra introduciendo una condición de ortonormalidad generalizada. Para poder recobrar la carga electrónica total, la densidad electrónica dada por el cuadrado del módulo de las funciones de onda es aumentada en las regiones de la coraza. Entonces la densidad electrónica puede dividirse en una parte suave que se extiende a lo largo de la celda unitaria, y una parte dura que está localizada en las regiones de la coraza.

La energía total en el esquema USP tiene la misma forma que en cualquier otro método de pseudopotencial, con el potencial no local U_{NL} dado por

$$V_{NL} = \sum_{n,m,I} D_{nm}^0 |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|, \quad (3.45)$$

donde el proyector β y los coeficientes $d^{(0)}$ caracterizan el pseudopotencial y difieren para distintas especies atómicas. El superíndice I se refiere a un sitio atómico. La densidad electrónica en la expresión para la energía total está dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \left[|\phi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(\mathbf{r}) \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \right], \quad (3.46)$$

donde ϕ son las funciones de onda y $Q(\mathbf{r})$ son las funciones de aumento que están localizadas estrictamente en las regiones de la coraza.

El potencial ultrasuave está completamente determinado por la parte local $V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})$ y por los coeficientes $D^{(0)}$, Q y β . El algoritmo para generar estos valores se describe a continuación:

La relajación de la restricción de conservación de la norma es logra introduciendo una condición de ortonormalidad generalizada:

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.47)$$

donde S es un operador Hermitiano de empalme:

$$S = 1 + \sum_{nm,I} \mathbf{q}_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|. \quad (3.48)$$

Los coeficientes q se obtienen integrando $Q(\mathbf{r})$. Las ecuaciones de Kohn-Sham puede reescribirse para el caso USP como

$$H|\phi_i\rangle = \varepsilon_i S|\phi_i\rangle, \quad (3.49)$$

donde H puede representarse como una suma de la energía cinética y potencial local:

$$H = T + V_{\text{eff}} + \sum_{nm,l} D'_{nm} |\beta'_n\rangle \langle \beta'_m|. \quad (3.50)$$

V_{eff} contiene los términos Hartree, intercambio-correlación y $V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r})$. Todos estos términos vienen de la parte aumentada de la densidad electrónica y se agrupan con la parte no local del pseudopotencial para definir nuevos coeficientes:

$$D'_{nm} = D_{nm}^0 + \int D'_{nm} |\beta'_n\rangle \langle \beta'_m| \quad (3.51)$$

La diferencia, comparando con el caso de norma conservativa, es la presencia de el operador de empalme S y la dependencia de los coeficientes D con la función de onda.

Se pueden llevar a cabo diferentes cálculos relacionados con cargas aumentadas en el espacio real debido a la naturaleza localizada de la función que involucra, de modo que el impacto de estos pasos extras sobre la eficiencia no es muy grande.

2.3.5.4 Generación del Pseudopotencial

Como en el caso de norma conservativa, un cálculo de todos los electrones se lleva a cabo sobre un electrón libre, llegando a un potencial atómico apantallado $V_{\text{AE}}(\mathbf{r})$. Por cada momento angular se elige un conjunto de energías de referencia ε_l .

Típicamente son suficientes dos energías de referencia. Estas energías deben cubrir todo el rango sobre el cual se requiere obtener un buen cálculo de propiedades.

Para cada energía de referencia se obtiene la solución de la ecuación radial de Kohn-Sham que es regular en el origen. Enseguida se eligen los radios de corte R_{cl} y por cada función de onda ψ generada anteriormente se construye una pseudo-función de onda ϕ . La única restricción es que deben unirse suavemente a ψ en R_{cl} .

Un potencial local, $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$, es generado igualando suavemente $V_{\text{AE}}(\mathbf{r})$ en un radio de corte, R_{loc} . Entonces, se define un radio auxiliar, R , que es ligeramente mayor que todo el radio de la coraza. Finalmente se forman los orbitales locales, los cuales desaparecen cerca de R :

$$|\chi_n\rangle = (\varepsilon_n - T - V_{\text{loc}})|\phi_n\rangle \quad (3.52)$$

y su matriz de productos internos

$$B_{nm} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle. \quad (3.53)$$

Ahora es posible definir los elementos necesarios para el cálculo de estado sólido ($V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r})$, $D^{(0)}$, Q y β):

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) - \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}); \quad \mathbf{q}_{nm} = \int Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.54)$$

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (\mathbf{B}^{-1})_{nm} |\chi_m\rangle. \quad (3.55)$$

$V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ y $D^{(0)}$ se generan utilizando el siguiente procedimiento:

$$V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) - V_{\text{H}}(\mathbf{r}) - V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (3.56)$$

$$D_{nm}^{(0)} = B_{nm} + \varepsilon_m \mathbf{q}_{nm} - \int V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.57)$$

En este esquema se satisfacen las siguientes condiciones:

- Los pseudo-autovalores son iguales a los del esquema de todos los electrones, y sus orbitales correspondientes coinciden exactamente afuera del radio de la coraza.
- Debido a que las propiedades calculadas son correctas en cada punto de energía de referencia, entonces la transferencia puede mejorarse sistemáticamente incrementando el número de dichas energías.
- La densidad de carga de valencia es igual a la densidad de carga de todos los electrones en la configuración de referencia.

2.4. Estructura Electrónica en Materiales Magnéticos

2.4.1 Momento magnético y Magnetización

El concepto clave en el magnetismo es el momento dipolar magnético m . Los sólidos con orden magnético tienen momentos magnéticos atómicos debidos a electrones que no están apareados.

El momento magnético por unidad de volumen es la magnetización, M . Los momentos nucleares son miles de veces menores que los momentos electrónicos por eso no se toma en cuenta su contribución a la magnetización total. Los momentos magnéticos están acoplados por interacciones de intercambio, lo cual da una magnetización neta a cualquier temperatura menor que el punto de Curie.

El Hamiltoniano para Z electrones de carga e y masa m que se mueven dentro de un campo magnético externo \mathbf{H} especificado por un vector de potencial \mathbf{A} se escribe

$$\hat{H} = \left[\sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \mu_B \left(\frac{\ell}{\hbar} + \sigma_i \right) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) + \zeta \ell \cdot \sigma \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.1)$$

c es la velocidad de la luz. El campo magnético $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, y H es la componente z de dicho vector. El parámetro de acoplamiento espín-órbita está definido por

$$\zeta = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (4.2)$$

y

$$\mu_B = \frac{|e| \hbar}{2mc} \quad (4.3)$$

es el magnetón de Borh. σ es el vector de la matriz de espín de Pauli. La cantidad ℓ es el operador de momento angular definido por

$$\ell = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (4.4)$$

\mathbf{p} es el operador de momento cuya representación en el espacio real es

$$\mathbf{p} = -i \hbar \nabla. \quad (4.5)$$

El primer término de la ecuación 4.1 es la energía cinética y el segundo es un potencial de interacción de los electrones con los núcleos. El último término afuera de los corchetes es la interacción electrón-electrón.

Es prácticamente imposible resolver la ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano, de manera que para simplificar la expresión no se considera este último término. Si se supone un átomo que consista solo de corazas iónicas muy juntas unas de otras, es posible calcular la susceptibilidad estática y obtener la magnetización, M , a una temperatura $T = 0K$. Si también, por efectos prácticos, se ignora el acoplamiento espín-órbita se obtiene

$$M = -\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial H} = -\mu_B \sum_{i=1}^Z \left\langle \frac{l_{zi}}{\hbar} + \sigma_{zi} \right\rangle - \frac{e^2 H}{4mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle x_i^2 + y_i^2 \rangle. \quad (4.6)$$

2.4.2 Susceptibilidad Magnética

La susceptibilidad se define como

$$\chi = N_0 \frac{\partial M}{\partial H} \quad (4.7)$$

donde N_0 es el número de Avogadro.

Cuando el primer término del lado derecho de la ecuación 4.6 es diferente de cero, el átomo o ión tiene un momento magnético permanente, lo cual lleva a una contribución paramagnética de la susceptibilidad. Sin embargo los átomos o iones de coraza cerrada no tienen momento magnético permanente, por tanto se obtiene la susceptibilidad molar, χ_d ,

$$\chi_d = N_0 \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{N_0 e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle x_i^2 + y_i^2 \rangle, \quad (4.8)$$

ésta es la llamada susceptibilidad atómica o diamagnética.

En el caso de los metales, éstos tienen electrones de conducción que contribuyen al momento magnético total. A pesar de que los electrones son indistinguibles, es posible agruparlos; por ejemplo, en un átomo sujeto a un ambiente de presión, la coraza permanece intacta y se puede hacer una distinción física de los electrones que están dentro de la coraza y los electrones de valencia (itinerantes).

A $T = 0$ la densidad de magnetización $M(H)$ de un sistema de volumen V en un campo magnético uniforme H se define

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \quad (4.9)$$

donde $E_0(H)$ es la energía de estado base en la presencia del campo H . En este sistema cada electrón contribuye con $-\mu_B/V$ a la densidad de magnetización si su espín es paralelo a el campo H , y con μ_B/V si su espín es antiparalelo.

Si los electrones interactúan con el campo solo a través de sus momentos magnéticos, entonces el único efecto del campo es cambiar la energía de cada nivel electrónico por $\pm\mu_B H$, dependiendo de si el espín es paralelo o antiparalelo. Si $g_{\pm}(\epsilon)d\epsilon$ es el número de electrones de cierto espín por unidad de volumen en el rango de energía de ϵ a $\epsilon + d\epsilon$, en la ausencia de campo se encuentra que

$$g_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2} g(\epsilon), \quad (H = 0) \quad (4.10)$$

donde $g(\epsilon)$ es la densidad de niveles.

2.4.3 Magnetismo itinerante

Los compuestos intermetálicos de metales de transición y tierras raras, incluyendo al Y, son llamados compuestos 3d-4f a pesar de que el Y no es un elemento 4f (Richter,1998). Debido a la complejidad de las propiedades magnéticas de los compuestos 3d-4f, esta clase de materiales es ideal para probar diversos enfoques teóricos haciendo énfasis en la existencia simultánea de magnetismo localizado e itinerante.

El momento magnético de los imanes permanentes metálicos se origina casi exclusivamente por los electrones 3d de los metales de transición. Estos electrones 3d son deslocalizados o itinerantes y sus momentos magnéticos son en general difíciles de predecir. En la práctica, el número de electrones itinerantes con espín arriba y espín abajo se determina de cálculos de estructuras de bandas de electrón independiente (Skomski y Coey, 1999).

El problema es que los electrones 3d itinerantes están capturados temporalmente en las corazas del metal de transición. Esto causa que los electrones 3d sufran un retraso en su movimiento de translación general y les da algo de carácter de localización. Esto complica la distinción entre el intercambio intra-atómico y el inter-atómico o efectivo.

La interacción entre los electrones 3d de los metales de transición y los electrones 4f de la tierra rara se lleva a cabo mediante la hibridación de los estados T 3d y R 4f y del intercambio intraatómico de los estados 5d y 4f (Steinbeck, et al., 2001). En los compuestos intermetálicos Fe-R, Co-R la interacción de intercambio T-T es mayor comparada con la interacción R-R. La jerarquía de interacciones mostrada en el comportamiento de los electrones 4f de los compuestos intermetálicos 3d-4f es

$$U_{\text{eff}}^{4f} \gg E_{\text{SO}}^{4f} \gg E_{\text{ex}}^{4f-3d} \gg E_{\text{cf}}^{4f}, \quad (4.11)$$

donde U_{eff}^{4f} es la energía de correlación efectiva de Coulomb, E_{SO}^{4f} es la energía de acoplamiento espín-órbita de los electrones 4f, E_{ex}^{4f-3d} es la interacción de intercambio entre los electrones 3d y 4f, y E_{cf}^{4f} es la energía de interacción con el campo del cristal.

2.4.4 Orden magnético

Además de la existencia de un momento al nivel atómico, el magnetismo permanente requiere un alineamiento macroscópico de los momentos magnéticos (Skomski y Coey, 1999).

Los ferromagnéticos como el hierro se caracterizan por momentos atómicos que apunta en la misma dirección, cualquiera que ésta sea, dentro de un cristal (figura 7a). Los ferrimagnéticos, como muchos óxidos y compuestos intermetálicos, tienen dos subredes magnéticas con magnetizaciones diferentes y opuestas (figura 7b). Cuando las magnetizaciones de las subredes son iguales el material es un antiferromagnético sin magnetización neta (figura 7c).

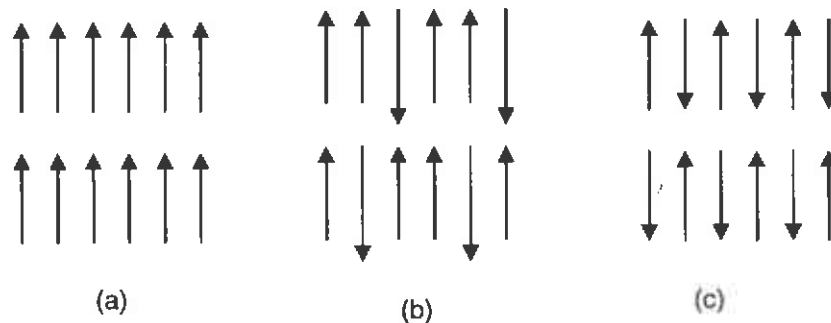


Figura 7 Ilustración del orden (a) ferromagnético, (b) ferrimagnético y (c) antiferromagnético en un sólido. Las flechas representan los momentos magnéticos.

La energía de intercambio ferromagnética es un fenómeno cuántico de origen electrostático. De acuerdo con la teoría de Stoner (1938), esta energía puede ser parametrizada por la contribución energética

$$E_x = -\frac{I}{4}(N\uparrow - N\downarrow)^2 \quad (4.12)$$

donde N es el número total de electrones para cada tipo de espín, I es el parámetro de Stoner y su valor aproximado es 1 eV.

El criterio de Stoner para predecir el ferromagnetismo dice que se debe satisfacer

$$D_n(E_F) I \geq 1 \quad (4.13)$$

donde $D_n(E_F)$ es la densidad de estados en el límite de la energía de Fermi.

La razón del ferromagnetismo de los elementos 3d es su gran densidad de estados en E_F , a menudo la DOS muestra picos pronunciados en el nivel de Fermi.

El criterio de Stoner determina la existencia de ferromagnetismo pero no puede predecir la magnitud del momento magnético. Un concepto importante es la distinción entre ferromagnetismo fuerte y débil. Los ferromagnéticos fuertes, tienen bandas $3d\uparrow$ completamente polarizadas y bandas $3d\downarrow$ incompletas. Los ferromagnéticos como el Fe bcc que tienen bandas $3d\uparrow$ y $3d\downarrow$ parcialmente llenas se llaman ferromagnéticos débiles.

2.4.5 Anisotropía Magnetocristalina.

Una propiedad muy importante de los imanes permanentes es la anisotropía magnetocristalina (MA, por sus siglas en inglés). También es un parámetro esencial para los compuestos intermetálicos de tierra rara-metal de transición que en la práctica ya son utilizados en dispositivos de alta tecnología (Nordström, et al., 1992). La MA es muy grande en estos compuestos y provee el origen microscópico de la coercitividad.

La MA es la energía involucrada en la rotación de la magnetización de una dirección de baja energía (el llamado eje fácil) a una dirección de alta energía (eje difícil). La anisotropía magnetocristalina de los compuestos intermetálicos de metales de transición (T) y tierras raras (R) proviene, principalmente de la interacción de la coraza R 4f, parcialmente llena, con el campo cristalino y del acoplamiento de la dirección del momento orbital de los electrones T 3d (Steinbeck, et al., 2001).

La MA tiene una magnitud del orden de 10^{-6} a 10^{-3} eV/átomo por lo que es un contribución muy pequeña a la energía magnética total.

La determinación de la energía de anisotropía por métodos *ab initio* es una tarea extremadamente difícil. El procedimiento usual sería determinar la energía total calculando la magnetización a lo largo de por lo menos dos direcciones no equivalentes. Pero como la energía total de un átomo es del orden de 4×10^4 eV/átomo, entonces la precisión numérica necesaria es excesivamente alta.

III. Materiales y Métodos

3.1 Descripción Cristalográfica de los Materiales Estudiados

Los parámetros de red de los materiales estudiados, Fe bcc (Kohlhaas, et al, 1967), Y hcp (Spedding, et al, 1956), Co hcp (Vincent y Figlarz, 1967) y el compuesto YCo₅ (Kirchmayr y Burzo, 1990) utilizados en los cálculos se muestran en la tabla 1.

Elemento/ Compuesto	Grupo espacial	Estructura cristalina	Parámetros de red (u.a.)		
			a	c	c/a
Fe	229 Im3m	bcc	2.8665	2.8665	1.0000
Co	194 P6 ₃ /mmc	hcp	2.5071	4.0686	1.6228
Y	194 P6 ₃ /mmc	hcp	3.6474	5.7306	1.5711
YCo ₅	191 P6/mmm	CaCu ₅ (hex:ab ₂ b ₃)	4.9480	3.9750	0.8033

Tabla 1 Parámetros de red de los materiales estudiados

Las estructuras bcc y hcp se muestran en la figura 8.

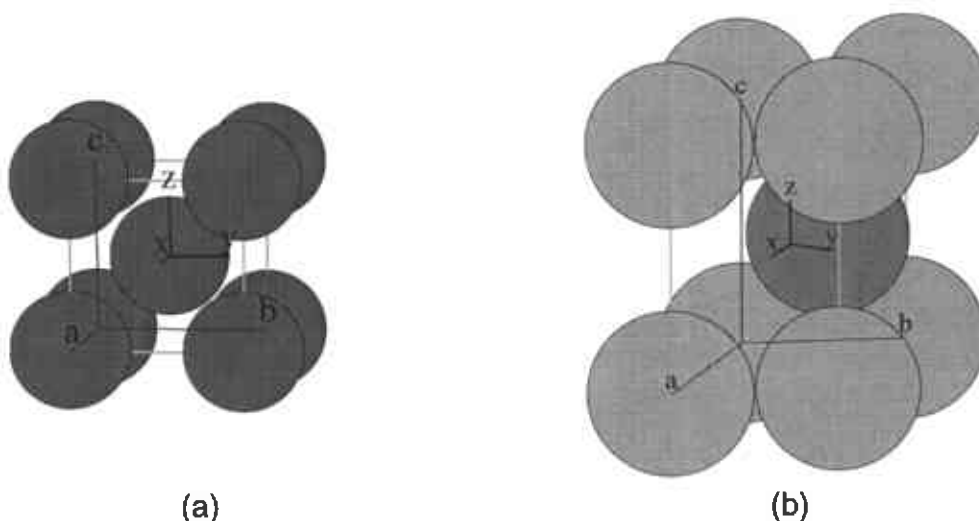


Figura 8 Estructuras cristalinas de las redes (a) bcc y (b) hcp.

Los parámetros experimentales del compuesto YCo_5 fueron utilizados para el estudio de los compuestos con sustitución de Co por Fe $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$; $x = 0-1$ para excluir los efectos de la geometría de la red.

El compuesto intermetálico YCo_5 cristaliza en la estructura hexagonal $CaCu_5$ (figura 9), grupo espacial no. 191, ($P6/mmm$) con dos sitios, 2c y 3g, no equivalentes para el cobalto. Las posiciones atómicas de estos sitios no equivalentes en la estructura $CaCu_5$ se muestran en la tabla 2.

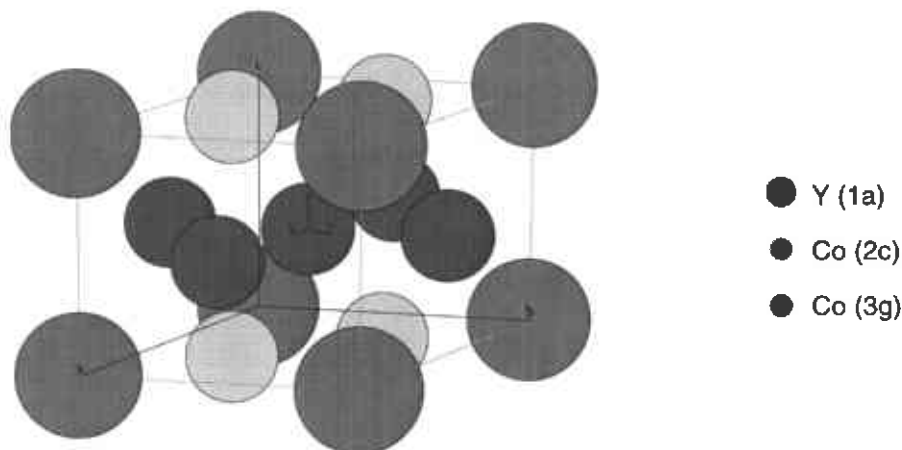


Figura 9 Estructura del compuesto YCo_5 tipo hexagonal $CaCu_5$

Átomo	Grupo espacial	Coordenadas internas del cristal		
Y (1a)	6/mmm	(0, 0, 0)		
Co (2c)	$\bar{6}m_2$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	
Co (3g)	mmm	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Tabla 2 Posiciones de los átomos en la estructura hexagonal $CaCu_5$.

En la práctica el compuesto YFe_5 no se forma pero sus pseudobinarios sí se han hecho y estudiado, encontrándose que todos tiene estructura hexagonal (Steinbeck, et al., 2001). El contenido relativo de Fe que puede ser sustituido por Co es de hasta un 20% en el compuesto YCo_5 (Paoluzi, et al., 1994).

Estudios de difracción de neutrones (Laforest y Shah, 1973) han revelado que los átomos de Fe ocupan preferentemente los sitios 3g mientras que los átomos de Co prefieren los sitios 2c en la estructura $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$.

3.2 Métodos Utilizados para el Cálculo de Bandas de Energía y Densidades de Estado.

Para el cálculo de las bandas de energía y las densidades de estados de los elementos puros Y hcp, Co hcp, Fe bcc, y de los compuestos intermetálicos $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$; $x = 0..1$, se utilizaron dos programas computacionales, el primero fue el programa ASW, que como su nombre lo indica se basa en la teoría de electrones itinerantes. El segundo programa utilizado fue el módulo CASTEP del programa MS Modeling que se basa en una aproximación de pseudopotenciales.

3.2.1 Metodología del Programa ASW

Este programa se encuentra disponible a través de Internet y es completamente gratuito. Fue desarrollado por Jürgen Kubler *et al.*, del Instituto de Física de Estado Sólido de la Universidad Tecnológica de Darmstadt. Se basa en la teoría de electrones itinerantes utilizando como ondas base para la solución de la ecuación de Schrödinger ondas esféricas aumentadas. La teoría sobre este método ya se ha explicado en la sección 2.3.4.3.

El programa ASW fue desarrollado específicamente para materiales magnéticos y sus aplicaciones son muy limitadas. Con él es posible obtener los momentos magnéticos localizados de cada uno de los elementos que forman un compuesto pero solo a temperatura $T = 0$. Otra restricción del programa es que no es posible calcular la energía de anisotropía magnetocristalina debido a que este programa no incluye el acoplamiento espín-órbita.

Los requerimientos para trabajar con este programa son solamente una computadora personal (PC) con un procesador Pentium y un compilador Fortran-90. Es posible utilizar el programa en un ambiente LINUX o, con el compilador adecuado, en Windows 95 o mayor.

Se cuenta con 24 opciones de estructuras cristalinas con las que se puede trabajar; dichas opciones están en la tabla 3. Para realizar los cálculos de elementos puros, (en este caso Fe bcc) se selecciona la opción adecuada y enseguida se debe seleccionar la red de bravais del cristal. Las opciones aparecen en la tabla 4.

El programa ASW ofrece la opción de ingresar la constante de red en unidades atómicas o que el mismo programa la calcule con una opción llamada *vegard*. Si se utiliza dicha opción, con los datos introducidos hasta ahora y a través de iteraciones, el programa calcula un volumen atómico tal que resultará en la constante de red que aproximadamente minimiza la energía total. Existe un parámetro δ que se puede cambiar a la conveniencia del usuario. Un delta pequeño negativo, como una presión negativa, resulta en una constante más grande, y un delta positivo disminuye el volumen.

Dicho δ es un parámetro empírico que permite escalar la medida de las esferas atómicas. Es como la presión pero no existe una relación fija con la cantidad 3PV. Esa relación no puede establecerse ya que las esferas atómicas en este punto no son auto-consistentes. Esto se manifiesta ya que el módulo de bulto utilizado en el programa de inicio es un estimado burdo originado para metales elementales o experimentos.

Opciones	
1 Elemental	13 LaCu ₂ Si ₂
2 CsCl	14 UPt ₃ (hex)
3 AuCu _i	15 CaCu ₅ (hex:ab ₂ b ₃)
4 NaCl	16 SmB ₆
5 AuCu ₃	17 Diamante
6 CaF ₂	18 a ₂ b ₄ - fcc multicapa
7 Heusler (abc ₂)	19 a _n b _m - fcc (n=3,m=5)
8 Laves ph. (ab ₂)	20 VAu ₄ (ab ₂ b ₂)
9 AlFeFe ₂ (AlFe ₃)	21 TiAl ₃ (abb ₂)
10 Heusler (s.t.)	22 MgZn ₂ (hex. laves ph.)
11 h.c.p.	23 Heusler (abc)
12 Perovskita AB ₃ C	24 Rutilo (CrO ₂)

Tabla 3 Estructuras cristalinas disponibles en el programa ASW.

Opción	Tipo de estructura
1 sc	<i>cúbica simple</i>
2 fcc	<i>cúbica centrada en las caras</i>
3 bcc	<i>cúbica centrada en el cuerpo</i>
4 st	<i>tetragonal simple</i>
5 bct	<i>tetragonal centrada en el cuerpo</i>
6 hex (no hcp)	<i>hexagonal no compacta</i>

Tabla 4 Redes de Bravais disponibles para elementos puros

Una vez calculada la constante de red y el radio atómico, se debe elegir un esquema con el cual se desea realizar los cálculos. En todos los casos de este trabajo se realizaron cálculos directos de espín polarizado. Los resultados de los cálculos de bandas de energía y densidades de estado se mostrarán normalizados con $E_F = 0$.

El programa ASW construye la densidad electrónica inicial, utilizando una LDA, de manera que crea un átomo auto-consistente utilizando algunas posibles condiciones de frontera al radio atómico que ha sido calculado. Los datos de este átomo autoconsistente para el Fe bcc se muestran en la tabla 5.

Spín arriba	Spín abajo	
26.0	26.0	<i>Número atómico</i>
212	212	<i>lmax, dlmax, nspin</i>
443	443	<i>Configuración</i>
0.37500	0.37500	<i>Ocupación s</i>
0.37500	0.37500	<i>Ocupación p</i>
4.36000	2.15000	<i>Ocupación d</i>
2.61995	2.61995	<i>Radio de la esfera atómica</i>
0.00001	0.00001	<i>Límite de convergencia</i>
0.30000	0.30000	<i>Parámetro de mezclado</i>
50	50	<i>Número de iteraciones</i>
5.32107	5.32107	<i>Constante de red (a)</i>

Tabla 5 Contenido del archivo runr1.dat

Existe un archivo llamado runexq.dat que es creado por el programa ASW, este archivo es muy importante ya que puede manipularse según la conveniencia del usuario. En la tabla 6 aparece el formato de este archivo.

Fila	Parámetros							
1	<i>a</i>	ϵ	<i>Emin</i>	<i>emax</i>	<i>efermi</i>	<i>nef</i>	<i>nkx</i>	<i>iprint</i>
2	3 números sin importancia			<i>lat</i>	<i>nsorte</i>	<i>nspin</i>	<i>lstruc</i>	
3	<i>nbas</i>	<i>nb</i>	<i>Ltsp</i>	<i>imix</i>	<i>dl max</i>	<i>betami</i>	<i>bext</i>	
4	<i>pbas(1)</i>	<i>pbas(2)</i>	<i>pbas(3)</i>	θ	φ	<i>bmom</i>	<i>mark</i>	<i>Bint</i>
5	<i>iter0</i>	<i>iterm</i>	<i>lterd</i>	<i>q0</i>				
6 y 7	Direcciones de los archivos utilizados por el programa							

Tabla 6 Formato del archivo runexq.dat

Una breve explicación de los parámetros más importantes es la siguiente:

1ª fila: *a* es la constante de red; ϵ es la energía ASW; *emin*, *emax* es el rango de energía dentro del cual se busca la energía de Fermi; *efermi* es la energía de Fermi; *nkx* es el número de divisiones de k_x en la zona de Brillouin para hacer un mallado en toda la zona, de *nkx* depende el número total de puntos k calculados (para mejorar la precisión este número debe incrementarse,

alargándose por ello el tiempo de cálculo y en algunos casos no llegando a la convergencia); *iprint* es igual a 0 para las iteraciones, igual a 3 para calcular las densidades de estado e igual a 1 para calcular las bandas de energía.

2ª fila: *lat* indica el tipo de red de Bravais; *nsorte* es el número de átomo no equivalentes en la celda unitaria; *nspin* tipo de cálculo elegido.

3ª fila: *nbas* es el número de átomos en la celda primitiva; *betami* es el parámetro de mezcla que a menudo es necesario cambiar (si una iteración no converge puede ser que este parámetro sea demasiado grande).

4ª fila: *pbas(1)*, *pbas(2)*, *pbas(3)* son los vectores base. θ y φ son los ángulos polares que dan la dirección del momento magnético de espín. Por conveniencia se elige $\theta = 90$ y $\varphi = 0$, pero estos valores pueden modificarse para comprobar la simetría de rotación del espín.

5ª fila: *iter 0* indica el número actual de iteración; *iterm*, *itrd*, son los números de iteración inicial y final, esto es para realizar cierto número de iteraciones tecleando *mainqlc* solo una vez; *q0* es el parámetro de Ewald que a veces requiere ciertos ajustes, el programa se detendrá y dirá si *q0* es muy pequeño.

Los datos de salida del programa se encuentran en un archivo llamado *out.dat*. Al final de este archivo se indica si el programa ha convergido o no. El número total de iteraciones que pueden realizarse para llegar a la convergencia son 50. Una vez que el programa haya convergido se cambia *iprint* en la 1ª fila del archivo *runexq.dat* para hacer los cálculos de densidades de estado y bandas de energía.

Fijando *iprint* = 3 se obtienen las densidades de estados. Con ayuda de un programa adecuado esto datos se pudieron graficar. Incluso es posible separar los datos de espín arriba y espín abajo para graficarlos por separado. También es posible graficar por separado cada uno de los estados s, p, d, f, etc.

Si ahora *iprint* = 1 se realizan los cálculos de las bandas de energía. Los datos de salida se obtienen en dos archivos diferentes, el primero contiene las direcciones de los puntos k dentro de la primera zona de Brillouin; el segundo contiene los datos convertidos a eV y más fáciles de graficar con otro programa como Origin o Excel. También se obtienen las bandas de energía separadas en archivos diferentes para espín arriba y espín abajo.

Hasta ahora solo se ha explicado el método ASW para un elemento puro. Para el cálculo de compuestos el procedimiento es muy similar. La explicación se hará con el compuesto YCo_5 . Primero se deben converger por separado el ytrio y el cobalto como elementos puros.

Hay que notar que el compuesto YCo_5 tiene una estructura hexagonal tipo $CaCu_5$ (hex:ab₂b₃) la cual tiene tres sitios no equivalentes, uno para el ytrio y dos para el cobalto. Los parámetros utilizados se encuentran en la tabla 1.

Todos los cálculos se realizaron con un δ inicial igual a cero. Posteriormente se hicieron cálculos del compuesto YCo_5 variando el valor de δ tanto positivo como negativo en un rango de -0.5 a $+0.5$.

Debido a que el Co dentro de la estructura tiene dos sitios no equivalentes 2c y 3g, fue posible hacer una sustitución de alguno de esos átomos con Fe. Sin embargo, debido a limitaciones en el código del programa, solo fue posible sustituirlo en las formas YFe_2Co_3 e YCo_2Fe_3 . Algunos parámetros de los cálculos se muestran en la tabla 7.

Elemento/ Compuesto	Tipo de Estructura	No. de iteraciones para convergencia	Puntos k calculados
Fe	Elemental b.c.c.	12	140
Co	Elemental h.c.p.	12	80
Y	Elemental h.c.p.	11	80
YCo_5	$CaCu_5$ (hex:ab ₂ b ₃)	13-46 (según el valor de δ)	80
YFe_2Co_3	$CaCu_5$ (hex:ab ₂ b ₃)	33	80
YCo_2Fe_3	$CaCu_5$ (hex:ab ₂ b ₃)	34	80
YFe_5	$CaCu_5$ (hex:ab ₂ b ₃)	40	80

Tabla 7 Parámetros utilizados en ASW.

Una mayor cantidad de puntos k mejoran la precisión de los cálculos, sin embargo el tiempo requerido para que converjan los resultados es mucho mayor e incluso en algunos casos no se llegó a la convergencia, por eso fue necesario disminuir la cantidad de puntos k del mallado.

Aunque el programa ASW no es muy “amigable” con el usuario, debido a que no se trabaja en un ambiente de Windows que permitiera una mejor visualización de las tareas que se están realizando, es fácil de usar y el tiempo necesario para la convergencia es muy corto, yendo de los 5 minutos para elementos puros a los 35 minutos para algunos compuestos.

3.1.2 Metodología del Programa CASTEP

El programa CASTEP, que es parte del programa MS Modeling, está basado en mecánica cuántica y diseñado específicamente para la ciencia de materiales de estado sólido. Este programa emplea el método de pseudopotencial de ondas planas de la Teoría del Funcional de Densidad, como se ha explicado en la sección 2.3.5. Este método permite realizar cálculos cuánticos de primeros principios para explorar las propiedades de cristales y superficies en materiales como semiconductores, cerámicos, metales, minerales y zeolitas.

Algunas de las aplicaciones típicas de CASTEP son: química de superficie, propiedades estructurales, estructuras de bandas, densidades de estado, propiedades ópticas, así como la distribución espacial de la densidad de carga y las funciones de onda de un sistema. Para este caso particular se estudiaron solamente las estructuras de bandas y densidades de estado.

Una gran ventaja de este programa es su capacidad para el estudio de propiedades de cristales con defectos puntuales (vacancias e impurezas intersticiales y sustitucionales) y defectos extendidos (fronteras de grano y dislocaciones). Otra ventaja es la facilidad con que se trabaja en este programa, gracias a que se instala en un ambiente Windows y es muy fácil visualizar los comandos y las operaciones que se desean realizar.

El primer paso consiste en construir la celda unitaria del cristal que se desea estudiar. Es necesario conocer la información del grupo espacial, parámetros de red y coordenadas internas para el cristal que se desea construir. Esta información se encuentra en la sección 3.1.

Existe un parámetro muy importante llamado ocupación que permite crear vacancias en el cristal. Una ocupación de 1.0 indica que no hay vacancias del elemento seleccionado. Para nuestros casos de estudio, la ocupación siempre fue de 1.0.

Con CASTEP también es posible crear átomos "mixtos", es decir, átomos que son una mezcla de varios elementos con cierto porcentaje de cada uno de ellos. Manipulando esta opción se construyeron las celdas unitarias de los siguientes compuestos: YCo_5 , $Y(Co_{0.8}Fe_{0.2})_5$, $Y(Co_{0.6}Fe_{0.4})_5$, $Y(Co_{0.55}Fe_{0.45})_5$, $Y(Co_{0.5}Fe_{0.5})_5$, $Y(Co_{0.2}Fe_{0.8})_5$, YFe_5 . No se realizaron cálculos para los elementos puros.

El programa cuenta con dos módulos:

- Calculation: Permite seleccionar las opciones de entrada para los cálculos, como conjunto de ondas base, potencial intercambio-correlación y criterios de convergencia; además permite especificar las propiedades estructurales, electrónicas o vibracionales requeridas.

- **Análisis:** Permite el procesamiento de los resultados obtenidos en un cálculo de CASTEP, así como modificar la forma en que se presentan los resultados. Esta herramienta es el acceso a visualizaciones volumétricas, así como de las gráficas de densidades de estado, estructura de bandas, propiedades ópticas, vibracionales y termodinámicas.

La optimización de geometría es una opción que permite refinar la geometría de una estructura para obtener una estructura estable. Esto se lleva a cabo mediante una serie de iteraciones en las que los parámetros de la red y las coordenadas de los átomos se ajustan para que la energía total de la estructura sea la mínima.

Algunas de las propiedades que pueden ser calculadas con CASTEP son:

- **Estructura de bandas.-** Calcula los autovalores electrónicos a lo largo de direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin de manera no auto-consistente tanto para las bandas de valencia como para las de conducción. Utiliza densidades de carga electrónica y potenciales generados durante la simulación original.
- **Densidades de estados (DOS).-** Se calculan los autovalores electrónicos de manera no auto-consistente sobre una malla fina para las bandas de valencia y conducción. Utiliza densidades de carga electrónica y los potenciales generados.
- **Propiedades ópticas.-** Calcula la matriz de elementos para las transiciones electrónicas entre bandas.
- **Dispersión de fonones.-** Calcula frecuencias de fonones y autovectores a lo largo de direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin.
- **Esfuerzos.-** Calcula el tensor de esfuerzos.

En todos los cálculos se trabajó con el funcional LDA basado en los datos de Ceperley y Alder (1980) parametrizados por Perdew y Zunger (1981) y el pseudopotencial elegido fue ultrasuave (ver secciones 2.1.9 y 2.3.5). Las instrucciones elegidas en todos los casos fueron optimización de geometría, cálculo de densidades de estados y cálculo de bandas de energía.

Los cálculos de sistemas magnéticos en CASTEP se realizaron llevando a cabo cálculos DFT de espín polarizado. El valor del espín puede ser fijo, si se conoce, o puede ser optimizado. Para esto se debe elegir un valor inicial del momento de espín el cual debe ser lo más cercano posible al valor esperado. En todos los casos se evaluaron los espines iniciales utilizando la aproximación de alto espín combinada con cargas formales. Los valores de espín inicial utilizados en cada caso se muestran en la tabla 8.

Elemento/ compuesto	Número atómico	Configuración electrónica	Espín
Fe	26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	4.0
Co	27	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	3.0
Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	0.0
YCo ₅	–	–	15.0
Y(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₅	–	–	16.0
Y(Co _{0.6} Fe _{0.4}) ₅	–	–	17.0
Y(Co _{0.55} Fe _{0.45}) ₅	–	–	17.25
Y(Co _{0.5} Fe _{0.5}) ₅	–	–	17.5
Y(Co _{0.2} Fe _{0.8}) ₅	–	–	18.0
YFe ₅	–	–	20.0

Tabla 8 Valores de carga y espín inicial utilizados en CASTEP

También es importante incluir un número suficiente de bandas vacías cuando se optimiza el estado de espín. El valor predeterminado del programa es 4 bandas vacías. Se realizaron cálculos con valores de bandas vacías mayores y no se encontró gran mejora en las gráficas de bandas de energía, pero sí un aumento considerable en el tiempo requerido para la convergencia. Por esto para todos los casos se utilizó el valor predeterminado de 4 bandas vacías.

La selección de los puntos k utilizados en un cálculo define la precisión del muestreo en la zona de Brillouin. La opción de calidad utilizada en todos los casos fue fina.

CASTEP tiene algunas ventajas sobre el programa ASW, es mucho más amigable con el usuario, se trabaja en un ambiente completamente visual y tiene más opciones de cálculos, no solo para materiales magnéticos. Sin embargo, su gran desventaja es el tiempo requerido para realizar los cálculos, que en algunos casos llegó a ser hasta de 48 horas.

IV. Resultados y Discusión

4.1 Resultados obtenidos con el programa ASW

4.1.2 Resultados de los elementos puros.

Primero se discutirán los resultados de densidades de estados obtenidos para los elementos puros estudiados, es decir, Fe bcc, Co hcp e Y hcp. Todos estos cálculos se realizaron con un valor $\delta=0$.

Las densidades de estados de espines arriba y abajo para el Fe bcc y para el Co hcp se muestran en la figura 10. El valor cero de la energía es el nivel de Fermi. La dirección de las flechas en las gráficas indica la dirección del espín.

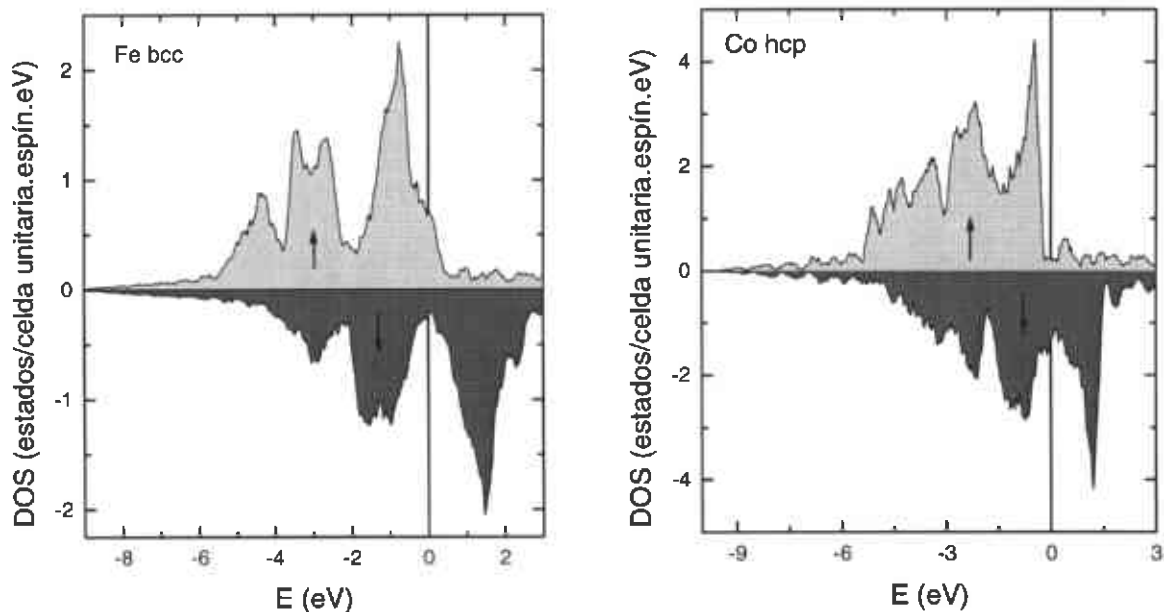


Figura 10 Densidades de estados del Fe bcc y del Co hcp obtenidas con ASW.

Los materiales magnéticos muestran un desplazamiento de la simetría de los estados de espines arriba y abajo con respecto al eje x. En los ferromagnéticos duros la banda d de espín arriba está llena, como es el caso del Co hcp. En cambio la gráfica del Fe bcc muestra que en la energía de Fermi todavía existen bandas sin llenar, por lo que se considera un ferromagnético blando.

En la figura 11 se muestran las densidades de estado parciales de espín arriba para el Co hcp. Como las bandas s y p están llenas su contribución a la densidad de estados total es mínima.

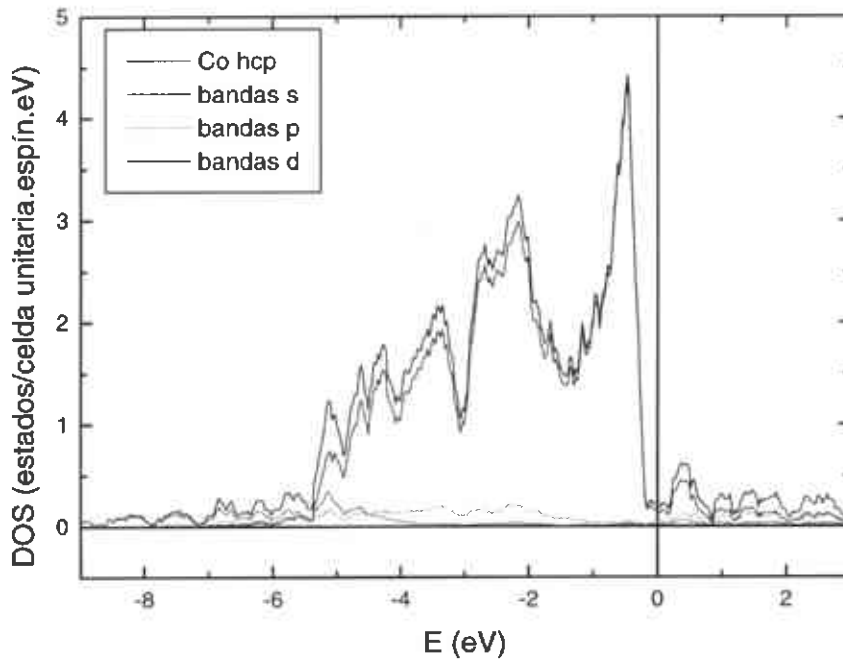


Figura 11 Densidades de estado parciales del Co hcp calculadas con ASW.

El caso del Y hcp es totalmente diferente. Observando la figura 12 puede notarse que no existe un desplazamiento en la simetría de las densidades de espín arriba y abajo. Esto indica que se trata de un material no magnético.

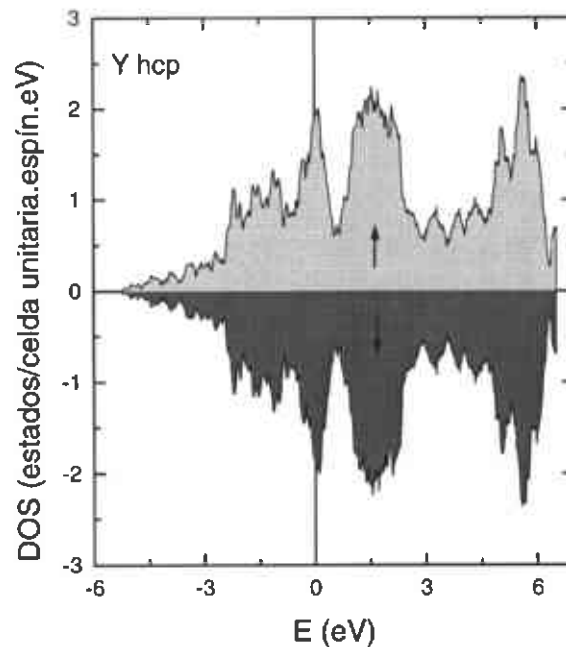


Figura 12 Densidades de estados del Y hcp obtenidas con ASW

La tabla 9 muestra los momentos magnéticos calculados por el programa ASW para cada uno de los elementos estudiados. Esos resultados se encuentran en el archivo de salida out.dat.

La tercera columna de la tabla 9 muestra el momento magnético de cada átomo no equivalente. En todos los casos el momento magnético fue el mismo para ambos sitios no equivalentes. La siguiente columna muestra el momento magnético total, es decir, la suma de los momentos magnéticos de cada sitio no equivalente.

Elemento	Momento magnético total (μ_B)	Momentos magnéticos reportados ⁽¹⁾ (μ_B)
Fe bcc	2.17	2.23
Co hcp	1.53	1.73
Y hcp	0.00	0.00

Tabla 9 Momentos magnéticos calculados con el programa ASW

Con esto se reafirma lo dicho anteriormente, el Y hcp es un material no magnético mientras que el Fe bcc es ferromagnético blando y el Co hcp es ferromagnético duro.

Las bandas de energía también muestran diferencias entre los materiales ferromagnético y los no magnéticos. Las bandas de energía de espines arriba y abajo para el Y hcp se muestran en la figura 13 y para el Co hcp y el Fe bcc se han graficado en las figura 14. En la parte superior de las gráficas se encuentran las direcciones de los puntos k en la primera zona de Brillouin.

La banda de energía de espines arriba y la banda de energía de espines abajo del Y hcp son exactamente iguales, por eso, al graficarlas juntas parece que es una sola. En el caso del cobalto y de Fe, siendo materiales ferromagnéticos, los electrones de espín arriba y espín abajo se mueven independientemente en sus bandas respectivas de espín arriba y espín abajo. Esto es debido a que no se tomó en cuenta el acoplamiento espín órbita para realizar los cálculos.

Los valores de la energía de Fermi para cada uno de los elementos son muy importantes ya que todas las gráficas mostradas están normalizadas a la energía de Fermi de modo que $E = 0$ es la energía de Fermi. Estos valores fueron: 10.4432 eV para el Fe bcc, 10.4119 eV para el Co hcp y 7.0398 eV para el Y hcp.

¹ Skomski y Coey, 1999

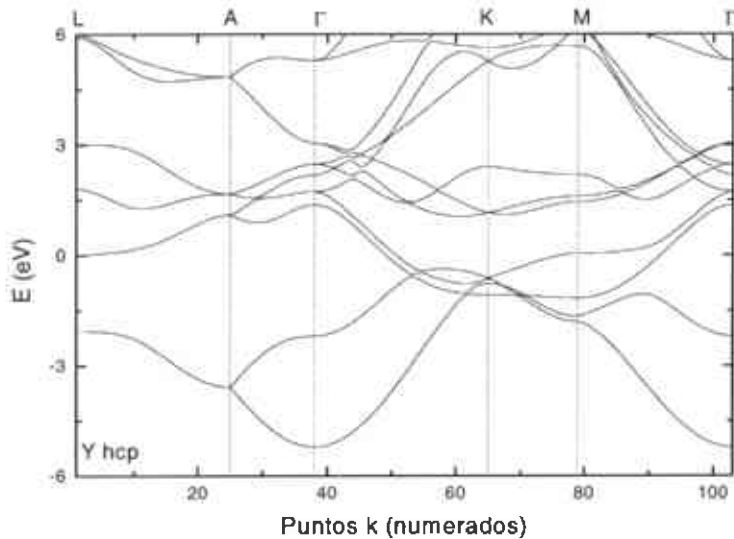


Figura 13 Bandas de energía de espines arriba y abajo del Y hcp calculadas con ASW.

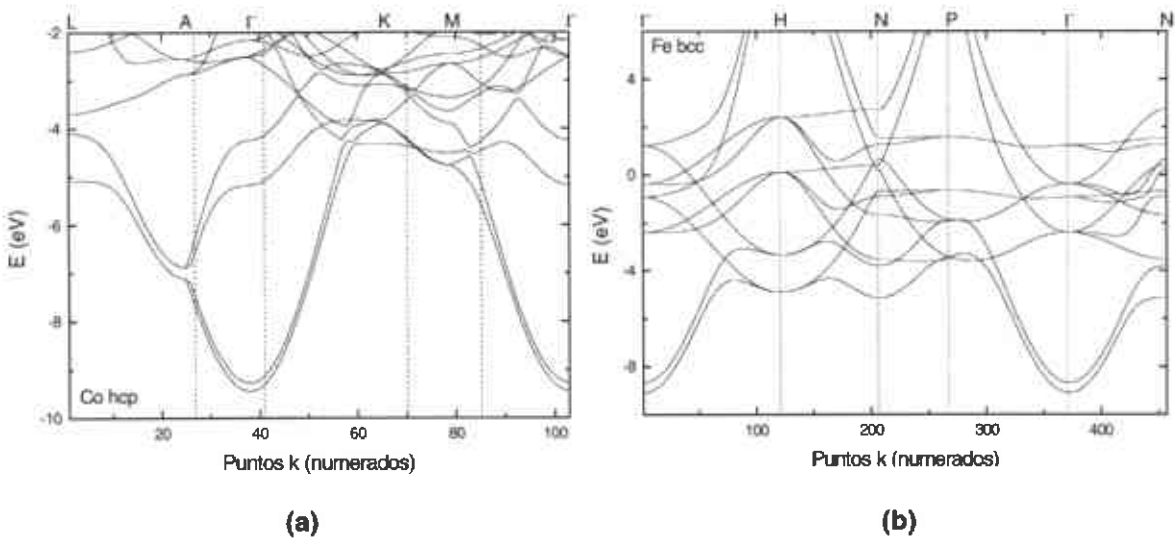


Figura 14 Bandas de energía de espines arriba y debajo de (a) Co hcp y (b) Fe bcc calculadas con ASW

4.1.3 Resultados del compuesto intermetálico YCo₅

Ahora se discutirán los resultados obtenidos para el compuesto YCo₅. La figura 15 muestra las densidades de estado y las bandas de energía de espines arriba y abajo de este compuesto para un valor δ igual a cero.

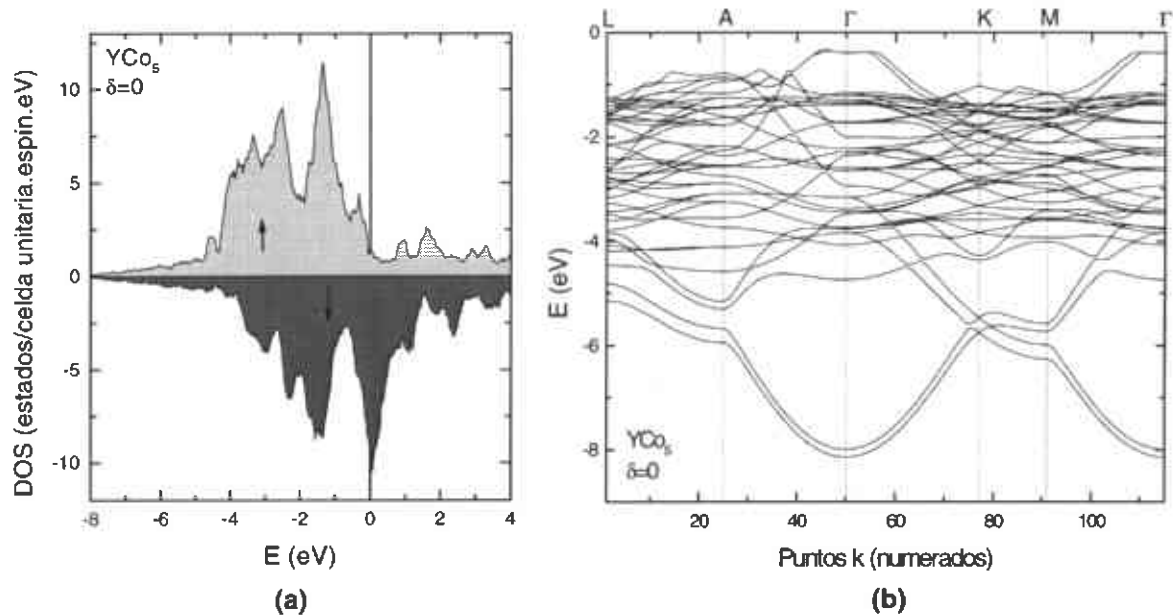


Figura 15 (a) Densidades de estados y **(b)** bandas de energía de espines arriba y abajo del compuesto intermetálico YCo_5 calculados con ASW.

Los momentos magnéticos localizados para cada uno de los átomos y sitios no equivalentes dentro de la celda unitaria se muestran en la tabla 10.

	Momento magnético de espín (μ_B)				
	Calculado con ASW		Reportados		Experimental
Y 1a	-0.3	-0.4 ⁽²⁾	-0.018 ⁽³⁾		
Co 3g	1.39	1.57	1.52	1.36 ⁽⁴⁾	1.44 ⁽⁵⁾
Co 2c	1.49	1.68	1.47	1.54	1.31

Tabla 10 Momentos magnéticos localizados del compuesto YCo_5 calculados con ASW

Otra manera de visualizar los resultados de la tabla 10 es comparando la contribución de cada sitio no equivalente a la densidad de estados total del compuesto YCo_5 . En la figura 16 se muestran precisamente estas contribuciones parciales.

² Szpunar, 1981

³ Steinbeck, *et al*, 2001

⁴ Yamaguchi y Asano, 1996

⁵ Schweizer y Tasset, 1980

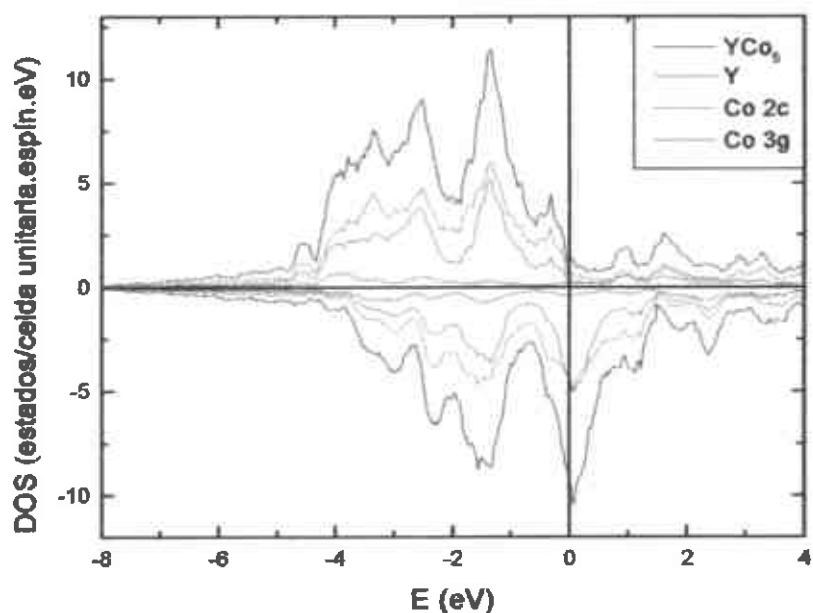


Figura 16 Densidades de estados total y parciales del compuesto YCo_5 .

A pesar de que el Y en estado puro es un elemento no magnético, dentro del compuesto YCo_5 muestra una pequeña contribución negativa a la magnetización total del compuesto.

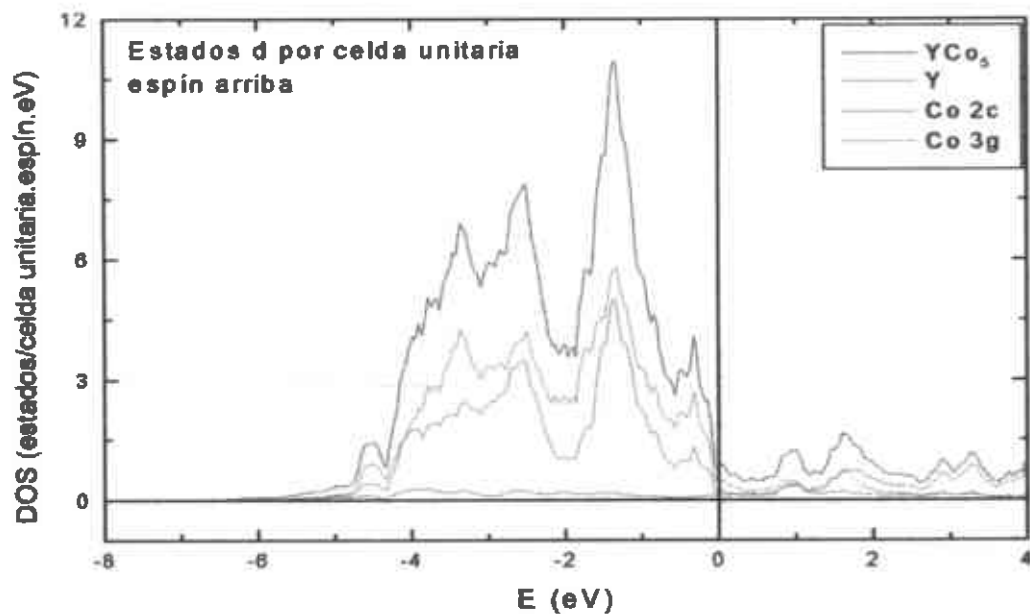


Figura 17 Densidad de estados d espín arriba del compuesto YCo_5 por sitio no equivalente

Observando la contribución solamente de los estados d espín arriba (figura 17) se observa que al nivel de Fermi los estados caen en un mínimo profundo, por lo que puede determinarse que el compuesto YCo_5 es un ferromagnético duro. La mayor contribución a la magnetización total la tiene los átomos de Co en los sitios 3g.

Variando el valor δ , para los cálculos del compuesto YCo_5 , dentro de un rango de -0.5 a $+0.5$ se mostró una variación en los valores del parámetro de red, de la energía de Fermi, de la energía total y de el momento magnético total del compuesto. Estas variaciones se muestran en la tabla 11.

δ	a (u.a.)	E_F (eV)	Momento magnético (μ_B)				Energía total (Ry)
			Y 1a	Co 2c	Co 3g	Total	
-0.50	10.21	7.13	-0.51	3.52	4.83	7.85	-20673.26
-0.05	9.36	8.98	-0.32	3.06	4.26	7.01	-20673.62
0.00	9.26	9.27	-0.30	2.99	4.17	6.86	-20673.65
0.05	9.15	9.59	-0.28	2.87	4.04	6.63	-20673.66
0.10	9.04	9.94	-0.20	2.20	3.04	5.03	-20673.67
0.20	8.81	10.62	-0.05	1.22	0.87	2.05	-20673.67
0.20078	8.81	10.61	0	0	0	0	-20673.67
0.20156	8.81	10.62	0	0	0	0	-20673.67
0.20313	8.81	10.64	0	0	0	0	-20673.67
0.20625	8.80	10.67	0	0	0	0	-20673.67
0.2125	8.78	10.73	0	0	0	0	-20673.66
0.225	8.76	10.86	0	0	0	0	-20673.65
0.25	8.70	11.13	0	0	0	0	-20673.67
0.30	8.57	11.72	0	0	0	0	-20673.57
0.50	8.05	15.43	0	0	0	0	-20673.20

Tabla 11 Variación de los parámetros del compuesto YCo_5 al cambiar el valor δ

La variación del parámetro de red (figura 18) es congruente con lo propuesto en la sección 3.2.1. Un delta pequeño negativo, como una presión negativa, resulta en una constante más grande, y un delta positivo disminuye el volumen. En cambio la energía de Fermi aumenta a medida que se aumenta el valor de δ .

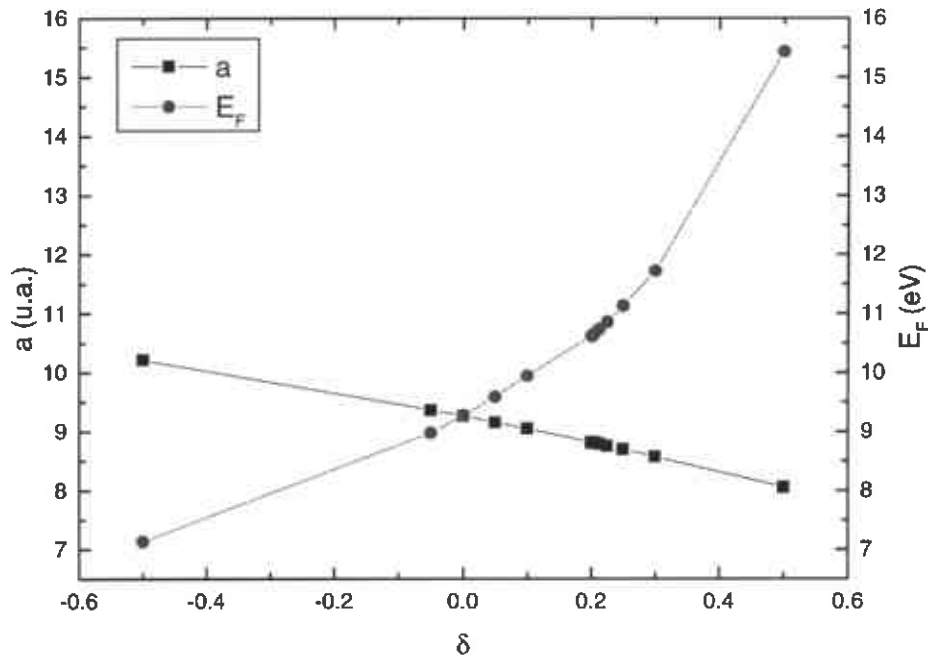


Figura 18 Variación del parámetro de red y de la energía de Fermi del compuesto YCo_5 respecto al valor de δ .

Los valores de la energía total (figura 19) solo varían un máximo de 0.5 Ry. Siendo estos valores del orden de $-20,673$ Ry esa variación es casi imperceptible. En cambio, los valores del momento magnético sufren un cambio drástico al cambiar el parámetro δ como puede observarse en la figura 20.

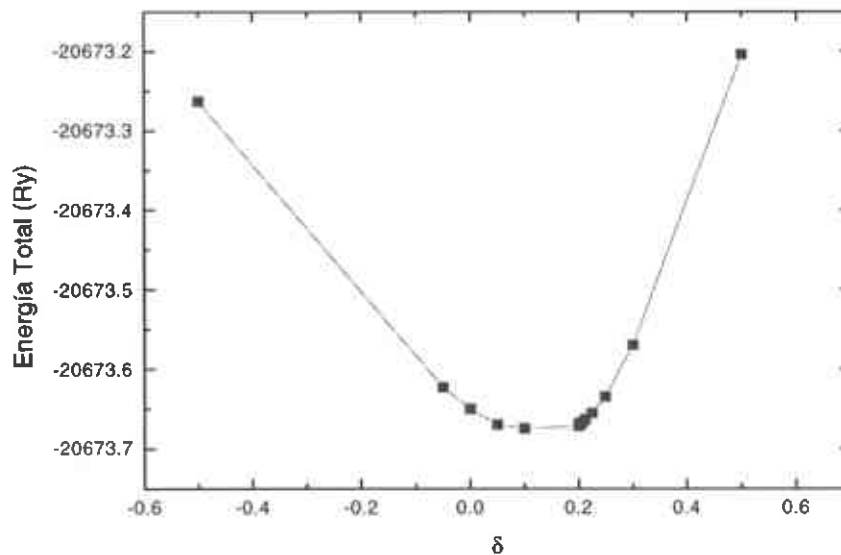


Figura 19 Variación de la energía total del compuesto YCo_5

respecto al valor de δ .

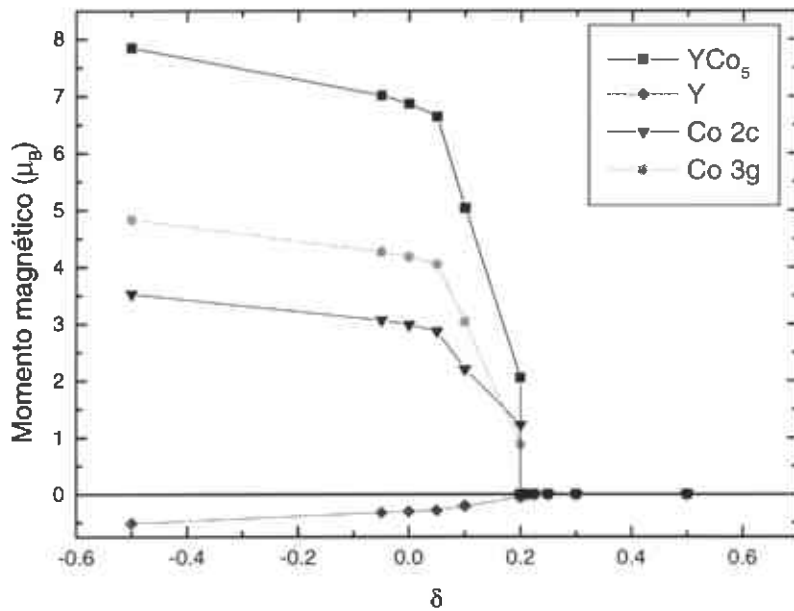


Figura 20 Variación del momento magnético del compuesto YCo_5 respecto al valor de δ .

Si δ aumenta en forma negativa, el valor del momento magnético total aumenta. Sin embargo, si delta aumenta en forma positiva, el momento magnético disminuye hasta un punto, aproximadamente en $\delta > 0.2$, donde es cero. Esto quiere decir que si el compuesto intermetálico YCo_5 es sometido a una presión positiva suficientemente grande, pasará de ser ferromagnético a ser paramagnético.

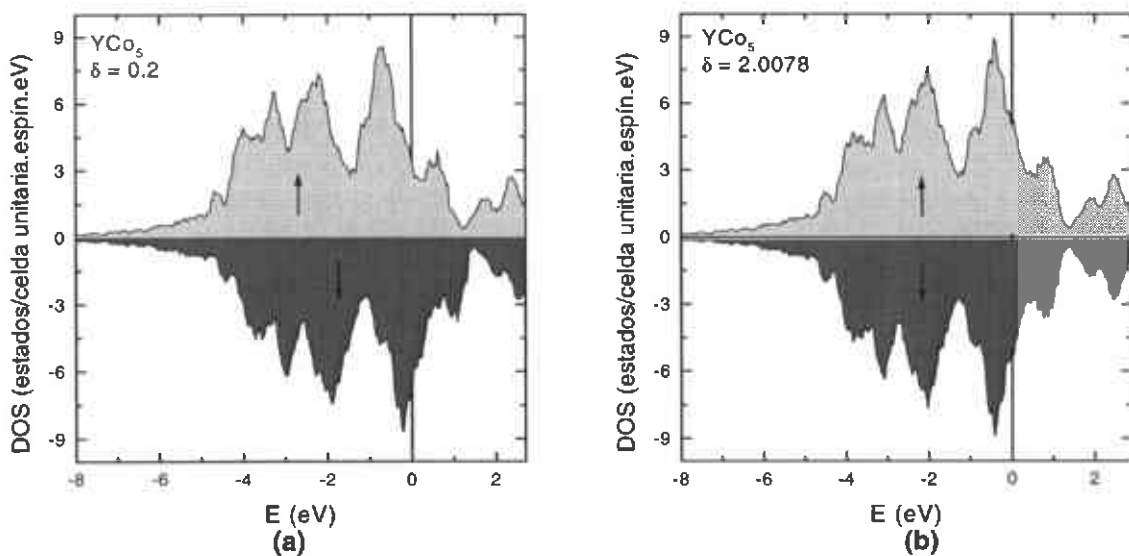


Figura 21 Densidad de estados del compuesto YCo_5 con valores

de δ igual a (a) 0.2, (b) 0.20078

Las gráficas de las densidades de estados del compuesto YCo_5 con valores $\delta = 0.2$ y $\delta = 0.20078$ (figuras 21a y 21b) muestran este cambio de ferromagnético a paramagnético. En la figura 21a se aprecia que la densidad de estados de espín arriba todavía no es completamente simétrica a la densidad de estados de espín abajo, como sí ocurre en la figura 21b. El cambio en d es solamente de 0.0078 y sin embargo el cambio que ocurre con el momento magnético es considerable.

4.1.4 Resultados del compuesto intermetálico $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$; $x=0-1$

Como se mencionó anteriormente, debido a limitaciones en el código del programa, en los cálculos del compuesto intermetálico $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$; $x=0-1$ solo fue posible calcular con valores de $x = 0.4, 0.6, 1$; es decir los compuestos calculados fueron YCo_3Fe_2 , YCo_2Fe_3 , YFe_5 . Algunos resultados obtenidos de dichos cálculos se encuentran en la tabla 11.

x	a (u.a.)	E_F (eV)	Momento magnético (μ_B)				Energía total (Ry)
			1a	2c	3g	total	
0	9.26	9.27	-0.30	2.99	4.18	6.87	-20673.65
0.4	9.31	9.31	-0.27	4.95	3.98	8.66	-20191.43
0.6	9.33	9.36	-0.37	2.99	6.98	9.60	-19950.29
1	9.37	9.23	-0.30	4.12	5.11	8.93	-19468.06

Tabla 11 Variación de los parámetros del compuesto $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$ al cambiar el valor x

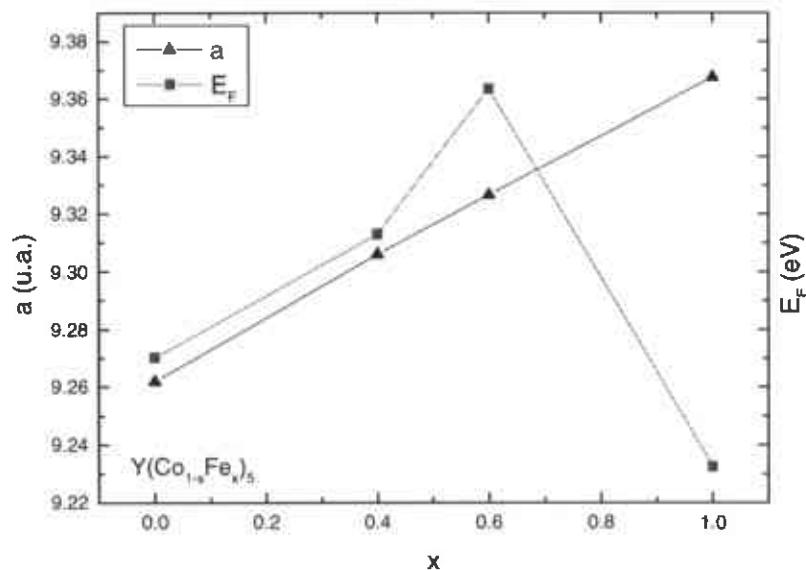


Figura 22 Variaciones del parámetro de red y de la energía de Fermi

en el compuesto $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ al cambiar el contenido de Fe.

En la figura 22 pueden observarse gráficamente los cambios tanto del parámetro de red como de la energía de Fermi al aumentar el contenido de Fe. El parámetro de red aumenta al aumentar el contenido de Fe, lo cual es lógico ya que el átomo de Fe es ligeramente mayor que el de Co por lo que una mayor cantidad de Fe significa un aumento en las dimensiones de la celda unitaria del compuesto.

La energía de Fermi y el momento magnético total del compuesto $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ tienen una variación diferente (figura 23). El momento magnético total aumenta hasta el valor $x = 0.6$ para luego disminuir. Un aumento en el contenido de Fe significa el aumento también del momento magnético llegando a una concentración que es un máximo de momento magnético.

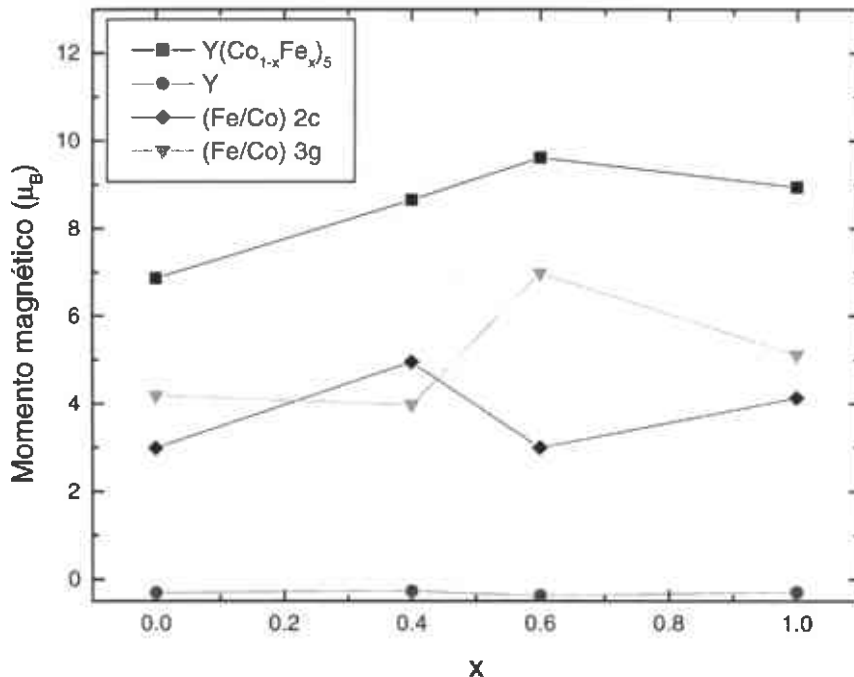


Figura 23 Momentos magnéticos del compuesto $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ variando x.

En la figura 24 se muestra una comparación de las densidades de estados de los compuestos $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$. En esta gráfica se puede apreciar un corrimiento del nivel de Fermi hacia la izquierda a medida que se aumenta el contenido de Fe en la celda unitaria.

También se puede notar un cambio en el comportamiento ferrimagnético del compuesto. Es decir, el compuesto $Y\text{Co}_5$ es un ferrimagnético duro, pero al aumentar el contenido de Fe se aprecia que el nivel de Fermi ya no se encuentra en un mínimo profundo, por lo cual se puede decir que el compuesto ahora es ferrimagnético blando.

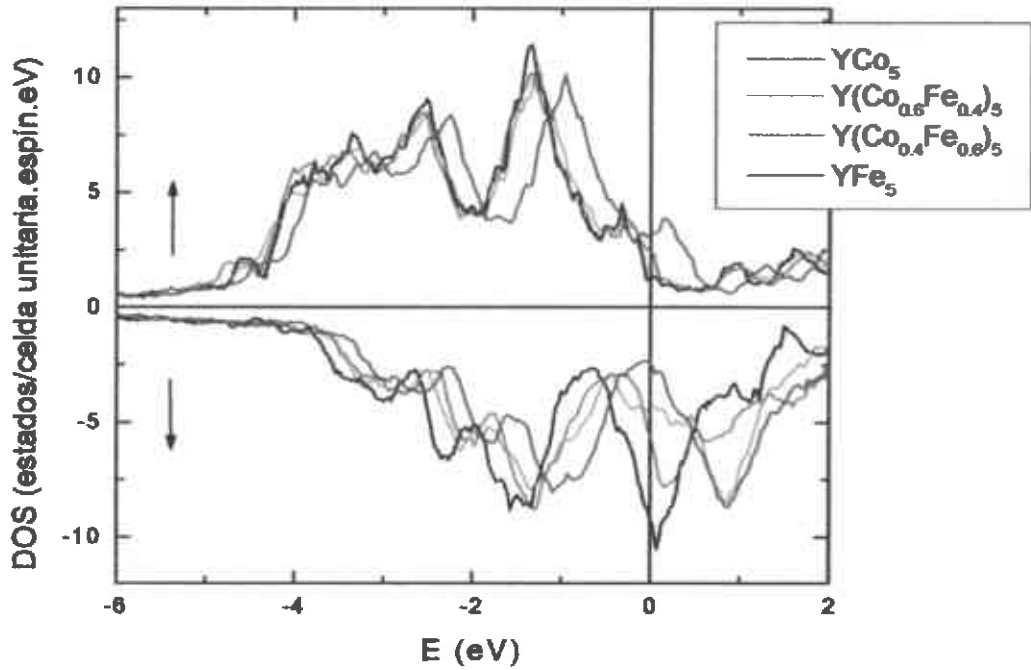
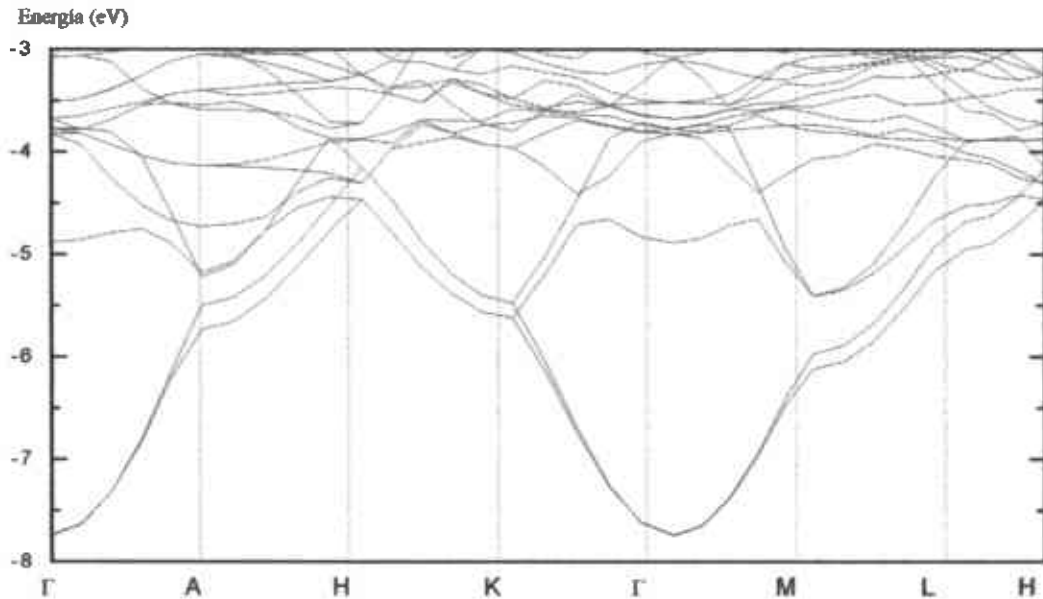


Figura 24 Comparación de las densidades de estados de los compuestos $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$ $x = 0, 0.4, 0.6, 1.0$.

4.2 Resultados obtenidos con el programa CASTEP

La gráfica de bandas de energía del compuesto YCo_5 calculadas con CASTEP aparece en la figura 25 y la densidad de estados en la figura 26.



Como puede observarse la calidad de los trazos es inferior a los obtenidos con el programa ASW. Esto es debido a la diferencia en el mallado realizado en ambos programas: en ASW se calcularon 80 puntos k mientras que en CASTEP solamente se calcularon 48 puntos k.

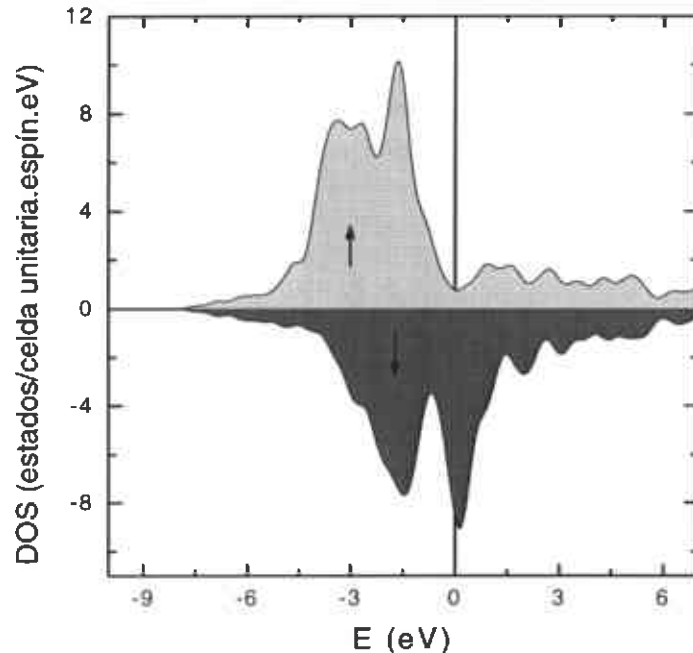
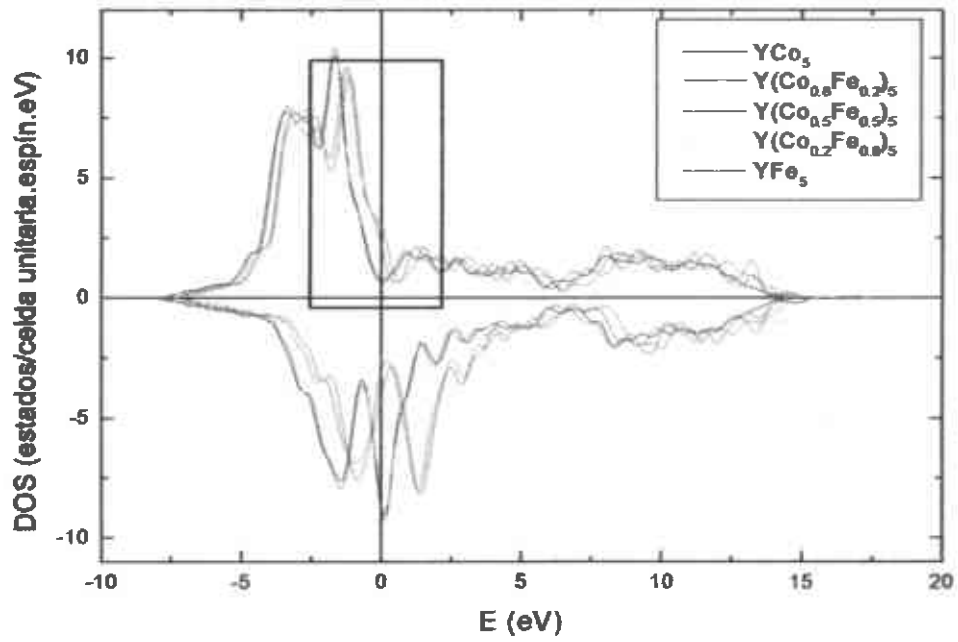


Figura 26 Densidades de estados del compuesto YCo_5 calculadas con CASTEP.

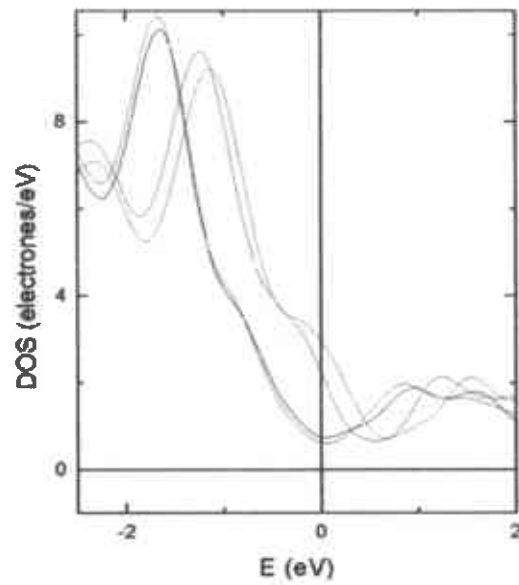
El análisis de las densidades de estado de los compuestos $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$, donde $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8$ y 1 , da como resultado la gráfica comparativa que se muestra en la figura 27a. La zona del recuadro aparece agrandada en la figura 27b. De nuevo se observa un corrimiento de la energía de Fermi hacia la izquierda a medida que se aumenta el contenido de Fe en la celda unitaria.

El compuesto con un valor de $x = 0.2$ tiene una densidad de estados prácticamente igual a la del compuesto YCo_5 . Ambos tienen un mínimo de la densidad de espines arriba justo en la energía de Fermi, lo cual indica que son ferromagnéticos duros. Sin embargo al aumentar el contenido de Fe hasta un valor $x = 0.5$ se muestra una diferencia marcada en la posición del mínimo cercano a la energía de Fermi lo cual indica que los compuestos con $x > 0.4$ son ferromagnéticos blandos.

CASTEP no calcula los momentos magnéticos de los compuestos, sin embargo éstos se calcularon integrando el área bajo la curva de las gráficas de densidades de estados de espín arriba y abajo hasta la energía de Fermi (tabla 12).



(a)



(b)

Figura 27 (a) Densidades de estados del compuesto $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$; $x = 0-1$
 (b) acercamiento de la zona enmarcada en (a).

x	Fórmula	Momento magnético (μ_B)
0.0	YCo ₅	6.94
0.2	Y(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₅	6.99
0.4	Y(Co _{0.6} Fe _{0.4}) ₅	7.00
0.45	Y(Co _{0.55} Fe _{0.45}) ₅	6.97
0.5	Y(Co _{0.5} Fe _{0.5}) ₅	10.55
0.8	Y(Co _{0.2} Fe _{0.8}) ₅	10.42
1.0	YFe ₅	11.53

Tabla 12 Momentos magnéticos calculados para el compuesto Y(Co_{1-x}Fe_x)₅

Los valores de la tabla 12 se muestran graficados en la figura 28.

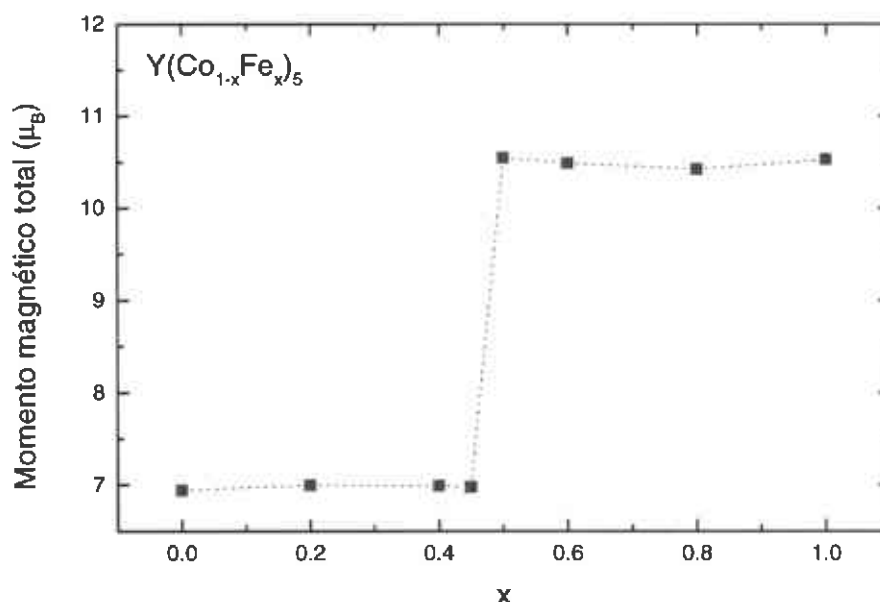


Figura 28 Variación del momento magnético total con el contenido de Fe

Se muestra un cambio abrupto en la magnitud del momento magnético total del compuesto en un valor de x alrededor de 0.55. Comparando los resultados de la figura 28 calculados con CASTEP, con aquellos obtenidos con ASW (figura 23) existe una diferencia muy grande en la magnitud de los momentos magnéticos calculados con ambos programas. Los resultados de ASW parecen ser más confiables ya que el programa fue diseñado específicamente para elementos y compuestos magnéticos y la aproximación del pseudopotencial que utiliza CASTEP solo toma en cuenta de forma aproximada a los electrones que están dentro de la coraza, mientras que ASW toma en cuenta a todos los electrones del cristal como electrones itinerantes.

V. Conclusiones

Las densidades de estados y bandas de energía de los elementos puros mostraron que el Fe bcc tiene un comportamiento de ferromagnético débil, mientras el Co hcp se comporta como ferromagnético fuerte.

El Co metálico puro tiene un momento magnético de $1.53 \mu_B$. Por otro lado el Y metálico puro es paramagnético. Sin embargo, dentro del compuesto intermetálico YCo_5 el átomo de Y tiene una contribución al momento magnético total de la celda de $-0.3 \mu_B$.

Los átomos de cobalto dentro del compuesto YCo_5 ocupan dos sitios no equivalentes de la celda unitaria, cada uno de los cuales tiene contribución diferente a la magnetización total de $1.49 \mu_B$ y $1.39 \mu_B$ respectivamente. El momento magnético total del compuesto fue de $6.94 \mu_B$.

Al aplicar una presión negativa (δ negativa) a la celda unitaria del compuesto YCo_5 se observa un corrimiento de la Energía de Fermi; además el átomo de Y y cada átomo de cobalto modifican su momento magnético respectivo.

La aplicación de una presión positiva a la celda unitaria del compuesto YCo_5 provoca la disminución del momento magnético total hasta un punto, cuando $\delta = +0.20078$, en el cual el momento magnético es cero, es decir, el compuesto pasa de ser ferromagnético a paramagnético.

La sustitución de átomos de Co por Fe en el compuesto intermetálico $Y(Co_{1-x}Fe_x)_5$, $x = 0 - 1$ provocó un aumento del momento magnético total hasta llegar a un máximo cuando el valor de x está entre 0.5 y 0.6. Además se observa un cambio del estado ferromagnético del compuesto, pasando de ser ferromagnético fuerte a ferromagnético débil cuando $x > 0.6$. Debido a que el Fe es mucho más barato que el Co, la sustitución de Co por Fe puede ser beneficiosa ya que el costo del imán permanente del compuesto sería menor que el de los imanes de YCo_5 .

VI. Bibliografía.

- Ashcroft, M. W. y Mermin, N. D. 1976. Electronic states in a periodic potential: band structure. *Solid State Physics*. Saunders College. Philadelphia, USA. pp. 132.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. y Luitz, J. 2001. Basic concepts. *An augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Cristal Properties. User's Guide*. Vienna University of Technology. Vienna, Austria. pp. 7-12.
- Bozorth, R. M. 1951. Concepts of ferromagnetism. *Ferromagnetism*. D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, USA. pp. 1-13.
- Bube, R. H. 1992. Energy Bands. *Electrons in Solids. An Introductory Survey*. Academic Press. pp. 107-129.
- Coey, J. M. D. 1996. Introduction. *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. Oxford Science Publications, Clarendon Press. Oxford. UK.
- Cullity, B. D. 1972. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company, Reading. Massachussets. USA.
- Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J. y Schuurmans, M. F. H. 1992. Magnetocrystalline anisotropy of RECo₅ compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 104-107: 737-738.
- Eisberg, R. M. 1973. Momentos magnéticos, spin y efectos relativistas. Medina F., Oseguera, U. *Fundamentos de Física Moderna*. Ed. Limusa. pp.325-353.
- Goldman, A. 1999. Basics of Magnetism-Source of Magnetic Effect. En: *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers. Norwel, USA. pp. 17-40.
- Haynes, P. D. 1998. Many-body Quantum Mechanics. *Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations*. Christ's College. Cambridge, UK. pp. 5-37.
- Hoffer, G.; y Strnat, K. J. 1966. Magnetic anisotropy of YCo₅ and Y₂Co₁₇. *IEEE Trans. Magn.* 2: 487-489.
- Kittel, C. 1953. Energy Bands. En: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA. pp. 173-193.
- Knöpfle, K., Mavromaras, A., Sandratskii, L. M. y Kübler, J. 1996. The Fermi surface of UPd₂Al₃. *J. Phys.: Condens. Matter*. 8:901-909.
- Kübler, J. 2000. Density-functional theory. *International series of monographs on physics, 106: Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford University Press. New York, USA. pp. 25-76.
- Laforest, J. y Shah, J. S. 1973. Neutron Diffraction Study of the Th(Co_{1-x}Fe_x)₅ Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. Mag-9, 3:217-220.
- Liu, W.; Wang, Q.; Sun, X. K.; Zhao, X.; Xiao, Q.; Zhang, Z.; y Chuang, Y. C. 1994. Structural and magnetic properties of mechanically alloyed Sm_x(Fe_{1-y}Co_y)_{100-x} nitrides. *Solid State Commun.* 91: 971-974.
- Mehl, M. J. y Papaconstantopoulos, D. A. 1996. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancias, and surfaces of monatomic metals. *Phys. Rev. B*. Vol 54. 7:4519-5430.

- Nordström, L., Brooks, M. S. y Johansson, B. 1992. Calculation of orbital magnetism and magnetocrystalline anisotropy energy in YCo_5 . *J. Phys: Condens. Matter.* 4:3261-3272.
- Paoluzi, A., Pareti, L., Solzi, M. y Albertini, F. 1994. Study of the iron contribution to the 3d-sublattice anisotropy in some uniaxial YCoFe structures derived from the CaCu_5 unit cell. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 132:185-190.
- Richter, M. 1998. Band structure theory of magnetism in 3d-4f compounds. *J. Phys.* 31:1017-1048.
- Sánchez, J. L., Matutes, J. A. y Elizalde J. T. 2003. High coercivity nanocrystalline YCo_5 powders produced by mechanical milling. *Solid State Communications.* 127:527-530.
- Sánchez, J. L., Matutes, J. A. y Elizalde J. T. 2002. Structural and Magnetic Properties of YCo_5 Alloys Processed by Mechanical Milling. En: Hadjipanayis, G.C. y Bonder, M.J. *Rare Earth Magnets and Their Applications.* Rinton Press. Newark, Delaware, USA. pp. 877-884.
- Skomski, R.; y Coey, J. M. D. 1999. Basic Magnetism. *Series Studies in Condensed Matter Physics: Permanent Magnetism.* Institute of Physics Publishing. Philadelphia, USA. pp. 28-51.
- Steinbeck, L., Richter, M. y Eschrig, H. 2001. Itinerant-electron magnetocrystalline anisotropy energy of YCo_5 and related compounds. *Physical Review B.* 63: 184431.
- Steinbeck, L., Richter, M. y Eschrig, H. 2001. Magnetocrystalline anisotropy energy of RCo_5 intermetallics: itinerant-electron contribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 226-230:1011-1013.
- Schweizer, J. y Tasset, F. 1980. Polarised neutron study of the RCo_5 intermetallic compounds. I. The cobalt magnetisation in YCo_5 . *Journal of Physics F: Metal Physics.* 10: 2799-2817.
- Szpunar, B. 1982. Application of the CPA and continued fraction method of calculate the density of states and magnetic moment in YCo_5 compounds. *J. Phys. F: Met. Phys.* 12:759-764.
- Téllez, J. C., Grössinger, R., Sato, R. y Estévez, E. 2000. Magnetic and Structural Properties of $\text{YCo}_{5-x}\text{Cu}_x$. *IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 36.* 5:3333-3335.
- Uhl, M. y Kübler, J. 1995. Exchange-Coupled Spin-Fluctuation Theory: Application to Fe, Co and Ni. *Phys. Rev.* 77:334-337.
- Williams, A. R., Kübler, J. y Gelatt, C.D. 1979. Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations. *Phys. Rev. B: Cond. Matter Vol 19.* 12:6094-6118.
- Yamaguchi, M. y Asano, S. 1996. First-principles calculation of the 3d magnetocrystalline anisotropy energy of YCo_5 . *J. Appl. Phys.* 79:5952-5954.
- Zhang, J. Z. D., Liu, W., Liu, J. P. y Sellmyer, D. J. 2000. Metastable phases in rare-earth permanent-magnet materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33: R217-R246.
- Ziman, J. M. 1972. *Principles of the Theory of Solids.* Cambridge Universty Press. Cambridge, UK. pp. 200-203.