

# UNION QUIMICA Y MAGNETISMO EN MATERIA CONDENSADA

Jaime Keller, Carlos Amador y Carmen de Teresa.

Depto. de Química Teórica, D.E.Pg., Fac. de Química,  
U.N.A.M., 04510 México, D.F.

## RESUMEN

Presentamos un breve desarrollo de la teoría de la susceptibilidad del espín para sistemas metálicos, la forma que ésta adquiere cuando se usa la teoría del funcional de la densidad electrónica y su uso en la aproximación local. Mostramos cómo con este análisis se puede prever la formación de momentos magnéticos y si éstos presentan un carácter localizado. Se realizó un cálculo autoconsistente para encontrar el momento magnético en forma iterativa. Por último, se presentan los resultados de los cálculos realizados con esta nueva teoría para niobio, hierro (fase  $\alpha$ ) Co y  $\text{TiBe}_2$  metálicos.

## ABSTRACT

A brief description of the magnetic spin susceptibility theory for metallic systems, is presented. The formalism is generalized to include the concept and formulas of a local density of Pauli susceptibility. Results are shown, with the local electronic density functional theory approximation. The local susceptibility analysis is used to study magnetic moment formation and whether or not it is localized. Finally iterative selfconsistent calculations are used to estimate magnetic moments. The results of the calculations made with the new theory are presented for the examples of metallic Nb, Fe ( $\alpha$ -phase), Co and  $\text{TiBe}_2$ .

## 1. INTRODUCCION

En un átomo, una molécula o un sólido las propiedades físicas y químicas pueden describirse como un funcional de la distribución electrónica para una distribución dada (estática o no) de los núcleos atómicos. El procedimiento usualmente empleado consiste en determinar esta configuración electrónica para el estado básico y algunos estados excitados, así como la respuesta de esta "nube electrónica" a ciertos estímulos externos a ella, como serían cambios en la distribución de las posiciones nucleares o la aplicación de campos externos eléctricos, magnéticos, radiación electromagnética y ocasionalmente la introducción de otras partículas (protones, núcleos, muones, etc.) en el material que se está estudiando. El estudio de las propiedades magnéticas de un material incluye todo lo anterior y es por lo tanto uno de los campos de investigación más interesante y fructífero dentro de la física atómica y molecular y de la materia condensada.

Nos limitaremos en esta plática al estudio del magnetismo electrónico, debido a la presencia de espines y momentos angulares con una determinada componente  $1_z$  no compensada. En trabajos anteriores hemos discutido, sin embargo, el acoplamiento magnético entre los electrones y los espines nucleares<sup>(1,2,3)</sup>.

Un punto de partida conveniente consiste en estudiar el caso idealizado de un gas homogéneo de electrones (donde se supone que existe una distribución también continua, fija, de carga positiva que lo neutraliza). La distribución de estados electrónicos, por cada espín  $s$ , en función de la energía  $E$ , llamada comúnmente densidad de estados  $N_s(E)$ , sigue la relación básica

$$N_s(E) = k (E - E_s^0)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (1)$$

En ausencia de un campo magnético exterior  $E_s^0$  es la misma para los dos espines  $s$ , y el nivel de Fermi determina áreas ocupadas iguales para ambos espines; o sea, que el material no tiene un momento magnético. De igual manera podríamos añadir una serie de estados ligados de energía  $E_{i,s} < E_s^0$  que en el estado básico serían iguales para ambos valores de la proyección del espín  $s$ , y que no contribuirían a dar un momento magnético. Sin embargo,

el material tiene una respuesta a un campo magnético externo consistente en un diamagnetismo con susceptibilidad  $\chi_D = -\alpha E_F^{\frac{1}{2}}$  (la energía de Fermi  $E_F = (E - E_S^0)_F$  aparece porque es el único parámetro en la teoría del gas de electrones libres) y un paramagnetismo del espín con susceptibilidad  $\chi_P = 3 E_F^{\frac{1}{2}}$ , conocida como susceptibilidad paramagnética del espín (de Pauli).

La susceptibilidad diamagnética viene de una respuesta física del gas de electrones en el que se generan corrientes en un plano perpendicular a la dirección del campo magnético, que se oponen a la penetración de este campo en el material. La susceptibilidad paramagnética del espín tiene un origen muy interesante: la energía magnética  $\Delta E = \frac{1}{2} \chi_P H^2$ , igual a la que se gana alineando los espines de los electrones al campo magnético aplicado  $H$ , puede utilizarse para "desaparear" los electrones con espín en contra del campo, que se encuentra en un estado al nivel de Fermi  $E_F$  y colocarlos en un estado de energía ligeramente superior. El número de electrones que podemos desaparecer es precisamente proporcional a la densidad de estados electrónicos a nivel de Fermi:  $N(E_F) = kE_F^{\frac{1}{2}}$ . La misma conclusión puede alcanzarse considerando que fue la escala de energías para cada espín que se corrió en la cantidad  $\epsilon = -gsH$ , siendo  $g$  la relación giromagnética, de tal manera que  $E_S^0 = E^0 - gsh$  ( $s = \pm \frac{1}{2}$ ), con lo cual la población de los estados con el espín paralelos al campo aumenta y la de espín antiparalelo disminuye (ver Fig. 1).

La representación anterior de la respuesta del gas de electrones es muy incompleta ya que no considera el intercambio electrónico. La correlación electrónica de intercambio puede describirse por una función que impida que en la vecindad de todo electrón exista, instantáneamente, una densidad electrónica uniforme del mismo espín, de tal manera que a todo electrón lo rodea un "agujero" de Fermi con una carga positiva numéricamente igual a la de un electrón. Esta correlación de intercambio tiene de estabilizar un sistema con electrones del mismo espín cuando existe un estado degenerado que originalmente tenga los mismos eigenvalores para ambos espines. Este hecho fue conocido desde los principios de la mecánica cuántica dentro de la serie de reglas de Hund. En efecto, si un nivel es degenerado se pueden aparear los espines de dos o más electrones, lo cual reduce por intercambio la energía total, sin ningún costo energético.

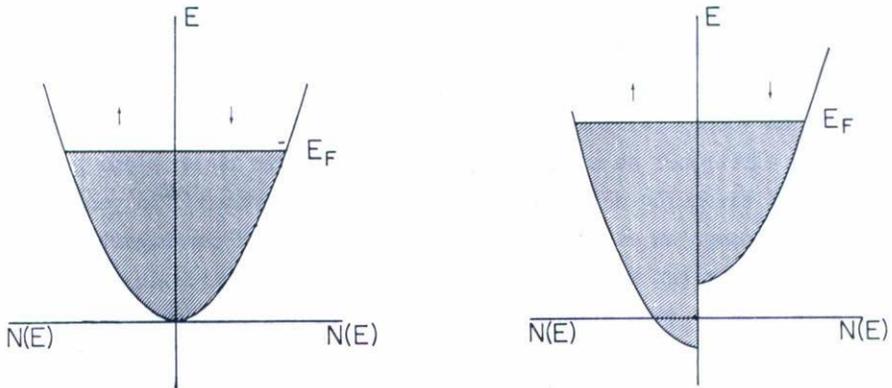


Fig. 1. Efecto de un campo magnético, paralelo a la dirección "up" del espín, en la población de los estados con espines paralelos y antiparalelos.

Aún más, en general los estados degenerados en los átomos corresponden a distintas distribuciones espaciales, lo cual estabiliza más al sistema. En presencia de un campo magnético, para un sistema atómico o molecular con estados discretos, se tendría un estado magnético si la diferencia de eigenvalores,  $\Delta E^{ij}$ , entre el último estado  $i$  (que estaría doblemente ocupado) y el primer estado disponible  $j$  fuera menor que la energía obtenida por intercambio  $|\Delta E_x| > \Delta E^{ij}$ . En caso de que esta condición no se cumpliera por una pequeña diferencia, se podría tener una susceptibilidad magnética alta si  $-\Delta E_x + \epsilon > \Delta E^{ij}$ . Este mismo criterio, con los cambios pertinentes para materia condensada, es el que usaremos a continuación.

## 2. TEORIA DE RESPUESTA LINEAL DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA Y LA FORMACION DE MOMENTOS MAGNETICOS EN SOLIDOS METALICOS

Vamos a usar la teoría de respuesta lineal y las técnicas del

funcional de la densidad para desarrollar expresiones adecuadas para la susceptibilidad del espín; además, vamos a extender esta teoría para considerar esta propiedad como local y para discutir la formación de momentos magnéticos en metales.

Después de una breve introducción al concepto de energía de intercambio dentro de la teoría de funcionales de la densidad, estudiaremos la densidad de estados electrónicos en materia condensada relacionándola con el enlace químico y los niveles energéticos atómicos para, una vez deducidas las expresiones para la susceptibilidad del espín, analizar como casos particulares metales paramagnéticos, ferromagnéticos locales y ferromagnéticos itinerantes.

## 2A. Energía de intercambio dentro de la teoría de funcionales de la densidad

La teoría del funcional de la densidad busca establecer una relación entre la energía total de un sistema  $E$  y la densidad (electrónica) en cada punto  $\rho(x)$ . Su formalismo básico (Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham; ver una revisión reciente en Keller y Gásquez)<sup>(4)</sup> establece que existe este funcional y da además una forma de calcular  $E$  autoconsistentemente si se toma el potencial exterior  $V_{\text{ext}}(x)$ , y el potencial entre las partículas,  $V_e(x) = V_c(x) + V_{xc}(x)$ , que generalmente se escribe como una suma del potencial coulombico promedio  $V_c(x) = e^2 \int (\rho(x')/|x-x'|)dx'$  y de un potencial de intercambio y correlación, derivado de la energía de intercambio y correlación, que se supone local en una primera aproximación<sup>(5)</sup>:

$$V_{xc}(x) \equiv \partial \text{Exc} / \partial \rho = -\alpha c [1 + (\beta/\alpha)G(\rho)] \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Aquí,  $G(\rho)$  es un funcional de la densidad que se llama generalmente el término en los gradientes, o corrección  $\beta$ , ya que mide la diferencia entre usar una teoría en la que se supone un gas electrónico de densidad uniforme y uno no uniforme. Además, se tiene que

$$\alpha = \frac{2}{3}, \quad c = b \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{y} \quad G(\rho) = \rho^{-\frac{2}{3}} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right]. \quad (3)$$

## 2B. Densidad de estados electrónicos y su relación con el enlace químico

El estudio formal de la formación de momentos magnéticos en materia condensada, debe considerarse que se inició con las ideas de Friedel, que definieron bandas resonantes que se sumaban a la distribución parabólica de densidad de estados electrónicos y que tienen su origen en un potencial atractivo creado al sustituir la distribución uniforme de carga positiva por un potencial nuclear más realista. En efecto, los pozos de potencial producidos por los iones positivos de un metal, junto con el pseudopotencial repulsivo resultante de la expansión en momento angular de las funciones de onda,  $V_\ell = \ell(\ell + 1)/r^2 + V(r)$ , da lugar a los corrimientos de fase de las ondas electrónicas  $\eta_e$ , y por medio de la famosa suma de Friedel para un átomo en materia condensada se tiene la densidad de estados

$$N^{ss}(E) = \sum_{\ell} (2\ell + 1) N_{\ell}^{ss}(E) = N_s(E) + \sum_{\ell} (\partial \eta_{\ell} / \partial E) / \pi, \quad (4)$$

que nos relaciona la derivada energética de los corrimientos de fase con la acumulación de carga de tipo  $\ell$  para un solo átomo ( $ss = \text{single site}$ ), que da lugar a las bandas s,p,d,f, etc.

Los corrimientos de base se calculan resolviendo la ecuación de Schrödinger o de Dirac para cada energía, con la condición a la frontera de que la función de onda fuera del alcance del potencial atómico coincida en valor y en primera derivada con una función de estado estacionario de dispersión,

$$\psi_{\ell}(r) = A_{\ell} (j_{\ell}(\sqrt{E} r) - \tan \eta_{\ell} n_{\ell}(\sqrt{E} r)), \quad (5)$$

lo cual determina  $\eta_{\ell}$ . Un valor de  $\eta_{\ell}(E)$  que aumenta con la energía corresponde, según la suma de Friedel, a una acumulación de carga con respecto a un gas de electrones libres. Un ejemplo se puede ver en la Fig. 2 para el caso del Nb metálico, con la densidad de estados  $N_{ss}$  correspondiente en la Fig. 3, donde se ve claramente la banda d del Nb que es un metal de transición. Es muy importante sin embargo, tener en cuenta la interacción entre los átomos, para lo cual usaremos el lenguaje de la dispersión múltiple ya que para un átomo hemos usado la dispersión sencilla. Pictóricamente podríamos decir que las ondas electrónicas dispersadas por los distintos potenciales atómicos interfieren entre sí dando "picos" adicionales en la densidad de estados cuando la inter

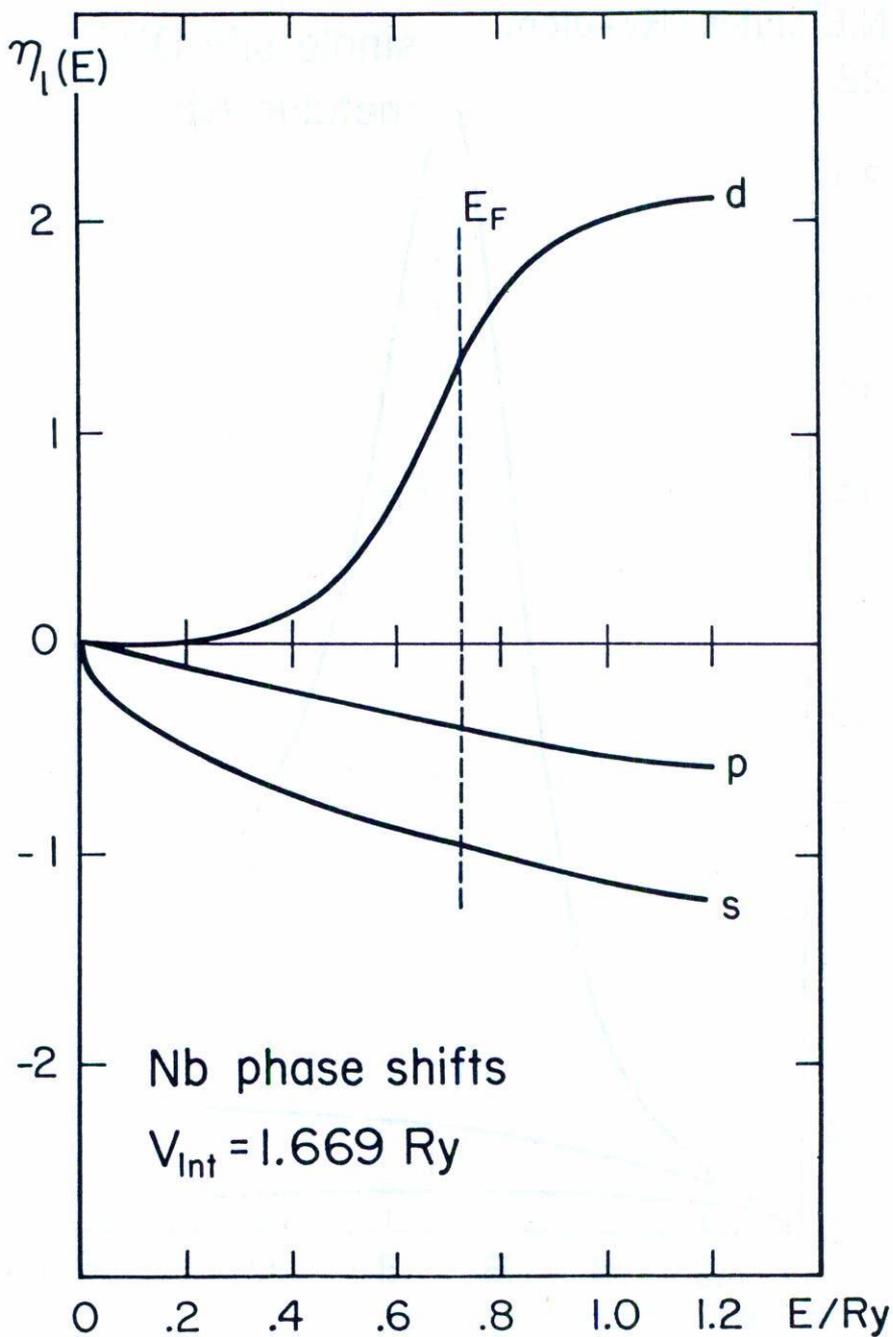


Fig. 2. Corrimiento de fase. Niobio metálico.

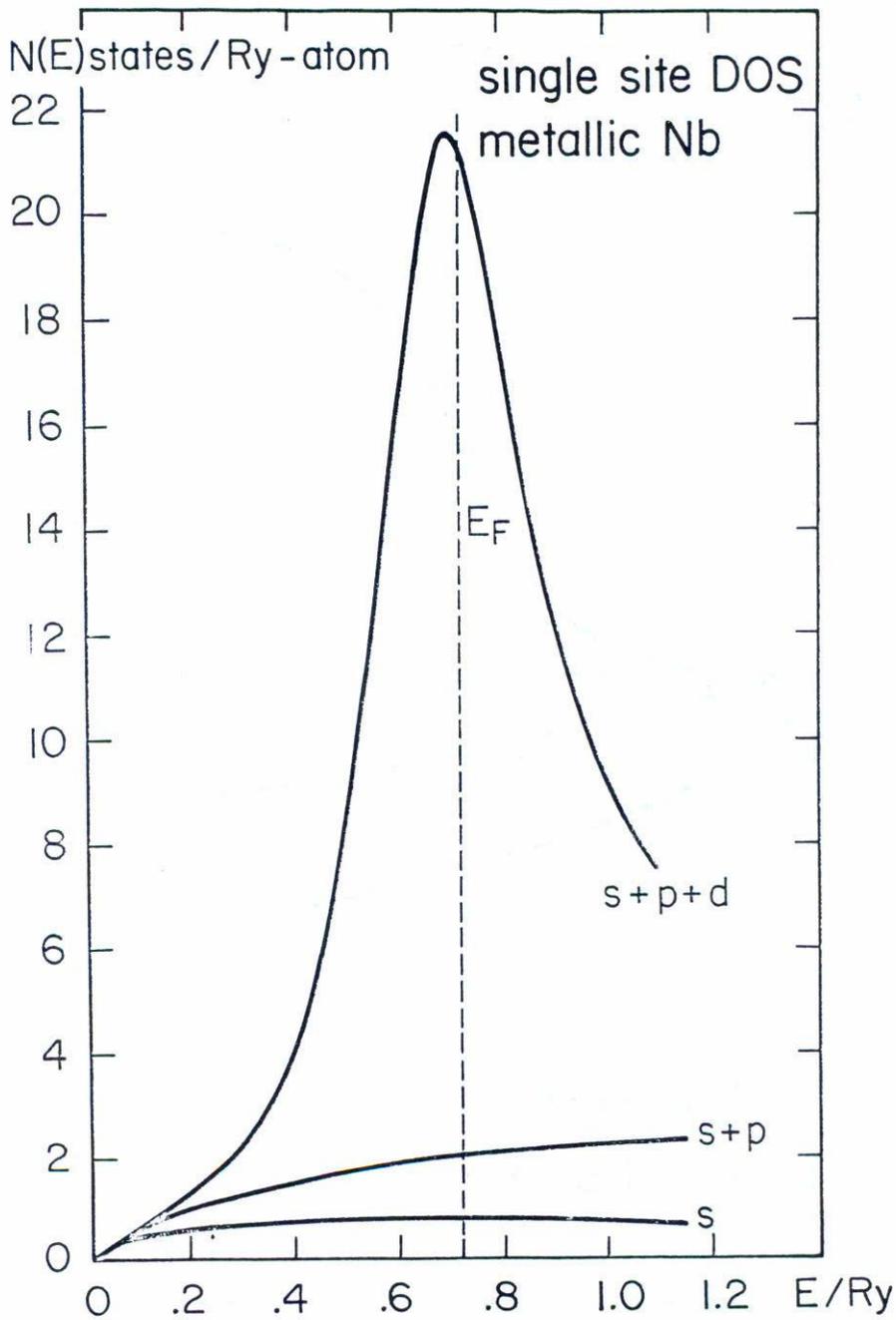


Fig. 3. Densidad de estados en la aproximación de un solo sitio. Niobio metálico.

ferencia sea constructiva y disminuyendo la densidad de estados cuando la interferencia sea destructiva.

Tenemos ya una tabla de equivalencias entre conceptos moleculares y de materia condensada: los estados electrónicos s,p,d,f, etc. para átomos aislados, se convierten en las bandas resonantes s,p,d,f, etc. para los átomos en materia condensada y los estados de enlace y antienlace en las moléculas se convierten en sub-bandas resonantes de dispersión múltiple (por interferencia constructiva en un material extenso). Esta situación se puede ver en la densidad de estados del material como se presenta en la Fig. 5, pero es más claro usar el concepto de relaciones de dispersión múltiple  $MSR_L(E) = r_i^L(E)$  que se definen por

$$N_L(E) = \sum_m r_i^{\ell,m}(E) \int |\psi_i^{\ell,m}(r)|^2 4\pi r^2 dr, \quad (6)$$

donde  $L = (\ell,m)$ ; que también vienen definidos por

$$r_i^L(\varepsilon) = \frac{I_m G_{ii,LL}^+(E)}{I_m g_{ii,LL}(E)}, \quad (7)$$

en donde  $i$  corresponde al átomo en cuestión,  $G_{ii,LL}^+(E)$  es el propagador del cúmulo de átomos que se estudia y  $g_{ii,LL}(E)$  es el propagador de un solo dispersor o átomo. Esto para cada espín. La Fig. 4 nos muestra de nuevo el ejemplo del Nb metálico donde se puede ver la formación de dos subbandas de enlace para los electrones d (cada subbanda corresponde a una de las simetrías  $E_g$  y  $T_{2g}$ ) y dos subbandas de antienlace, indicadas por máximos en los coeficientes de dispersión múltiple. Si estos tuvieran el valor de uno, no habría habido modificación con respecto a átomos aislados. Obsérvese también que en las bandas de enlace hay una hibridación s-d que se nota en que ambos coeficientes de dispersión múltiple  $r_i^L > 1$  simultáneamente.

El recuadro de la Fig. 5 muestra el desdoblamiento de las bandas por simetría en el caso de electrones d.

## 2C. Susceptibilidad magnética del Espín

La teoría de la susceptibilidad del espín (como normalmente se le llama a la susceptibilidad paramagnética de los metales antes de que se

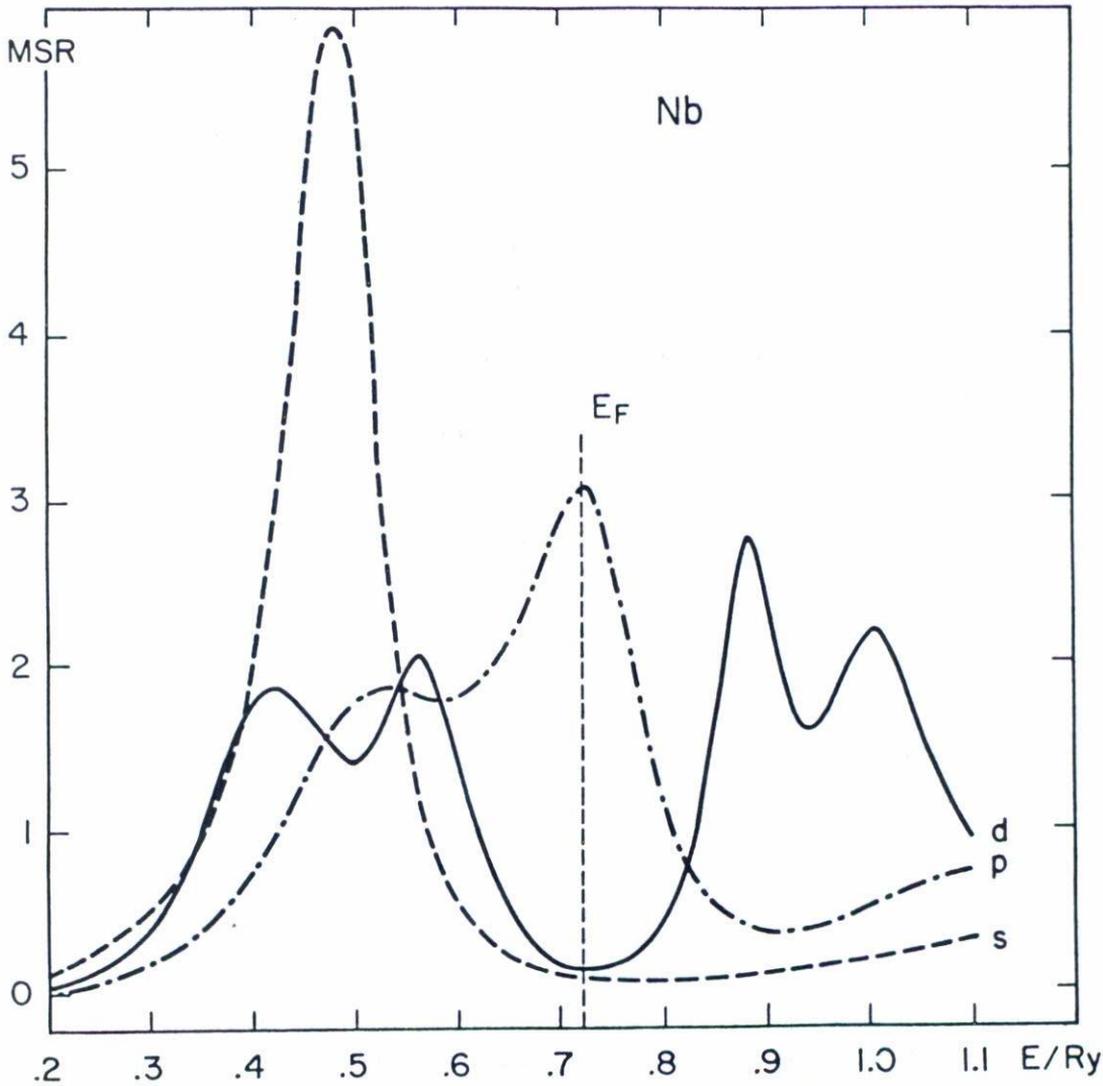


Fig. 4. Coeficientes de dispersión múltiple. Niobio metálico. Nótese la supresión de los estados de carácter d al nivel de Fermi.

forme un momento magnético), fue desarrollada inicialmente por Pauli (a veces se le llama susceptibilidad del espín de Pauli).

Para un gas de  $N$  electrones libres de densidad

$$\rho = 3/(4\pi r_s^3) = N/\Omega \quad , \quad (8)$$

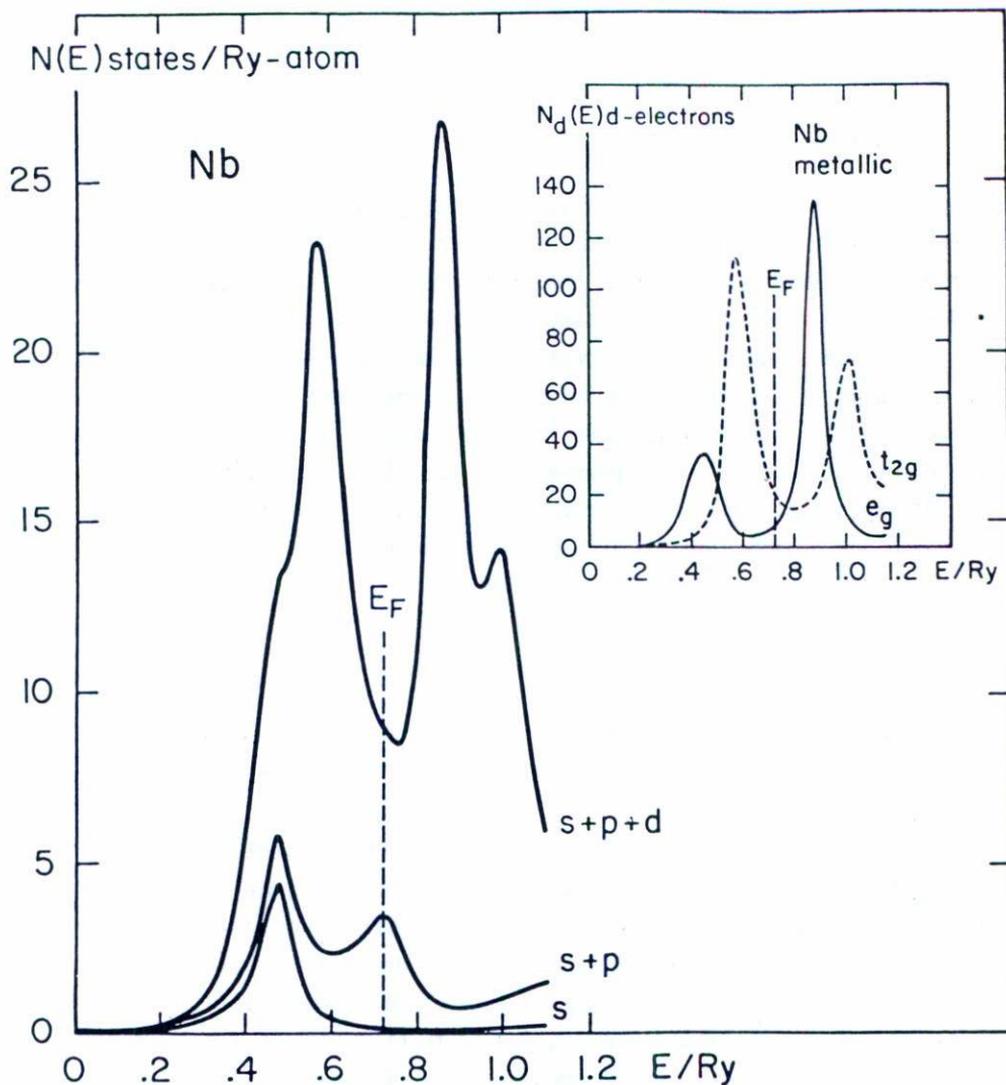


Fig. 5. Densidad de estados. Niobio metálico. El recuadro muestra el análisis por simetría de los estados de carácter d.

la susceptibilidad de Pauli es

$$\chi_{ni}(0) = \frac{3\rho}{2E_F} \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 = \frac{2}{\Omega} \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 N_o(E_F) \quad (9)$$

para el caso de electrones supuestos sin interacción (n.i.), donde  $g$  es el factor de Landé,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. Y si se tomara en cuenta

la interacción de intercambio en el esquema Hartree-Fock se obtendría

$$\chi(0) = \chi_{n \cdot i}(0) / [1 - 0.166 r_s] \quad , \quad (10)$$

o sea que el intercambio que favorece espines paralelos, aumenta, o más bien exacerba, la susceptibilidad en un factor  $[1 - 0.166 r_s]^{-1}$ . Este factor puede diverger para ciertas densidades bajas que corresponden en realidad a una alta densidad de estados al nivel de Fermi  $N_o(E_F) \propto r_s$ .

Vemos pues que la susceptibilidad será grande o divergente si en una región del espacio el acoplamiento de intercambio es grande o si la densidad de estados a nivel de Fermi es alta. Esto se entiende porque la susceptibilidad de espín aumenta entre más electrones se puedan promover al espín paralelo al campo con poca pérdida de energía y más energía se gane por promoverlos. Relaciones posteriores de la teoría de la susceptibilidad de Pauli llevaron a la fórmula

$$\chi = \frac{2\mu_B^2 N(E_F)}{1 - IN(E_F)} \quad (11)$$

como el prototipo más utilizado para expresar los resultados dándosele a la constante I el nombre de interacción de intercambio efectiva o integral de Stoner.

En el caso de que se someta un material ya magnetizado a un campo magnético externo, las consideraciones anteriores siguen siendo válidas pero las densidades de estado para espines distintos son distintas en general y en ese caso se debe usar solamente la densidad de estados del espín para el cual sea menor, porque si éste es el estado inicial solamente estos electrones se pueden aparear, y si este es el estado final, por muchos electrones que se tengan disponibles del otro espín, sólo se pueden aparear los que se puedan acomodar en el estado final. Este es el caso de la susceptibilidad del espín de materiales que ya presentan un momento magnético como el Fe, Co, Ni, GdCo<sub>5</sub>, etc.

## 2D. Susceptibilidad magnética local del Espín

### Formalismo

Describimos ahora una solución formal al problema de la suscep-

tibilidad de espín basándonos en el trabajo de Vosko y Perdew<sup>(11)</sup>.

Para electrones en un potencial escalar externo  $v(\underline{r})$  y un campo magnético  $B(\underline{r})$  en la dirección  $z$ <sup>(12)</sup>:

i) La energía del estado basal puede escribirse como

$$E_{v,B}[n,m] = \int d\underline{r} \left\{ v(\underline{r})n(\underline{r}) - B(\underline{r})m(\underline{r}) \right\} + \frac{e^2}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r})n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + G[n,m] \quad , \quad (12)$$

en donde  $G$  es un funcional universal de  $n$  y  $m$ , las densidades electrónicas y de momento magnético respectivamente, además  $n_{\sigma}(\underline{r})$  ( $\sigma = + \delta -$ ), es la densidad electrónica para electrones con espín  $+$   $\delta -$  de tal manera que  $m(\underline{r}) = \mu_B [n_+(\underline{r}) - n_-(\underline{r})]$  y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. El funcional  $G[n,m]$  contiene a la energía cinética y a la interacción de intercambio y correlación.

ii)  $E_{v,B}$  es estacionaria con respecto a variaciones en  $n(\underline{r})$  y  $m(\underline{r})$  y las  $n(\underline{r})$  y  $m(\underline{r})$  correctas hacen la Ec. (12) mínima.

Para un sistema paramagnético ( $m$  pequeña), basta desarrollar  $G$  alrededor del valor  $m=0$ :

$$G[n,m] = G[n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' m(\underline{r}) G[\underline{r},\underline{r}';n] m(\underline{r}') + \dots \quad , \quad (13)$$

en donde  $G[\underline{r},\underline{r}';n]$  es un funcional de  $n$  definido por

$$G[\underline{r},\underline{r}';n] = \left. \frac{\partial^2 G[n,m]}{\partial m(\underline{r}) \partial m(\underline{r}')} \right|_{m=0} \quad (14)$$

El término lineal en la expresión en  $m$  de  $G[n,m]$  es cero por simetría temporal. Debido a la propiedad estacionaria de la Ec. (12)<sup>(12)</sup> se tiene que, a primer orden en  $B$ ,  $n$  es la misma que para  $m=0$  y se cumple que

$$B(\underline{r}) = \int d\underline{r}' G[\underline{r},\underline{r}';n] m(\underline{r}') \quad . \quad (15)$$

Para encontrar la susceptibilidad se invierte formalmente la Ec. (15) definiendo el funcional de respuesta paramagnética  $G^{-1}[\underline{r},\underline{r}';n]$  obteniéndose

$$m[\underline{r}] = \int d\underline{r}' G^{-1}[\underline{r},\underline{r}';n] B(\underline{r}') \quad , \quad (16)$$

de donde se deriva el funcional de la susceptibilidad:

$$\chi[n] = \Omega^{-1} \int d\underline{r} d\underline{r}' G^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n] \quad , \quad (17)$$

donde  $\Omega$  es el volumen del cristal.

La Ec. (17) es completamente general y exacta; sin embargo,  $G[\underline{r}, \underline{r}'; n]$  y  $G^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n]$ , cantidades esenciales en la teoría, son desconocidas. Para llegar a una fórmula aproximada para  $\chi[n]$ , Kohn y Sham<sup>(13)</sup> hacen notar que para electrones en los que no haya dependencia del intercambio y correlación de  $G[n, m]$  en  $m$ , el funcional es conocido; si llamamos a los funcionales correspondientes a este caso  $G_s[n, m]$ ,  $G_s[\underline{r}, \underline{r}'; n]$  y  $G_s^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n]$  se define  $G_{xc}^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n]$  por medio de

$$G^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n] = G_s^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n] + G_{xc}^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n] \quad , \quad (18)$$

notando que el funcional de susceptibilidad de espín para un sistema homogéneo interactuante se podrá obtener a partir de teoría de muchos cuerpos. Entonces, haciendo la aproximación de densidad uniforme sobre  $G_{xc}^{-1}$  en la Ec. (18) se obtiene

$$\chi[n] \cong \chi_0[n] + \Omega^{-1} \int d\underline{r} \left\{ \chi_h[n(\underline{r})] - \chi[n(\underline{r})] \right\} \quad , \quad (19)$$

en donde  $\chi_0(n)$  es la susceptibilidad de un sistema homogéneo sin interacciones. El segundo término de la Ec. (19) representa el exacerbamiento de intercambio y correlación de la susceptibilidad. Sin embargo esta aproximación no es la más adecuada.

Se puede obtener una expresión más útil de la siguiente manera: Se separa de  $G[n, m]$ , para un campo magnético en la dirección  $z$ , el funcional de la energía cinética:

$$\begin{aligned} G[n, m] &\equiv T_s[n, m] + E_{xc}[n, m] \\ &\equiv T_s[n_+, n_-] + E_{xc}[n_+, n_-] . \end{aligned} \quad (20)$$

La restricción sobre (12) que debe ser estacionaria con respecto a variaciones en  $n_\sigma(\underline{r})$  da el conjunto autoconsistente de ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\underline{r}) + v_H(\underline{r}) + v_{xc}[\underline{r};n,m] - \sigma\mu_B(B(\underline{r}) - W_{xc}[\underline{r};n,m]) \right\} \psi_{i\sigma}(\underline{r}) = E_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\underline{r}) \quad (21)$$

donde  $n_\sigma(\underline{r})$  es la densidad electrónica del espín  $\sigma$ , y

$$n(\underline{r}) = n_+(\underline{r}) + n_-(\underline{r}) \quad (22)$$

$$m(\underline{r}) = \mu_B \{n_+(\underline{r}) - n_-(\underline{r})\} \quad (23)$$

$$v_{xc}[\underline{r};n,m] = \frac{\partial E_{xc}[\underline{r};n,m]}{\partial n(\underline{r})} \quad (24)$$

$$W_{xc}[\underline{r};n,m] = \frac{\partial E_{xc}[\underline{r};n,m]}{\partial m(\underline{r})} \quad (25)$$

Estas ecuaciones son completamente generales y se aplican tanto a los casos paramagnéticos como ferromagnético. Para tratar el caso paramagnético podemos desarrollar (24) y (25) en series de potencias alrededor de  $m=0$ , así, conservando sólo la potencia de  $m$  más baja distinta de cero, se obtiene

$$v_{xc}[\underline{r};n,m] \cong v_{xc}[\underline{r};n] + \int d\underline{r}' m(\underline{r}') \left. \frac{\partial^2 E_{xc}[\underline{r};n,m]}{\partial m(\underline{r}') \partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} \quad (26)$$

$$W_{xc}[\underline{r};n,m] \cong W_{xc}[\underline{r};n,m=0] + \int d\underline{r}' m(\underline{r}') \left. \frac{\partial^2 E_{xc}[\underline{r};n,m]}{\partial m(\underline{r}') \partial m(\underline{r})} \right|_{m=0} \quad (27)$$

Por simetría temporal  $W_{xc}[\underline{r};n,m=0] = 0$ . Las derivadas funcionales de segundo orden en las Ecs. (26) y (27) pueden relacionarse con  $G_{xc}[\underline{r},\underline{r}';n]$  haciendo expansiones análogas a la Ec. (13)

$$G_s[n,m] \equiv T_s[n,m] + E_{xc}[n] \quad (28a)$$

$$= T_s[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' m(\underline{r}) G_s[\underline{r},\underline{r}';n] m(\underline{r}') \quad (28b)$$

$$\begin{aligned}
 G_{xc}[n,m] &= E_{xc}[n,m] - E_{xc}[n] \\
 &= \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' m(\underline{r}) G_{xc}[\underline{r}, \underline{r}'; n] m(\underline{r}') + \dots
 \end{aligned} \quad (29)$$

De la Ec. (29) se sigue que

$$\left. \frac{\partial^2 E_{xc}[n,m]}{\partial m(\underline{r}') \partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} = \left\langle d\underline{r}'' m(\underline{r}'') \frac{\partial G_{xc}[\underline{r}', \underline{r}''; n]}{\partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} = 0 \quad (30)$$

y

$$\left. \frac{\partial^2 E_{xc}[n,m]}{\partial m(\underline{r}') \partial n(\underline{r})} \right|_{m=0} = G_{xc}[\underline{r}, \underline{r}'; n] \quad (31)$$

La Ec. (21) se reescribe como

$$\left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\underline{r}) + v_{\mu}(\underline{r}) + v_{xc}[\underline{r}; n] - \sigma_{\mu} B_{\text{eff}}(\underline{r}) \right\rangle \Psi_{i\sigma}(\underline{r}) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(\underline{r}) \quad (32)$$

donde

$$B_{\text{eff}}(\underline{r}) = B(\underline{r}) - \int d\underline{r}' G_{xc}[\underline{r}, \underline{r}'; n] m(\underline{r}') \quad (33)$$

La solución autoconsistente de la Ec.(32) daría  $n(\underline{r})$  y  $m(\underline{r})$  correctas a primer orden en  $B$ , pero incluiría términos de orden más altos que no serían realmente autoconsistentes con las aproximaciones (26) y (27). Para resolver el problema de manera formal se debe emplear teoría de perturbaciones autoconsistente a primer orden siendo la perturbación  $\sigma_{\mu} B_{\text{eff}}(\underline{r})$ . El resultado que se obtiene, es que resolver (32) equivale a resolver la ecuación integral

$$m(\underline{r}) = \int d\underline{r}' G_s^{-1}[\underline{r}, \underline{r}'; n] \left\langle B(\underline{r}') - \int d\underline{r}'' G_{xc}[\underline{r}', \underline{r}''; n] m(\underline{r}'') \right\rangle \quad (34)$$

Janak<sup>(14)</sup> reescribe (34) como

$$m(\underline{r}) = \int d\underline{r}' \chi(\underline{r}, \underline{r}') [H_{\lambda}(\underline{r}') - K(\underline{r}') m(\underline{r}')] \quad (35)$$

donde  $H_{\lambda}(\underline{r})$  es el campo externo relacionado con  $B$  por

$$\underline{B}(\underline{r}) = \mu_0 [H_\ell(\underline{r}) + M(\underline{r})] \quad (36)$$

y  $\chi(\underline{r}, \underline{r}')$  es la susceptibilidad en espacio real sin exacerbar. El término  $K(\underline{r})m(\underline{r})$  representa el exacerbamiento de intercambio y correlación, por tanto la ecuación (35) es la magnetización como respuesta total al campo magnético;  $K(\underline{r})$  viene dado por el límite local,  $\underline{r} \rightarrow \underline{r}'$ , de la Ec. (31).

Para un campo uniforme se ha propuesto<sup>(11,13)</sup> una solución formal aproximada como función de la densidad de espín  $\gamma(\underline{r})$  producida por un desdoblamiento infinitesimal de Stoner en las bandas reales. Definimos esta densidad de espín por

$$\gamma(\underline{r}) = \sum_{i, \ell} \frac{r_i^L(E_F) |\psi_{i, \ell}(\underline{r}, E_F)|^2}{N(E_F)}, \quad (37)$$

donde  $N(E_F)$  es la densidad de estados al nivel de Fermi y  $r_i^L(E_F)$  son los coeficientes de dispersión múltiple definidos por

$$r_i^L(E) = \frac{I G_{ii, LL}^+(E)}{I_m g_{ii, LL}(E)}, \quad (38)$$

en donde  $G_{ii, LL}^+(E)$  es el propagador del cúmulo y  $g_{ii, LL}(E)$  es el propagador de un solo dispersor. Los coeficientes de dispersión múltiple proporcionan una medida de la presencia de electrones de ciertas  $\ell$  y  $m$  pertenecientes al  $i$ -ésimo centro a la energía  $E$  con las condiciones a la frontera de materia condensada; es así que la densidad de espín se construye incluyendo el peso relativo de cada tipo de electrones.

Esta función es importante ya que debido a la ortogonalidad de las funciones de Bloch tenemos

$$\int \chi(\underline{r}, \underline{r}') d\underline{r}' = \int \chi(\underline{r}', \underline{r}) d\underline{r}' = N(E_F) \gamma(\underline{r}), \quad (39)$$

y con esto la Ec. (35) para un campo magnético uniforme se puede escribir como

$$m(\underline{r}) = H_\ell N(E_F) \gamma(\underline{r}) - \int d\underline{r}' \chi(\underline{r}, \underline{r}') K(\underline{r}') m(\underline{r}'). \quad (40)$$

Para resolverla intentamos una aproximación de respuesta lineal para  $m(\underline{r})$ :

$$m(\underline{r}) \cong C\gamma(\underline{r}) \quad , \quad (41)$$

y así podemos integrar la Ec. (40) para encontrar C, ya que por definición de  $\gamma(\underline{r})$ ,

$$\int d\underline{r} \gamma(\underline{r}) = 1 \quad , \quad (42)$$

encontrando que

$$C = H_{\ell} N(E_F) / [1 + N(E_F) \int d\underline{r}' \gamma^2(\underline{r}') K(\underline{r}')] \quad (43)$$

y

$$m(\underline{r}) \cong C\gamma(\underline{r}) = H_{\ell} N(E_F) \gamma(\underline{r}) / [1 + N(E_F) \int d\underline{r}' \gamma^2(\underline{r}') K(\underline{r}')] \quad . \quad (44)$$

Es importante hacer notar cómo el campo uniforme se ha factorizado automáticamente en esta expresión.

Definimos una primera densidad local de susceptibilidad exacerbada de espín  $\chi(\underline{r})$  a través de

$$m(\underline{r}) \equiv \chi(\underline{r}) H_{\ell} \quad . \quad (45)$$

Sustituyendo esta última expresión en la Ec. (44) encontramos:

$$\chi(\underline{r}) = N(E_F) \gamma(\underline{r}) / [1 + N(E_F) \int d\underline{r}' \gamma^2(\underline{r}') K(\underline{r}')] \quad . \quad (46)$$

Sucede que  $K(\underline{r})$  es siempre negativa<sup>(14)</sup>, entonces

$$\chi(\underline{r}) = N(E_F) \gamma(\underline{r}) / [1 + N(E_F) I] \quad ; \quad (47)$$

definiéndose la integral de intercambio o parámetros de Stoner como

$$I = \int_{ws} d\underline{r} \gamma^2(\underline{r}) |K(\underline{r})| \quad , \quad (48)$$

aun cuando esta integral, debido a la definición de  $K(\underline{r})$  incluye también efectos de correlación en la medida en que el funcional empleado lo haga.

La cantidad entre paréntesis en la Ec. (47) proporciona un criterio de estabilidad magnética:

$$1 - N(E_F) I > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{corresponde al caso normal (paramagnético)}$$

$1 - N(E_F)I \leq 0 \rightarrow$  corresponde al caso de inestabilidad magnética (ferro o antiferromagnética).

Este último caso estará asociado entonces con una gran densidad de estados al nivel de Fermi y/o con una gran integral de intercambio debida a una alta densidad de espín.

Una segunda manera de definir una densidad local de susceptibilidad consiste en hacer el desarrollo anterior utilizando un volumen de integración  $V$  sumamente pequeño y así obtener  $\chi(\underline{r}) = \gamma$  en ese volumen, por lo que se sigue de la Ec. (42) y que  $\gamma = 1/V$ ,

$$N(E_F) = \sum_{i\ell} r_i^L(E_F) |\psi_{i,\ell}(\underline{r}, E_F)|^2 V \quad (49)$$

e

$$I = |K(\underline{r})|/V \quad (50)$$

Ambas definiciones para  $\chi(\underline{r})$  serán usadas en el ejemplo que presentaremos.

### Cálculo

El cálculo de la susceptibilidad magnética local y la aplicación del criterio de estabilidad magnética se realiza de la siguiente manera:

i) Se debe obtener la estructura electrónica del metal para encontrar, entre otros datos iniciales, la energía de Fermi y la densidad de estados correspondiente. Este cálculo se debe hacer dentro de algún modelo; el empleado por nosotros ha sido descrito ampliamente en otros trabajos<sup>(15,16,17)</sup> y consiste esencialmente en: la obtención de una densidad electrónica atómica dependiente de espín esféricamente simétrica para el átomo libre; la ocupación de los estados electrónicos se asigna igual a la que se supone existe en el sólido o a la que resulta de un proceso de autoconsistencia; este cálculo se realiza por medio de un programa de computadora llamado HEX<sup>(17,18)</sup> en el que se utiliza, para describir al potencial, un funcional de intercambio estadístico  $X_{\alpha\beta}$  con los parámetros universales  $\alpha = 2/3$  y  $\beta = 0.003$ .

Se construye un potencial representativo del cristal<sup>(16)</sup>,

dividiendo el espacio en regiones o celdas alrededor de cada sitio de la malla, esféricamente simétricas en el caso de la aproximación "muffin-tin" y se construye una densidad electrónica inicial superponiendo las densidades electrónicas previamente obtenidas para los átomos centrados en cada una de estas regiones, o sea, de cierto número, suficientemente grande de capas de vecinos alrededor de un átomo central, de esta manera se obtiene un potencial representativo del cristal; se realiza a este nivel, un proceso de autoconsistencia por componente del momento angular de un solo átomo frente a ese potencial (aproximación de un solo sitio), integrando ésta y obteniendo así una energía de Fermi y una ocupación de los estados electrónicos, ésta es comparada con la supuesta originalmente y si es necesario se repite el proceso, logrando así la autoconsistencia en ocupación de estados  $(n,1)$ ; el programa utilizado, CRYSDERI, proporciona además los corrimientos de fase  $\eta_{\ell}(E)$  que representan el efecto del potencial del cristal. Estos corrimientos de fase son utilizados para calcular, por medio de un programa de dispersión múltiple (MSR), la densidad de estados  $N(E)$  de un cúmulo pequeño de átomos representativo del sólido y con la mayor simetría posible en el potencial del cristal; así se obtiene una nueva densidad de estados, también resuelta por  $l$  y  $m$  que sirve para encontrar el nivel de Fermi y su correspondiente densidad de estados. Esta última parte del cálculo merece un comentario adicional; está basada en la construcción del propagador  $G_{iL,i'L'}$  del cúmulo<sup>(15)</sup>. La secuencia es calcular las matrices  $k$  de un sólo centro o dispersor:

$$k_{L'L} = k_{\ell} \delta_{L'L} \quad (51)$$

con

$$k_{\ell} = -\frac{1}{\sqrt{E}} \tan \eta_{\ell}(E) . \quad (52)$$

Construimos el propagador de estados libres  $G_{OL'L}^+$  como

$$G_{OL'L}^+ = \sqrt{E} \sum_{L_1} 4\pi i^{\ell_1} h_{\ell_1}^+(\sqrt{E} |\underline{\ell} - \underline{\ell}'|) C_{L'L L_1}^{L_1} Y_{L_1}(\mathbf{r}) \quad (53)$$

con éste formamos la matriz  $(1 - G_0^+k)$  y la invertimos, así obtenemos

$$G^+ = G_0^+ (\mathbb{1} - G_0^+k)^{-1} \quad (54)$$

Calculamos el propagador de un solo dispersor como

$$g_{LL}^+ = - \frac{i\sqrt{E}}{1 - i\sqrt{E} k_L} \quad (55)$$

y definimos los coeficientes de dispersión múltiple<sup>(2,5)</sup> como

$$r_L(E) = - \frac{\int_m G_{LL}^+(E)}{\int_m g_{LL}^+(E)} \quad (56)$$

que representan una medida del efecto real del cristal y la presencia de un cierto número de vecinos, comparada con el efecto de este potencial sobre un solo átomo del sólido. Así entonces, la densidad de estados del metal estará dada por

$$N_i(E) = \sum_L r_i^L(E) n_i^L(E) = \sum_L r_i^L \int n_i^L(E, \underline{r}) d\underline{r} \quad (57)$$

donde  $n_i^L(E)$  es la densidad de estados en la aproximación de un solo sitio dada alternativamente por

$$n_i^L(E) = \left\langle \frac{4\pi}{E^{\frac{3}{2}}} \int_0^{r_{ws}} j(kr) r^2 dr + \frac{2}{\pi} \frac{d\eta_\ell(E)}{dE} \right\rangle \quad (58)$$

Como se ha visto nuestro cálculo proporciona los coeficientes de dispersión múltiple para toda  $L = (\ell, m)$ , en general no estaremos interesados en el ejemplo presente en la resolución por  $m$ , por tanto promediamos los  $r_L$  obteniendo  $r_\ell$ .

ii) Procedemos ahora a describir el cálculo de la susceptibilidad magnética local.

Como se recordará, una cantidad esencial en el cálculo es el potencial de intercambio y correlación, empleamos un funcional de la densidad  $X_{\alpha\beta}$  definido por

$$V_{xc} = \left[ 1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \left[ -6\alpha \left( \frac{3}{8\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (59)$$

y

$$G(\rho) = \rho^{-\frac{2}{3}} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right] , \quad (60)$$

con los parámetros universales  $\alpha = 2/3$  y  $\beta = 0.0025$ . De acuerdo con la Ec. (31) debemos calcular

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho; m]}{\partial m(\underline{r}) \partial m(\underline{r}')} \Big|_{m=0} \quad (61)$$

o equivalentemente

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial m} \frac{\rho}{\partial \rho} \left\langle \frac{\partial \rho}{\partial m} V_{xc}[\rho] \right\rangle , \quad (62)$$

donde la magnetización  $m$  es

$$m(\rho) = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} \quad (63)$$

con

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} . \quad (64)$$

La densidad electrónica total es constante,

$$d\rho = 0 = d\rho_{\uparrow} + d\rho_{\downarrow} , \quad (65)$$

y un cambio en ella produce un cambio en la magnetización:

$$dm = d\rho_{\uparrow} - d\rho_{\downarrow} = 2d\rho_{\uparrow} . \quad (66)$$

En el caso de espín restringido  $\rho_{\uparrow}$  es 1/2 de la densidad total:

$$\frac{dm}{d\rho_{\uparrow}} = 2 ; \quad (67)$$

con esta, la Ec. (62) se puede escribir como

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{8} \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} , \quad (68)$$

o sea

$$K(\underline{r}) = \frac{1}{8} \left[ 1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \left[ -\frac{6\alpha}{3} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{-2/3} \right] + \frac{1}{8} V_{xc}[\rho] \frac{\beta}{\alpha} G'(\rho) / \left[ 1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \quad (69)$$

Esta cantidad se calcula en la parte principal del programa CRYSDERI. Para simplificar el cálculo se usó una aproximación importante: suponer que la función  $G(\rho)$  de la Ec. (60) varía lentamente con  $\rho$  en comparación con la función  $\rho^{\frac{1}{3}}$  y no usar el segundo término de la Ec. (69).

La función  $K(r)$  es enviada a la subrutina LOGDER. En esta subrutina escribimos las formas asintóticas de las funciones de onda para estados de dispersión<sup>(10)</sup>, en regiones donde el potencial es constante, como

$$R_{\ell}(r) = \sin \eta_{\ell} j_{\ell}(kr) - \cos \eta_{\ell} n_{\ell}(kr). \quad (70)$$

Aquí,  $j_{\ell}(kr)$  y  $n_{\ell}(kr)$  son las funciones esféricas de Bessel y Neumann, respectivamente, la función  $R_{\ell}(r)$  sirve para normalizar a la función de onda, correspondiente a esa  $\ell$ , dentro del cristal, obteniéndose la  $\psi_{i,\ell}(r,E)$  que evaluada a la energía de Fermi, calculada en  $i$ , servirá para conocer la expresión (37),

$$\gamma_{\ell}^i(r) = \frac{r_1^L(E_F) |\psi_{i,\ell}(r, E_F)|^2}{N(E_F)} = \frac{n_i^2(E_F, r)}{N(E_F)} \quad (71)$$

Toda vez que se conocen los coeficientes de dispersión múltiple  $r_i^L(E)$  al nivel de Fermi y que, con las funciones  $\psi_{i,\ell}(r,E)$  renormalizadas calculamos una nueva densidad de estados de un solo sitio, y con ésta, los coeficientes de dispersión múltiple y (57), una nueva densidad de estados al nivel de Fermi.

El resto se realiza de la siguiente forma. Calculamos una cantidad equivalente al integrando de la Ec. (48),

$$I_{\ell,\ell'}(r) = \gamma_{\ell}(r) \gamma_{\ell'}(r) |K(r)| \quad (72)$$

en donde separamos las contribuciones a la integral de intercambio por  $\ell(\ell = \ell')$  e incluimos los términos cruzados ( $\ell \neq \ell'$ ); integrando estas cantidades obtenemos la integral de intercambio  $I_{\ell\ell'}$ , la integral de intercambio total será directamente la suma de todas las  $I_{\ell\ell'}$ . De aquí se obtiene el parámetro de Stoner  $I$  por integración en la esfera de Wigner-Seitz del átomo.

Definimos por otro lado la densidad local del parámetro de Stoner como

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ \ell \leq \ell'}} \gamma_{\ell}(\mathbf{r}) \gamma_{\ell'}(\mathbf{r}) |K(\mathbf{r})| / \gamma^2(\mathbf{r}) \quad (73)$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = \sum_{\ell} \gamma_{\ell}(\mathbf{r}) \quad (74)$$

que usa localmente la teoría de Vosko y Perdew y por lo tanto, con condiciones a la frontera adecuadas, conserva el significado de una medida del exacerbamiento de la susceptibilidad de espín por electrón alrededor de  $\mathbf{r}$ . Así la susceptibilidad local exacerbada de espín será

$$\chi_{\ell}(\mathbf{r}) = \frac{\gamma_{\ell}(\mathbf{r})}{1 - \gamma_{\ell}(\mathbf{r}) I(\mathbf{r})} \quad (75)$$

y tenemos un criterio de inestabilidad magnética local:

$$1 - \gamma(\mathbf{r}) I(\mathbf{r}) > 0 \quad (76)$$

De esta manera podemos encontrar ferromagnetismo a ciertos valores del radio, aún cuando el sistema sea en conjunto paramagnético; esta característica se identifica con el ferromagnetismo itinerante.

### 3. RESULTADOS

La utilidad de esta teoría debe ser mostrada en su tratamiento

acertado de las características más relevantes de los principales tipos de fenómenos magnéticos que se presentan en sólidos metálicos: paramagnéticos, ferromagnetos locales, ferromagnetos itinerantes.

La Fig. 6 muestra, para el Niobio metálico, la densidad local de susceptibilidad calculada de esta manera, evidenciando la susceptibilidad pequeña característica de un metal paramagnético y sólo dejando adivinar la estructura de capas que tiene esta densidad; estructura que es muy clara una vez que se han separado las distintas contribuciones provenientes de electrones tipo "s", "p" y "d" que se muestran en la Fig. 7. Para el

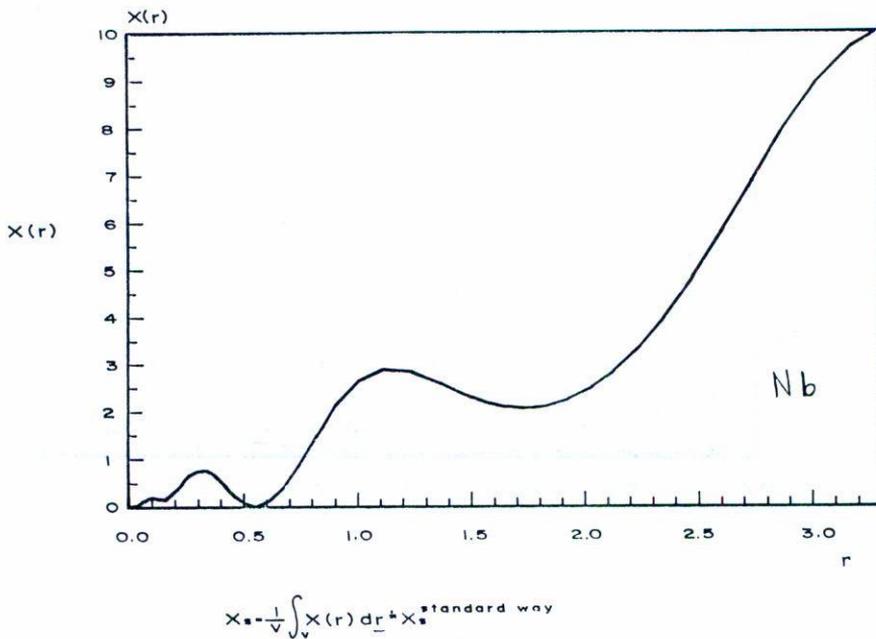


Fig. 6. Densidad de susceptibilidad de espín total. Niobio metálico.

mismo metal, la estabilidad magnética local, obtenida según la Ec. (76) es mostrada en la Fig. 8, indicando que el Niobio es completamente estable en la fase paramagnética (nótese que la abscisa inferior corresponde a 0.7).

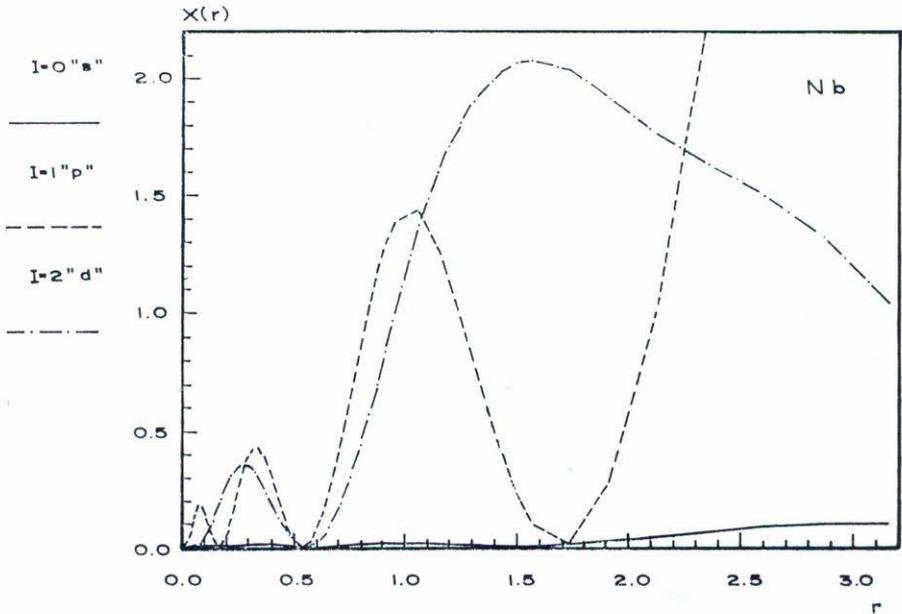


Fig. 7. Densidad de susceptibilidad de espín resuelta por componentes  $\lambda$ . Niobio metálico. Aquí es evidente la estructura de capas.

El cobalto metálico fue tratado de la siguiente manera: se modeló una fase sin momento magnético dividida en dos bandas, es decir, se calculó la densidad de estado de cada uno de los dos posibles espines asignando iguales ocupaciones a cada banda, obteniéndose los resultados que se

# Estabilidad Magnética

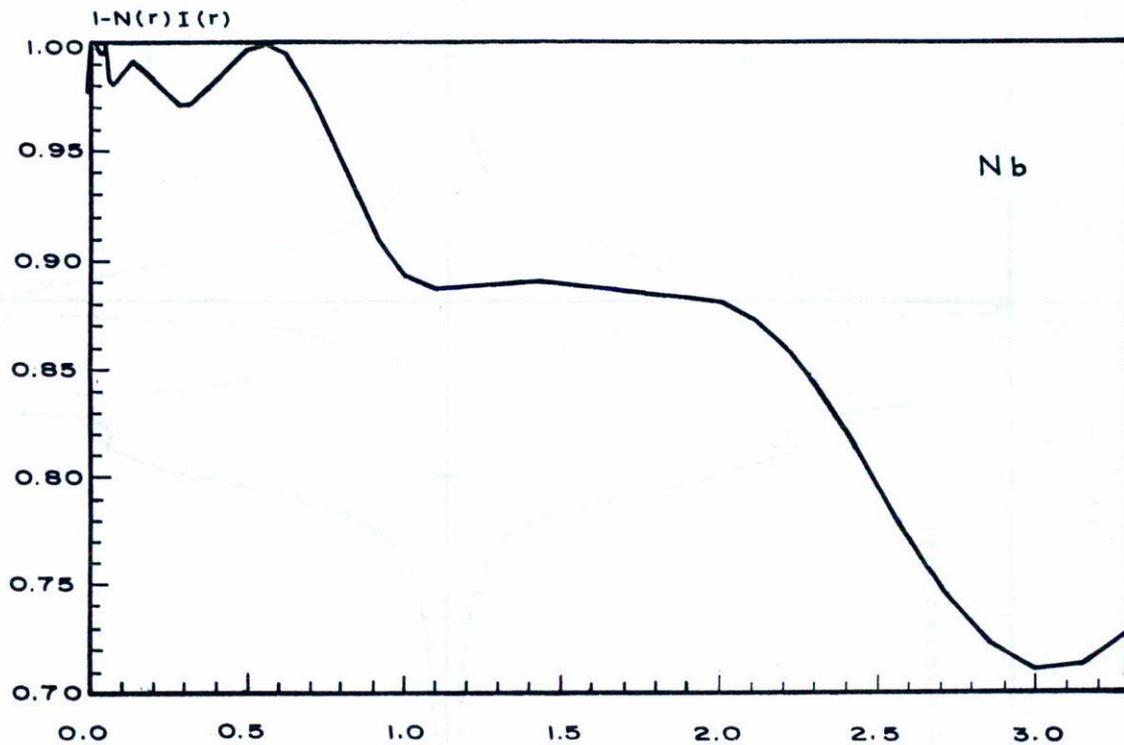


Fig. 8. Criterio de estabilidad magnética. Niobio metálico.

muestran en la Fig. 9. Como se ha mencionado anteriormente, se gana claridad en la descripción de los estados electrónicos del metal gracias al cálculo de los coeficientes de dispersión múltiple (MSR's) (Fig. 10), en

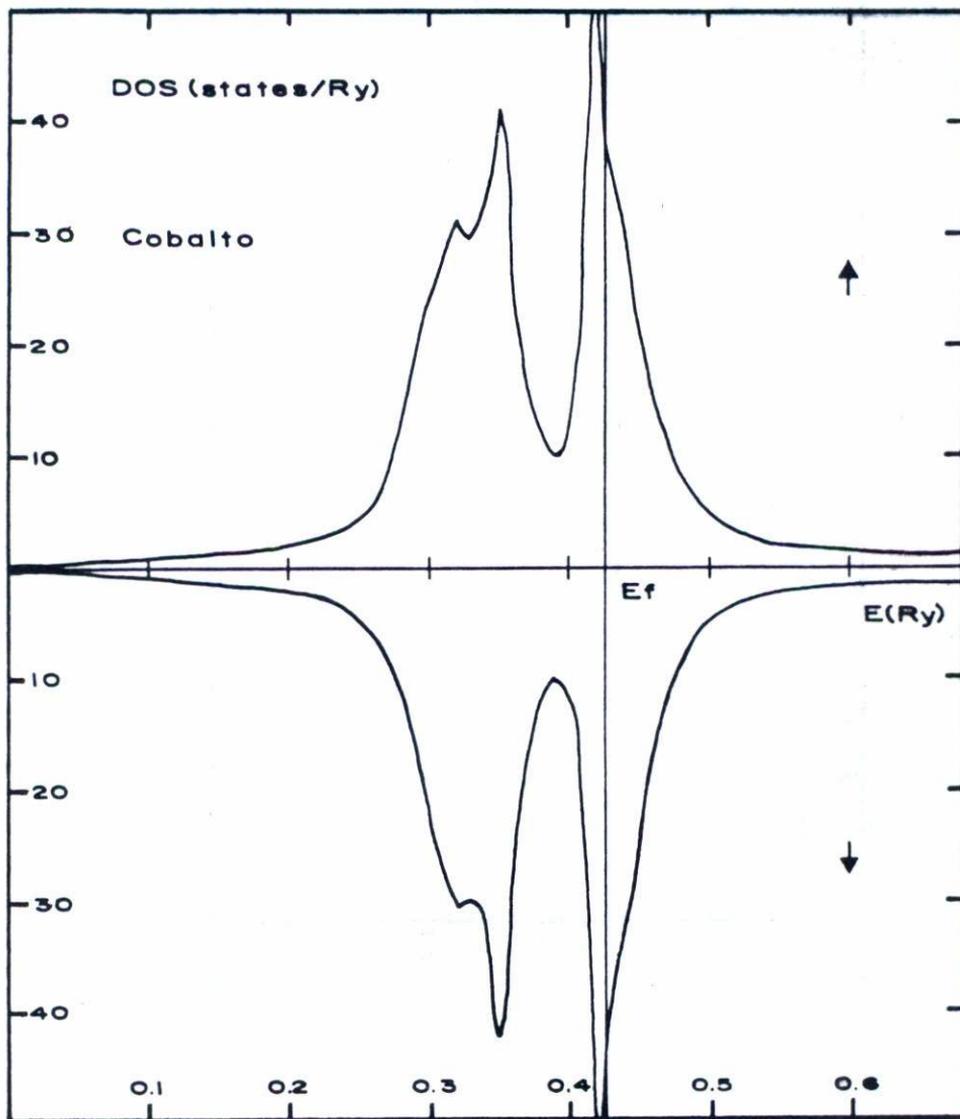


Fig. 9. Densidad de estados. Cobalto. Se presentan dos bandas con ocupaciones iguales.

los que se encuentra que la alta densidad de estados al nivel de Fermi, que será casi totalmente responsable de la presencia de momentos permanentes, tiene fundamentalmente carácter "d" (al nivel de Fermi  $MSR_d \approx 2.5$ ). Finalmente el criterio de estabilidad magnética local (Fig. 11) indica una zona muy amplia de inestabilidad, o sea la formación de un momento magnético localizado bien adentro del radio de la esfera de Wigner-Seitz del átomo. Estos valores de  $1 - \gamma(q)I(r)$ , que es el denominador en la expresión para la susceptibilidad local (75), miden el "tamaño" de la divergencia en la susceptibilidad y proporcionan una idea de la facilidad con que el material perderá su momento magnético (por ejemplo con la temperatura) revelando para el del cobalto una gran "dureza".

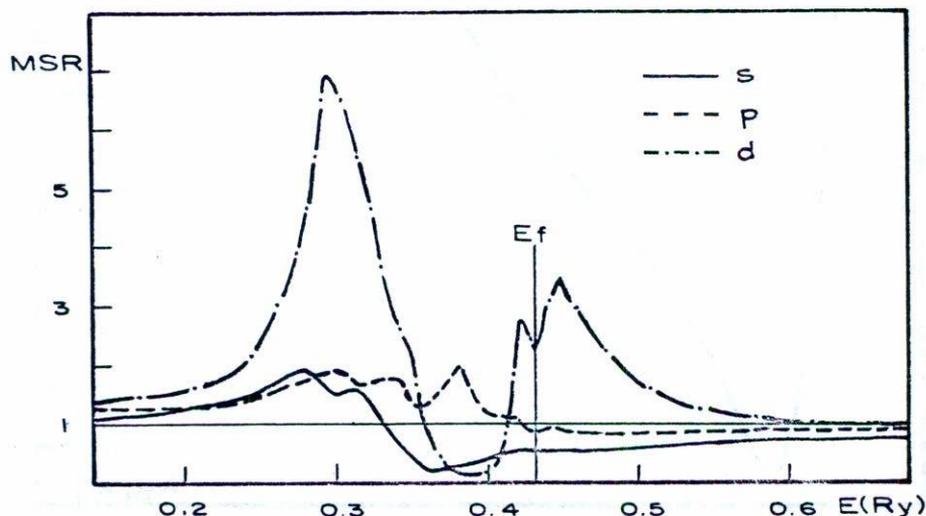


Fig. 10. Coeficientes de dispersión múltiple. Cobalto. Si bien el nivel de Fermi cae en un mínimo local del coeficiente d, el exacerbamiento de ese estado es aproximadamente 25.

La fase  $\alpha$  del hierro fue tratada, a semejanza del cobalto, sin asignarle ningún momento magnético a los átomos, obteniéndose un resultado similar para el criterio de estabilidad magnética (Fig. 12): formación de momento local; sin embargo, se observa una diferencia importante, la "dureza" del momento magnético en hierro es mucho menor que en el cobal-

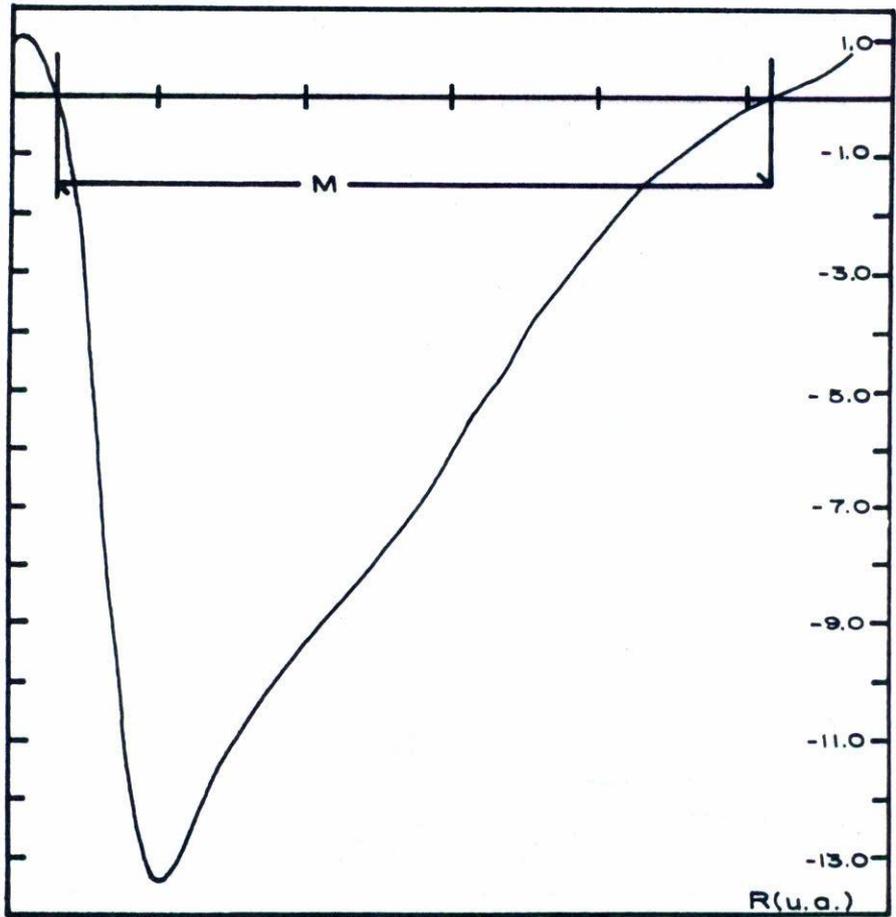


Fig. 11. Criterio de estabilidad magnética. Cobalto. La región marcada con M es aquella en la que se formará el momento magnético. Nótese que el mínimo es de -13 unidades.

to, situación que se reflejará en algunas de las propiedades del metal (por ejemplo, insistimos en la temperatura de Curie). El siguiente cálculo

lo fue realizado para un hierro metálico al que se le ha asignado a priori un momento magnético, por ocupación desigual de los estados de espines diferentes, de magnitud 2.2 electrones/átomo. La densidad de estados para este metal se muestra en la Fig. 13, en la que se ha hecho un análisis por simetría que establece claramente la conexión entre estados atómicos y bandas en materia condensada<sup>(8)</sup>. En la Fig. 14 se muestra el criterio de estabilidad magnética local para este sistema; la existencia de un momento magnético de esa magnitud vuelve al sistema estable, incluso localmente a toda distancia.

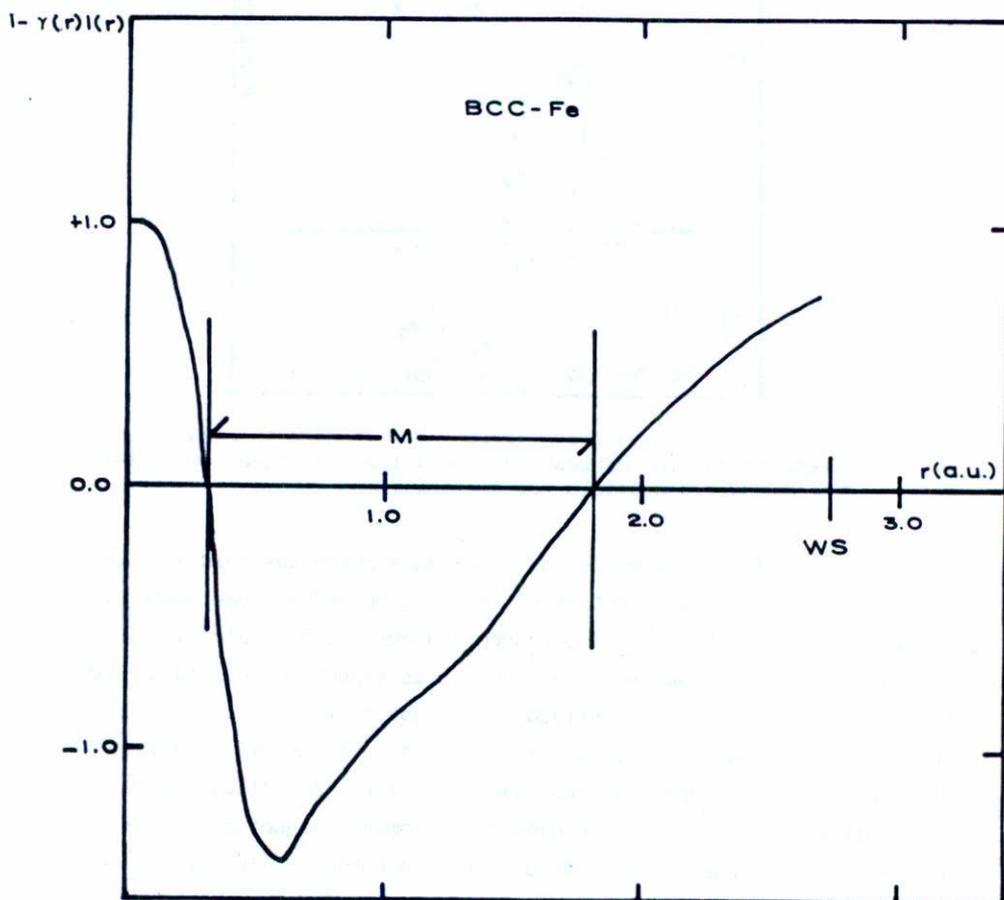


Fig. 12. Criterio de estabilidad magnética. Hierro  $\alpha$ . La región marcada con M es aquella en la que se formará el momento magnético. Nótese que el mínimo es de -1.3 unidades.

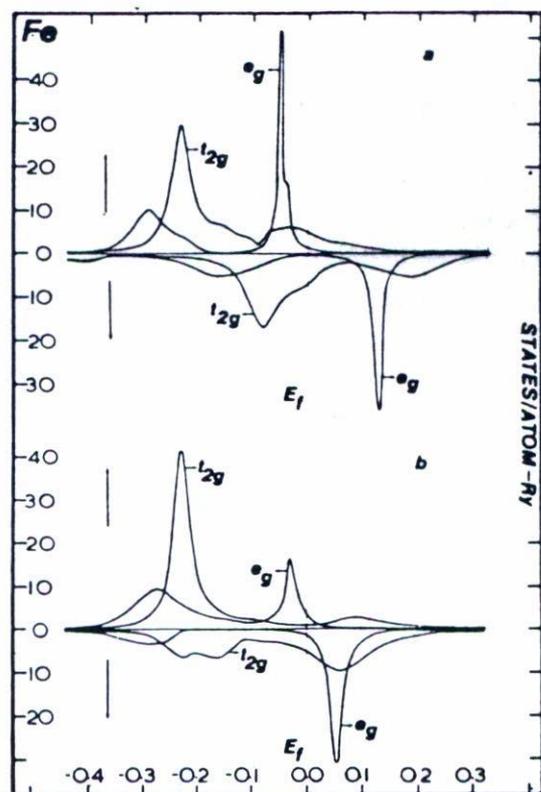


Fig. 13. Densidad de estados para hierro  $\alpha$  con un momento magnético de 2.2 electrones/átomo, correspondiente a los electrones de carácter  $d$  mostrando su análisis por simetría.

Presentamos finalmente los resultados obtenidos para la aleación  $\text{TiBe}_2$ . Las Figs. 15 y 16 muestran el criterio de estabilidad magnética local para el titanio y el berilio respectivamente en esta aleación. Se observa la existencia en ambos casos de momentos magnéticos que tienen una naturaleza distinta a los encontrados para cobalto y hierro. Estos se encuentran en una zona muy cercana a la frontera de la esfera de Wigner-Seitz, que permite suponer su presencia en la zona intersticial en el sólido; contribuyendo no a la formación de un momento magnético localizado (en el sentido del que se presenta en hierro o cobalto) sino de uno de carácter deslocalizado o itinerante.

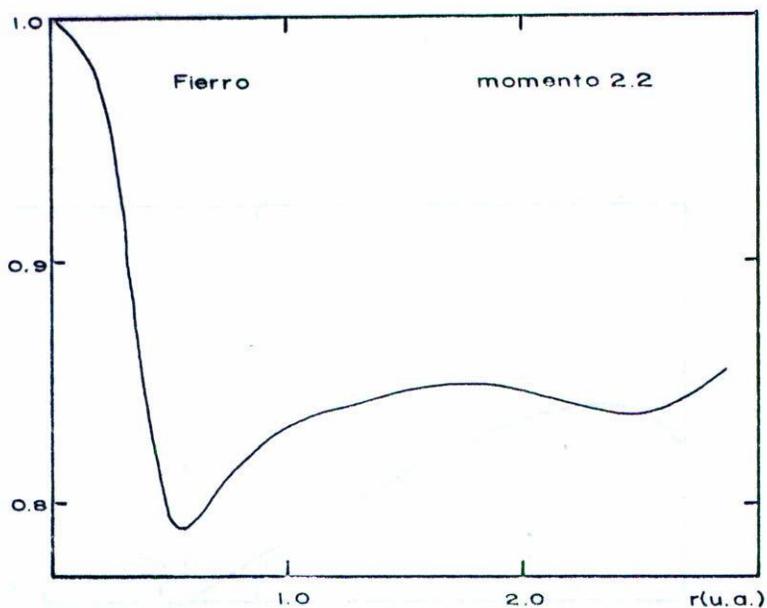


Fig. 14. Criterio de estabilidad magnética para hierro  $\alpha$  con momento magnético de 2.2 electrones/átomo. Nótese la ausencia de inestabilidad.

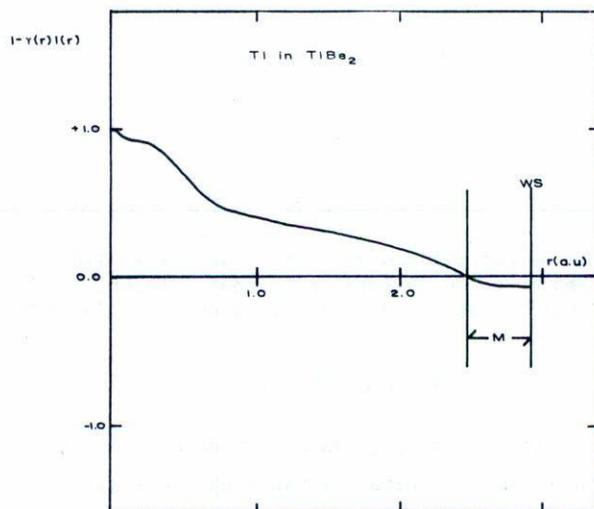


Fig. 15. Criterio de estabilidad magnética para Ti en  $\text{TiBe}_2$ . La M designa la región donde se forma el momento magnético. Nótese que es la región cercana a la frontera de la celda de Wigner-Seitz.

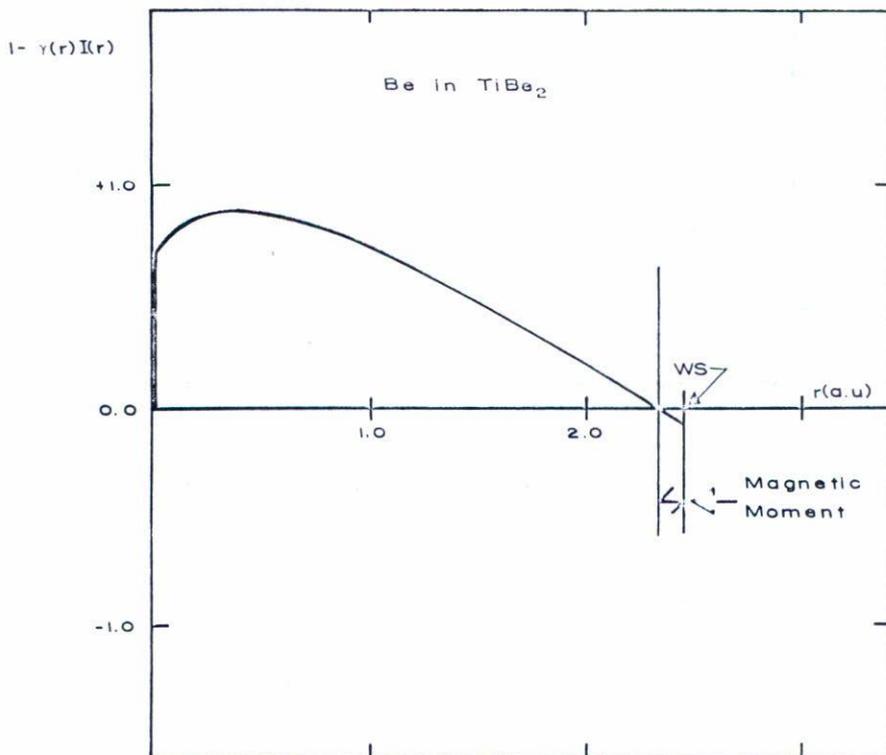


Fig. 16. Criterio de estabilidad magnética para Be en  $\text{TiBe}_2$ . La M designa la región donde se forma el momento magnético. Nótese que es la región cercana a la frontera de la celda de Wigner-Seitz.

#### 4. CONCLUSIONES

Hemos presentado en este trabajo un estudio de la estructura electrónica de materiales en una forma apropiada para discutir la susceptibilidad magnética del espín y la eventual formación de momentos magnéticos localizados o itinerantes. En trabajos anteriores<sup>(7,8,9,1)</sup> se presentaron

otros puntos de vista como son el de la autoconsistencia en el cálculo de un material con un cierto momento magnético o el de la minimización de la energía total (energía libre total mínima en su caso) para decidir sobre la magnetización de un material.

Como se ha visto, un criterio mucho más sensible y que conduce directamente tanto a la susceptibilidad como a la magnetización, es el de la densidad local de susceptibilidad que permite, además, conocer las regiones donde se formará un momento magnético. No hemos discutido aquí, y será objeto de una serie posterior de publicaciones, otros aspectos de la relación entre el enlace químico y el magnetismo, por ejemplo, la interacción entre momentos magnéticos por la formación de orbitales en materiales como el  $\text{Co}_5\text{Gd}$  que no puede ser estudiado vía un análisis RKKY tradicional.

#### REFERENCIAS

1. J. Keller, M. Castro, A.L. de Paoli, *J. Appl. Phys.* 53, No. 12 (1982) 8850.
2. B.D. Patterson, J. Keller, *Hyperfine Interactions* 6 (1979) 73.
3. J. Keller, A. Schenck, *Hyperfine Interactions* 6 (1979).
4. A. Aguilar-Ancona, J.L. Gázquez, J. Keller, *Chem. Phys. Lett.* 96, No. 2 (1983) 200.
5. J. Keller, *Intern. J. Quantum Chem.* 9 (1975) 583.
6. J.L. Gázquez, E. Ortiz, J. Keller, *Intern. J. Quantum Chem.* 135 (1979) 377; "Density Functional Theory", J. Keller and J.L. Gázquez, Eds., *Lecture Notes in Physics*, Springer Verlag 187 (1983).
7. A Pisanty, E. Orgaz, C. de Teresa, J. Keeler, *Physica* 102B (1980) 78.
8. C. Amador, C. de Teresa, J. Keller and A. Pisanty, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 55 (1981).
9. J. Keller, A. Garritz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 39 (1978).
10. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons., N.Y. (1970).
11. S.H. Vosko y J.P. Perdew, *Can. J. Phys.*, 53 (1975) 1385.
12. P. Hohenberg y W. Hohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) 3864.
13. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
14. J.F. Janak, *Phys. Rev.* B16 (1977) 255.
15. A. Pisanty, Tesis Profesional, Fac. Química, UNAM (1977).
16. C. de Teresa, Tesis Profesional, Fac. Química, UNAM (1978).
17. J. Arango, Tesis Profesional, Fac. Química, UNAM (1977).
18. D. Liberman, J.T. Waber y D.T. Cromer, *Phys. Rev.* 137 (1964) A27.