

# Propiedades Magnéticas en Cúmulos de Rutenio

Tesis que para obtener el grado de  
Licenciado en Física

Presenta:

Filiberto Salcido Ayala

Departamento de Física  
Universidad de Sonora

Agosto de 1997

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## Resumen

En el presente trabajo se calculan las propiedades magnéticas de  $Ru_N$  como función del tamaño del cúmulo  $N$  considerando estructuras geométricas tipo fcc. Se utiliza un Hamiltoniano de amarre fuerte tipo Hubbard para electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  y se determinan la estructura electrónica y las propiedades magnéticas autoconsistentemente. Para inferir el efecto de la relajación de la estructura en las propiedades magnéticas, se obtienen las propiedades electrónicas considerando dos distancias interatómicas distintas. En general se observa un comportamiento magnético para cúmulos pequeños ( $N \leq 13$ ). Se observa que los momentos magnéticos de la superficie son más grandes que los de átomos con mayor número de coordinación, exceptuando para  $Ru_{19}$ . Los valores de los momentos magnéticos promedio  $\bar{\mu}_N$  presentan oscilaciones como función del tamaño del cúmulo. Se discuten las contribuciones de los orbitales electrónicos  $s$ ,  $p$  y  $d$  al momento magnético total y los resultados son relacionados con las densidades locales de estados.

# Índice General

Introducción	4
<b>1 Conceptos Básicos</b>	<b>7</b>
1.1 Estructura Electrónica del Atomo . . . . .	7
1.1.1 La aproximación de Hartree: potencial central . . . . .	9
1.1.2 Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	11
1.2 Combinación Lineal de Orbitales Atómicos . . . . .	14
1.2.1 Descripción General . . . . .	14
1.2.2 LCAO en sistemas con simetría traslacional . . . . .	17
<b>2 Teoría Electrónica de Sistemas de Baja Dimensionalidad de Metales de Transición</b>	<b>19</b>
2.1 Hamiltoniano del Sistema . . . . .	20
2.1.1 Aproximación de Hartree-Fock No Restringida . . . . .	22
2.2 Propiedades Magnéticas . . . . .	24
<b>3 Resultados</b>	<b>25</b>
3.1 Propiedades Magnéticas . . . . .	26
3.2 Densidad de Estados . . . . .	30
<b>4 Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>40</b>
<b>A Método de Recursión de Haydock</b>	<b>41</b>
<b>B Segunda Cuantización</b>	<b>46</b>
B.1 Operadores de creación y aniquilación . . . . .	46
B.2 Operadores de Campo . . . . .	52
<b>Bibliografía</b>	<b>53</b>

# Introducción

Es bien conocido que átomos con capas abiertas, y en particular átomos de metales de transición (MT), son todos magnéticos. Esta es una consecuencia de la repulsión de Coulomb que existe entre los electrones, la cual tiende a maximizar el espín total  $S$ , tal y como lo establecen las reglas de Hund [1]. En los sólidos correspondientes, no obstante, la energía cinética asociada a la deslocalización de los electrones  $d$  y a la formación de bandas juega un papel más importante, ya que favorece a la existencia de un estado base el cual es no magnético y al final los elementos que presentan magnetismo en el límite macroscópico son pocos [2]. En realidad ninguno de los sólidos de MT  $4d$  y  $5d$  son magnéticos en condiciones de equilibrio. Estas y otras diferencias cualitativas entre el magnetismo atómico y el del estado sólido han sido motivo en años anteriores de numerosos estudios sobre las propiedades magnéticas de cúmulos de tamaño finito, cuyo comportamiento debería interpolarse de alguna manera entre estos dos límites [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. En este contexto, una de las cosas que atrae considerablemente la atención es la posibilidad de la existencia del magnetismo cuando las dimensiones del sistema son reducidas, es decir, en cúmulos de elementos los cuales son no magnéticos en el volumen [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Los cúmulos de átomos han abierto nuevas perspectivas en el desarrollo de ciencias de materiales. El interés de estos sistemas es motivado por razones tanto fundamentales como prácticas. Desde este último punto de vista, existe la posibilidad de manipular la composición química y la estructura en una escala atómica con lo cual se podrían desarrollar nuevos tipos de materiales para propósitos tecnológicos específicos, como por ejemplo, para catálisis o sistemas de grabación magnética. Desde el punto de vista fundamental, es de considerable interés entender como las propiedades electrónicas dependen de la composición, estructura

y dimensiones del sistema.

Estudios sobre cúmulos de metales de transición  $3d$  que presentan ferromagnetismo en el volumen (Fe, Co, Ni) han sido llevados a cabo, encontrándose que también son ferromagnéticos, con momentos magnéticos en cúmulos de Fe más grandes que el valor correspondiente en el volumen [6, 8, 21]. Además, en MT no magnéticos como V y Cr, se encontró que los cúmulos no presentaban ordenamiento magnético alguno [22]. No obstante, recientemente han sido observados momentos magnéticos pequeños en cúmulos de  $V_9$  y  $Cr_9$  [8].

Los resultados anteriores sugieren fuertemente que los MT en el final de la serie  $4d$  se encuentren cercanos a la inestabilidad ferromagnética en el volumen y podrían, por lo tanto, fácilmente hacerse magnéticos cuando la dimensionalidad de tales sistemas es reducida. Sin embargo, los resultados para cúmulos de MT  $4d$  son todavía controversiales. Estudios experimentales recientes sobre cúmulos de paladio y rutenio han mostrado que solo momentos magnéticos muy pequeños podrían estar presentes en estos sistemas [8, 23]. En contraste, los cálculos llevados a cabo dentro del formalismo de funcional de la densidad predicen que cúmulos de  $Pd_{13}$ ,  $Rh_{13}$ , y  $Ru_{13}$  son magnéticos [16].

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio teórico sobre las propiedades electrónicas y su dependencia en tamaño y estructura, del estado base ( $T = 0$ ), para cúmulos de rutenio (Ru). Este elemento se encuentra en la serie  $4d$  de los metales de transición. Se considerarán estructuras tipo fcc. El modelo teórico consiste en un hamiltoniano de amarre fuerte (Tight-Binding) tipo Hubbard, el cual toma en cuenta electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$ , incluyendo interacciones de Coulomb intra-atómicas dentro de la aproximación de Hartree-Fock no restringida. Las propiedades electrónicas se expresan en términos de la densidad local de estados, la cual se calcula utilizando el método de recursión de Haydock.

La organización del resto del trabajo es de la manera siguiente: presentamos en el primer capítulo, de una manera general, los conceptos básicos relacionados con la estructura electrónica. Se hace mención de la aproximación de Hartree y posteriormente, la aproximación de Hartree-Fock para los electrones en un átomo aislado. Se describe también un método por medio del cual pueden ser tratados los estados electrónicos cuando los átomos están lo suficientemente cercanos como para formar un sólido; este método es conocido como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO).

En el capítulo dos se presenta el Hamiltoniano utilizado en este trabajo y la manera en que se relaciona con la función de Green para el cálculo de las propiedades de interés de sistemas

de baja dimensionalidad de MT. En el capítulo tres se discuten los resultados obtenidos de aplicar el modelo teórico. En el último capítulo se dan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

# Capítulo 1

## Conceptos Básicos

Hoy en día, la mayoría de los cálculos de la estructura electrónica de algún material tiene su fundamento en conceptos y resultados previamente establecidos. El cálculo que en este trabajo se desarrolla, está basado en varios artículos previos y por lo tanto, el lector no adentrado en el tema, necesita de la exposición de las ideas fundamentales sobre las que subyace el presente trabajo. Sin embargo, se asume que el lector conoce algunos tópicos fundamentales de mecánica cuántica y estado sólido, por ejemplo, la solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón en un potencial central, con el cual se modela la estructura electrónica del átomo de hidrógeno. Y la solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón en un potencial periódico débil, la cual modela la estructura de bandas de energía en los sólidos metálicos.

Este capítulo, está destinado a complementar el conocimiento sobre la estructura electrónica necesario en el desarrollo del presente trabajo.

### 1.1 Estructura Electrónica del Atomo

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, un estudio formal y exacto de un sistema de muchas partículas comienza por describir el hamiltoniano involucrado en la ecuación de Schrödinger para la función de onda  $\Psi$  de todas las partículas presentes en el sistema. Para ser explícitos vamos a concretarnos en este momento en el caso de un átomo con  $N$  electrones y número atómico  $Z$ , entonces la solución de estado estacionario está dada por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.1)$$

donde  $E$  es el eigenvalor de la energía total del átomo. Si se desprecian las interacciones magnéticas entre los espines nucleares y electrónicos, efectos de tamaño y movimiento del núcleo, la ecuación (1.1) tiene la forma

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi, \quad (1.2)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $e$  la carga electrónica,  $r_j$  el valor absoluto del vector de posición del  $j$ -ésimo electrón, y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Las sumas en el primero y segundo término se extienden sobre los  $N$  electrones mientras que en el tercer término es sobre todos los pares ( $i \neq j$ ), contando cada par una sola vez. La energía cinética de este sistema está representada por el primer término del Hamiltoniano en (1.2); el segundo término es la interacción de Coulomb entre los electrones y el núcleo y el último término es la interacción de Coulomb entre los electrones.

Para un solo electrón, la solución del estado base de la ecuación (1.2) puede encontrarse de manera exacta. Debido a la simetría esférica del potencial  $V(r)$ , las funciones de onda son separables y al final, las soluciones son descritas en términos de tres números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ; a los cuales se les denomina número cuántico principal, azimutal, y magnético respectivamente [24]. Estos números cuánticos pueden tomar los siguientes valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Para más de un electrón no se ha encontrado una solución exacta de (1.2). Para el caso de dos electrones se han encontrado soluciones aproximadas utilizando métodos de aproximación como por ejemplo teoría de perturbaciones [25], con resultados consistentes con los experimentos en el orden de error experimental. Para un mayor número de electrones, tales aproximaciones son imposibles de llevar a la práctica; sin embargo existen otros métodos de aproximación, que aunque menos precisos, están disponibles para aplicarse a sistemas con

un número de electrones arbitrario y cuyos resultados nos permiten comprender acerca de la estructura electrónica y propiedades del sistema estudiado.

A continuación manejaremos el problema del átomo con más de un electrón en la aproximación de campo autoconsistente. Comenzaremos con el método de Hartree y el de campo central, para concluir con el método de Hartree-Fock. El modelo de campo central tuvo su inicio en 1920 con la teoría de Bohr para el átomo y la explicación de la tabla periódica de los elementos en 1922. En 1925 fue suplementado con el descubrimiento del espín electrónico por Uhlenbeck y Goudsmit y el principio de exclusión de Pauli, complementado con el método de Hartree de campo autoconsistente en 1928 y finalmente con el método de Hartree-Fock en 1930 [26]. Las estructuras electrónicas de los elementos de la tabla periódica se han elaborado desde entonces usando estas aproximaciones.

### 1.1.1 La aproximación de Hartree: potencial central

Hartree hizo la suposición de que cada electrón en el átomo es descrito por su propia función de onda. Esta función de onda es obtenida a partir de suponer que cada electrón está sujeto a un potencial equivalente debido a los otros electrones y a la presencia del núcleo. Este potencial equivalente es obtenido de postular que existe una densidad de carga asociada con cada electrón igual a la carga electrónica multiplicada por su función de densidad de probabilidad. El potencial equivalente para el  $j$ -ésimo electrón es entonces

$$V(\mathbf{r}_j) = \sum_{k \neq j} \int |u_k(\mathbf{r}_k)|^2 \frac{e^2}{r_{jk}} d\mathbf{r}_k - \frac{Ze^2}{r_j},$$

que en unidades atómicas se escribe

$$V(\mathbf{r}_j) = \sum_{k \neq j} \int |u_k(\mathbf{r}_k)|^2 \frac{1}{r_{jk}} d\mathbf{r}_k - \frac{Z}{r_j}. \quad (1.4)$$

Aquí el subíndice  $k$  indica el conjunto de números cuánticos que describen el estado del  $k$ -ésimo electrón. La suma se extiende sobre todos los electrones excepto el  $j$ -ésimo.

Si hay  $N$  electrones en el átomo, entonces lo anterior nos conduce a  $N$  ecuaciones integrodiferenciales simultáneas no lineales (ecuaciones de Hartree) de la forma

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j)\right) u_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i u_i(\mathbf{r}_i), \quad (1.5)$$

esta es la aproximación de Hartree. La siguiente aproximación consiste en remplazar  $V(\mathbf{r}_j)$  por su promedio sobre los ángulos de  $\mathbf{r}_j$ , obteniéndose un potencial de simetría esférica:

$$V(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_j) d\Omega_j. \quad (1.6)$$

Esto es a lo que se le denomina aproximación de campo central. Debido a que el potencial es central [24], las soluciones de las ecuaciones de Hartree con (1.6) pueden entonces ser expresadas como producto de funciones radiales y armónicos esféricos tal y como sucede en el caso del átomo de Hidrógeno.

$$u_k(\mathbf{r}) = u_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (1.7)$$

donde  $R_{nl}(r)$  satisface la ecuación diferencial

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} + \left( \epsilon_{nl} - V_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) R_{nl} = 0. \quad (1.8)$$

Es claro que incluso con todas estas suposiciones no se pueden resolver las  $N$  ecuaciones de la forma (1.8) de manera exacta. Esto es debido a que  $V(r)$  contiene las funciones que se deben encontrar. El procedimiento de Hartree para resolver este sistema consiste en aproximaciones sucesivas, sujetas a el requerimiento de autoconsistencia. Esto es, se suponen funciones de onda prueba con las cuales se determina un potencial inicial  $V(r)$ ; este potencial es usado entonces para calcular funciones de onda de la Ec. (1.8). Con estas nuevas funciones se determina un nuevo potencial. Este procedimiento continua hasta que las funciones de onda finales determinen un potencial el cual se autoconsistente. Es decir, cuando las funciones de onda finales sean iguales a las funciones de onda prueba.

### 1.1.2 Aproximación de Hartree-Fock

La manera en que se derivó la aproximación de Hartree en la sección anterior fué en base a puro razonamiento físico. Existe, sin embargo un método matemático por medio de cual se pueden obtener las ecuaciones de Hartree; este es el método variacional.

Es aparente que la aproximación de Hartree desprecia las correlaciones entre las posiciones de los electrones, ya que la función de onda completa para todos los electrones se supone como un producto simple de funciones de onda de un solo electrón

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = u_1(\mathbf{r}_1)u_2(\mathbf{r}_2) \cdots u_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.9)$$

Tomando esta función  $\Psi$  y calculando  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ , las ecuaciones de Hartree se obtienen minimizando la energía total

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0, \quad (1.10)$$

respecto de variaciones en  $\Psi$ ; la operación de variar  $\Psi$  es simplemente la variación de cada uno de los estados de un electrón. Esto indica que las ecuaciones de Hartree son útiles como aproximación al estado base del sistema. Sin embargo, cabe señalar que la función  $\Psi$  no posee simetría respecto del intercambio entre las coordenadas de los electrones; y debido a que los electrones son fermiones (partículas de espín 1/2 que obedecen a la estadística de Fermi-Dirac), estos son descritos por medio de funciones de onda antisimétricas. Por lo tanto,  $\Psi$  no es una función adecuada para describir un sistema de electrones. Es decir,  $\Psi$  es incompatible con el principio de exclusión de Pauli, el cual requiere que el signo de  $\Psi$  cambie cuando cualquiera dos de sus argumentos son intercambiados. La generalización más simple de la aproximación de Hartree que incorpora el requerimiento de antisimetría es reemplazar la función de onda prueba (1.9) por un determinante de funciones de onda de un electrón. Este determinante es una combinación lineal del producto (1.9) y todos los otros productos obtenidos de este por permutaciones de los argumentos, agregando factores de peso +1 o -1 para garantizar la condición de antisimetría

$$\Psi = u_1(\mathbf{r}_1)u_2(\mathbf{r}_2) \cdots u_N(\mathbf{r}_N) - u_1(\mathbf{r}_2)u_2(\mathbf{r}_1) \cdots u_N(\mathbf{r}_N) + \cdots. \quad (1.11)$$

Este producto antisimetrizado puede escribirse de manera compacta en forma de determinante conocido como determinante de Slater

$$\Psi(1, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \cdots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \cdots & u_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1) & u_N(2) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix}, \quad (1.12)$$

donde

$$\begin{aligned} u_i(j) &= u_i(\mathbf{r}_j)\chi_i(\sigma_j) \\ \int u_i^*(1)u_j(1)d\tau_1 &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Las  $u$ 's son funciones de un solo electrón,  $\mathbf{r}_j$  y  $\sigma_j$  son las coordenadas espaciales y de espín respectivamente,  $d\tau_1$  representa la diferencial de ambas coordenadas. Como las funciones del espín  $\chi$  son automáticamente ortogonales, la ortogonalidad en las  $u$ 's es suficiente. Las llamadas ecuaciones autoconsistentes de Hartree-Fock son obtenidas a partir de la variación de la energía total

$$\delta\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \delta \int \Psi^* H \Psi d\tau, \quad (1.14)$$

obteniendose las ecuaciones

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right] u_i(\mathbf{r}_1) + \left[ \sum_j \int d\tau_2 |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right] u_i(\mathbf{r}_1) \\ - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \left[ \int u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) d\tau_2 \right] u_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i u_i(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Multiplicando la expresión (1.15) por  $u_i(\mathbf{r}_1)$  e integrando respecto de  $\mathbf{r}_1$  obtenemos el nivel de energía para cada electrón

Este producto antisimetrizado puede escribirse de manera compacta en forma de determinante conocido como determinante de Slater

$$\Psi(1, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \cdots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \cdots & u_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1) & u_N(2) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix}, \quad (1.12)$$

donde

$$\begin{aligned} u_i(j) &= u_i(\mathbf{r}_j)\chi_i(\sigma_j) \\ \int u_i^*(1)u_j(1)d\tau_1 &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Las  $u$ 's son funciones de un solo electrón,  $\mathbf{r}_j$  y  $\sigma_j$  son las coordenadas espaciales y de espín respectivamente,  $d\tau_1$  representa la diferencial de ambas coordenadas. Como las funciones del espín  $\chi$  son automáticamente ortogonales, la ortogonalidad en las  $u$ 's es suficiente. Las llamadas ecuaciones autoconsistentes de Hartree-Fock son obtenidas a partir de la variación de la energía total

$$\delta\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \delta \int \Psi^* H\Psi d\tau, \quad (1.14)$$

obteniéndose las ecuaciones

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right] u_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_j \int d\tau_2 |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}}\right] u_i(\mathbf{r}_1) \\ - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \left[\int u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) d\tau_2\right] u_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i u_i(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Multiplicando la expresión (1.15) por  $u_i(\mathbf{r}_1)$  e integrando respecto de  $\mathbf{r}_1$  obtenemos el nivel de energía para cada electrón

$$\langle i | -1/2\nabla_i^2 - Z/r_i | i \rangle + \sum_j \langle ij | 1/r_{ij} | ij \rangle + \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \langle ij | 1/r_{ij} | ji \rangle = \epsilon_i. \quad (1.16)$$

Estas ecuaciones difieren respecto de las de Hartree en sólo el último término, los dos últimos términos representan la interacción de Coulomb del electrón con la densidad de carga asociada a los demás electrones. El primer término es llamado interacción de Coulomb directa y el segundo interacción de intercambio, esta interacción no tiene analogía clásica y se interpreta como consecuencia del principio de exclusión de Pauli; obsérvese que depende de la dirección de los espines electrónicos y es a su vez el causante de las propiedades magnéticas de los átomos. Finalmente resta decir que el método de Hartree-Fock constituye la base teórica en los cálculos de la estructura electrónica en el átomo. Mann [27] en 1967 calculó de manera autoconsistente las configuraciones electrónicas de todos los elementos así como las energías de cada electrón usando como funciones orbitales prueba, las encontradas en el átomo de hidrógeno.

La información de los estados electrónicos en el átomo, se resume en lo siguiente: Cada electrón en un átomo tiene un valor de energía específico; estos valores están cuantizados. Al arreglo total de electrones alrededor de un átomo se le conoce como configuración electrónica del átomo. Los estados electrónicos se dividen en capas, etiquetadas con los números cuánticos  $nl$ . Los estados en cada capa son de la misma energía, puesto que esta depende de el par  $nl$ . Dado  $n$ ;  $l$  solo puede tener valores desde 0 hasta  $n - 1$ . Es costumbre escribir los valores de  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  con las correspondiente letras  $s, p, d, f, \dots$ . Entonces una capa con  $n = 4, l = 2$ , se denota por 4d. Cada capa se desdobra a su vez en  $2(2l + 1)$  estados, esto es debido a que hay dos estados de espín y  $2l + 1$  estados de momento angular orbital. El llenado u ocupación de los estados electrónicos en el estado base, se realiza en orden de energía creciente, siguiendo el principio de exclusión de Pauli hasta completar el número total de electrones. Como ejemplo, veamos la configuración en el estado base del átomo neutro de litio, que tiene un total de tres electrones. La primer capa es la 1s, esta admite un total de dos electrones, hay por tanto dos electrones en 1s cada uno con momento angular orbital nulo y con direcciones opuestas de espín. La nomenclatura usada en este caso, para la primer capa es  $1s^2$ , donde el exponente dos en la letra  $s$  significa que hay un total de dos electrones en la capa. La segunda capa en orden de energía creciente, es la 2s (no puede haber una capa 1p) que contiene un electrón. Así la configuración total en el litio es  $1s^2 2s$ . Es costumbre cuando hay capas inferiores llenas, escribir la configuración en la

forma  $[\text{He}]2s$ , donde  $[\text{He}]$  es la configuración electrónica del helio. El núcleo atómico junto con los electrones en los niveles completos se le conoce como core. A los electrones en los niveles semiocupados se les denomina electrones de valencia, los cuales son responsables de los enlaces químicos entre los átomos.

En el ejemplo para el litio, la última capa está semillena, este no es el único elemento con esta característica. Los metales de transición 3d desde el escandio con 21 electrones, hasta el níquel con 28, tienen la capa 3d parcialmente ocupada. Cuando hay una capa parcialmente llena, el espín de los electrones se ordena en forma tal, que el espín total sea lo mayor posible tomando en cuenta el principio de exclusión de Pauli. La presencia de una capa parcialmente llena es importante cuando se estudian las propiedades magnéticas del sistema. Otro hecho importante, es que los electrones en capas llenas de menor energía, respecto de las capas superiores, son inertes. El principio de exclusión de Pauli no les permite ocupar las capas próximas, de modo que necesitan una energía grande para poder brincar a las capas externas.

## 1.2 Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

### 1.2.1 Descripción General

Hemos visto como enumerar los estados de los electrones en un átomo aislado en la sección anterior. Ahora consideraremos sistemas en los que intervienen más de un átomo y revisaremos un método por medio del cual se modela la estructura electrónica en tales sistemas.

Supongamos que tenemos un sistema que consta de átomos, largamente espaciados uno de otro en posiciones fijas en el espacio. Llamémosle sitio a la posición que ocupa cada átomo. La función de onda electrónica de cada sitio puede pensarse que es la misma del átomo aislado, y que cada sitio posee su propio espectro de niveles o estados de energía. A medida que acercamos los átomos, las funciones de onda electrónicas asociadas a cada sitio comienzan a traslaparse, es decir, a superponerse unas con otras. Traslapándose más aquellas funciones que están más dispersas alrededor del núcleo. En general habrá poco efecto sobre las capas interiores al acercar los sitios. De modo que el comportamiento de los electrones en estas capas internas no fluctúa considerablemente respecto del caso aislado. En el caso de las capas externas, el traslape de las funciones de onda no es despreciable, lo cual permite a los electrones dispersarse a través de los sitios formando los enlaces que mantienen unidos a los átomos. Por este motivo los estados electrónicos de las capas externas son llamados de

valencia. Estos estados de valencia son los responsables de las propiedades químicas de la materia.

En general al acercarse los sitios, los niveles de energía cambiarán, pero en todos los casos el número total de estados no debe cambiar, es decir, no se crean ni destruyen estados con disminuir el volumen del sistema [28]. Con esto en mente, describimos los estados electrónicos en el sistema como combinación lineal de orbitales atómicos centrados en los sitios. De ahí el nombre de esta sección proveniente de las siglas en inglés (LCAO).

Como ilustración presentamos las funciones de onda electrónicas de los niveles del átomo de sodio (Na), cuya configuración electrónica es  $1s, 2s, 2p$  y  $3s$  (fig.1.1). Las funciones de estos niveles son dibujadas alrededor de dos núcleos separados por  $3.7\text{\AA}$ , que es la distancia de vecinos más cercanos en el sodio metálico. El traslape de las funciones de onda  $1s$  centradas en los dos sitios es completamente despreciable, lo cual indica que estos niveles atómicos permanecen esencialmente inalterados en el sodio metálico. El traslape de los niveles  $2s$  y  $2p$  es sumamente pequeño. No obstante el traslape de los niveles  $3s$  (los que poseen los electrones de valencia) es importante, por lo tanto no hay razón para esperar que los niveles electrónicos reales en el metal se parezcan a estos niveles atómicos.

Se propone entonces que los estados electrónicos se representen por medio de una base de orbitales atómicos  $\{\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\}$  donde  $\mathbf{n}$  denota el conjunto de números cuánticos del orbital y  $\mathbf{R}_i$  el sitio donde se localiza este orbital. Con esta base, la función de onda electrónica se expresa como

$$|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\mathbf{R}_i} C_{\mathbf{R}_i} |\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle. \quad (1.17)$$

Esta función es solución de la ecuación de onda de Schrödinger para el hamiltoniano correspondiente al electrón en presencia de los iones del sistema

$$H|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\rangle = E_{\mathbf{n}}|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (1.18)$$

tomando elementos de matriz del hamiltoniano entre funciones de onda total y orbitales atómicos

$$\langle\phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)|H|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\rangle = E_{\mathbf{n}}\langle\phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (1.19)$$

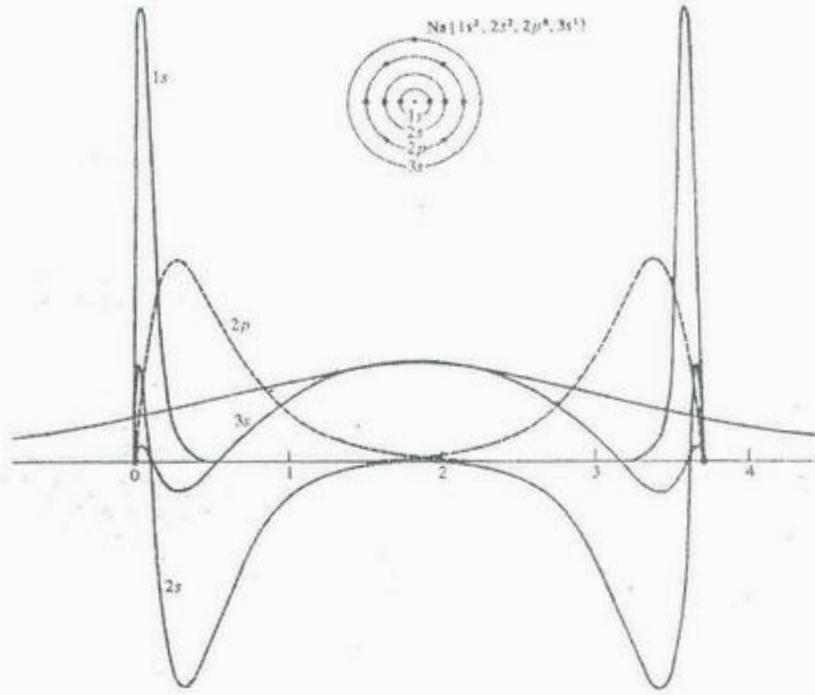


Figura 1.1: Funciones de onda para los niveles atómicos del sodio, graficados alrededor de dos núcleos separados por la distancia de primeros vecinos del sodio metálico. Las curvas son tomadas de cálculos hechos por D.R. Hartree y W. Hartree, Proc. Roy. Soc. A 193, 229 (1948). La escala es en Angstroms.

donde

$$\langle \phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{m}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) H(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

y

$$\langle \phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{m}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

sustituyendo la ec(1.18) en (1.20) y reacomodando términos obtenemos la siguiente expresión:

$$\sum_{\mathbf{R}_i} C_{\mathbf{R}_i} [\langle \phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle - E_{\mathbf{n}} \langle \phi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle] = 0, \quad (1.22)$$

donde

$$\begin{aligned}\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle &= \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) H(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle &= \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i).\end{aligned}\tag{1.23}$$

Este es el método del formalismo de LCAO, el problema de resolver la función de onda de un electrón se reduce a resolver la ecuación secular para los coeficientes y el eigenvalor  $E_n$ . Debe notarse que queda en términos de los elementos de matriz del hamiltoniano entre funciones de onda pertenecientes a los distintos sitios.

### 1.2.2 LCAO en sistemas con simetría traslacional

Supóngase que las posiciones de los átomos o sitios se encuentran ahora localizados en los puntos de una red periódica, tal y como es el caso de los sólidos cristalinos, los cuales presentan estructuras bien conocidas como por ejemplo fcc o bcc. En este caso las funciones de onda son espacialmente periódicas y de acuerdo al teorema de Bloch [2], estas pueden escribirse en términos del vector de onda de Bloch  $\mathbf{k}$  mediante

$$|\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) |\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle\tag{1.24}$$

donde las funciones  $|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle$  (llamadas sumas de Bloch) son a su vez desarrolladas en términos de los orbitales atómicos  $|\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle$  en la forma

$$|\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) |\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle.\tag{1.25}$$

La ecuación anterior aplicada a la ecuación Schrödinger  $\mathcal{H}|\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = E|\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle$  y proyectada sobre la función  $\langle \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) |$  se obtiene

$$\langle \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathcal{H} | \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | E | \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle\tag{1.26}$$

esto nos conduce a la ecuación

$$\sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})[\mathcal{H}_{\mathbf{mn}}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\mathcal{S}_{\mathbf{mn}}] = 0 \quad (1.27)$$

donde  $\mathcal{H}_{\mathbf{mn}}$  y  $\mathcal{S}_{\mathbf{mn}}$  son las matrices del Hamiltoniano y de traslape respectivamente

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathbf{mn}}(\mathbf{k}) &= \langle \psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathcal{H}_{\mathbf{mn}} | \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ \mathcal{S}_{\mathbf{mn}}(\mathbf{k}) &= \langle \psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (1.28)$$

En general, orbitales en sitios diferentes no son mutuamente ortogonales, por lo que  $\mathcal{S}_{\mathbf{mn}} \neq 0$  para  $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ , aunque suponemos orbitales normalizados  $\mathcal{S}_{\mathbf{mm}} = 1$ . La importancia de un sólido periódico es que el uso del teorema de Bloch reduce considerablemente el número de orbitales necesarios para describir el sistema (se ocupa solo el número de orbitales por celda unitaria), además  $\mathcal{H}_{\mathbf{mn}}$  y  $\mathcal{S}_{\mathbf{mn}}$  son funciones del vector de onda  $\mathbf{k}$  con lo cual se genera la estructura de bandas electrónicas. Esto último se encuentra resolviendo la ecuación secular

$$|\mathcal{H}_{\mathbf{mn}}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\mathcal{S}_{\mathbf{mn}}(\mathbf{k})| = 0 \quad (1.29)$$

de donde se obtienen los eigenvalores para la energía  $E(\mathbf{k})$ . Estos eigenvalores son graficados, para cada valor de  $\mathbf{k}$ , en diferentes direcciones de la primera zona de Brillouin.

## Capítulo 2

# Teoría Electrónica de Sistemas de Baja Dimensionalidad de Metales de Transición

Las tres filas de la tabla periódica que se extienden desde las tierras alcalinas (calcio, estroncio y bario) hasta los metales nobles (cobre, plata y oro), contienen cada una nueve elementos de transición, en los que la capa  $d$ , que está vacía en las tierras alcalinas y completamente llena en los metales nobles, se encuentra parcialmente llena. Los elementos de transición se arreglan en tres tipos diferentes de estructuras cristalinas; estas pueden ser fcc, bcc o hcp. Todos son metales, pero a diferencia de los metales simples y los metales nobles, sus propiedades son en un grado considerable dominadas por los electrones  $d$ .

Cálculos de estructuras de bandas de MT muestran que la densidad de estados está caracterizada por una banda estrecha parcialmente llena, banda  $d$ , superpuesta sobre una amplia banda tipo electrón libre  $sp$ . La estrechez de la banda  $d$  es una consecuencia de la relativa localización de los orbitales  $d$  comparado con los orbitales exteriores  $s$  y  $p$ . Debido a que los orbitales  $d$  están localizados, estos no se traslapan de manera apreciable con orbitales situados en átomos vecinos y esto tiene como consecuencia que las integrales de salto entre orbitales  $d$  sean pequeñas. Esto nos indica que una descripción usando el método de amarre fuerte (LCAO) para la banda  $d$  resulta apropiada para este tipo de sistemas.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las propiedades físicas en cúmulos de MT  $4d$  (sistemas de baja dimensionalidad) a  $T = 0$ , presentamos a continuación una teoría electrónica basada en el método de amarre fuerte (Tight Binding). Esta aproximación parece particularmente apropiada para el estudio de sistemas de baja dimensionalidad ya que no solo

describe de manera correcta el comportamiento atómico y el del volumen, sino que también los cambios en la estructura electrónica como resultado de cambios en el entorno local, como es bien conocido de estudios en superficies y aleaciones. Este formalismo permite tratar con electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  al mismo nivel y por lo tanto, puede ser aplicado a una amplia variedad de elementos y compuestos a través de la tabla periódica para obtener las propiedades relevantes del sistema de interés considerado. En nuestro caso estas propiedades serían por ejemplo las densidades locales de estados, momentos magnéticos, etc.

## 2.1 Hamiltoniano del Sistema

Para estudiar la manera como cambian las propiedades físicas de los electrones en un átomo aislado cuando estos se vuelven parte de un cúmulo de varios átomos, parece especialmente apropiado hacer una descripción de los estados electrónicos del cúmulo mediante una combinación de orbitales tipo atómico centrados en cada sitio del cúmulo. Por lo tanto, formulamos una teoría tipo amarre fuerte donde las correlaciones electrónicas se consideran de acuerdo al modelo de Hubbard [29]. Este modelo establece que las interacciones electrónicas a dos cuerpos sean solo intra-atómicas; es decir, en un mismo sitio. El Hamiltoniano de muchos cuerpos se resuelve dentro de la aproximación de Hartree-Fock no restringida; esta es una aproximación de campo medio en la cual los electrones se describen como partículas independientes moviéndose en un campo efectivo generado por el resto de los electrones. En este contexto, “no restringida” significa que las ecuaciones para espín paralelo y antiparalelo no tienen porque ser consideradas iguales.

El Hamiltoniano de amarre fuerte para los electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  puede expresarse mediante dos términos separados

$$H = H_0 + H_I \quad (2.1)$$

$H_0$  es el operador de una partícula, ya que actúa sobre las coordenadas de un solo electrón. En el formalismo de segunda cuantización (Apéndice B) se expresa como

$$H_0 = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^0 n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}. \quad (2.2)$$

Las integrales

$$\epsilon_{i\alpha}^0 = \langle i\alpha | \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | i\alpha \rangle, \quad (2.3)$$

representan la energía de los orbitales tipo atómico desnudos (excluyendo interacciones electrón-electrón) del sitio  $i$ .

La cantidad  $c_{i\alpha\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\alpha\sigma}$ ) se refiere al operador de creación (aniquilación) de un electrón con espín  $\sigma$  en el sitio atómico  $i$  en el orbital  $\alpha$  y  $n_{i\alpha\sigma} = c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}$  es el correspondiente operador de número para electrones. Con lo anterior, la cantidad  $c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}$  significa que se está creando un electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $\alpha$  del sitio  $i$  cuando se destruye otro electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $\beta$  del sitio  $j$  ( $\alpha, \beta \equiv s, p$  y  $d$ ). Tales transiciones entre átomos vecinos conducen a la deslocalización de los electrones mientras que se obtiene una ganancia de energía cinética descrita por los “hoppings” o integrales de salto electrónicas

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = \langle i\alpha | \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | j\beta \rangle. \quad (2.4)$$

El operador  $H_I$  describe las interacciones de Coulomb entre los electrones y estas están aproximadas por una forma tipo Hubbard [29] que, como ya se mencionó anteriormente, solo toma en cuenta las correlaciones electrónicas intra-atómicas. Este término del Hamiltoniano está dado por

$$H_I = \frac{1}{2} \sum'_{\substack{i\alpha\beta \\ \sigma\sigma'}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'}. \quad (2.5)$$

Aquí  $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$  se refiere a las integrales de interacción de Coulomb entre electrones con espín opuesto ( $U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\uparrow}$ ) y con espín paralelo ( $U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\downarrow}$ ). Estas integrales pueden escribirse en términos de las integrales directas y de intercambio  $U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} + U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow})$  y  $J_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\uparrow} - U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow}$  respectivamente. La prima en la sumatoria indica que el término con  $\alpha = \beta$  y  $\sigma = \sigma'$  se excluye.

### 2.1.1 Aproximación de Hartree-Fock No Restringida

Esta representación del Hamiltoniano de Hubbard contiene toda la información necesaria de las correlaciones electrónicas para dar lugar a la aparición del momento magnético [9]. Sin embargo, este Hamiltoniano aún retiene el carácter de muchos cuerpos, por lo cual haremos una aproximación de campo medio para obtener, finalmente, un Hamiltoniano de partículas independientes. Para tal efecto, utilizaremos la siguiente identidad [30]:

$$n_i = \langle n_i \rangle + (n_i - \langle n_i \rangle), \quad (2.6)$$

donde  $i$  representa cualquier conjunto de índices y  $\langle n_i \rangle$  es el número de ocupación promedio del estado  $i$  ( $i = i\alpha\sigma$ ), entonces tomando el producto  $n_i n_j$

$$n_i n_j = \langle n_i \rangle n_j + n_i \langle n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle + (n_i - \langle n_i \rangle)(n_j - \langle n_j \rangle). \quad (2.7)$$

Sustituyendo (2.7) en (2.5) obtenemos para  $H_I$

$$H_I = \sum_{i\alpha\sigma} \Delta\epsilon_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} - E_{dc} + H_{corr}, \quad (2.8)$$

donde  $\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}$  representa el corrimiento promedio del nivel de energía del orbital  $i\alpha\sigma$  debido a las interacciones electrón-electrón y está dado por

$$\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma} = \sum'_{j\beta\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{j\beta\sigma'} \rangle. \quad (2.9)$$

Nótese que en la ecuación (2.8) la energía de interacción entre los electrones  $i$  y  $j$  aparece dos veces; una en  $\Delta\epsilon_i$  y la otra en  $\Delta\epsilon_j$ . Este doble conteo se corrige al agregar el término de energía constante

$$E_{dc} = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\sigma} \Delta\epsilon_{i\alpha\sigma} \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle. \quad (2.10)$$

El término restante en (2.8)

$$H_{corr} = \frac{1}{2} \sum'_{\substack{i\alpha\sigma \\ j\beta\sigma'}} U_{i\alpha\sigma}^{j\beta\sigma'} (n_{i\alpha\sigma} - \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle) (n_{j\beta\sigma'} - \langle n_{j\beta\sigma'} \rangle) \quad (2.11)$$

representa las fluctuaciones de la carga local  $n_{i\alpha\sigma}$  con respecto a su promedio  $\langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$ , y es el único término de muchos cuerpos que aparece en el Hamiltoniano  $H_I$ . Nótese que estas fluctuaciones de carga, causadas por las integrales de salto  $t_{ij}^{\alpha\beta}$ , necesariamente están presentes cuando los electrones se deslocalizan para formar el enlace metálico. Sin embargo, las correlaciones electrónicas tienden a apantallar estas fluctuaciones locales de carga y por tanto se reducen las fluctuaciones locales de energía mediante la renormalización de la interacción de Coulomb.

En la denominada aproximación de Hartree-Fock, los efectos del término de fluctuaciones se desprecia. De esta manera se obtiene el Hamiltoniano de campo medio

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - E_{dc}. \quad (2.12)$$

Este Hamiltoniano describe la dinámica de cada electrón como si fuera una partícula independiente moviéndose en el campo efectivo  $\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}$  generado por el resto de los electrones. El corrimiento de los niveles de energía

$$\epsilon_{i\alpha\sigma} = \epsilon_{i\alpha}^0 + \Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}, \quad (2.13)$$

se determina autoconsistentemente por medio de requerimiento

$$\langle n_{i\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.14)$$

Aquí  $\rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon)$  representa la densidad local de estados electrónicos (DLE), la cual está relacionada con la parte imaginaria de la función de Green por medio de la expresión

$$\rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\epsilon). \quad (2.15)$$

Donde  $G_{i\alpha\sigma, i\alpha\sigma}(\epsilon)$  se refiere al elemento diagonal del operador de la función de Green  $G(\epsilon) = [H - \epsilon]^{-1}$ , el cual puede calcularse haciendo uso del método de recursión de Haydock [31]. En el apéndice A se hace una exposición del método de recursión.

La energía de Fermi  $\epsilon_F$  (energía del último nivel ocupado) se determina a partir del número total de electrones  $\nu_t$  mediante

$$\nu_t = \sum_{i\alpha\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.16)$$

## 2.2 Propiedades Magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de cúmulos es un tema de considerable interés ya que podría ser posible comprender las propiedades magnéticas en el volumen a medida que se aumenta el tamaño de los cúmulos de átomos magnéticos. Los momentos magnéticos locales  $\mu(i)$  en el sitio  $i$  del cúmulo pueden ser obtenidos directamente de la distribución de carga polarizada de espín autoconsistente  $\langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$ :

$$\mu(i) = \sum_{\alpha} \langle n_{i\alpha\uparrow} \rangle - \langle n_{i\alpha\downarrow} \rangle. \quad (2.17)$$

Nótese que  $\mu(i)$  como función de  $i$  refleja la distribución espacial de la densidad electrónica de espín polarizado. Particularmente el ordenamiento magnético en el cúmulo (ya sea orden ferromagnético o antiferromagnético) está dado por el signo de  $\mu(i)$ .

El momento magnético promedio  $\bar{\mu}_n$  está dado entonces por

$$\bar{\mu}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu(i). \quad (2.18)$$

## Capítulo 3

### Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos para las propiedades magnéticas de cúmulos de Ru. Utilizando la teoría desarrollada en el capítulo anterior se determinan los momentos magnéticos locales de los elementos arriba mencionados como función del tamaño del cúmulo. Los parámetros usados para los cálculos son determinados como sigue. Las integrales de saltos a dos centros se obtienen de ajustes numéricos a la estructura de bandas de los elementos[32]. La integral de intercambio de Coulomb intra-atómica ( $J$ ) para Ru se es tomada de la Ref. [33] [ $J(\text{Ru}) = 0.472$  eV]. Por simplicidad, suponemos que la integrales de Coulomb directas para los electrones  $s$  y  $p$  son iguales (i.e.,  $U_{ss} = U_{sp} = U_{pp}$  and  $U_{sd} = U_{pd}$ ) y tomamos las razones entre la integrales de Coulomb  $U_{ss} : U_{sd} : U_{dd}$  se obtienen de cálculos atómicos de Hartree-Fock [27].

Una de las principales dificultades en el estudio teórico de los cúmulos libres es la determinación del arreglo geométrico de los átomos, especialmente debido a que la información experimental directa es difícil de obtener. Este problema es particularmente delicado en el caso de magnetismo itinerante debido a que la estructura electrónica y el comportamiento magnético son muy sensitivos a la estructura de la red. Más aún, el carácter deslocalizado de los electrones de valencia y la dependencia complicada de los momentos magnéticos y el orden magnético en la estructura del cúmulos hacen impracticables la aplicación de métodos de primeros principios para la optimación de la geometría. La única alternativa actual es la de considerar diferentes arreglos geométricos (por ejemplo, fcc, bcc, etc.). En este trabajo consideraremos la estructura fcc debido a que Ru presenta una estructura similar en el volumen. En la Fig. 3.1.1 se ilustra esquemáticamente la geometría de los sistemas estudiados.

valor de  $\bar{\mu}$  es máximo lo cuál es razonable, ya que la estructura fcc<sub>13</sub> es altamente simétrica y

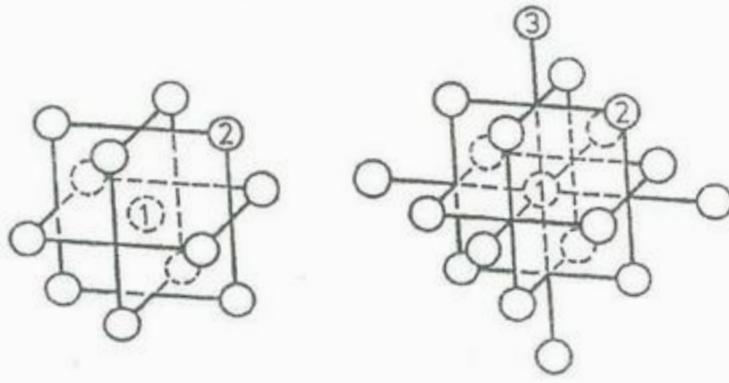


Figura 3.1.1: Representación esquemática de las estructuras tipo fcc consideradas en los cálculos. Los números indican los átomos de diferentes simetrías.

Las densidades de estados electrónicas DOS  $\rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$  son obtenidas por medio del método de recursión de Haydock-Heine-Kelly expuesto en el apéndice A. El número de niveles  $L$  de la fracción continua en la expansión de la función de Green es incrementada sistemáticamente hasta que las propiedades magnéticas obtenidas sean independientes de  $L$ . En el presente trabajo nosotros usamos  $N=100-200$  lo cual cumple con esta condición. La energía de Fermi del sistema se determina imponiendo neutralidad global de carga [i.e.  $\nu_t = \sum_{i\alpha\sigma} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon$ ].

### 3.1 Propiedades Magnéticas

En las Tablas 3.1.1 y 3.1.2 se muestran los resultados como función del tamaño del cúmulo de los momentos magnéticos promedio  $\bar{m}u_N$  y momentos magnéticos locales  $\mu(i)$ .  $i$  se refiere a los sitios atómicos de diferentes simetría (ver Fig. 3.1.1). En cada caso se muestra la contribución de los electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$ . Para  $N > 13$  la estructura considerada es de tipo fcc (ver Fig. 3.1.1), para  $N = 4$  es un tetrahedro y para  $N = 6$  es de un pentágono piramidal. Para poder inferir el efecto de la relajación de la distancia interatómica  $d$  de los cúmulos en las propiedades magnéticas, los cálculos se realizaron a dos diferentes valores de  $d$  ( $d = d_B$  y  $d = 0.97d_B$ , donde  $d_B$  es la distancia interatómica de equilibrio del volumen). Los valores calculados de  $\bar{\mu}_N$  oscilan como función de  $N$  y tienden a desaparecer para  $N > 19$   $\bar{\mu}_4 = 1.0\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_6 = 1.33\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_{13} = 1.692\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_{19} = 0.105\mu_B$  para  $d = d_B$  y  $\bar{\mu}_4 = 1.0\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_6 = 1.33\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_{13} = 1.384\mu_B$ ,  $\bar{\mu}_{19} = 0.105\mu_B$  para  $d = 0.97d_B$ . Notese que para  $N = 13$  el valor de  $\bar{\mu}$  es máximo lo cuál es razonable, ya que la estructura  $fcc_{13}$  es altamente simétrica y

es de esperarse que el espectro de energías de una partícula presenta estados degenerados, los cuales tienden a favorecer el magnetismo. Para  $N = 43$  los momentos magnéticos son cero. El efecto del entorno en el magnetismo es más claro cuando uno observa el comportamiento de los momentos locales. En los cúmulos de  $Ru_6$  (en este caso,  $i = 1$  corresponde a un sitio localizado en el pentágono) y  $Ru_{13}$  los sitios con menor coordinación presentan mayor momento magnético. Esto es de esperarse, ya que a menor número de coordinación menor ancho de la banda y por ende mayores momentos magnéticos. No es así el comportamiento magnético de  $Ru_{19}$ . Para este cúmulo, el valor del momento magnético del átomo central (mayor coordinación) es mayor que el de los átomos de la superficie (menor coordinación). El hecho que no se cumplan estas reglas simples para Ru, muestra que el magnetismo de espín no saturado es fuertemente dependiente del entorno local. La contribución de los electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  al momento magnético total es también fuertemente dependiente del entorno. Para  $Ru_4$  la dirección de los momentos magnéticos  $\mu_s$ ,  $\mu_p$  y  $\mu_d$  es la misma y el valor de la contribución de  $\mu_s$  y  $\mu_p$  es casi cero. En el caso de  $Ru_6$  la dirección de  $\mu_s$  y  $\mu_p$  es opuesta a la de  $\mu_d$  para los sitios que se encuentran en el pentágono. Sin embargo para el sitio fuera del pentágono, la dirección de  $\mu_s$ ,  $\mu_p$  y  $\mu_d$  es la misma. Notese que en este caso, la contribución de  $\mu_s$  y  $\mu_p$  no es despreciable. El cúmulo de  $Ru_{13}$  presenta características particulares. Aquí, la dirección de  $\mu_s$  y  $\mu_p$  es opuesta a la de  $\mu_d$  para el átomo central. Sin embargo para sitios de la superficie, la dirección de  $\mu_s$  es opuesta a la de  $\mu_p$ . En ambos casos, el valor de la contribución de los electrones  $p$  al momento magnético total es más importante. Nótese que para el cúmulo de  $Ru_{19}$  la contribución mayor a  $\bar{\mu}$  proviene de los electrones  $s$ .

Como se puede apreciar de las Tablas 3.1.1 y 3.1.2 los efectos de la relajación de la distancia interatómica de los cúmulos no son muy importantes exceptuando para el cúmulo  $Ru_{13}$ . En este caso el valor del momento magnético por átomo se reduce de  $\bar{\mu}_{13}(d = d_B) = 1.692\mu_B$  a  $\bar{\mu}_{13}(d = 0.97d_B) = 1.384\mu_B$ .

Tabla 3.1.1

$N$	$d/d_B$		$\bar{\mu}$	$\mu(1)$	$\mu(2)$
4	1.00		1	1	
		$s$		0.0016	
		$p$		0.0005	
		$d$		0.997	
	0.97		1	1	
		$s$		0.0038	
$p$			0.0022		
	$d$		0.994		
6	1.00		1.333	1.346	1.269
		$s$		-0.014	0.014
		$p$		-0.007	0.007
		$d$		1.368	1.247
	0.97		1.333	1.345	1.272
		$s$		-0.010	0.016
$p$			-0.004	0.011	
	$d$		1.360	1.245	

Propiedades magnéticas de  $Ru_4$  y  $Ru_6$ . El momento magnético promedio,  $\bar{\mu}_N$  y los momentos magnéticos locales  $\bar{\mu}(i)$  en sitios  $i$  de diferente simetría son dados en magnetones de Bohr  $\mu_B$ . Las contribuciones a los momentos magnéticos de los electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  ( $\mu_s$ ,  $\mu_p$  y  $\mu_d$ ) son también indicadas.

Tabla 3.1.2

$N$	$d/d_B$	$\bar{\mu}$	$\mu(1)$	$\mu(2)$	$\mu(3)$	
13		1.692	0.524	1.789		
		<i>s</i>	-0.004	-0.016		
	1.00	<i>p</i>	-0.014	0.016		
		<i>d</i>	0.542	1.789		
			1.384	0.633	1.447	
		<i>s</i>	-0.003	-0.009		
19	0.97	<i>p</i>	-0.01	0.019		
		<i>d</i>	0.647	1.436		
			0.105	0.406	0.085	0.094
	1.00	<i>s</i>	-0.0004	-0.0015	-0.002	
		<i>p</i>	-0.0007	0	-0.001	
		<i>d</i>	0.408	0.087	0.098	
19			0.105	0.39	0.086	0.094
		<i>s</i>	-0.0004	-0.0013	-0.002	
	0.97	<i>p</i>	-0.0007	0.0003	-0.001	
		<i>d</i>	0.391	0.087	0.098	

Propiedades magnéticas de Ru<sub>13</sub> y Ru<sub>19</sub>. El momento magnético promedio,  $\bar{\mu}_N$  y los momentos magnéticos locales  $\bar{\mu}(i)$  en sitios  $i$  de diferente simetría son dados en magnetones de Bohr  $\mu_B$ . Las contribuciones a los momentos magnéticos de los electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  ( $\mu_s$ ,  $\mu_p$  y  $\mu_d$ ) son también indicadas.

## 3.2 Densidad de Estados

Las densidades de estado autoconsistentes para las diferentes sistemas estudiados son mostradas en las Figuras 3.2.1-3.2.8.

Resultados para las DOS de Ru<sub>4</sub> son presentadas en las Figs. 3.2.1-3.2.2. En la Fig. 3.2.1 se puede apreciar que existe un pico en la DOS para electrones de espín para abajo. En la Tabla 3.1.1 se indicó que los valores de los momentos magnéticos de los electrones *s* y *p* eran casi cero. Este resultado se confirma a través de la contribución a la DOS de los diferentes orbitales (*s*, *p* y *d*) mostrados en la Fig. 3.2.2. En esta gráfica podemos apreciar que prácticamente todos los estados *s* y *p* se encuentran por encima del nivel de Fermi. En los cúmulos de Ru<sub>6</sub> existen dos sitios con diferente simetría (ver Fig. 3.2.3). Los sitios que forman parte del pentágono muestran un pico en la densidad de estados con espín para abajo mientras que en el átomo que se encuentra fuera del pentágono este pico es mucho menor. Sin embargo, el ancho de la banda efectiva de este último sitio es mayor (mayor coordinación) que la de los átomos en el pentágono. Las contribuciones a la densidad de estados total de los orbitales *s* y *p* (Fig. 3.2.4) son similares a las encontradas en el cúmulo de Ru<sub>4</sub>, excepto que las DOS's de Ru<sub>6</sub> poseen un ancho de banda mayor.

Las densidades de estados de Ru<sub>13</sub> se presentan en las Figs. 3.2.5 y 3.2.6. Nótese la enorme diferencia entre las DOS's del átomo central y las DOS's de la superficie. En estas últimas el ancho de banda es mayor (mayor coordinación), sin embargo, el espectro electrónico es más parecido al de un átomo. En Ru<sub>13</sub> el ancho de banda es mayor que el encontrado en Ru<sub>4</sub> y Ru<sub>6</sub>. Se puede apreciar de la Fig. 3.2.5 el corrimiento importante entre las densidades de estados con espín para arriba y espín para abajo. En contraste con Ru<sub>4</sub> y Ru<sub>6</sub>, existe un pico pronunciado en el nivel de Fermi para los electrones con espín para arriba. Como en los cúmulos arriba discutidos, la contribución a la DOS de los electrones *s* y *p* es prácticamente nula.

Las DOS's de Ru<sub>19</sub> son mostradas en las Figs. 3.2.7 y 3.2.8. La forma de la densidad de estados es la típica de un sistema paramagnético (corrimiento casi cero entre las bandas con espín para arriba y con espín para abajo). Además notemos que los estados de más alta energía se encuentran aproximadamente solo 20 eV por arriba del nivel de Fermi, en contraste con los cúmulos más pequeños (en este caso, estos estados se encuentran aproximadamente 26 eV por arriba del nivel de Fermi). La característica de la densidad de estado total es similar a la encontrada en el volumen. En este caso también, la contribución de los electrones *s* y *p*

al momento magnético son despreciables.

De los resultados de las densidades de estado, podemos concluir que los estudios teóricos donde sólo se consideren electrones  $d$  producirían cualitativamente los mismos resultados que los encontrados en este trabajo.

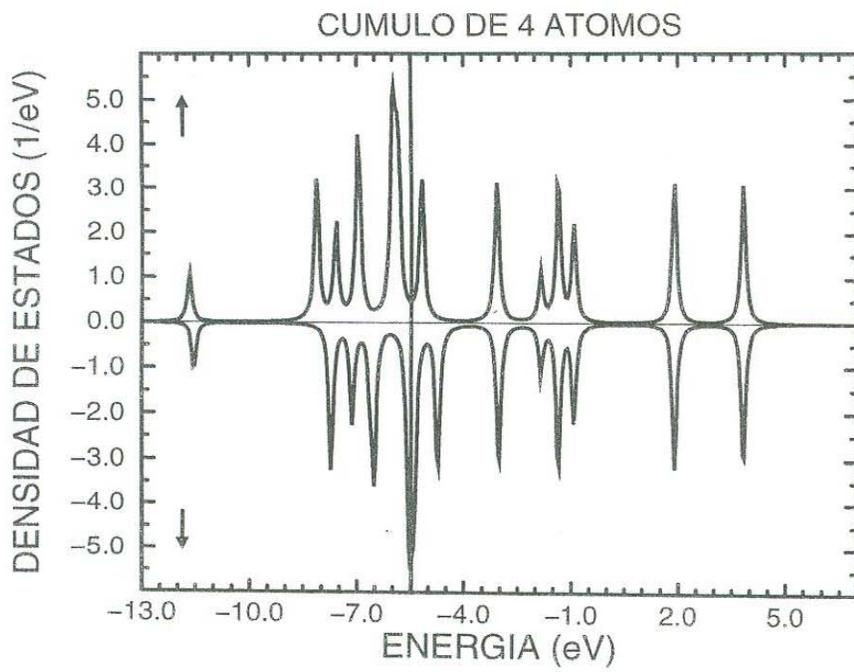


Figura 3.2.1: Densidad local de estados para un cúmulo de rutenio de 4 átomos. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -5.482eV$ ) y las flechas la dirección del espín.

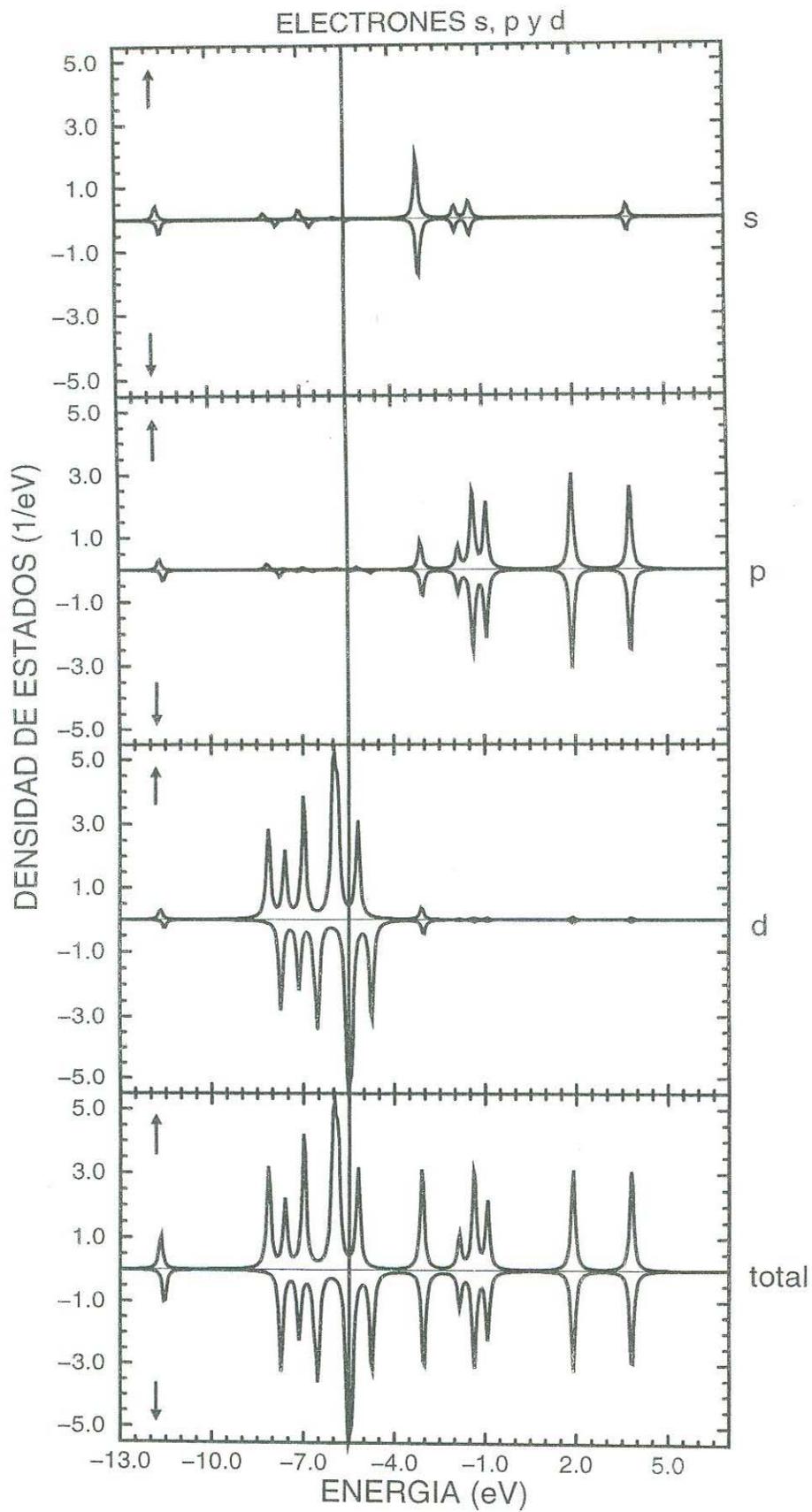


Figura 3.2.2: Densidad de estados para orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  calculados para un cúmulo de 4 átomos de rutenio: a) electrones  $s$ , b) electrones  $p$ , c) electrones  $d$ , d) representa la densidad de estados total. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -5.482\text{eV}$ ) y las flechas la dirección del espín.

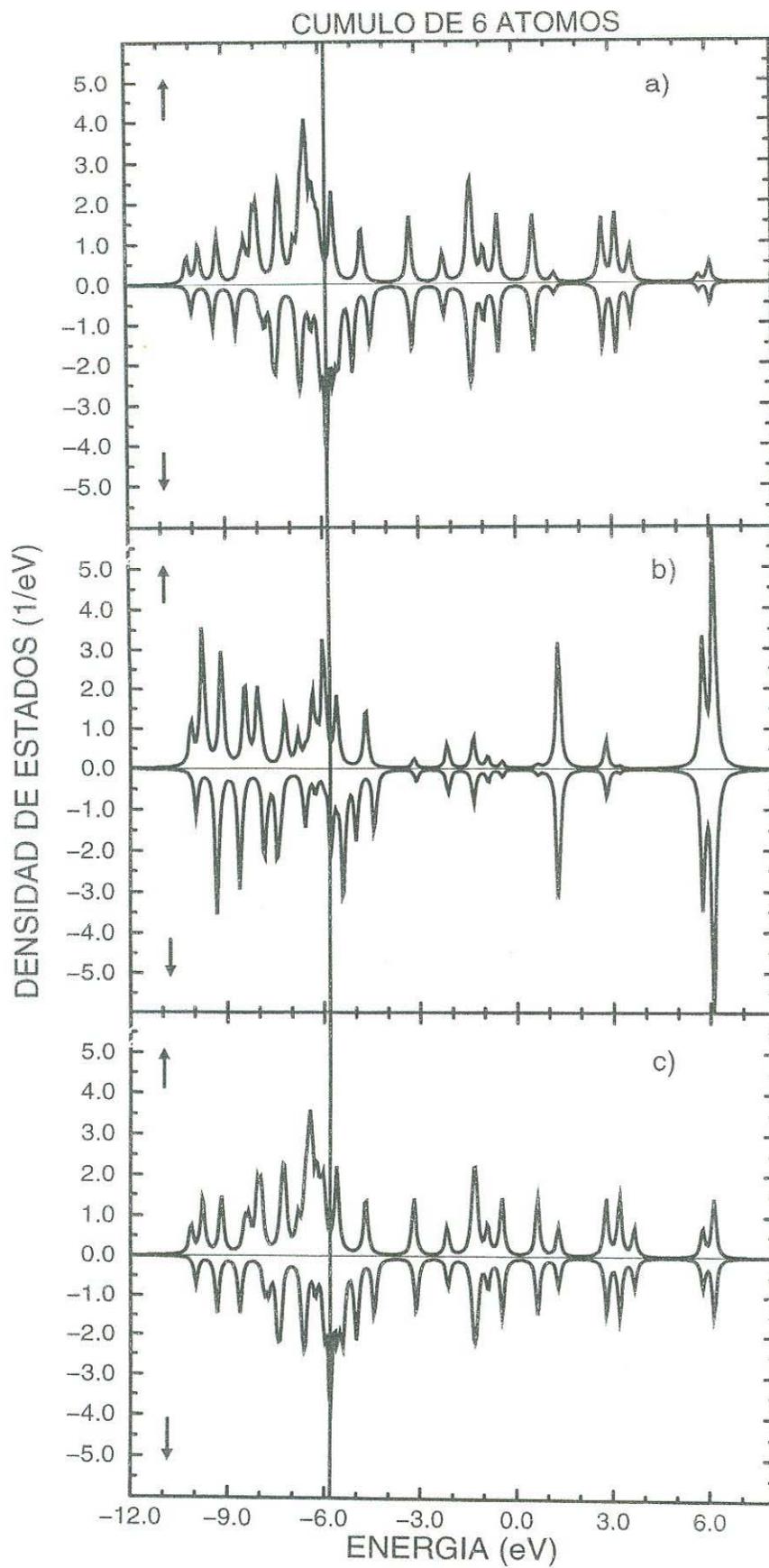


Figura 3.2.3: Densidad local de estados para un cúmulo de rutenio de 6 átomos: a) átomo tipo 1, b) átomo tipo 2, c) densidad total de estados para el cúmulo. La línea recta vertical en las tres gráficas indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -5.823 \text{ eV}$ ) y las flechas representan la dirección del espín.

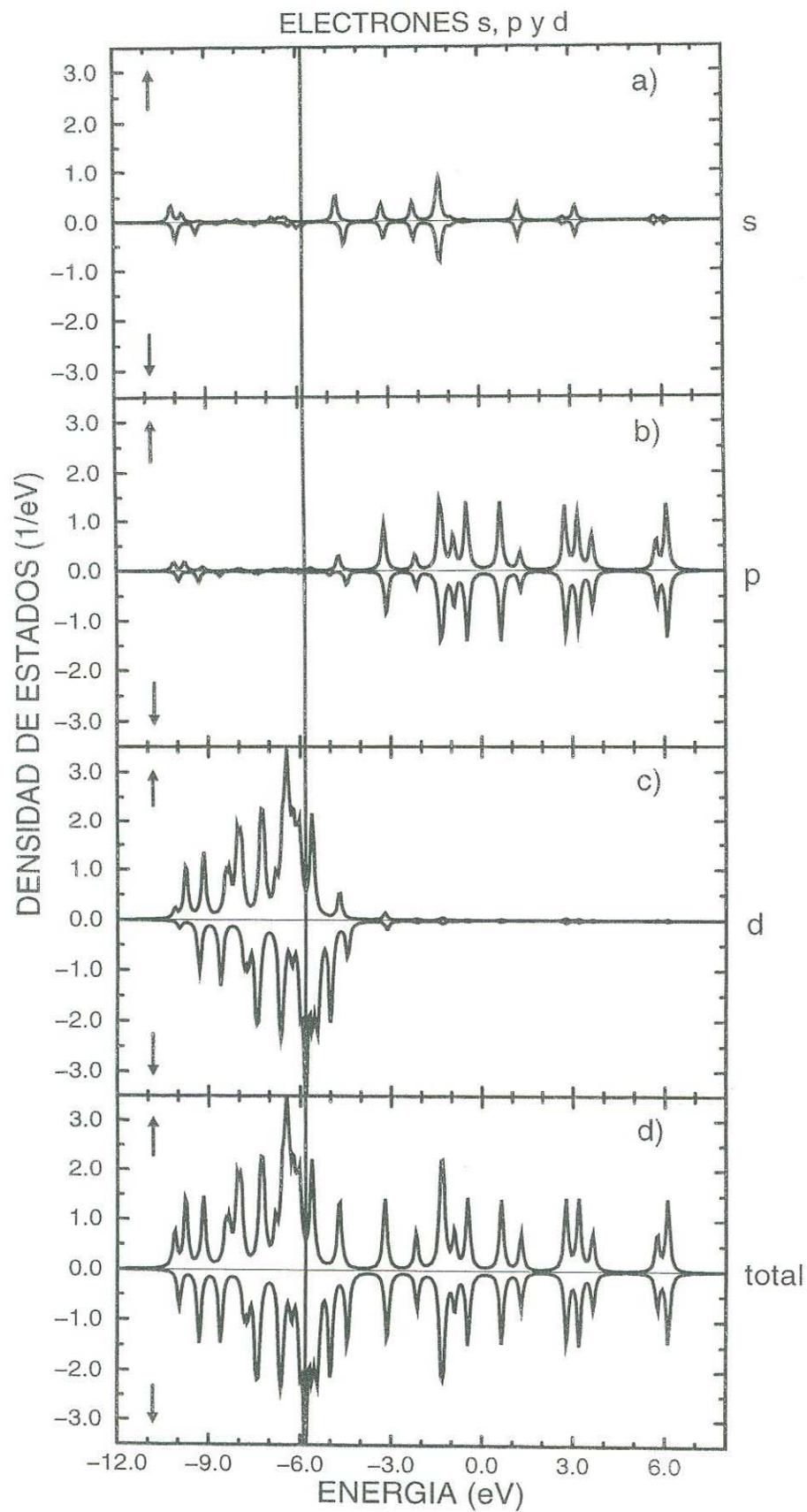


Figura 3.2.4: Densidad de estados para orbitales *s*, *p* y *d* calculados para un cúmulo de 6 átomos de rutenio: a) electrones *s*, b) electrones *p*, c) electrones *d*, d) representa la densidad de estados total. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -5.823\text{eV}$ ) y las flechas la dirección del espín.

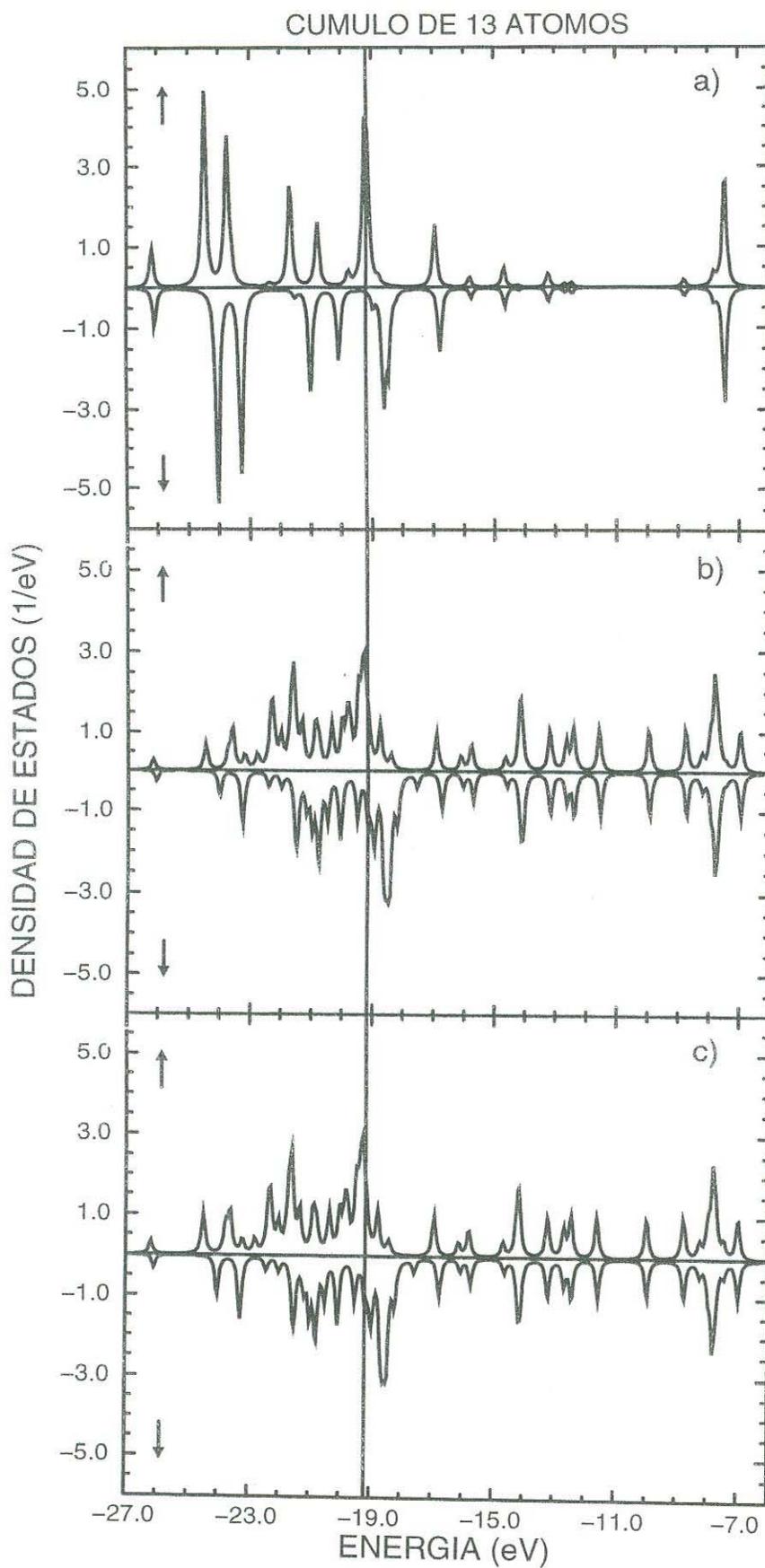


Figura 3.2.5: Densidad local de estados para un cúmulo de 13 átomos de rutenio: a) átomo central, b) átomo de la superficie, c) densidad de estados total para el cúmulo. La línea recta vertical en las tres gráficas indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -19.165\text{eV}$ ) y las flechas representan la dirección del espín.

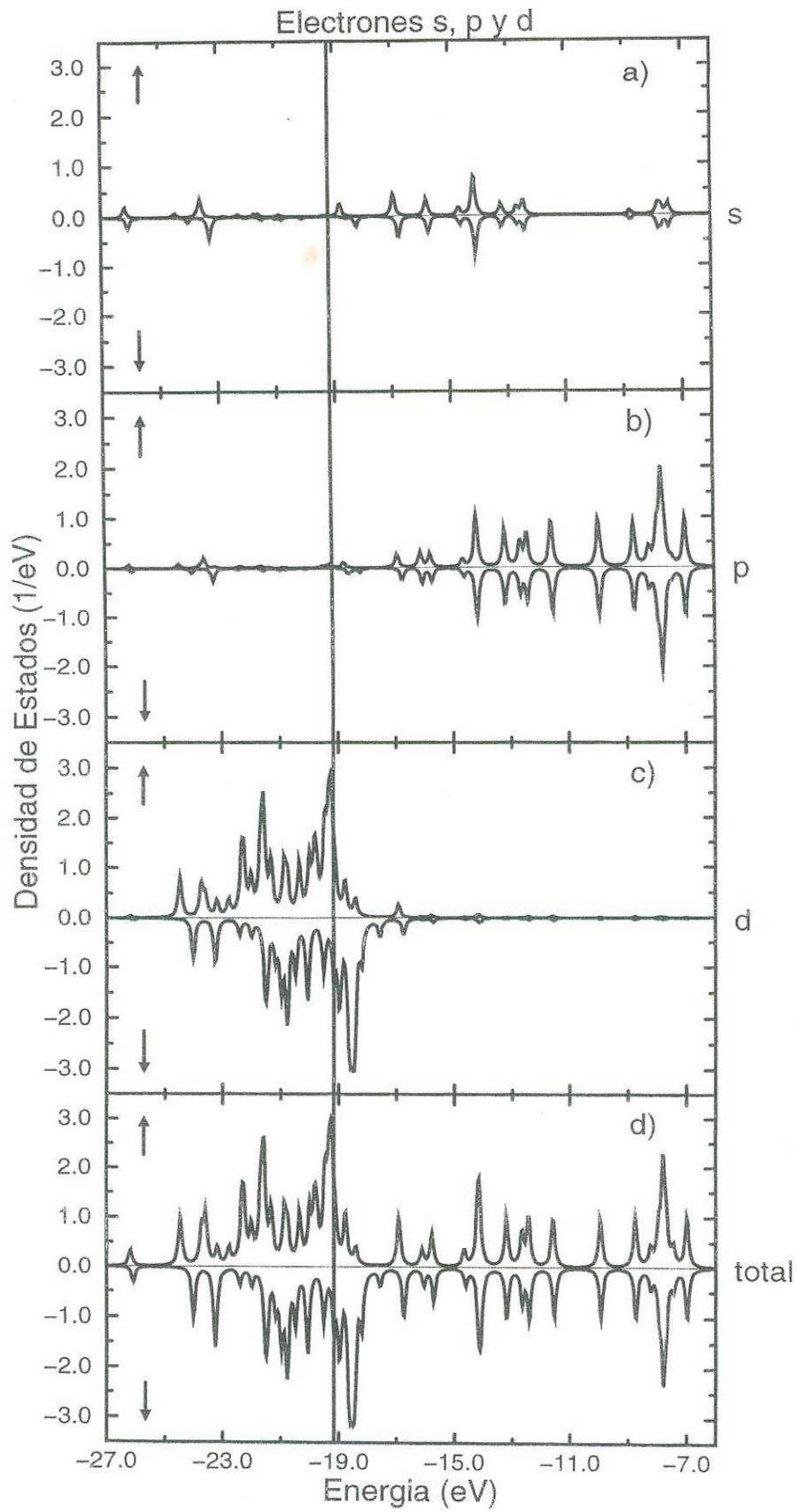


Figura 3.2.6: Densidad de estados para orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  calculados para un cúmulo de 13 átomos de rutenio tipo fcc: a) electrones  $s$ , b) electrones  $p$ , c) electrones  $d$ , d) representa la densidad de estados total. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -19.165\text{eV}$ ) y las flechas la dirección del espín.

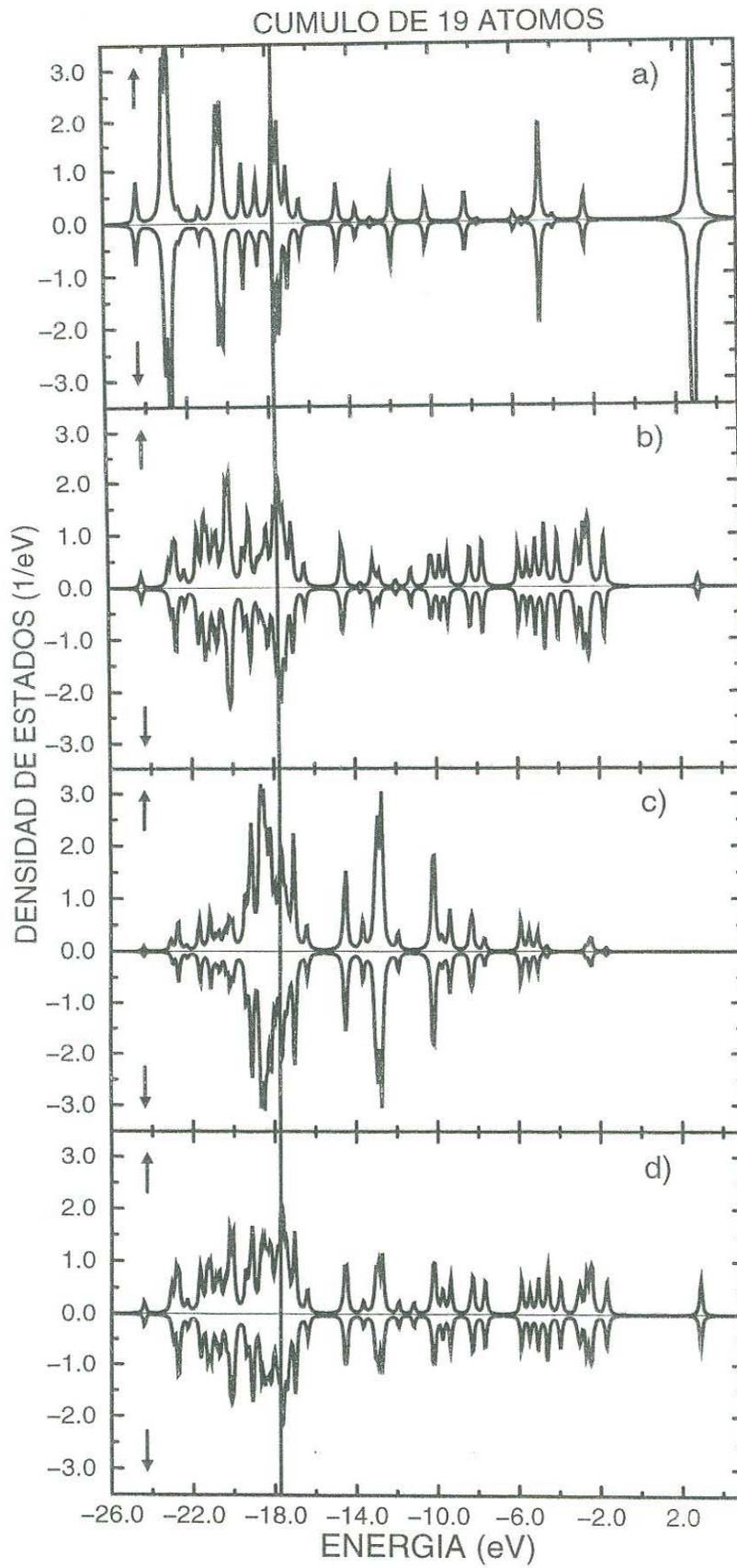


Figura 3.2.7: Densidad local de estados para un cúmulo de 19 átomos de rutenio tipo fcc: a) átomo central, b) átomo de la primera capa, c) átomo de la segunda capa, c) densidad de estados total para el cúmulo. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -17.724\text{eV}$ ) y las flechas la dirección del espín.

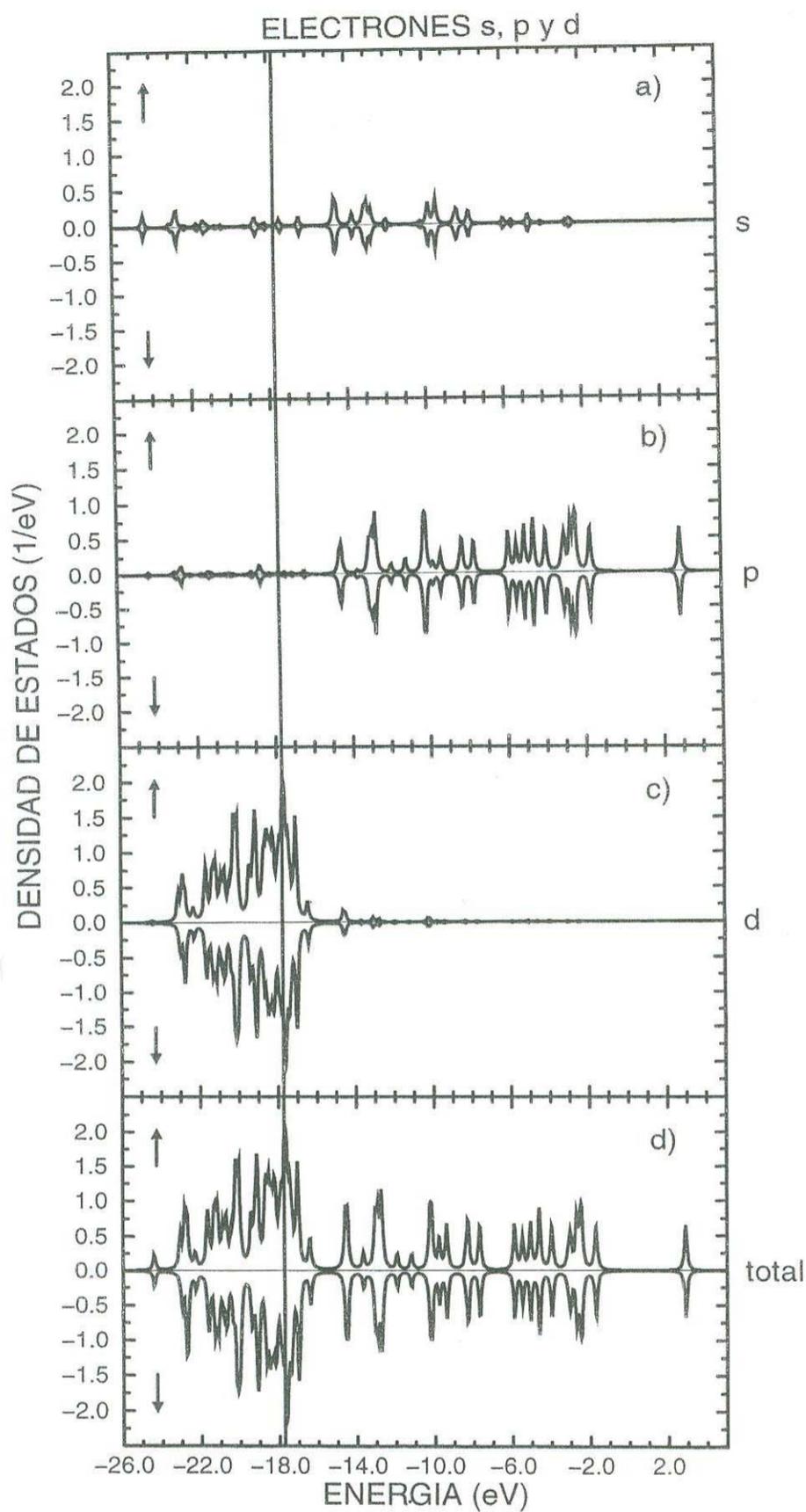


Figura 3.2.8: Densidad de estados para orbitales *s*, *p* y *d* calculados para un cúmulo de 19 átomos de rutenio tipo fcc: a) electrones *s*, b) electrones *p*, c) electrones *d*, d) representa la densidad de estados total. La línea recta vertical indica el nivel de Fermi ( $\epsilon_F = -17.724 \text{ eV}$ ) y las flechas la dirección del espín.

## Capítulo 4

# Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se determinaron las propiedades magnéticas de cúmulos de  $\text{Ru}_N$ . Utilizando un Hamiltoniano de amarre fuerte tipo Hubbard para electrones  $s$ ,  $p$  y  $d$  y usando parámetros realistas, la estructura electrónica y las propiedades magnéticas fueron obtenidas autoconsistentemente. En general se observa un comportamiento magnético para cúmulos pequeños ( $N \leq 13$ ). Se observa que los momentos magnéticos de la superficie son más grandes que los de átomos con mayor número de coordinación, exceptuando para  $\text{Ru}_{19}$ . Los efectos de relajar la distancia interatómica fueron discutidos. Los valores de los momentos magnéticos promedio  $\bar{\mu}_N$  presentan oscilaciones como función del tamaño del cúmulo. Se discuten las contribuciones de los orbitales electrónicos  $s$ ,  $p$  y  $d$  al momento magnético. En los cúmulos estudiados se encontró que el acoplamiento entre los distintos momentos magnéticos es de tipo ferromagnético. Nuestros resultados muestran que el magnetismo de los cúmulos de  $\text{Ru}_N$  es de carácter electrónico  $d$ . Nuestros resultados muestran la fuerte relación que existe entre la el magnetismo de carácter itinerante y el entorno local de los cúmulos pequeños. Estos cúmulos son excelentes sistemas para el estudio de las correlaciones en sistemas pequeños ya que la dependencia en el tamaño de los los cúmulos de  $\bar{\mu}_N$  es altamente no trivial.

# Apéndice A

## Método de Recursión de Haydock

La aproximación de entorno local para la estructura electrónica de sólidos requiere una alternativa de la teoría de bandas para resolver la ecuación de Schrödinger. En el límite de interacción débil entre electrones y átomos, por ejemplo en metales simples, la estructura electrónica es determinada por la periodicidad de largo alcance de los potenciales atómicos. La teoría de bandas explota este aspecto de la física para expresar las propiedades electrónicas del sólido como una superposición coherente de las propiedades electrónicas de todos los átomos. Cuando los electrones interactúan fuertemente con los átomos, este esquema se viene abajo y las propiedades no dependen ya de la periodicidad de largo alcance, sino que solo de las primeras capas de vecinos de cada átomo. Los electrones  $d$  en los metales de transición son ejemplos claros de este régimen. Aunque la teoría de bandas es aún válida, la física es mejor entendida por medio de una solución que tome en cuenta explícitamente el papel del entorno local.

Orbitales electrónicos que se encuentran localizados cerca de cada átomo o enlace pueden proveer una base para los estados electrónicos del sólido. Las propiedades atómicas o de enlace que son independientes del entorno determinan la base de orbitales local. Sus interacciones, expresadas por el modelo de amarre fuerte, determinan la manera en que los electrones se acoplan a través del sólido para producir sus propiedades.

La densidad local de estados (DLE) describe el efecto del resto del sólido sobre una región específica. Físicamente, la DLE es la intensidad de cada eigenestado sobre un átomo particular o enlace. Matemáticamente, es la magnitud al cuadrado de la proyección de cada eigenestado sobre un orbital local, tal que la DLE da el acoplamiento de un orbital con eigenestados en cada energía.

El problema básico es encontrar la DLE de un modelo de amarre fuerte u orbitales localizados. La física demanda que esto se lleve a cabo de una manera tal que los mismos orbitales locales tengan el efecto más grande, y que sucesivamente orbitales más distantes tengan menor efecto. La solución debe definir una jerarquía de entornos tal que su influencia relativa este explícitamente desplegada en la DLE.

Se mencionó en el capítulo dos que para determinar la estructura electrónica se parte de que existe una relación entre la DLE y la parte imaginaria de la función de Green. Por lo tanto, el problema se reduce entonces a determinar la función de Green. Para calcular la función de Green, utilizaremos el método de recursión de Haydock [31] el cual resulta especialmente apropiado cuando se modelan sistemas en términos de una base local, como es el caso de los orbitales atómicos que se han usado en este trabajo. Este método permite calcular cualquier cantidad física que pueda se expresada como un elemento diagonal del operador de la función de Green.

La densidad local de estados electrónicos  $\rho_{i\alpha\sigma}(\epsilon)$  se calcula en relación a un conjunto de orbitales atómicos  $\phi_{i\alpha\sigma}$ . El método de recursión empieza con la construcción de una nueva base ortonormal  $u_n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . El primer elemento,  $u_0$ , se elige arbitrariamente igual a  $\phi_{i\alpha\sigma}$ , el orbital para el cual se desea calcular la DLE. Dado  $u_0$ , el siguiente elemento de la nueva base  $u_1$  se define de la siguiente manera

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

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

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

de la cual (A.1) es el comienzo.

Los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  sirven para ortogonalizar  $u_{n+1}$  en relación con los vectores precedentes  $u_n$  y  $u_{n-1}$ ,  $b_{n+1}$  es el coeficiente que normaliza a  $u_{n+1}$  a la unidad.

La información esencial necesaria obtenida del proceso de recursión para calcular la densidad local de estados electrónicos está contenida completamente en el conjunto de coeficientes  $a_n$  y

donde los elementos de matriz que se encuentran fuera de la diagonal principal y de las dos diagonales contiguas a esta, son cero tal y como lo establece la Ec. (A.7). Ahora es fácil calcular

$b_n$ . Para determinar los coeficientes  $a_n$ , se multiplica la ecuación (A.2) por  $u_n$ , obteniéndose

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

Mientras que para determinar los  $b_n$ , se multiplica (A.2) por  $u_{n-1}$ , lo cual da

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

Las fórmulas (A.3) y (A.4) se aplican solamente cuando se trabaja con un conjunto completo de orbitales atómicos  $\phi_{i\alpha\sigma}$ .

En la nueva base ortonormal  $u_n$ , el Hamiltoniano toma una forma particularmente simple. A partir de las expresiones (A.2), (A.3) y (A.4), se tienen los elementos de matriz:

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

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

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

Por lo tanto,  $H$  tiene la siguiente forma tridiagonal:

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

donde los elementos de matriz que se encuentran fuera de la diagonal principal y de las dos diagonales contiguas a esta, son cero tal y como lo establece la Ec. (A.7). Ahora es fácil calcular

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

la cual necesitamos para calcular la DLE, a partir de la matriz

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

Nótese que no se necesita la totalidad de la matriz inversa  $[\epsilon - H]^{-1}$ , sino únicamente su elemento (A.9). Sobre esta importante particularidad descansa la técnica de recursión. El elemento principal (A.9) de  $[\epsilon - H]^{-1}$  está dado en la manera usual como el cofactor dividido por el determinante, es decir,

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

el cual lo escribimos como

$$\langle u_0 | [\epsilon - H]^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{\frac{D_0}{D_1}}, \quad (\text{A.12})$$

donde  $D_0$  es el determinante completo de  $[\epsilon - H]$  y  $D_1$  es el determinante obtenido de remover la primera fila y la primera columna de  $D_0$ . De la expansión de Cauchy de un determinante tenemos que

$$D_0 = (\epsilon - a_0)D_1 - b_1^2 D_2, \quad (\text{A.13})$$

así que la ecuación (A.12) puede escribirse como

$$\langle u_0 | [\epsilon - H]^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{\epsilon - a_0 - \left( \frac{b_1^2}{D_1} \right)}. \quad (\text{A.14})$$

La relación análoga a la expresión (A.13) se mantiene para  $D_n$ ,  $D_{n+1}$  y  $D_{n+2}$  para toda  $n$ , así que tenemos

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = \epsilon - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{D_{n+1}/D_{n+2}}. \quad (\text{A.15})$$

La fracción continua que presentamos a continuación para los elementos diagonales del operador función de Green, se obtiene inmediatamente de (A.14) y (A.15) por iteración:

$$G_{i\alpha, i\alpha}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - a_0 - \frac{b_1^2}{\epsilon - a_1 - \frac{b_2^2}{\epsilon - a_2 - \dots}}}. \quad (\text{A.16})$$

De esta manera, una vez que los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  han sido determinados, la fracción continua (A.16) puede ser evaluada muy rápidamente por iteración de (A.15) para cualquier número de valores de  $\epsilon$  que se requieran.

# Apéndice B

## Segunda Cuantización

### B.1 Operadores de creación y aniquilación

Supongamos que tenemos un conjunto ortonormal de funciones de onda (de un electrón) espín orbitales, de las cuales algunas están ocupadas por electrones y otras se encuentran vacantes. Hay muchas maneras diferentes en las que el sistema puede ser descrito; como ejemplo, mostraremos algunas representaciones que pudieran llevarse a cabo:

a).- Todos los orbitales se encuentran vacantes; esto es a lo que generalmente se le conoce como espacio vacío. Dicho estado es designado por  $|0\rangle$  o  $\psi_0$  y podría ser escrito de la siguiente manera

$$\psi_0 = |0\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.1})$$

en el cual los subíndices en el vector de estado se refiere a los espín orbitales. Así  $|0_1\rangle$  significa que  $\psi_1$  está vacante (cero electrones en ese sitio),  $|0_2\rangle$  significa que  $\psi_2$  está vacante, etc.

b).-  $\psi_m$  se encuentra ocupado; todos los demás orbitales están vacantes. En este caso debemos escribir

$$\psi_m = |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = \psi_m(1), \quad (\text{B.2})$$

en donde  $1_m$  quiere decir que  $\psi_m$  está ocupado por un electrón. En vista de la restricción que introduce el principio de exclusión de Pauli, el número máximo de electrones que puede residir en  $\psi_m$  (o en cualquier otro orbital) es solamente uno.

c).- Dos orbitales  $\psi_l$  y  $\psi_m$ , donde cada uno contiene un electrón, están ocupados y el resto de los orbitales vacantes. La representación del vector de estado sería

$$\psi_{lm} = |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.3})$$

pero nótese que  $\psi_{lm}$  es una función de onda de dos electrones la cual debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de los dos electrones. Esto es por lo tanto, representado por un determinante de Slater

$$\psi_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_l(1) & \psi_m(1) \\ \psi_l(2) & \psi_m(2) \end{vmatrix} \quad (\text{B.4})$$

donde  $\psi_{ml} = -\psi_{lm}$ . Por lo tanto

$$|0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 1_l, \dots, 0, \dots\rangle = -|0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle. \quad (\text{B.5})$$

d).- Tres orbitales  $\psi_k$ ,  $\psi_l$ ,  $\psi_m$  están ocupados y el resto de los orbitales se encuentran vacíos. Entonces

$$\psi_{klm} = |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle; \quad (\text{B.6})$$

el determinante de Slater correspondiente es

$$\psi_{klm} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_l(1) & \psi_m(1) \\ \psi_k(2) & \psi_l(2) & \psi_m(2) \\ \psi_k(3) & \psi_l(3) & \psi_m(3) \end{vmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Esto es suficiente para ilustrar la idea general. La descripción en términos de vectores de estados, es la que está dada a través de la representación del número de ocupación o descripción en el espacio de Fock. Esta enlista a todos los orbitales y nos dice cuales están ocupados y cuales están vacantes; un determinante de Slater toma en cuenta solamente los orbitales ocupados. Un vector de estado o número de ocupación de la función de onda para un sistema de electrones puede ser escrito mediante

$$|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle, \quad (\text{B.8})$$

donde  $n_k = 0, 1$ . Con el propósito de que los vectores de estado puedan ser uno a uno correspondientes con el determinante de Slater, es necesario arreglar a los orbitales en cierto orden y entonces emplear el mismo orden en el correspondiente determinante de Slater, ya que de la ortonormalidad se sigue que

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_k, \dots | n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \cdots \delta_{n'_k n_k} \cdots. \quad (\text{B.9})$$

Definamos ahora los operadores de creación y aniquilación. Un operador de aniquilación  $c_k$  se define como un operador que remueve un electrón del  $k$ -ésimo orbital, suponiendo que dicho orbital contiene inicialmente un electrón. Así

$$c_k |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.10})$$

$$c_k \psi_{klm} = \psi_{lm}, \quad (\text{B.11})$$

donde  $\psi_{klm}$  y  $\psi_{lm}$  son entendidos como vectores de estado. Estos son también consecuencia de la antisimetrización requerida de la función de onda

$$c_l \psi_{klm} = -c_l \psi_{lkm} = -\psi_{km}. \quad (\text{B.12})$$

Si el operador de aniquilación  $c_i$  actúa sobre un orbital vacante, el resultado es cero; es decir

$$c_i |0_1, 0_2, \dots, 0_i, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = c_i \psi_{klm} = 0. \quad (\text{B.13})$$

En particular, un operador de aniquilación actuando sobre el vacío es cero.

Si hacemos dos operaciones sucesivas con los operadores de aniquilación, obtenemos enseguida

$$\begin{aligned} c_l c_k \psi_{klm} &= c_l \psi_{lm} = \psi_m \\ c_k c_l \psi_{klm} &= -c_k \psi_{km} = -\psi_m. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Por lo tanto,  $c_l$  y  $c_k$  satisfacen la siguiente relación

$$c_l c_k + c_k c_l = \{c_k, c_l\} = 0, \quad (\text{B.15})$$

donde  $c_k, c_l$  se le conoce como anticonmutador. Una consecuencia inmediata de (B.15) es que

$$c_k c_k = 0, \quad (\text{B.16})$$

lo cual simplemente nos dice que un electrón en el  $k$ -ésimo orbital no puede ser destruido más de una vez.

Habiendo definido el operador de aniquilación, debe ser posible definir su contraparte; un operador de creación. Este operador de creación,  $c_k^\dagger$ , crea una partícula en el  $k$ -ésimo orbital suponiendo que inicialmente éste se encontraba vacante. Así

$$\begin{aligned} c_m^\dagger \psi_0 &= \psi_m \\ c_l^\dagger \psi_m &= \psi_{lm} \quad ; \\ c_k^\dagger \psi_{lm} &= \psi_{klm} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

sin embargo, considerando el principio de exclusión de Pauli, se tiene que  $c_l^\dagger \psi_{lm} = 0$ . En la representación del número de ocupación tenemos:

$$c_m^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 0, \dots\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.18})$$

$$c_l^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.19})$$

$$c_k^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (\text{B.20})$$

o bien

$$c_k^\dagger c_l^\dagger c_m^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 0, \dots\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle. \quad (\text{B.21})$$

Indicando que cualquier estado puede ser generado del estado vacío mediante un conjunto apropiado de operadores de creación. También

$$c_l^\dagger |0_1, 0_2, \dots, 1_l, \dots, 1_m, \dots, 0, \dots\rangle = 0, \quad (\text{B.22})$$

esto es, un operador de creación actuando sobre un estado que se encuentre inicialmente ocupado, da como resultado cero.

Sean  $\psi_k$  y  $\psi_l$  dos orbitales desocupados; entonces

$$c_l^\dagger c_k^\dagger \psi_m = \psi_{lkm} = -\psi_{klm}, \quad (\text{B.23})$$

pero

$$c_k^\dagger c_l^\dagger \psi_m = \psi_{klm}. \quad (\text{B.24})$$

Por lo tanto

$$\{c_k^\dagger, c_l^\dagger\} = 0. \quad (\text{B.25})$$

Ahora bién, consideremos productos mezclados de  $c^\dagger$  y  $c$ . Un ejemplo sería

$$c_l^\dagger c_k \psi_k = \psi_l, \quad (\text{B.26})$$

$$c_k c_l^\dagger \psi_k = c_k \psi_{lk} = -\psi_l, \quad (\text{B.27})$$

tal que

$$\{c_k, c_l^\dagger\} = 0 \quad \text{para } k \neq l. \quad (\text{B.28})$$

Para el caso en que  $k = l$  tenemos

$$c_k^\dagger c_k \psi_0 = 0, \quad c_k c_k^\dagger \psi_0 = \psi_0, \quad (\text{B.29})$$

$$c_k^\dagger c_k \psi_k = \psi_k, \quad c_k c_k^\dagger \psi_k = 0. \quad (\text{B.30})$$

Nótese que los valores propios de  $c_k^\dagger c_k$  son cero o uno en el  $k$ -ésimo orbital. Entonces se define un operador de número  $n_k$  para el  $k$ -ésimo orbital, donde

$$n_k = c_k^\dagger c_k = n_k^\dagger, \quad (\text{B.31})$$

lo cual implica que  $n_k^2 = n_k$ . De las expresiones (B.29) y (B.30), se tiene que

$$(c_k c_k^\dagger + c_k^\dagger c_k) \psi_0 = \psi_0 \quad \text{y} \quad (c_k c_k^\dagger + c_k^\dagger c_k) \psi_k = \psi_k. \quad (\text{B.32})$$

En resumen, los operadores fermiónicos obedecen a las siguientes reglas de conmutación:

$$\begin{aligned} c_k^\dagger, c_l^\dagger &= 0 \\ c_k, c_l &= 0 \\ c_k, c_l^\dagger &= \delta_{kl} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

## B.2 Operadores de Campo

Para los operadores fermiónicos, definimos los operadores de campo de la siguiente manera

$$\psi(r) = \sum_k \phi_k(r) c_k, \quad (\text{B.34})$$

$$\psi^\dagger(r') = \sum_k \phi_k^*(r') c_k^\dagger, \quad (\text{B.35})$$

en donde  $\phi_k$  es un conjunto completo ortonormal de funciones de onda. Las reglas de conmutación pertinentes para  $\psi(r)$  y  $\psi^\dagger(r')$  son directamente derivables de las reglas para  $c_k^\dagger$  y  $c_k$ . Así

$$\{\psi(r), \psi(r')\} = \sum_{kl} c_k, c_l \phi_k(r) \phi_l(r') = 0, \quad (\text{B.36})$$

$$\{\psi^\dagger(r), \psi^\dagger(r')\} = \sum_{kl} c_k^\dagger, c_l^\dagger \phi_k^*(r) \phi_l^*(r') = 0, \quad (\text{B.37})$$

$$\{\psi(r), \psi^\dagger(r')\} = \sum_{kl} c_k, c_l^\dagger \phi_k(r) \phi_l^*(r') = \sum_k \phi_k(r) \phi_k^*(r') = \delta(r - r'). \quad (\text{B.38})$$

La función delta en (B.38) es un resultado de la propiedad de cerradura del conjunto ortonormal  $\phi_k$ .

La suma de los operadores de una partícula y de dos partículas pueden ser expresados en términos de los operadores de campo. Sea  $f$  el operador de una partícula; entonces

$$\int \psi^\dagger(r) f \psi(r) dr = \sum_{kl} c_k^\dagger c_l \int \phi_k^* f \phi_l(r) dr = \sum_k \langle \phi_k(r) | f | \phi_l(r) \rangle c_k^\dagger c_l. \quad (\text{B.39})$$

La suma del operador de dos partículas toma la forma

$$G = \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(r_1) \psi^\dagger(r_2) g_{12} \psi(r_2) \psi(r_1) dr_1 dr_2, \quad (\text{B.40})$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{kl,mn} c_k^\dagger c_l^\dagger c_n c_m \int \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) g_{12} \phi_n(r_2) \phi_m(r_1) dr_1 dr_2, \quad (\text{B.41})$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{kl,mn} c_k^\dagger c_l^\dagger c_n c_m \langle kl | g_{12} | mn \rangle. \quad (\text{B.42})$$

Como ejemplo, consideremos el operador de energía cinética para un número arbitrario de electrones, el cual puede ser escrito como

$$T = \frac{1}{2m} \sum_{kl} \langle k | p^2 | l \rangle c_k^\dagger c_l, \quad (\text{B.43})$$

$$T = \frac{1}{2m} \int \psi^\dagger(r) p^2 \psi(r) dr. \quad (\text{B.44})$$

La energía de repulsión Coulómbica quedaría como

$$G = \frac{1}{2} \sum_{kl,mn} \langle kl | \frac{e^2}{r_{12}} | mn \rangle c_k^\dagger c_l^\dagger c_n c_m. \quad (\text{B.45})$$

## Bibliografía

- [1] F. Hund, *Linienspektren und periodisches System der Elemente* (Springer, Berlin, 1927), p. 124; E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1957), p. 209.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976)
- [3] Proceedings of the *Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters*, (ISSPIC7), Kobe, Japan, September 14-16, (1994), *Surface Review and Letters* **3**, (1996).
- [4] C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar and R. P. Messmer, *Phys. Rev. B* **24**, 5673 (1981); D. R. Salahub and R. P. Messmer, *Surf. Sci.* **106**, 415 (1981).
- [5] K. Lee, J. Callaway and S. Dhar, *Phys. Rev. B* **30**, 1724 (1985); K. Lee, J. Callaway, K. Wong, R. Tang and A. Ziegler, *ibid.* **31** 1796 (1985).
- [6] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. J. Whetten, E. A. Rohfing and A. Kaldor, *Phys. Rev. B* **32**, 7290 (1985).
- [7] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067 (1993); I. M. L. Billas, A. Châtelain and W. A. de Heer, *Science* **265**, 1662 (1994).
- [8] J. P. Bucher, D. C. Douglas and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991); *Phys. Rev. B* **45**, 6341 (1992); D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **47**, 12874 (1993).
- [9] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K. H. Bennemann, *Physica B* **149**, 22 (1988); *Phys. Rev. B* **40**, 7642 (1989).
- [10] F. Liu, S.Ñ. Khanna and P. Jena, *Phys. Rev. B* **43**, 8179 (1991).

- [11] J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé and G. M. Pastor, Phys. Rev. B **46** , 10432 (1992).
- [12] K. Lee and J. Callaway, Phys. Rev. B **48**, 15358 (1993).
- [13] J. Dorantes-Dávila and H. Dreyssé, Phys. Rev. B **47**, 3857 (1993); P. Alvarado, J. Dorantes-Dávila and H. Dreyssé, Phys. Rev. B **50** , 1039 (1994).
- [14] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, 923 (1993); A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. B **49**, 12295 (1994).
- [15] R. Galicia, Rev. Mex. Fis. **32**, 51 (1985).
- [16] B. V. Reddy, S.Ñ. Khanna and B. I. Dunlap, Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993).
- [17] Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin and Z. Manhong, Phys. Rev. B **50**, 7173 (1994).
- [18] Y. Jinlong, F. Toigo and W. Kelin, Phys. Rev. B **50**, 7915 (1994).
- [19] Z.-Q. Li, J.-Z. Yu, K. Ohno and Y. Kawazoe, J. Phys. : Cond. Matter **7**, 47 (1995).
- [20] B. Piveteau, M-C. Desjonquères, A. M. Olés and D. Spanjaard, Phys. Rev. B **53**, 9251 (1996).
- [21] J. P. Bucher, D. C. Douglass, P. Xia, B. Haynes, and L. A. Bloomfield, Z. Phys. D **19**, 251 (1991); D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, *ibid.* **68**, 1774 (1992); D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. B **32**, 7290 (1985).
- [22] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. J. Whetten, E. A. Rohfing and A. Kaldor, J. Chem. Phys. **84**, 4651 (1986).
- [23] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. B **49**, 12291 (1994).
- [24] D. Saxon, *Elementos de Mecánica Cuántica* ( Editorial Easo, S. A., 1968).
- [25] H. A. Bethe and R. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics* (W. A. Benjamin, Inc., 1973).
- [26] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill Book Company, 1960).

- [27] J.B. Mann, *Atomic Structure Calculations*, Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA-3690, 1967.
- [28] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [29] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London **A276**, 238 (1963).
- [30] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism* (Second Edition, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 32, 1983).
- [31] R. Haydock, *Solid State Physics*, Edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1980), Vol. **35**, p. 215.
- [32] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum, New York, 1986).
- [33] N. E. Chritensen, O. Gunnarsson, O. Jepsen and O. K. Andersen, J. Phys. (Paris) **49** C8-17 (1988).