

## Tesis de Posgrado

# Estructura electrónica de superconductores de alta temperatura crítica

Saúl, Alberto Andrés

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Saúl, Alberto Andrés. (1990). Estructura electrónica de superconductores de alta temperatura crítica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2359\\_Saul.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2359_Saul.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Saúl, Alberto Andrés. "Estructura electrónica de superconductores de alta temperatura crítica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2359\\_Saul.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2359_Saul.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Física

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE SUPERCONDUCTORES  
DE ALTA TEMPERATURA CRITICA

por

Alberto Andrés Saúl

Director de Tesis : Dra. Mariana D. Weissmann

Lugar de Trabajo : División Física de Sólido  
Departamento de Física  
Comisión Nacional de Energía Atómica

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de  
Doctor en Ciencias Físicas

Septiembre 1990



- 2359 -  
of 2  
Weissmann

a Gladys

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la División Física del Sólido del Departamento de Física de la CNEA por brindarme el lugar de trabajo y la infraestructura necesaria para llevar a cabo esta Tesis.

Al personal de la División Física del Sólido por hacer de ésta un lugar de trabajo agradable.

A los 'colegas' tesistas : Alfredo Levy Yeyati, Gustavo Stolovitzky, Sebastian Gonçalvez, Claudio Mirasso, Horacio Castillo, Marcelo Grynberg, Pablo Levy, Daniel Vega y Francisco Parisi por haber contribuido de diversas maneras con la realización de ésta Tesis.

A la Dra. Ana María LLois por la ayuda imprescindible durante el primer año de lucha contra el programa FORTICON y las variantes del Hückel.

Por último, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la directora de esta Tesis, la Dra. Mariana Weissmann. Muchas son las razones por las que es preciso agradecerle. Empezando por los certeros consejos sobre como lidiar con las burocracias de instituciones varias. Porque estuvo siempre dispuesta y 'a mano' para discutir el trabajo cuando todo era confuso. Porque me llevo como enseñanza casi toda la física que se puede leer en este trabajo pero también, porque es fácil aprender de su actitud profesional, de su incansable prédica sobre las cosas en que se debe poner el acento, y de algún que otro ZAASSS!! de antología.

## INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I : Cálculos de estructura electrónica en grupos $(\text{CuO}_n)^m$ .	7
I.1) INTRODUCCION	8
I.2) EL METODO ITERATIVO EXTENDIDO DE HÜCKEL	9
I.3) CALCULOS EN CLUSTERS	13
I.3.1) Cálculo de la molécula $\text{CuO}$ . Decisión acerca de la variante a utilizar.	13
I.3.2) Cálculos en grupos $(\text{CuO}_n)^m$ . Ocupación de orbitales y transferencia de carga.	18
I.3.3) Estimación del $U$ de Hubbard.	30
I.3.4) Análisis de las autofunciones. Comparación con experimentos de fotoemisión.	35
I.4) CONCLUSIONES	51
CAPITULO II : Cálculos de gradiente de campo eléctrico.	53
II.1) INTRODUCCION	54
II.2) METODO DE CALCULO	55
II.3) CALCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO EN $(\text{CuO}_n)^m$ . EXPERIENCIAS DE NQR.	60
II.4) CALCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO EN $(\text{FeO}_n)^m$ . EXPERIENCIAS DE ESPECTROSCPIA MOSSBAUER.	67
II.5) CONCLUSIONES	72
CAPITULO III : Cálculos de correlación angular de radiación en la aniquilación de positrones (2D-ACPAR).	75
III.1) INTRODUCCION	76

III.2) METODO DE CALCULO	78
III.3) RESULTADOS	87
III.4) CONCLUSIONES	95
CONCLUSIONES GENERALES	97
APENDICE	100
REFERENCIAS	104

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

*'En los últimos años ha habido un creciente interés en el estudio de.....'*

Como es sabido, toda tesis que se precie de tal debe comenzar con una frase similar a la anterior; la idea es tratar de convencer a los lectores de que el tema en cuestión es *moderno* y que además *preocupa* a la comunidad científica.

En este caso, la condición de modernidad se cumple estrictamente, ya que los descubrimientos de materiales superconductores con temperaturas críticas de 30K (Bednorz y Müller, 1986) y 90K (Wu et al, 1987) son evidentemente recientes.

En lo que respecta a la preocupación de la comunidad científica respecto a este tema, llamar *creciente interés* a la *fiebre publicadora* que se originó en los años siguientes al descubrimiento experimental, es decir bastante poco. Desde el punto de vista teórico durante los primeros años era común la presencia de tres o cuatro trabajos en cada número quincenal o mensual de las principales revistas de física del sólido, algunos de ellos escritos por especialistas en temas tales como física de partículas o campos. Desde el punto de vista experimental, es posible que no se mienta si se dice que estos materiales son los únicos que fueron estudiados por todas y cada una de las técnicas experimentales disponibles en nuestros días. Lo interesante del caso es que la mayoría de ellas encontraba comportamientos interesantes, adicionales a la superconductividad que justificaron estudios posteriores.

Se denominan superconductores de alta temperatura crítica a un conjunto de materiales cerámicos con estructuras derivadas de la de perovskita (R. M. Hazen, 1988). El descubrimiento original de Bednorz y Müller de superconductividad por encima de los 30K produjo un enorme impacto por sus implicancias en física básica,

como en sus potenciales aplicaciones tecnológicas. El descubrimiento disparó una carrera (exitosa) en busca de materiales con temperaturas críticas cada vez altas. En la siguiente tabla se puede ver una lista de las temperaturas críticas y fórmulas químicas de algunos de los materiales reportados hasta el momento.

COMPUESTO	$T_c$ aprox. (K)	REFERENCIA
$La_{2-z}Ba_zCuO_4$	30	J.G.Bednorz, K.A.Müller, Z.Phys. <b>B64</b> , 189 (1986)
$La_{2-z}Sr_zCuO_4$	35	R.J.Cava et al, Phys.Rev.Lett. <b>58</b> , 408 (1987)
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	90	M.K.Wu et al, Phys.Rev.Lett. <b>58</b> , 908 (1987)
$YBa_2Cu_4O_8$	80	J.Kwo et al, Appl.Phys.Lett. <b>52</b> , 1625 (1988)
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85	M.A.Subramanian et al, Science <b>239</b> , 1015 (1988)
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$	110	J.M.Tarascon et al, Phys.Rev. <b>B37</b> , 9382 (1988)
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	100	Z.Z.Sheng et al, Nature <b>332</b> , 138 (1988)
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$	125	R.M.Hazen et al, Phys.Rev.Lett. <b>60</b> , 1657 (1988)
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	30	R.J.Cava et al, Nature <b>332</b> , 814 (1988)
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	24	Y.Tokura et al, Nature <b>337</b> , 345 (1989)
$Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO_4$	30	J.Akimitsu et al, Jpn.J.Appl.Phys. <b>27</b> , L1859 (1989)

Estos cerámicos son óxidos mixtos, con estructura tetragonal u ortorrómbica con un eje c bastante mayor que los otros dos. La mayoría de ellos contienen planos Cu-O separados por otros planos de metal sólomente o de metal y oxígeno. Los planos Cu-O son probablemente los responsables de la superconductividad mientras que los otros componentes metálicos juegan un papel diferente en los distintos compuestos. Por ejemplo, en  $La_{2-z}M_zCuO_4$  (M = Sr o Ba), la cantidad de Sr o Ba controla el dopaje de los planos Cu-O con agujeros y modifica significativamente la  $T_c$ . Mientras que en  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  el Y puede ser sustituido por una larga lista de tierras raras sin cambiar mucho la  $T_c$  (P. H. Hor et

al, 1987). En este material el dopaje de los planos Cu-O está controlado por el contenido de oxígeno  $x$ .

Experimentalmente estos cerámicos son relativamente fáciles de fabricar pero difíciles de caracterizar y reproducir, principalmente en lo que se refiere al contenido de oxígeno y su ordenamiento en la estructura. Esta disponibilidad de muestras, no del todo bien caracterizadas, fue quizá la principal responsable de la gran cantidad de trabajos experimentales con resultados incongruentes que surgieron en los primeros años de investigación (1987 a 1989). Posteriormente, el dominio más detallado de las técnicas de fabricación y de medición del contenido de oxígeno, así como la posibilidad de obtener monocristales permitió lograr una mayor coherencia.

Dentro de los trabajos teóricos surgieron dos grandes tendencias : los que trataban de comprender la fenomenología de los materiales en su estado normal (por encima de  $T_c$ ) y aquellos que trataban de encontrar el mecanismo responsable de la superconductividad.

En el primer grupo están, por ejemplo, los cálculos de bandas, los relacionados con el intento de explicación de alguna de las múltiples transiciones que muestran estos materiales : ortorrómbica-tetragonal, metal-semiconductor, paramagnética-anti-ferromagnética, la interpretación de las espectroscopías como XPS, EPR, Auger, UPS, Mössbauer, etc.,

En el segundo se encuentra : la propuesta de P. W. Anderson (1987) de uniones de valencia resonantes (*resonant valence bond*), diferentes variantes del Hamiltoniano de Hubbard (C. M. Varma et al, 1987) o los últimos intentos a partir de excitaciones de spin fraccionario (*cualquierones o anyons*) (E. Fradkin, 1990). Aún cuando estas propuestas teóricas con Hamiltonianos modelo se distancian en mayor o menor medida de las características particulares de estos materiales, todas ellas necesitan de algún

conocimiento mínimo sobre la estructura electrónica del material en su estado normal.

El trabajo de esta tesis se inscribe dentro del primer grupo de trabajos teóricos. Estudiamos la estructura electrónica de los superconductores de alta  $T_c$  en su estado normal y comparamos nuestros resultados con algunos experimentos disponibles con la doble intención de ayudar en la interpretación de los que aún presentan dudas y como una forma de probar la validez de las aproximaciones de nuestros cálculos. Centramos nuestra atención en el compuesto con ytrio :  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Los cálculos se realizaron en grupos pequeños de pocos átomos utilizando métodos semiempíricos de la química teórica. Con ellos obtuvimos información acerca de la distribución energética de los estados y sobre las características de las funciones de onda, que comparamos con experimentos como los de fotoemisión. También realizamos cálculos del gradiente de campo eléctrico para interpretar experimentos de resonancia cuadrupolar nuclear (NQR) y de espectroscopía Mössbauer y otros cálculos de la distribución de momentos del par de radiación emitido en experimentos de aniquilación de positrones.

Un problema adicional con el que tuvimos que tratar durante el desarrollo de esta tesis fué el de la sobreabundancia de bibliografía. Las referencias que mencionaremos son sólo el conjunto de trabajos que según nuestro criterio son los más importantes.

Para una mayor claridad en la exposición hemos organizado el trabajo de esta tesis en tres capítulos para culminar cerrando con las conclusiones generales.

En el CAPITULO I) se explica someramente el método semiempírico de cálculo utilizado y se presentan los resultados de

distribución de niveles y simetría de las funciones de onda para grupos conteniendo el Cu y sus oxígenos primeros vecinos. Se estima el parámetro de repulsión culombiana intrasitio ( $U$  de Hubbard) y se comparan los resultados con experimentos de fotoemisión.

En el CAPITULO II) se calcula el gradiente de campo eléctrico en los sitios del Cu para comparar con experiencias de NQR y de Fe para comparar con las de Mössbauer.

En el CAPITULO III) calculamos la distribución angular de radiación en la aniquilación de positrones a partir de las autofunciones electrónicas obtenidas en el Capítulo I) y de una autofunción variacional para el positrón.

Existe además un APENDICE que contiene las fórmulas necesarias para calcular la contribución local de los elementos del tensor gradiente de campo eléctrico a partir de cálculos LCAO en metales de transición.

## CAPITULO I

CALCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRONICA EN GRUPOS  $(\text{CuO}_n)^m$

## CAPITULO I

### I.1) INTRODUCCION

Al momento en que comenzamos nuestros cálculos de estructura electrónica de los superconductores de alta  $T_c$ , comenzaron también a aparecer en la literatura intentos de explicar el mecanismo de la superconductividad utilizando Hamiltonianos modelo. Una de las motivaciones de los cálculos en grupos pequeños es la de estimar los parámetros necesarios para usar en esos modelos. En particular, algunos de ellos (C.M.Varma 1987, J.E.Hirsch 1988, C.A.Balseiro 1988, E.R.Gagliano 1987 y H.Castillo 1989) consideran a los electrones en una red cuadrada bidimensional formada por átomos de Cu y O (Hamiltonianos tipo Hubbard). Estos planos representan, por ejemplo, los que aparecen en el  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  o en el  $La_{2-y}(Sr,Ba)_yCuO_4$ . Los parámetros típicos de entrada para estos cálculos son : las energías de sitio de los orbitales  $3d$  del Cu ( $\epsilon_d$ ) y  $2p$  del O ( $\epsilon_p$ ), los términos de 'hopping' ( $t_{pd}$ ), los términos de repulsión 'intrasitio' ( $U_{dd}$  y  $U_{pp}$ ) y los de repulsión 'intersitio' ( $U_{dp}$ ). Incluso es necesario proponer un estado de vacío, es decir suponer cuál es la configuración electrónica de los átomos previa a considerar las interacciones de muchos cuerpos. Algunos de estos parámetros ( $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_p$  o  $t_{pd}$ ) pueden obtenerse a partir de cálculos de bandas tradicionales tomando, por ejemplo, como energías de sitio la ubicación de los centros de banda y los anchos de banda como una estimación de los términos de hopping. En cambio, los términos de repulsión involucran estimar diferencias de energía de excitaciones localizadas (por ejemplo, cuánto cuesta agregar otro electrón a un dado átomo o cuánto cuesta transferir un electrón de un átomo a otro) y no es obvio como hacerlo a partir de las bandas. En un cálculo con grupos (clusters) esas excitaciones localizadas son fáciles de

representar.

Otro problema en el que un cálculo con grupos puede ayudar es en estimar el grado de covalencia. Por ejemplo, en dichos modelos se solía considerar a los oxígenos con carga -2, es decir, en una configuración  $(2s^2 2p^6)$  y a los cobres con carga +2 en configuración  $(3d^9)$  y se suponía también que los estados cercanos al nivel de Fermi eran uniones entre los orbitales  $O_p(\sigma)$  con los  $Cu d(x^2-y^2)$ . Para conocer la ocupación de los orbitales atómicos y el tipo de unión es más claro usar resultados de cálculos en clusters que los de bandas.

Estas fueron en resumen algunas de las razones que nos decidieron a atacar el problema de la estructura electrónica de los superconductores de alta temperatura crítica desde un punto de vista más químico, con cálculos en grupos y usando métodos de Química Teórica.

## 1.2) EL METODO ITERATIVO EXTENDIDO DE HÜCKEL

El método que utilizamos es el Iterativo Extendido de Hückel que es esencialmente un LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos) que no presupone que la base sea ortogonal y con elementos de matriz en el Hamiltoniano dependientes de la ocupación de los orbitales atómicos. Los cálculos con grupos los realizamos con el programa FORTICON8 (Programa Número 344) de la Biblioteca QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange), los parámetros que utilizamos para el cálculo fueron los standard sugeridos por los autores del programa (J.Howell, A.Rossi, D.Wallace, K.Haraki y R.Hoffmann). Estos parámetros fueron obtenidos por los autores a través de una larga experiencia calculando una enorme cantidad de moléculas.

En esta sección explicaremos el método y en la siguiente la aplicación a los grupos de Cu y O.

En este esquema la  $n$ -sima función de onda se escribe como :

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_i \sum_{\alpha i} C_{n,\alpha i} \phi_{\alpha i}(\vec{r}) \quad (I.1)$$

donde  $\alpha i$  recorre los orbitales de valencia del átomo  $i$ .  $\alpha i = (N, \ell, m)$  es un índice compuesto por el número cuántico principal ( $N$ ), el momento angular ( $\ell$ ) y su componente  $z$  ( $m$ ). La función de onda atómica  $\phi_{\alpha i}(\vec{r})$  se considera en la aproximación de Slater, sin nodos en la parte radial pero con dos exponenciales para poder describir mejor el comportamiento lejos del núcleo :

$$\phi_{N\ell m}(\vec{r}) = r^{N-1} \left[ N_1 \exp(-\gamma_1 r) + N_2 \exp(-\gamma_2 r) \right] Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (I.2)$$

$N_1$  y  $N_2$  son constantes de normalización e  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  el esférico armónico . Los coeficientes  $C_{n,\alpha i}$  se obtienen de resolver la ecuación secular

$$\sum_i \sum_{\alpha i} C_{n,\alpha i} ( H_{\alpha i, \beta j} - E_n S_{\alpha i, \beta j} ) = 0 \quad \forall \beta j \quad (I.3)$$

en forma autoconsistente ya que los elementos de matriz del Hamiltoniano dependen de los coeficientes  $C_{n,\alpha i}$  en una forma que explicitaremos un poco más adelante.  $E_n$  es la energía correspondiente a la autofunción molecular  $\psi_n(\vec{r})$  y  $S_{\alpha i, \beta j}$  la integral de solapamiento (overlap) entre el orbital  $\alpha$  del átomo  $i$  y el orbital  $\beta$  del átomo  $j$ .

En este esquema de cálculo la ocupación del orbital  $\alpha i$  ( $\rho_{\alpha i}$ ), la diferencia de ocupación con respecto a la atómica ( $\delta\rho_{\alpha i}$ ) y la carga total en el átomo  $i$  ( $Q_i$ ), se calculan de la siguiente forma (Mulliken, 1955) :

$$\rho_{\alpha i} = \sum_j \sum_{\beta j} S_{\alpha i, \beta j} D_{\alpha i, \beta j} \quad (I.4)$$

$$\delta\rho_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} - Z_{\alpha i} \quad (I.5)$$

$$Q_i = - \sum_{\alpha i} \delta\rho_{\alpha i} \quad (I.6)$$

$$D_{\alpha i, \beta j} = \sum_n \eta_n C_{n, \alpha i} C_{n, \beta j} \quad (I.7)$$

donde  $Z_{\alpha i}$  es el número de electrones del orbital atómico  $\alpha i$  en el átomo libre,  $D_{\alpha i, \beta j}$  es la matriz densidad y  $\eta_n$  es la ocupación de la autofunción molecular  $\psi_n(\vec{r})$  ( $\eta_n = 0, 1, 2$ ).

Existen varias formas de utilizar el método de Hückel dependiendo de la parametrización que se utilice para el Hamiltoniano :

#### 1) Método extendido de Hückel

En esta aproximación los elementos diagonales se toman constantes (esta variante del método no es iterativa) y en general iguales a los potenciales de ionización de cada orbital atómico.

$$H_{\alpha i, \alpha i}^{(1)} = - I_{\alpha i} \quad (I.8)$$

y los elementos no diagonales se toman proporcionales a las integrales de overlap  $S_{\alpha i, \beta j}$  :

$$H_{\alpha i, \beta j}^{(1)} = \kappa/2 ( H_{\alpha i, \alpha i}^{(1)} + H_{\beta j, \beta j}^{(1)} ) S_{\alpha i, \beta j} \quad (I.9)$$

donde  $\kappa=1.75$  es una constante (Hoffmann, 1963).

#### 2) Método extendido de Hückel con iteración en la carga.

En esta aproximación los elementos diagonales del Hamiltoniano dependen de la carga del átomo correspondiente en forma cuadrática:

$$H_{\alpha i, \alpha i}^{(2)} = - ( A_{\alpha i} Q_i^2 + B_{\alpha i} Q_i + C_{\alpha i} ) \quad (I.10)$$

y los elementos no diagonales dependen también cuadráticamente con la carga de los átomos en cuestión a través de los elementos diagonales según la Fórmula (I.9). La dependencia con la carga de los elementos diagonales puede comprenderse si tenemos en cuenta que el término cuadrático es una pequeña corrección y que los parámetros son todos positivos, por lo tanto la dependencia lineal sube el nivel atómico en caso que ya se tenga un electrón de más (carga negativa) y lo baja en caso que se haya entregado (carga positiva). Representa por lo tanto, la interacción repulsiva electrostática entre electrones en el mismo sitio.

El cálculo se realiza en forma iterativa hasta lograr convergencia en la ocupación de los orbitales atómicos ( $\rho_{\alpha i}$ ).

3) Método extendido de Hückel con iteración en la carga y corrección de Madelung

En este caso, además de la parametrización anterior, se agrega la interacción electrostática entre un átomo y sus vecinos, que no son neutros por efecto de la transferencia parcial de carga:

$$H_{\alpha i, \alpha i}^{(3)} = H_{\alpha i, \alpha i}^{(2)} + \sum_{j \neq i} \sum_{\beta j} g_{\alpha i, \beta j} \delta \rho_{\beta j} \quad (\text{I.11})$$

donde

$$g_{\alpha i, \beta j} = \left[ \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2 + \left( \frac{g_{\alpha i} + g_{\beta j}}{2 g_{\alpha i} g_{\beta j}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{I.12})$$

$r_{ij}$  es la distancia entre el átomo  $i$  y el  $j$  (en Å),  $r_0 = 14.3995(\text{Å}/V)$  una constante y los elementos  $g_{\alpha i}$  son parámetros de entrada para el cálculo que dan como resultado un apantallamiento a la dependencia estrictamente coulombiana  $1/r_{ij}$ .

Si la molécula tiene carga total nula los elementos fuera de la diagonal se calculan como antes usando la Fórmula (I.9), si no

la expresión es un poco más complicada :

$$H_{\alpha i, \beta j}^{(3)} = \left[ \frac{x}{2} \left( H_{\alpha i, \alpha i}^{(3)} + H_{\beta j, \beta j}^{(3)} \right) + \frac{1-x}{2} \left( \Delta G_{\alpha i} + \Delta G_{\beta j} \right) \right] S_{\alpha i, \beta j} \quad (I.13)$$

donde :

$$\Delta G_{\alpha i} = - \frac{m}{\text{NELEC}} \sum_j \sum_{\beta j} g_{\alpha i, \beta j} \delta \rho_{\beta j} \quad (I.14)$$

$m$  es la carga neta del grupo (molécula) y NELEC el número total de electrones de valencia. Esta corrección a los elementos no diagonales se introduce para descontar la alteración 'ficticia' de los mismos, que proviene del corrimiento de los diagonales debido a la inclusión de la interacción electrostática. Esto es así, porque cuando el grupo tiene, por ejemplo, exceso de electrones ( $m < 0$ ), la interacción electrostática provoca un aumento en la energía total, que se refleja en un aumento en los elementos diagonales del Hamiltoniano. Por lo tanto, si continuáramos utilizando la Fórmula (I.9) aparecería un aumento 'ficticio' en el término de *hopping* ( $H_{\alpha i, \beta j}$ ).

Como puede verse el término de Madelung también está involucrado en el proceso iterativo, ya que depende de las transferencias de carga de los orbitales atómicos ( $\delta \rho_{\beta j}$ ) y éstos a su vez dependen de los autovectores del Hamiltoniano.

### I.3) CALCULOS EN CLUSTERS

#### I.3.1) Cálculo de la molécula CuO. Decisión acerca de la variante a utilizar.

Para comenzar nos preguntamos si alguna de las tres variantes mencionadas para el cálculo por el método de Hückel sería adecuada. Era importante verificar la importancia de la iteración

en la carga y del término de Madelung ya que en caso de que no fuera necesario incluir estos términos podríamos trabajar con grupos más grandes, pues los tiempos de CPU serían más cortos.

Comparamos nuestros resultados con los obtenidos a partir de cálculos de primeros principios en campo autoconsistente y con interacción de configuraciones para la molécula CuO por Madhavan y Newton (1985) (*ab-initio SCF and CI calculations*). La distancia Cu-O experimental es de 1.725Å (Appelblad 1981), sin embargo Madhavan y Newton obtienen en sus cálculos una distancia de equilibrio de 1.84Å. Nosotros tomamos este último valor para nuestros cálculos, y comprobamos además que las conclusiones no dependían de esta elección.

La configuración electrónica del Cu atómico es :  $[Ar]3d^{10}4s^1$  y la del O :  $[He]2s^22p^4$ , por lo tanto un cálculo LCAO en base mínima debería involucrar solamente a los orbitales 2s y 2p del O y 3d y 4s del Cu. Sin embargo el programa incluye también al orbital 4p del Cu ya que este orbital es casi degenerado con el 4s y además por ser difuso tiene un overlap apreciable con los orbitales de los átomos vecinos y entonces se puebla cuando la carga neta ( $m$ ) es grande.

Los parámetros que usamos para el cálculo se muestran en la siguiente tabla:

	O		Cu		
	2s	2p	4s	4p	3d
N	2	2	4	4	3
l	0	1	0	1	2
m	0	x, y, z	0	x, y, z	$x^2-y^2, 3z^2-r^2$ xy, xz, yz
$\gamma_1$	2.275	2.275	1.95	1.2	5.95
$N_1$	1	1	1	1	0.58
$\gamma_2$	-	-	-	-	2.10
$N_2$	0	0	0	0	0.62
$I_{ai}$	32.3	14.8	7.72	3.98	11.8
$A_{ai}$	0	0	0.942	1.050	1.85
$B_{ai}$	15.2	15.2	8.84	6.639	13.925
$C_{ai}$	33.0	16.4	7.72	3.98	11.8
$g_{ai}$	15.2	15.2	6.5	4.4	13.9

TABLA I.1) Parametros de entrada del Cu y el O para el calculo de moléculas por el metodo extendido de Huckel. El primer grupo son los parametros de la funciones de onda atómicas con los que se calcula la matriz de overlap, mientras que el segundo grupo son los parametros del Hamiltoniano.  $\gamma$  en unidades de  $1/a_0$ . I en eV. A, B y C en unidades de  $V/e$ , V y eV respectivamente y g en V.

En la Tabla I.2) se muestran nuestros cálculos en comparación con los de Madhavan, además de algunos resultados experimentales de Appelblad. Mostramos la transferencia de carga del Cu al oxígeno ( $\Delta Q$ ), la energía ( $\Delta E$ ) y simetría de la primera excitación, las ocupaciones de los orbitales 4s y 3d del Cu y 2p del O y los valores de convergencia de los elementos diagonales del Hamiltoniano ( $H_{ai,ai}$ ).

Experimentalmente Appelblad observa que la primera excitación consiste en promover un electrón de un estado *antibonding*  $O_p(\sigma)-Cu_d(\sigma)$  a otro también *antibonding* pero  $O_p(\pi)-Cu_d(\pi)$ . En nuestro caso si no tenemos en cuenta la iteración en la carga (variante 1) la primera excitación es justamente la contraria,

mientras que coincidimos con su resultado al efectuar el cálculo con las variantes 2 y 3.

	$\Delta Q$	1 <sup>o</sup> excit.		ocupación			$-H_{ai,ai}$ (eV)		
		$\Delta E$	tipo	4sCu	3dCu	2pO	4sCu	3dCu	2pO
sin iter.	1.86	0.42	$\pi \rightarrow \sigma$	.08	9.04	5.87	7.72	11.80	14.80
con iter.	0.33	0.49	$\sigma \rightarrow \pi$	.68	9.89	4.40	10.55	14.68	11.30
c/iter. y Mad.	0.63	0.17	$\sigma \rightarrow \pi$	.44	9.90	4.66	8.95	13.28	10.65
SCF CI	0.73	0.76	$\sigma \rightarrow \pi$	.20	9.93	4.78			
EXP. Appel.		0.98	$\sigma \rightarrow \pi$						

TABLA I.2) Comparación de nuestros cálculos con los de Madhavan (1985) y los experimentales de Appelblad (1981).  $\Delta Q$  es la transferencia de carga.  $\Delta E$  la energía de la primera excitación en eV.  $-H_{ai,ai}$  es el valor de convergencia del elemento diagonal del Hamiltoniano. También mostramos el cambio de simetría en la primera excitación y la ocupación de los orbitales 4s y 3d del Cu y 2p del O.

Vemos que la transferencia de carga es prácticamente de dos electrones si no se considera la dependencia de los elementos del Hamiltoniano con la ocupación de los orbitales. Esto se debe a que los orbitales 4s y 3d del Cu se encuentran energéticamente muy por encima del 2p del O, quedando el Cu en configuración  $4s^0 3d^9$  y el O en capa cerrada  $2s^2 2p^6$ . Sin embargo como puede verse en la Figura I.1) la iteración con la carga tiene el efecto de bajar los niveles del Cu y aumentar los del O de tal forma que el nivel 2pO queda por encima del 3dCu y muy cerca del 4sCu. Como consecuencia de ésto la transferencia de carga es muy baja. El término de Madelung corrige esta disminución brusca mostrando una transferencia de carga más cercana a la reportada por Madhavan.

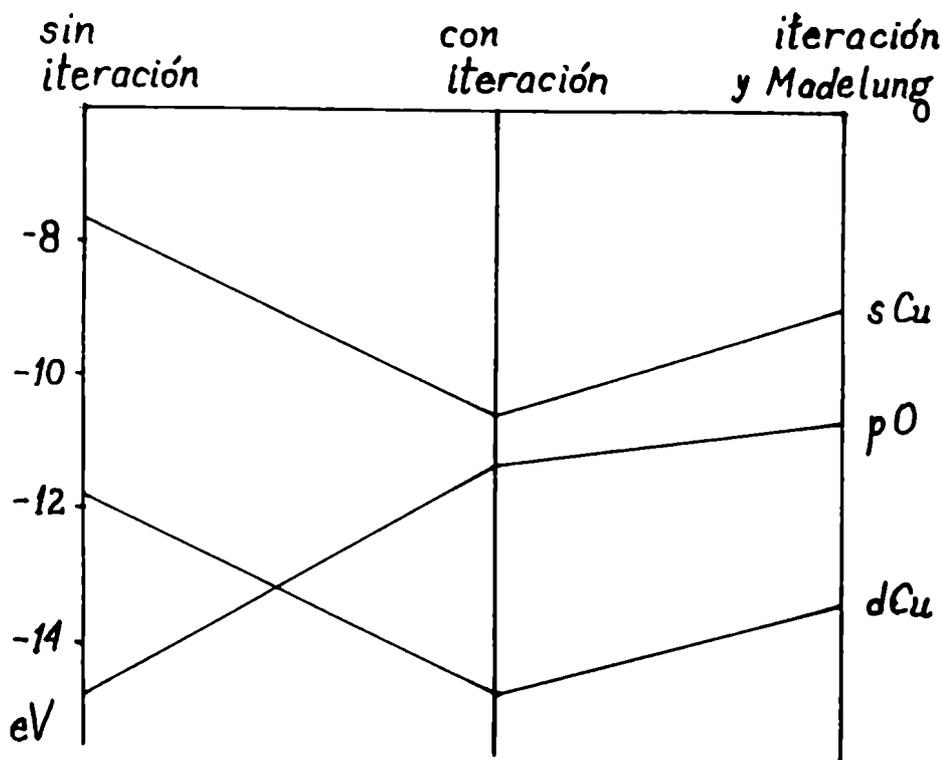


FIGURA I.1) Valores de convergencia de los elementos diagonales  $4s$  y  $3d$  del Cu y  $2p$  del O, para la molécula CuO. Para las tres variantes del método de Huckel mencionadas en la sección I.2).

La ocupación de los orbitales también es más parecida a la de Madhavan si se trabaja con iteración en la carga y término de Madelung, por lo que la configuración  $3d^{10}4s^0$  para el Cu y  $2s^22p^5$  para el O parecen ser las correctas. La energía de la primera excitación es más baja que la experimental y que la encontrada por Madhavan.

Como conclusión de estos cálculos vemos que para reproducir la transferencia de carga y ocupación de los orbitales atómicos la iteración en la carga es fundamental. La inclusión del término de Madelung, además, termina de 'arreglar' la transferencia de carga aunque 'empeora' el  $\Delta E$  de la primera excitación. En este compromiso nosotros optamos por incluir el Madelung ya que la clase de resultados experimentales que trataremos de interpretar

en los siguientes capítulos (Efecto Mossbauer, NQR y 2D-ACPAR) dependen principalmente de las características de las funciones de onda más que de la ubicación de los niveles de energía. Por lo tanto debe entenderse que todos los cálculos de esta tesis fueron realizados con iteración en la carga e inclusión del término de Madelung (METH=3 en el programa FORTICON8).

### I.3.2) Cálculos en grupos $(\text{CuO}_n)^m$ . Ocupación de orbitales y transferencia de carga.

Como primera aproximación comenzamos calculando grupos conteniendo un solo Cu y sus oxígenos primeros vecinos. En esta sección vamos a empezar describiendo la estructura del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , para luego presentar nuestros resultados, que se refieren casi exclusivamente a los grupos que allí aparecen.

Cuando  $x \rightarrow 0$  y por debajo de 600K, la estructura es la ortorrómbica con grupo espacial  $Pmmm$  de la Figura 1.2), los oxígenos O(1) están ordenados formando cadenas y el material es superconductor con la máxima temperatura crítica cercana a 92K y un ancho de transición de 2K (Benio et al, 1987). Al aumentar  $x$  (desoxigenación) los oxígenos de las cadenas desaparecen en forma desordenada, disminuye la temperatura crítica hasta valores cercanos a 30K para  $x=.6$  y aumenta mucho el ancho de la transición. Por encima de  $x=.7$  la estructura cambia a tetragonal de grupo espacial  $P4/mmm$  (los ejes  $a$  y  $b$  se hacen indistinguibles) y el material no presenta transición superconductora (McKinnon et al, 1988 y Jorgensen et al, 1990). A altas temperaturas (por encima de 600-700K) la estructura es también tetragonal (Jorgensen et al, 1987 y 1990). Aún cuando hay un consenso general acerca del comportamiento cualitativo que acabamos de describir, los diferentes autores no están totalmente de acuerdo en los valores precisos de  $x$  y  $T$  en los que se produce la transición ortorrómbica-tetragonal. Estas diferencias se originan en gran

medida por el problema experimental de reproducibilidad y caracterización de las muestras cerámicas. Por eso daremos especial atención a los pocos resultados experimentales que hay con monocristales.

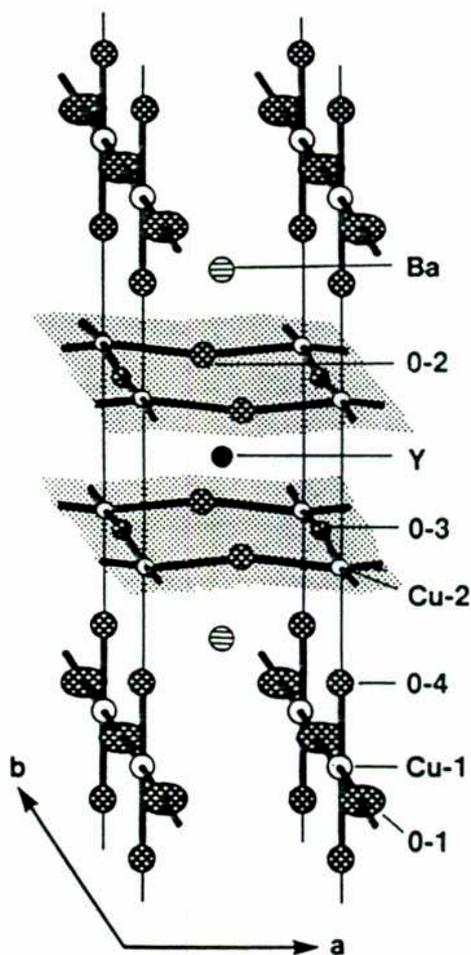


FIGURA I.2) Estructura de la fase ortorrómbica del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , pueden verse los planos formados por el Cu(2), O(2) y O(3) y las cadenas formadas por el Cu(1), O(1) y O(4). Tomado de Beno et al, 1987.

Una pequeña discrepancia aparece también acerca de los parámetros de red, nosotros utilizamos para la fase ortorrómbica los medidos por Beno et al, 1987 :

$$a = 3.8231(1)\text{\AA}, \quad b = 3.8863(1)\text{\AA} \quad c = 11.6809(2)\text{\AA}$$

con los átomos en las siguientes posiciones, en unidades de (a,b,c) :

Atomo	x	y	z
Y	1/2	1/2	1/2
Ba	1/2	1/2	0.1843(3)
Cu(1)	0	0	0
Cu(2)	0	0	0.3556(1)
O(1)	0	1/2	0
O(2)	1/2	0	0.3773(3)
O(3)	0	1/2	0.3789(3)
O(4)	0	0	0.1584(2)

Como puede observarse en la Figura I.2), en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  existen, en la celda unidad, dos sitios para el cobre cristalográficamente diferentes. El Cu(1) que con los O(1) y dos O(4) perpendiculares, forma cadenas a lo largo del eje b, y el Cu(2) que con los O(2) y los O(3) forma los planos que se ven en la figura. Aunque no se muestra en la figura, se suele denominar O(5) al oxígeno faltante en el eje a entre los dos Cu(1). De los tres cobres que forman la celda unidad del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  uno de ellos es Cu(1) y dos son Cu(2), y de los siete oxígenos uno es O(1), dos son O(2), dos O(3) y dos O(4). El material deficiente en oxígeno  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  contiene posiblemente desorden de oxígenos en el plano formado por el Cu(1), el O(1) y el O(5) (Jorgensen et al, 1987); en este caso se ocupa algún O(5) y por lo tanto la suma del número promedio de oxígenos O(1) y O(5) por celda unidad es  $1-x$ .

Los clusters que vamos a estudiar representan al Cu(2) con sus cinco oxígenos vecinos ( $\text{CuO}_5$ ), y al Cu(1) con un número variable de vecinos dependiendo del valor de x. Para  $x=1$  la única configuración posible está representada por el ( $\text{CuO}_2$ ) ya que en este caso no hay oxígenos en el plano de las cadenas (J. D. Jorgensen et al, 1990; J. M. Tranquada, 1988). En forma similar y debido al ordenamiento de los oxígenos en cadenas, para  $x=0$  la

Única configuración posible es el cluster  $(\text{CuO}_4)$ . Mientras que para  $0 < x < 1$  son posibles, en principio, los clusters  $(\text{CuO}_2)$ ,  $(\text{CuO}_3)$ ,  $(\text{CuO}_4)^\perp$  y el  $(\text{CuO}_4)$ . La cantidad de uno u otro tipo de configuraciones en este caso es función de  $x$ , la temperatura e incluso del proceso de fabricación de la muestra (Jorgensen et al, 1987 y Aligia et al, 1988).

Los clusters que mencionamos pueden verse en la siguiente figura :

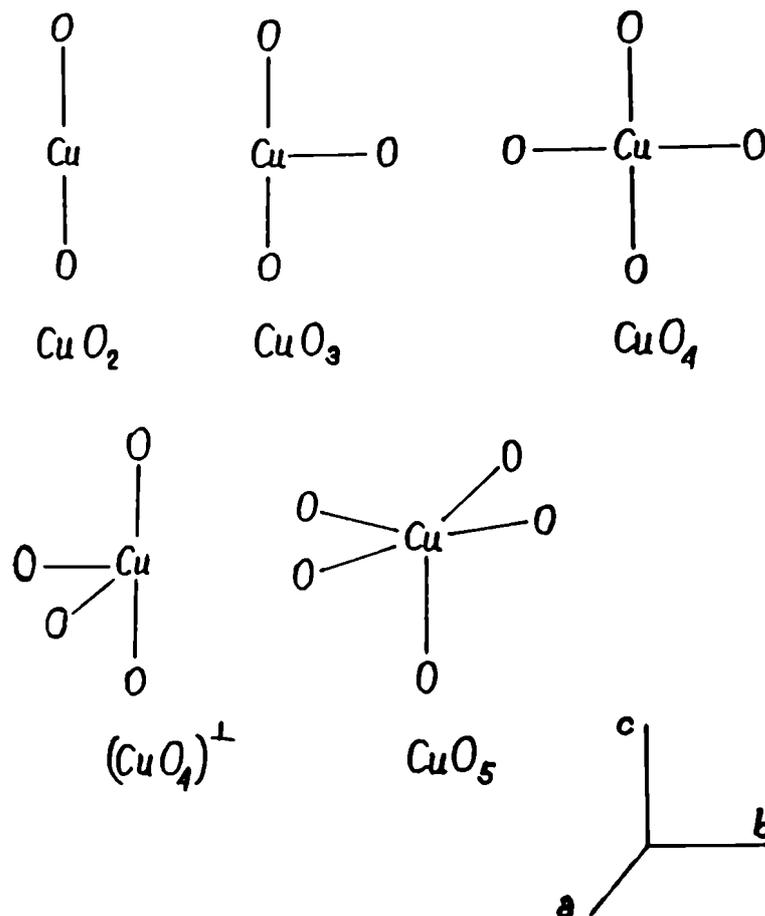


FIGURA I.3) clusters considerados como una primera aproximación al estudio de la estructura electrónica del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . El Cu central y los oxígenos vecinos están identificados según la notación de la Figura I.2)

Un dato de entrada importante para el cálculo es el valor de la carga neta del cluster ( $m$ ). Este valor está por supuesto relacionado con la carga de los átomos del cluster  $m = q_{\text{Cu}} + \sum q_{\text{O}}$ , pero la carga total de los átomos individuales es 'a priori' desconocida, ya que el grado de covalencia será precisamente uno de los resultados del cálculo. Una condición a tener en cuenta en la elección de las cargas de los grupos proviene de pensar que lo que uno está haciendo es tratar de representar una porción del sólido y por lo tanto debe satisfacerse la condición de neutralidad de carga de la celda unidad :

$$q_{\text{Y}} + 2q_{\text{Ba}} + q_{\text{Cu}(1)} + 2q_{\text{Cu}(2)} + (1-x) (q_{\text{O}(1)} + q_{\text{O}(5)}) + \\ + 2q_{\text{O}(2)} + 2q_{\text{O}(3)} + 2q_{\text{O}(4)} = 0 \quad (\text{I.15})$$

Esta ecuación tiene infinitas soluciones, pero un punto de partida posible es considerar (para  $x=0$ ) una configuración totalmente iónica  $q_{\text{Y}}=+3$ ,  $q_{\text{Ba}}=+2$ ,  $q_{\text{Cu}(1)}=+3$ ,  $q_{\text{Cu}(2)}=+2$ ,  $q_{\text{O}}=-2$ . Sin embargo, esta imagen de ionicidad extrema no es compatible con las características del tipo de enlace que uno esperaría desde un punto de vista químico. Por ejemplo, teniendo en cuenta las electronegatividades ( $\chi$ ) de los elementos :  $\chi(\text{Y})=1.2$ ,  $\chi(\text{Ba})=0.9$ ,  $\chi(\text{Cu})=1.9$  y  $\chi(\text{O})=3.5$ , se puede estimar la proporción de carácter iónico de los enlaces utilizando la fórmula de Pauling (1960) :

$$\% \text{ carácter iónico} = 100 \left\{ 1 - e^{-1/4[\chi(\text{A})-\chi(\text{B})]^2} \right\} \quad (\text{I.16})$$

Esta proporción de carácter iónico aunque no tiene una definición rigurosa, puede pensarse como el cociente entre el momento dipolar eléctrico del enlace real y el que tendría el compuesto si fuera totalmente iónico.

En nuestro caso los primeros vecinos son siempre

metal-oxígeno, por lo que el carácter de los enlaces está dado por :

$$Y-O = 73\%$$

$$Ba-O = 82\%$$

$$Cu-O = 47\%$$

Desde un punto de vista químico es muy posible entonces, que los ytrios y barios entreguen totalmente sus electrones de valencia. Esta imagen es apoyada por diversos cálculos de bandas (F.Herman et al, 1987; L.F.Mattheiss et al, 1987; S.Massidda et al, 1987; D.W.Bullett et al, 1987) y de grupos, como los realizados por Chen et al (1988) en el cluster  $Ba_4Cu_2O_7$ . Sin embargo, no debe ocurrir así con los cobres cuyos enlaces con los oxígenos son sólo parcialmente iónicos, como vimos en el caso de la molécula CuO.

De todas formas, nosotros dejamos abierta la posibilidad de diferentes grados de ionicidad, calculando con clusters de diferente carga neta ( $m$ ). Por lo tanto, a lo largo de toda esta tesis la elección de la carga neta de los clusters será un tema recurrente que trataremos de dilucidar.

En la Tabla I.3) mostramos la transferencia de carga, la ocupación de los orbitales atómicos y el valor de convergencia de los elementos diagonales del Hamiltoniano  $4sCu$ ,  $3dCu$  y  $2pO$  para los clusters de la Figura I.3) con diversos valores de la carga neta. A los elementos diagonales del Hamiltoniano se le ha descontado el promedio de los valores  $\Delta G_{\alpha i}$  (Fórmula I.14) calculado sobre todos los orbitales del cluster, con el objeto de poder comparar grupos con diferente carga neta y geometría.

Mostramos solamente resultados de clusters en los que se logró convergencia. Incluimos también, con el objeto de comparación, los resultados para la molécula CuO.

Grupo	m	$q_{Cu}$	$q_O$	ocupación					$-H_{ai,ai}$ (eV)		
				4sCu	4pCu	3dCu	2sO	2pO	4sCu	3dCu	2pO
CuO	0	0.63	-0.63	0.44	0.03	9.90	1.97	4.66	8.95	13.28	10.65
	-1	-0.08	-0.92	0.97	0.24	9.87	1.92	5.00	11.05	13.72	11.03
	-2	-0.94	-1.06	1.44	0.67	9.83	1.89	5.17	13.01	14.11	12.71
	-3	-1.74	-1.26	1.72	1.15	9.87	1.87	5.39	14.83	14.76	13.66
CuO <sub>2</sub>	-1	0.52	-0.76	0.67	0.22	9.59	1.92	4.84	11.60	16.13	13.54
	-2	0.08	-1.04	0.83	0.48	9.61	1.89	5.15	13.08	16.10	13.73
	-3	-0.48	-1.26	0.96	0.85	9.67	1.86	5.40	14.41	15.95	14.26
CuO <sub>3</sub>	-2	0.58	-0.86	0.59	0.45	9.38	1.90	4.96	13.65	18.33	14.65
	-3	0.21	-1.07	0.67	0.74	9.38	1.87	5.20	14.80	18.18	14.97
	-4	-0.28	-1.24	0.81	1.06	9.41	1.86	5.38	15.64	17.64	15.47
	-5	-0.83	-1.39	0.91	1.44	9.48	1.84	5.55	16.38	17.15	16.02
CuO <sub>4</sub>	-3	0.68	-0.92	0.59	0.62	9.11	1.89	5.03	15.05	20.22	16.01
	-4	0.40	-1.10	0.64	0.86	9.10	1.86	5.24	15.89	19.94	16.28
	-5	0.12	-1.28	0.67	1.10	9.11	1.85	5.43	16.58	19.46	16.55
	-6	-0.44	-1.39	0.70	1.77	8.97	1.85	5.54	17.35	19.35	17.48
CuO <sub>4</sub> <sup>⊥</sup>	-3	0.60	-0.90	0.55	0.68	9.17	1.88	5.02	15.05	19.84	15.77
	-4	0.32	-1.08	0.62	0.88	9.18	1.86	5.22	15.87	19.48	16.00
	-5	0.00	-1.25	0.70	1.12	9.18	1.85	5.40	16.59	19.01	16.25
	-6	-0.40	-1.40	0.78	1.41	9.21	1.83	5.57	17.17	18.45	16.62
CuO <sub>5</sub>	-4	0.70	-0.94	0.56	0.68	9.06	1.89	5.05	15.59	20.65	16.67
	-5	0.55	-1.11	0.59	0.82	9.04	1.87	5.24	16.22	20.39	16.81
	-6	0.35	-1.27	0.63	0.99	9.03	1.86	5.41	16.87	20.13	17.05
	-7	0.15	-1.43	0.65	1.19	9.01	1.84	5.59	17.57	20.01	17.29
	-8	-0.15	-1.57	0.64	1.27	9.24	1.86	5.71	17.31	17.94	17.42
	-9	-0.65	-1.67	0.62	1.45	9.58	1.86	5.81	16.83	15.46	17.71

TABLA I.3) transferencia de carga, ocupación de orbitales y valores de convergencia de los elementos diagonales del Hamiltoniano para los clusters de la Figura I.3) y la molécula CuO para varios valores de la carga neta (m). En los clusters donde los oxígenos no son equivalentes por simetría, los valores reportados son un promedio entre todos ellos.

Algunas conclusiones que surgen al mirar con atención la tabla son las siguientes:

\*) El electrón 4s del Cu no se transfiere totalmente como indicaría una imagen puramente iónica, sino sólo parcialmente.

\*) Los orbitales 4p del Cu tienen una participación creciente a medida que aumenta la carga de los clusters. Sin embargo, cuando la coordinación del Cu es alta ( $n = 4, 5$ ) su ocupación comienza a ser importante aún para valores bajos de  $m$ .

\*) La ocupación de los orbitales 3d del cobre ( $\rho_{3d}$ ) depende solamente de la geometría del cluster y no de la carga neta asignada, ya que como puede verse en la columna 6,  $\rho_{3d}$  se mantiene constante para cada tipo de cluster independientemente de  $m$ . Además, la ocupación total 3d disminuye cuando aumenta el número de oxígenos vecinos, siendo aproximadamente :

9.9	para 1 O vecino
9.6	para 2 O vecinos
9.4	para 3 O vecinos
9.1	para 4 O vecinos
9.0	para 5 O vecinos

\*) Los orbitales 2s del oxígeno se mantienen siempre ocupados con dos electrones y no participan en el enlace. Esto está en un todo de acuerdo con el hecho de que la ubicación en energía de este orbital es más baja que la de todos los otros orbitales participantes en el cálculo.

\*) La carga de los oxígenos es aproximadamente -1 y por lo mencionado anteriormente con respecto a la ocupación del orbital 2s, este electrón adicional se agrega a algunos de los orbitales 2p. Esta transferencia de carga aumenta levemente cuando aumenta la coordinación del Cu.

\*) El elemento diagonal 3d del Cu está siempre energéticamente por debajo del 2p del O. La única excepción es el cluster  $\text{CuO}_5$  con carga -9.

Las ocupaciones de los orbitales que encontramos son las esperables si analizamos con qué orbitales atómicos del cobre se deben formar los orbitales híbridos que intervienen en los enlaces con los oxígenos (Evans, 1976). Cuando la coordinación es lineal, con dos oxígenos vecinos como en el cluster  $\text{CuO}_2$ , el enlace se efectúa principalmente con dos orbitales híbridos  $sp$  que se dirigen cada uno de ellos a un oxígeno diferente. Como estos híbridos no involucran a los  $3d$ , no se modifica la ocupación que presentaban estos orbitales en el átomo libre y por eso la configuración es  $3d^{10}$  o  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . En una geometría plana cuadrada como en el cluster  $\text{CuO}_4$  los híbridos involucrados son cuatro orbitales  $dsp^2$ , por lo tanto la ocupación total  $4p$  del Cu es apreciable y simultáneamente baja la ocupación  $3d$ , poniendo de manifiesto su participación en el enlace, la configuración es en este caso  $3d^9$  o  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La coordinación lineal del Cu se presenta también en el cristal de óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$  y la plana cuadrada se manifiesta en el cristal de óxido cúprico  $\text{CuO}$ . Las distancias Cu-O en estos óxidos son aproximadamente las mismas que en la molécula  $\text{CuO}$  y que en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , por lo que es esperable una estructura electrónica similar si comparamos casos con similares entornos locales. Eso es en gran medida así ya que la configuración  $3d^9$  para el óxido cúprico  $\text{CuO}$  y la  $3d^{10}$  para el cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$  son las reportadas en general en los libros de química cuántica (Cotton y Wilkinson, 1962). H. Adachi (1989) obtiene conclusiones similares calculando por el método DV- $X\alpha$  (Satoko, 1978) en clusters más grandes que los nuestros y representativos de los entornos locales del óxido  $\text{CuO}$ , del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y el semiconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

Como mencionamos anteriormente, en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  el Cu(1) está representado por el grupo  $\text{CuO}_2$  y el Cu(2) por el grupo  $\text{CuO}_3$ , las configuraciones  $3d^9$  y  $3d^{10}$  que encontramos para el cobre en estos grupos están de acuerdo con el comportamiento magnético reportado por Tranquada et al (1988) en mediciones por difracción de

neutrones en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x=.85$  y  $1.$ ). Ellos encuentran un momento magnético de aproximadamente  $0.5\mu_B$  en el sitio del Cu(2) mientras que el Cu(1) sería no magnético. El acoplamiento entre los momentos magnéticos es antiferromagnético tanto entre cobres del mismo plano como entre cobres de diferentes planos. Como nuestros cálculos no dependen del spin, obviamente no podemos asegurar que el Cu(2) sea magnético ya que un estado  $3d^9$  es compatible en principio, tanto con la existencia como con la ausencia de momento magnético. Por el contrario el estado  $3d^{10}$  en el Cu(1) es 'garantía' de la ausencia de un spin desapareado. Al disminuir  $x$  (oxigenación) aumenta el número de coordinación del Cu(1) disminuyendo la ocupación  $3d$ , y permitiendo la aparición de un momento magnético neto también en el sitio del Cu(1). Sin embargo, los experimentos muestran que no existe ordenamiento magnético de ninguno de los cobres en este caso. Probablemente la causa de esto sea la propuesta en el trabajo de Tranquada y colaboradores acerca de que la presencia de un momento magnético en el Cu(1) podría provocar frustración en el ordenamiento de los spines de los cobres en diferentes planos disminuyendo por lo tanto la temperatura de Néel.

Es importante señalar la importancia que tiene la autoconsistencia en la carga en los resultados que acabamos de mencionar. Por ejemplo, se podría pensar que la independencia de la ocupación  $3d$  respecto a variaciones en la carga del cluster ( $m$ ) se debe a que los niveles por encima del de Fermi tienen componentes nulas en todos los orbitales atómicos  $3d$  del Cu. Eso no es así, ya que aunque los estados cercanos al nivel de Fermi son mayoritariamente  $p$  de los oxígenos tienen una composición  $3d$  de aproximadamente un 10%. Teniendo esto en cuenta un cambio en  $m$  de cuatro (agregado de 4 electrones al cluster) debería aumentar la ocupación de estos orbitales en aproximadamente 0.4 y sin embargo como puede observarse en la Tabla I.3), la variación es bastante menor.

En muchos de los casos presentados en la Tabla I.3), se puede observar un resultado curioso : que la carga total del Cu es negativa. En esos grupos la ocupación de los orbitales 4p del Cu es considerable, pero siendo estos orbitales bastante extendidos es en cierto modo arbitrario asignarle su carga solamente al Cu. Una medida de ésto puede obtenerse analizando la matriz de overlap  $S_{\alpha_i, \beta_j}$ . Como ejemplo mostramos a continuación el bloque Cu-O de la matriz de overlap para átomos a una distancia de 1.9Å.

	sCu	p( $\sigma$ )Cu	p( $\pi$ )Cu	d( $\sigma$ )Cu	d( $\pi$ )Cu	d( $\delta$ )Cu
sO	0.20	0.42		0.10		
p( $\sigma$ )O	-0.16	-0.11		-0.11		
p( $\pi$ )O			0.12		0.05	

Este bloque es prácticamente común a todos los clusters presentados en la Tabla I.3) ya que casi todos los vecinos Cu-O se encuentran a distancias semejantes. La única excepción es entre el O apical (O(4) de la Figura I.2) y el Cu (Cu(2) de la Figura I.2) en el grupo CuO<sub>3</sub>, cuyos overlaps son menores pues la distancia es en este caso mayor : 2.303Å.

El overlap de los orbitales p( $\sigma$ )Cu y sCu con los del oxígeno es muy grande, indicando que parte de la carga de estos orbitales no está localizada en un entorno del Cu. En los métodos LCAO, la asignación de la carga electrónica molecular a cada uno de los átomos es en alguna medida arbitraria. La forma en que lo hicimos hasta el momento basado en las Fórmulas (I.4) a (I.7), asigna la carga únicamente a los orbitales localizados en cada átomo. Sin embargo, cuando el overlap entre los orbitales atómicos es apreciable una descomposición más realista es la de asignar una parte de la carga total también a los bonds entre los átomos. Mulliken (1955) propuso asignarle a los orbitales lo que el llamó

la *población atómica neta*  $P_{\alpha i}$  (*net atomic population*) y que es el elemento diagonal de la matriz densidad  $D$  :

$$P_{\alpha i} = D_{\alpha i, \alpha i} = \sum_n \eta_n C_{n, \alpha i} C_{n, \alpha i} \quad (\text{I.17})$$

y por otro lado asignarle al *bond* formado por el orbital  $\alpha$  del átomo  $i$  y el  $\beta$  del  $j$  la *población de overlap* (*overlap population*)  $P_{\alpha i, \beta j}$ , que es dos veces el producto de los elementos de matriz de las matrices de densidad y overlap :

$$P_{\alpha i, \beta j} = 2 S_{\alpha i, \beta j} D_{\alpha i, \beta j} = 2 S_{\alpha i, \beta j} \sum_n \eta_n C_{n, \alpha i} C_{n, \beta j} \quad (\text{I.18})$$

La población atómica neta es una cantidad siempre positiva, mientras que la población de overlap puede ser positiva, en caso de que el enlace sea tipo *bonding*, o negativa si es *antibonding*.

Sumando la población neta sobre todos los orbitales del átomo  $i$  se obtiene la población atómica neta de ese átomo, y que puede interpretarse como la carga electrónica total de valencia localizada en el átomo :

$$P_i = \sum_{\alpha i} P_{\alpha i} \quad (\text{I.19})$$

y sumando sobre todos los orbitales del átomo  $i$  y sobre todos los del  $j$  se obtiene la población total de overlap del enlace entre estos átomos, y que puede considerarse como una medida de la covalencia:

$$P_{i, j} = \sum_{\alpha i} \sum_{\beta j} P_{\alpha i, \beta j} \quad (\text{I.20})$$

La ocupación del orbital  $\alpha i$  que calculamos antes ( $\rho_{\alpha i}$ ) se relaciona con las población neta ( $P_{\alpha i}$ ) y la de overlap ( $P_{\alpha i, \beta j}$ )

que acabamos de mencionar según :

$$\rho_{\alpha i} = P_{\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{\beta j} P_{\alpha i, \beta j} \quad (I.21)$$

indicando que la ocupación del orbital  $\alpha i$  proviene de la población propia más la mitad de cada uno de los bonds en los que interviene.

En nuestro caso la población de overlap total entre el Cu y los O más cercanos está entre 0.40 y 0.50, mientras que la correspondiente al Cu con el oxígeno apical está entre 0.20 y 0.25. La población atómica neta del cobre es en todos los casos menor que 11, lo que correspondería a un cobre cargado positivamente. Las únicas excepciones son clusters cuya carga total ( $m$ ) excede la que correspondería a un caso totalmente iónico, esto es,  $q_{Cu} = +2$  y  $q_O = -2$ , los clusters son el  $(CuO)^{-2}$ ,  $(CuO)^{-3}$  y  $(CuO_3)^{-3}$ .

### I.3.3) Estimación del $U$ de Hubbard

Un análisis de la dependencia del elemento diagonal  $3d$  del Hamiltoniano con la ocupación del orbital permite estimar el valor del parámetro de repulsión intrasitio ( $U_{dd}$  de Hubbard). Este parámetro fue introducido por J. Hubbard (1963) para tratar el efecto de las correlaciones electrónicas en bandas de energía angostas (típicamente bandas  $3d$  de metales de transición). Partiendo de un Hamiltoniano de Hartree-Fock y debido al carácter localizado de las funciones  $d$ , Hubbard propone despreciar los elementos de matriz de la interacción coulombiana :

$$\langle ij | 1/r | kl \rangle = e^2 \int \frac{\Phi^*(x-R_i) \Phi(x-R_j) \Phi^*(x'-R_k) \Phi(x'-R_l)}{|x - x'|} dx dx' \quad (I.22)$$

reteniendo solamente los diagonales  $U = \langle ii | 1/r | ii \rangle$ , donde  $\Phi(x-R_i)$  es la función de Wannier localizada en el átomo  $i$ . El valor de  $U$

es positivo indicando el carácter repulsivo de la interacción. En notación de segunda cuantificación y llamando  $c_{\sigma i}^\dagger$  y  $c_{\sigma i}$  a los operadores de creación y destrucción de un electrón con spin  $\sigma$  en el orbital  $\Phi(x-R_i)$  se obtiene el llamado Hamiltoniano de Hubbard :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} c_{\sigma i}^\dagger c_{\sigma j} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma} n_{\sigma i} n_{-\sigma i} \quad (I.23)$$

donde  $n_{\sigma i} = c_{\sigma i}^\dagger c_{\sigma i}$  es el operador número. Se puede obtener un Hamiltoniano efectivo linealizando el término de interacción, reemplazando  $n_{\sigma i} n_{-\sigma i}$  por  $n_{\sigma i} \langle n_{-\sigma i} \rangle + \langle n_{\sigma i} \rangle n_{-\sigma i} - \langle n_{-\sigma i} \rangle \langle n_{\sigma i} \rangle$ , donde  $\langle n_{\sigma i} \rangle$  es el valor medio del operador número. En esta aproximación lineal y despreciando términos constantes el Hamiltoniano de un cuerpo se escribe :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} c_{\sigma i}^\dagger c_{\sigma j} + U \sum_i \sum_{\sigma} n_{\sigma i} \langle n_{-\sigma i} \rangle \quad (I.24)$$

o bien, en forma más compacta como :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \left[ T_{ij} + U \langle n_{-\sigma i} \rangle \delta_{ij} \right] c_{\sigma i}^\dagger c_{\sigma j} \quad (I.25)$$

En conclusión, esta aproximación lineal al modelo de Hubbard consiste en modificar autoconsistentemente los elementos diagonales del Hamiltoniano con un término proporcional a la ocupación de ese orbital.

Utilizando nuestros resultados de la Tabla I.3) podemos analizar este comportamiento estudiando la dependencia del elemento diagonal  $3d$  del Hamiltoniano ( $H_{3d,3d}$ ) versus la ocupación total del orbital ( $\rho_{3d}$ ). En la Figura I.4) los valores tomados de la tabla están representados por cuadrados huecos; mientras que la recta es el ajuste de estos datos por cuadrados mínimos.

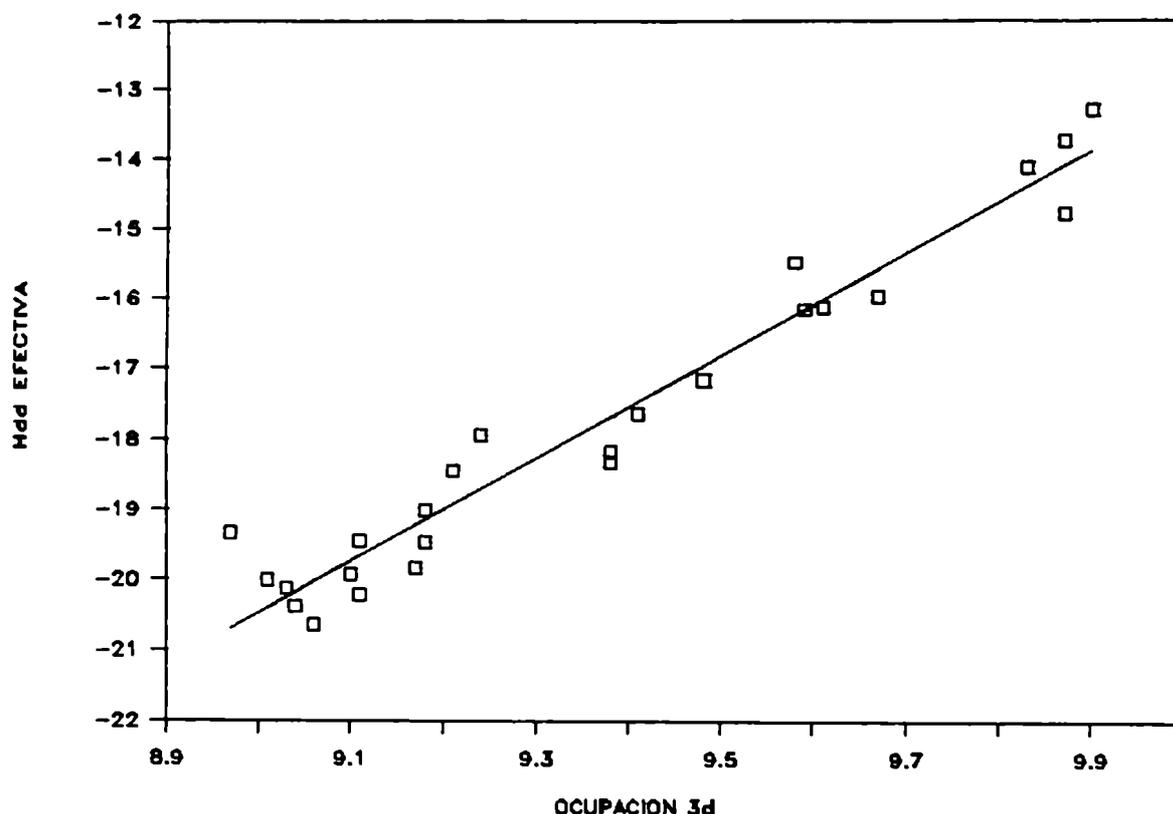


FIGURA I.4) valor de convergencia del elemento diagonal  $3dCu$  del Hamiltoniano versus la ocupación total del orbital ( $\rho_{3d}$ ). Los cuadrados son los valores tomados de la Tabla I.3) y corresponden a clusters de diferentes simetrías y cargas totales. La recta es el ajuste de estos datos por cuadrados mínimos.

Este comportamiento fuertemente lineal confirma la idea de Hubbard, permitiéndonos además estimar la integral de coulomb  $U_{dd}$ . La ecuación de la recta de ajuste es :

$$H_{3d,3d} = 7.34 \rho_{3d} - 86.53 \quad (I.26)$$

por lo que obtenemos un valor de  $U_{dd} = 7.3eV$ , en la literatura se encuentran estimaciones diversas de entre 5 y 10eV dependiendo del

método de cálculo utilizado o los detalles en la interpretación de los datos experimentales. Por ejemplo, dentro de las estimaciones teóricas Schluter et al (1989) reportan un valor de 10.5eV a partir de cálculos de bandas usando el formalismo de funcional densidad en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y H.Chen et al (1988) obtienen 5.45eV mediante cálculos en grupos  $\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_7$  en la aproximación de densidad local. Dentro de los trabajos experimentales en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , Bianconi et al (1987) propone un valor de 6eV y Fujimori et al (1987) de aproximadamente 5eV; ambos interpretando experimentos de *x-ray photoemission spectroscopy* (XPS), mientras que Takahashi et al (1987) lo estima entre 5 y 6eV mediante estudios de fotoemisión por radiación de sincrotrón.

Es importante notar que esta dependencia funcional no es un dato de entrada del cálculo. Si escribimos explícitamente la dependencia de los elementos diagonales del Hamiltoniano (Fórmula I.11) con las ocupaciones de los orbitales, despreciando, la pequeña corrección cuadrática tenemos :

$$H_{3d,3d} = -(B_{3d}^{Cu} + C_{3d}) + \sum_{j \neq i} \left[ g_{3d,2s_j} (\rho_{2s_j}^{-2}) + g_{3d,2p_j} (\rho_{2p_j}^{-4}) \right]$$

donde

$$Q_{Cu} = 11 - \rho_{4s} - \rho_{4p} - \rho_{3d} \quad (I.27)$$

y  $j$  recorre los  $n$  átomos de oxígeno que forman el cluster. Vemos que hay una dependencia lineal con  $\rho_{3d}$ , pero también con todas las otras ocupaciones que intervienen en el cálculo, es obvio que el  $U_{dd}$  de Hubbard que calculamos no corresponde al  $B_{3d}$ , ya que este último tiene un valor de 13.925 (Tabla I.1). En realidad y como mencionaremos en la Sección I.3.2) al valor de los elementos diagonales que mostramos en la Tabla I.3) se le ha restado el promedio de los  $\Delta G_{\alpha i}$ , sin embargo, es fácil ver que el valor efectivo  $H_{3d,3d} - \langle \Delta G_{\alpha i} \rangle$  tiene también una dependencia lineal con todas las ocupaciones de los orbitales del cluster y no sólo con la  $\rho_{3d}$ .

En la Figura I.5) mostramos la dependencia del elemento diagonal  $p$  del oxígeno con su ocupación  $\rho_{2p}$ . Las líneas unen puntos pertenecientes a clusters con la misma geometría pero diferente carga neta. En una misma geometría los clusters con mayor número de electrones en exceso ( $m$  más negativo), tienen ocupación  $\rho_{2p}$  creciente.

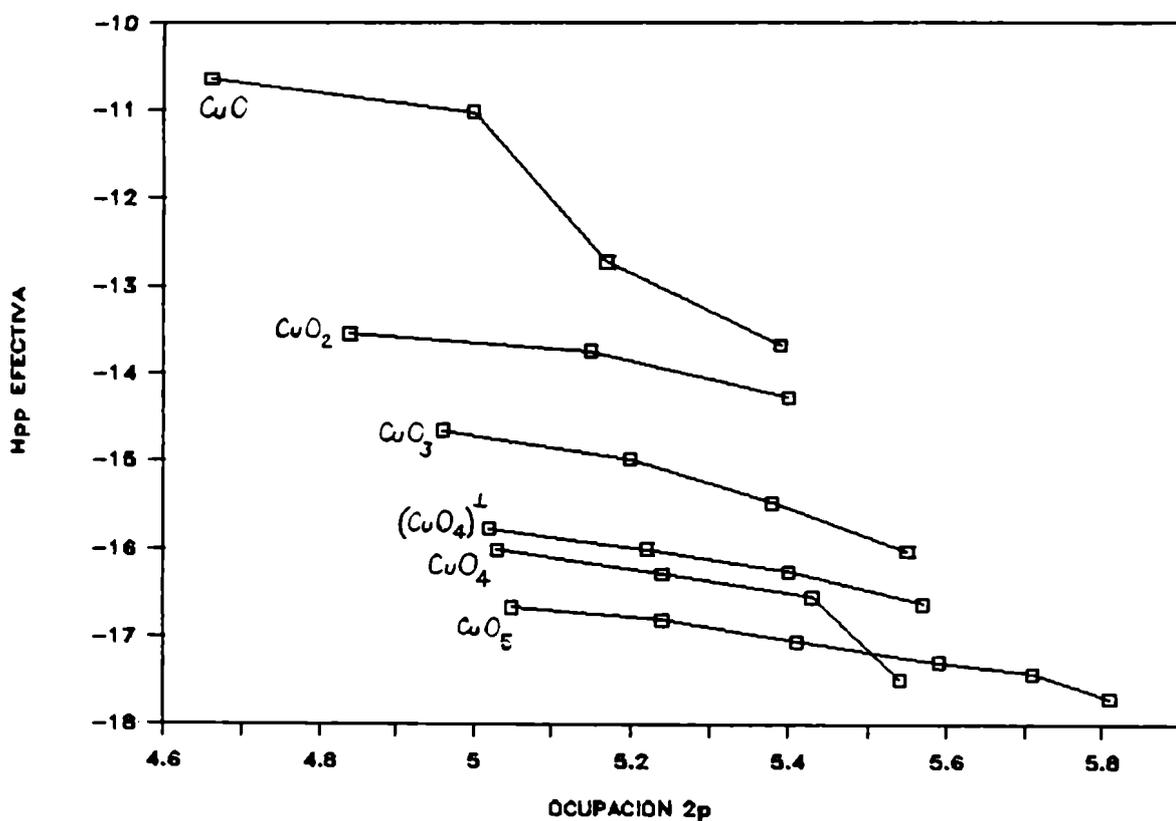


FIGURA I.5) Valor de convergencia del elemento diagonal  $2p(0)$  del Hamiltoniano versus la ocupación total del orbital ( $\rho_{2p}$ ). Los cuadrados son los valores tomados de la Tabla I.3). Las líneas unen los datos correspondientes a clusters de la misma simetría pero diferente carga neta. La ocupación del orbital aumenta con el número de electrones del cluster.

Vemos que hay un comportamiento cuasi-lineal, pero difiere

del caso  $d$  porque  $U_{pp}$  sería negativo y el término constante dependería de la geometría. Este comportamiento indicaría que no es del todo correcto pensar a los orbitales  $p$  del oxígeno en términos de un Hamiltoniano de Hubbard.

#### I.3.4) Análisis de las autofunciones. Comparación con experimentos de fotoemisión.

En esta sección analizaremos la distribución de los niveles de energía y las características de la autofunciones de algunos de los grupos de la Sección I.3.2). Lo haremos explícitamente sólo con los grupos 'más importantes'  $(\text{CuO}_4)^m$  y  $(\text{CuO}_5)^m$  ya que como hemos mencionado, son los únicos que se supone aparecen en el material oxigenado  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . La geometría del grupo  $\text{CuO}_5$  también se presenta en otros compuestos superconductores como el  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  y el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  ( $n=2,3$ ) aunque con parámetros de red ligeramente distintos. Por último, muchas de las conclusiones que mostraremos son comunes a los otros grupos que presentamos en la Sección I.3.2) como también al grupo  $\text{CuO}_6$ , que se presenta en el  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$  y en los compuestos de BiSr y TlBa con  $n=1$ ; este grupo se construye por el agregado al  $\text{CuO}_5$  de un oxígeno opuesto al O(4) sobre el eje  $c$ .

Teniendo en cuenta que la base de funciones atómicas involucra funciones  $4s$ ,  $4p$  y  $3d$  del Cu y  $2s$  y  $2p$  del O, un grupo  $\text{CuO}_n$  tendrá  $9+4n$  orbitales moleculares (MO), es decir: 25 orbitales para  $\text{CuO}_4$  y 29 para  $\text{CuO}_5$ . Como cada Cu aporta con 11 electrones de valencia y cada oxígeno con 6, un cluster  $(\text{CuO}_n)^m$  tendrá  $11+6n-m$  electrones.

En la Figura I.6) mostramos algunos de los 25 niveles del  $(\text{CuO}_4)^m$  para  $m=-3, -4, -5$  y  $-6$ . Para poder comparar los niveles de clusters con diferente carga neta hemos restado a cada cluster el promedio sobre todos los orbitales del cluster de los valores  $\Delta G_{\alpha i}$ . Los 25 niveles están numerados en el sentido decreciente de la energía. Fuera de escala hay tres niveles de energía mayor y

otros cuatro de menor energía. Independientemente del valor de la carga total, los primeros tres corresponden a estados con componentes mayoritarias  $C_{up}(z)$ ,  $C_{up}(y)$  y  $C_{us}$  cercanas al 90, 90 y 70% respectivamente. Los de menor energía en cambio, son en un 93% combinaciones de simetría de los cuatro orbitales  $s$  de los oxígenos. La flecha señala el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO).

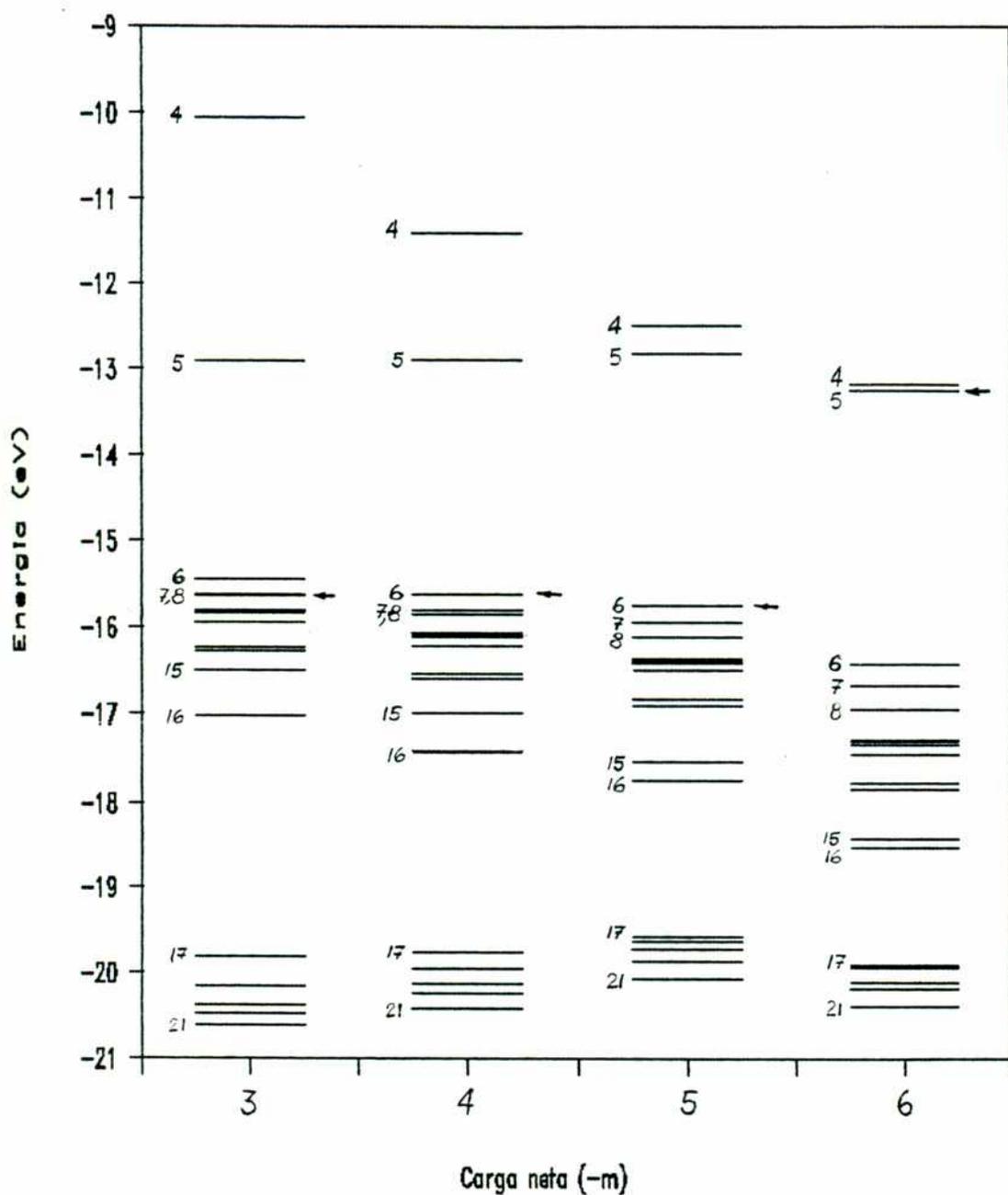


FIGURA I.6) Niveles de energía 4 a 21 de los 25 presentes en el grupo  $\text{CuO}^m$  para varios valores de  $m = -3, -4, -5, -6$ . A los efectos de permitir comparar niveles de clusters con distinta carga neta, se ha restado en cada caso el valor medio de  $\Delta G_{\alpha_i}$ . Todos los niveles tienen degeneración 2 por el spin. Además algunos están superpuestos por la 'cuasi-degeneración' proveniente de un eje de simetría aproximado de orden 4 alrededor del eje a.

Partiendo de los orbitales moleculares del grupo con  $m=-3$ , el agregado de hasta dos electrones más ( $m=-4$  y  $-5$ ) provoca sólo ligeras modificaciones en la distribución de los niveles de energía ocupados, así como en su descomposición en función de los orbitales atómicos. En cambio, el agregado de un sexto electrón produce inversiones y alteraciones más apreciables en la composición de los orbitales moleculares. Nos referiremos por lo tanto en detalle sólo a los grupos con  $m=-3$  y  $-6$ .

En la Tabla I.4) mostramos la composición de los orbitales moleculares correspondientes a los niveles de la Figura I.6), para estos valores de carga total. Los números representan el porcentaje de participación del orbital atómico  $\alpha_i$  en el orbital molecular  $n$  correspondiente. Siguiendo la notación de la Sección I.2) el % de participación se calcula como :

$$\% \alpha_i \text{ en orb. } n = 100 C_{n,\alpha_i} \sum_j \sum_{\beta_j} S_{\alpha_i,\beta_j} C_{n,\beta_j} \quad (\text{I.28})$$

La participación de los oxígenos se presenta separada en O(1) y O(4), habiendo dos de cada uno de ellos en cada cluster.

Para los orbitales  $2p$  de los oxígenos se ha utilizado la notación usual, donde  $p(\sigma)$  es el orbital  $p$  dirigido sobre el eje de la unión y  $p(\pi)$  alguno de los otros dos en la dirección perpendicular. Por ejemplo, para el O(1),  $p(\sigma)$  indica el orbital  $p(y)$  y  $p(\pi)$  el  $p(z)$  o  $p(x)$ ; ya que los O(1) se encuentran a ambos lados del Cu(1) sobre el eje  $b$ . Análogamente, para los O(4) que están arriba y abajo del Cu(1) sobre el eje  $c$ ;  $p(\sigma)$  indica el  $p(z)$  y  $p(\pi)$  el  $p(x)$  o  $p(y)$ . De los orbitales  $4s$  y  $4p$  del Cu; el  $s$ , el  $p(y)$  y el  $p(z)$  forman uniones  $\sigma$  con los oxígenos; mientras que el  $p(x)$  uniones  $\pi$ . Los orbitales  $3d$  del Cu que tienen sus lóbulos sobre el plano  $yz$ , son el  $d(z^2-y^2)$  y el  $d(yz)$ , mientras que los  $d(xz)$ ,  $d(xy)$  y  $d(3x^2-r^2)$  los tienen dirigidos perpendicularmente. Los  $d(z^2-y^2)$  y  $d(3x^2-r^2)$  forman uniones con los orbitales  $p(\sigma)$  de los oxígenos mientras que los  $d(yz)$ ,  $d(xz)$  y  $d(xy)$  lo hacen con

los  $p(\pi)$ . La interacción mas importante de los orbitales  $3d$  del Cu con los  $2p$  de los oxígenos proviene por lo tanto, del  $d(z^2-y^2)$  ya que este orbital  $d$  está en el plano y tiene sus lóbulos dirigidos hacia los oxígenos.

Orb.	$(\text{CuO}_4)^{-3}$				$(\text{CuO}_4)^{-6}$			
	ocup.	Cu	O(1)	O(4)	ocup.	Cu	O(1)	O(4)
4	0	87% $px$	3% $p\pi$	3% $p\pi$	0	45% $dz^2-y^2$	15% $p\sigma$	10% $p\sigma$
5	0	30% $dz^2-y^2$	20% $p\sigma$	15% $p\sigma$	1	73% $px$	6% $p\pi$	7% $p\pi$
6	0	10% $dyz$	21% $p\pi$	23% $p\pi$	2	26% $dyz$	12% $p\pi$	25% $p\pi$
7	2	7% $dxz$		46% $p\pi$	2	20% $dxz$		40% $p\pi$
8	2	4% $dxy$	48% $p\pi$		2	16% $dxy$	42% $p\pi$	
9-14	2		<25% $p$ >	<25% $p$ >	2		<25% $p$ >	<25% $p$ >
15	2	13% $px$	13% $p\pi$	30% $p\pi$	2	26% $px$	17% $p\pi$	20% $p\pi$
16	2	20% $s$	18% $p\sigma$	19% $p\sigma$	2	24% $s$ + 26% $d3x^2$	12% $p\sigma$	12% $p\sigma$
17	2	62% $dz^2-y^2$	7% $p\sigma$	9% $p\sigma$	2	67% $d3x^2$	8% $p\sigma$	7% $p\sigma$
18	2	90% $d3x^2$	2% $p\sigma$	2% $p\sigma$	2	84% $dxy$	8% $p\pi$	
19	2	95% $dxy$	2% $p\pi$		2	80% $dxz$		10% $p\pi$
20	2	93% $dxz$		3% $p\pi$	2	47% $dz^2-y^2$	11% $p\sigma$	13% $p\sigma$
21	2	90% $dyz$	2% $p\pi$	3% $p\pi$	2	74% $dyz$	5% $p\pi$	8% $p\pi$

TABLA I.4) Porcentaje de participacion de los orbitales atomicos del Cu, O(1) y O(4) en los orbitales moleculares de la Fig. I.6) para  $m=-3$  y  $-6$ . La segunda y sexta columnas son la ocupacion del orbital molecular para cada valor de la carga neta.

Los MO's 9 a 14 son casi completamente  $p$  del O y en promedio tienen una composicion de 25% de cada oxigeno.

Los detalles sobre la notacion de los orbitales  $p$  de los O estan en el texto.

Para el grupo con  $m=-3$ , los orbitales moleculares 17 a 21 forman una banda de orbitales moleculares *banding* de 1eV de ancho, estos estados tienen una alta componente  $d$  del Cu. Esta banda está separada por un *gap* de casi 3eV de otra más ancha (MO's 6 a 16)

cuya componente principal son los orbitales  $p$  de los oxígenos. En el borde superior de esta banda existe una pequeña contribución, del orden del 7%, de orbitales  $d$  distintos del  $d(z^2-y^2)$  y que forman uniones *antibonding* con los  $p$  del O. La unión *antibonding* del  $d(z^2-y^2)$  con los  $p(\sigma)$  de los oxígenos está energéticamente más arriba, formando el orbital molecular desocupado que denominamos 5, por lo que el agujero correspondiente a la configuración  $3d^9$  del Cu tiene esa simetría. Esto es así porque los orbitales *bonding* y *antibonding* formados por los  $3d_{Cu}$  y  $2p_O$  se separarán más cuanto mayor es el overlap y como ya mencionáramos eso ocurre con el  $d(z^2-y^2)$  y los  $p(\sigma)$ .

Para el grupo con  $m=-6$  se observa un acercamiento de las dos bandas antes mencionadas, junto con un ensanchamiento de la que tiene mayoría  $p$  del O. Esto indica un aumento de la covalencia que se manifiesta incluso en que la mezcla  $d_{Cu}-p_O$  es mayor tanto en los orbitales *bonding* (17 a 21) como en los *antibonding* (4, 6, 7 y 8). Los anteriores orbitales moleculares 4 y 5, con componentes  $p(x)$  y  $d(z^2-y^2)$  del Cu respectivamente, se han invertido. Lo que explica el aumento de la ocupación  $p$  del Cu observada en la Tabla I.3) y la razón por la que se mantiene en este caso la configuración  $3d^9$ .

En la Figura I.7) se muestran algunos de los 29 niveles del  $(CuO_5)^m$  para valores de  $m$  desde -4 a -9. Igual que en la Figura I.6) hemos restado a cada cluster el promedio sobre todos los orbitales del cluster de los valores  $\Delta G_{\alpha_i}$ . Fuera de escala hay tres niveles de energía mayor y otros cinco de menor energía. Como en el grupo con cuatro oxígenos, independientemente del valor de la carga total, los tres de mayor energía corresponden a estados con componentes mayoritarias  $Cu_p(x)$ ,  $Cu_p(y)$  y  $Cu_s$  cercanas a 90, 90 y 70% respectivamente. También los de menor energía son combinaciones de simetría de los orbitales  $s$  de los oxígenos.

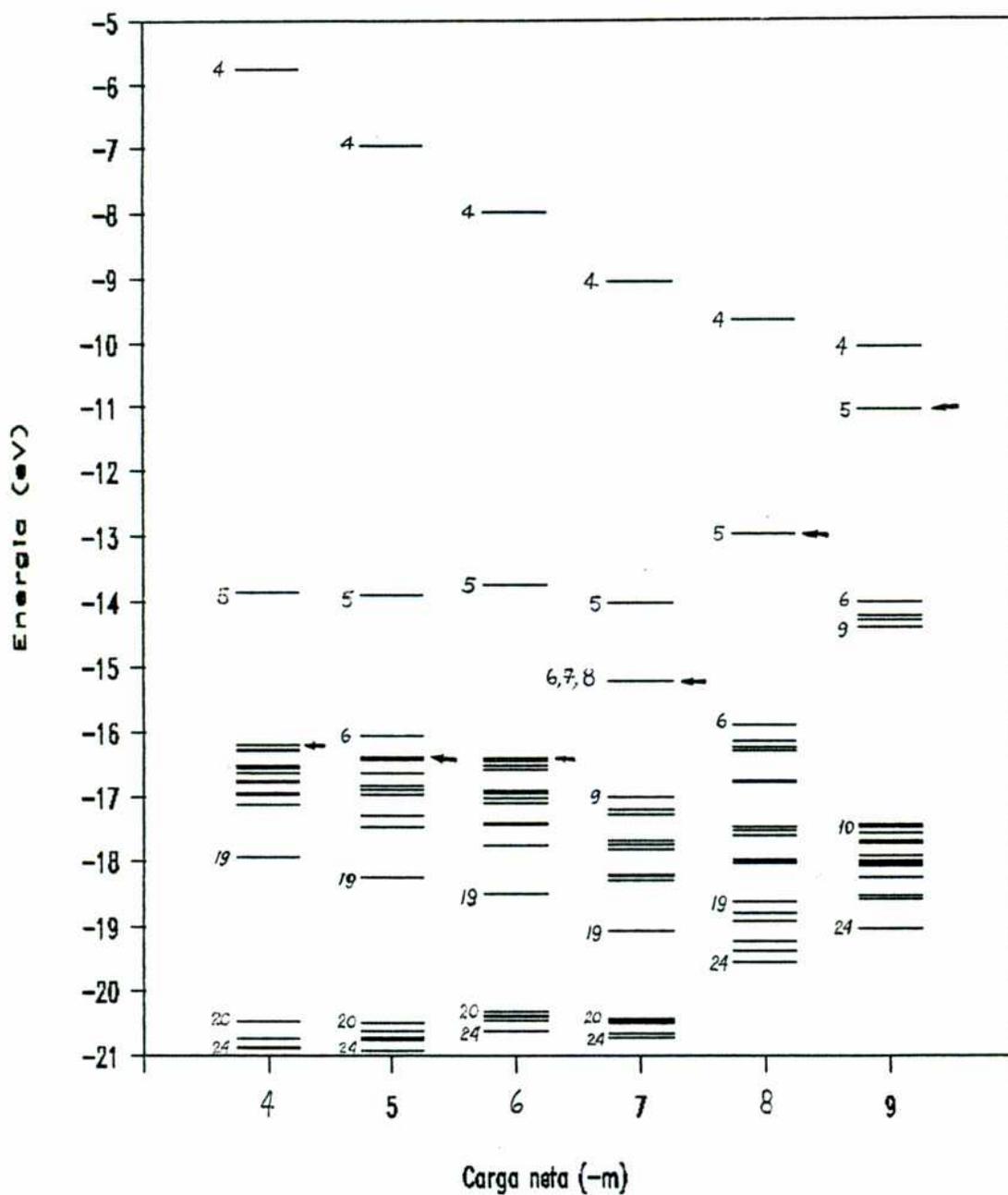


FIGURA I.7) Niveles de energía 4 a 24 de los 29 presentes en el grupo  $\text{CuO}_5^m$  para valores de  $m$  desde -4 a -9. A los efectos de permitir comparar niveles de clusters con distinta carga neta, se ha restado en cada caso el valor medio de  $\Delta G_{\alpha_i}$ . Todos los niveles tienen degeneración 2 por el spin. Además algunos están superpuestos por la 'cuasi-degeneración' proveniente de un eje de simetría aproximado de orden 4 alrededor del eje C.

Los grupos con pocos electrones en exceso ( $m$  desde  $-4$  a  $-6$ ) tienen un esquema de niveles de energía que difieren entre sí muy poco y que es incluso similar al que ya describiéramos para el  $\text{CuO}_4$  con pocos electrones. Esto es, un conjunto de niveles *bonding* compuestos mayoritariamente por orbitales  $d$  del Cu a 5eV por debajo del nivel de Fermi y separados por un *gap* de 2eV de otra banda más ancha y con características  $p$  del O. Por razones similares a las que mencionamos para el grupo  $\text{CuO}_4$ , el agujero localizado en el Cu tiene ahora simetría  $d(x^2-y^2)$ . Sin embargo, para grupos con mayor número de electrones se producen cambios más importantes que para el grupo  $\text{CuO}_4$ . Por ejemplo, para  $m=-7$  los últimos niveles ocupados 6, 7 y 8 tienen componentes mayoritarias  $p$  del oxígeno apical O(4). Estos niveles se encontraban antes mezclados con el resto de lo que llamamos la banda  $p$  (niveles 6 a 19). Para  $m=-8$  el orbital molecular 5 (HOMO) es el que corresponde al *antibonding*  $d(x^2-y^2)$  con los  $p(\sigma)$  de los oxígenos, consistentemente con el aumento de la ocupación  $3d$  que vemos en la Tabla I.3) para ese valor de  $m$ . También observamos que prácticamente se forma una única banda, siendo además muy considerable el aumento de la covalencia; que se manifiesta en que existen ahora autofunciones donde los porcentajes de participación de los orbitales del Cu y los O son más parejos. Por último, para  $m=-9$  los niveles 6 a 9 tienen una gran componente  $d$  del Cu, mientras que los orbitales 10 a 24 son principalmente  $p$  de los oxígenos. Esta inversión de los niveles con componentes principales  $2pO$  o  $3dCu$  se puede explicar por la posición relativa de los elementos diagonales del Hamiltoniano como puede verse en la Tabla I.3). Para valores de  $m$  entre  $-4$  y  $-7$  el  $H_{2p}$  está por encima del  $H_{3d}$  mientras que son casi degenerados para  $m=-8$  y se invierten para  $m=-9$ .

Una técnica comunmente utilizada en la física del sólido para estudiar la densidad de estados electrónicos es la de fotoemisión.

En ella se mide la distribución de energías de los electrones emitidos cuando la muestra es irradiada con una fuente monocromática de radiación electromagnética. El valor de la energía de la fuente de radiación (proveniente de diferentes decaimientos atómicos) define las dos variantes de las técnicas de fotoemisión : UPS y XPS (*ultraviolet y X-ray photoemission spectroscopy*). La técnica de UPS utiliza radiación con energías de entre 20 y 100eV con fuentes de He I (21.2eV), He II (40.8eV) o radiación proveniente de luz de sincrotrón y la de XPS energías del orden del KeV con fuentes como la de Cu L $\alpha$  (0.93KeV), Mg K $\alpha$  (1.25KeV) o Al K $\alpha$  (1.49KeV) (C. Oviedo, 1983).

Esta técnica es esencialmente superficial, ya que aunque la radiación penetra en la muestra algunos micrones, los electrones que logran salir sin sufrir colisiones inelásticas provienen de átomos a profundidades de entre 30 a 100Å.

Fija la energía de la radiación incidente  $h\nu$ , experimentalmente se mide el número de electrones emitidos  $P(\epsilon, h\nu)$  con una dada energía  $\epsilon$ . La energía de los fotones utilizados en la técnica de UPS solo alcanza para extraer de la muestra a los electrones de valencia, mientras que la de los de XPS permite la extracción de los de valencia y los más internos (core). Los espectros de UPS están, por lo tanto, directamente relacionados con las características de las uniones químicas. En XPS la emisión de electrones del core produce picos en la función  $P(\epsilon, h\nu)$  a valores de  $\epsilon$  bien definidos; permitiendo identificar con bastante precisión el elemento que los originó. Además, aunque estos electrones no participen en las uniones, los cambios en la distribución de carga de los electrones de valencia provocan cambios medibles en las energías de ligadura de los electrones del carozo.

Aunque la energía de los rayos X permite sacar de la muestra tanto electrones del core como de valencia, en los experimentos de XPS en estos superconductores se suele centrar el estudio en el

rango de energías de ligadura de los electrones del core (en general, 2p del Cu, 1s del O, 3d del Y y 3d del Ba) pues la sección eficaz de fotoionización a energías de rayos X para los electrones internos, es bastante mayor que para los electrones de valencia. Indirectamente se pueden sacar conclusiones sobre el estado de carga y característica de las uniones químicas (D. E. Ramaker et al, 1987; A. Bianconi et al, 1988; A. Bianconi et al, 1987; D. D. Sarma et al, 1988; A. Balzarotti et al, 1988; H. M. Meyer III et al, 1988).

En lo que se refiere a la comparación de los espectros experimentales con los cálculos teóricos, en UPS la interpretación más simple es relacionar el espectro  $P(\epsilon, h\nu)$  con la densidad de estados electrónicos para una partícula.

Consideremos el esquema de la Figura I.8), donde se han representado los potenciales del espectrómetro y de una muestra metálica. Como en el experimento la muestra y el espectrómetro están conectados eléctricamente, hemos igualado los niveles de Fermi. Los niveles del vacío difieren en una cantidad igual al potencial de contacto  $\phi_c = \phi_{sp} - \phi_m$ , donde  $\phi_m$  y  $\phi_{sp}$  son la función trabajo de la muestra y el espectrómetro respectivamente. Los electrones de la muestra tienen energía  $E < 0$  medido desde el nivel de Fermi,  $\epsilon'$  es la energía cinética del electrón emitido respecto al vacío de la muestra y  $\epsilon$  respecto al del espectrómetro. Es esta última cantidad lo que se mide en definitiva.

Por la conservación de la energía :

$$h\nu = - E + \epsilon' + \phi_m \quad (I.29)$$

además, las energías cinéticas difieren en el potencial de contacto :

$$\epsilon' = \epsilon + \phi_c = \epsilon + \phi_{sp} - \phi_m \quad (I.30)$$

reemplazando en (I.29), se obtiene :

$$h\nu = -E + \varepsilon + \phi_{sp} \quad (I.31)$$

y el gráfico de  $P(\varepsilon, h\nu)$  versus  $E = -h\nu + \varepsilon + \phi_{sp}$ , puede compararse directamente con la densidad de estados electrónicos.

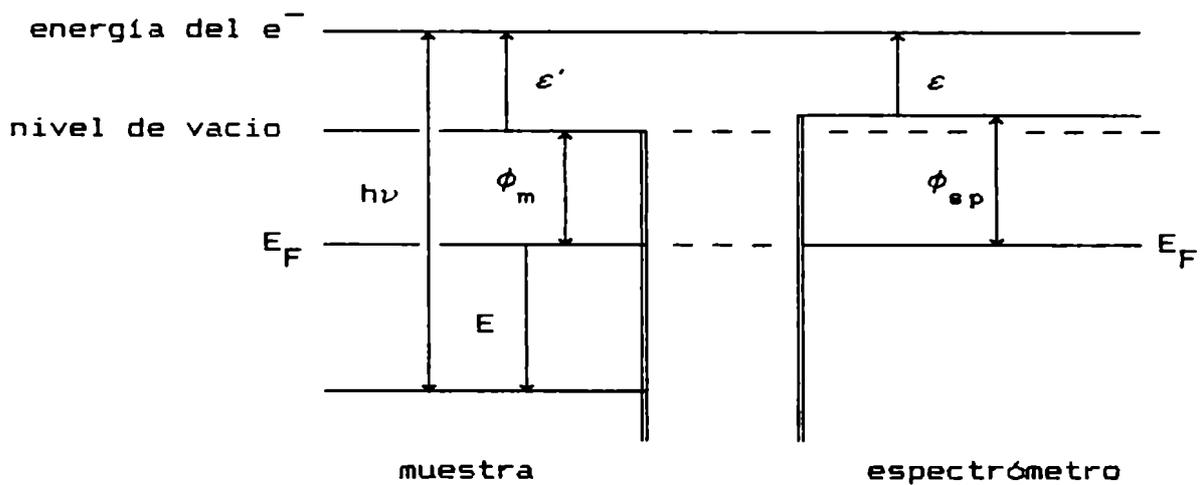


FIGURA I.8) Esquema de energías en un experimento de fotemisión. El fotón incidente tiene energía  $h\nu$ , los niveles de Fermi de la muestra y el espectrómetro están por debajo de los niveles de vacío en una cantidad igual a la función trabajo.  $\varepsilon$  y  $\varepsilon'$  son la energía cinética del electrón respecto al nivel de vacío de la muestra y espectrómetro respectivamente.

En la Figura I.9) se muestra el espectro de UPS medido por Johnson et al (1987) en dos muestras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  para varios valores de  $h\nu$ . El cero de energías corresponde al nivel de Fermi. Los dos picos que se observan más claramente en los espectros de 21.2 y 40.8eV fueron ajustados con gaussianas centradas en energías de -2.3 y -4.3eV. Con el aumento de la energía del fotón incidente ( $h\nu$  de 45 a 105eV), prácticamente desaparece el pico en -2.3eV. Simultáneamente, al aumentar  $h\nu$  de 21.2 a 105eV la sección

eficaz de fotoionización de electrones  $2p$  del O cae en un orden de magnitud, mientras que la  $3d$  del Cu sólo se modifica levemente (J. Ihm et al, 1985). En consecuencia, Johnson asignó el pico más cercano al nivel de Fermi a estados  $2p$  del O y el más ligado, a estados  $3d$  del Cu. Kurtz et al (1987) también encuentra picos en el espectro de UPS a energías de ligadura de  $-2.3$  y  $-4.5\text{eV}$  y Takahashi et al (1987) en  $-2.6$  y  $-4.6\text{eV}$ , ambos autores asignan estos picos a estados híbridos  $3d\text{Cu}-2p\text{O}$ .

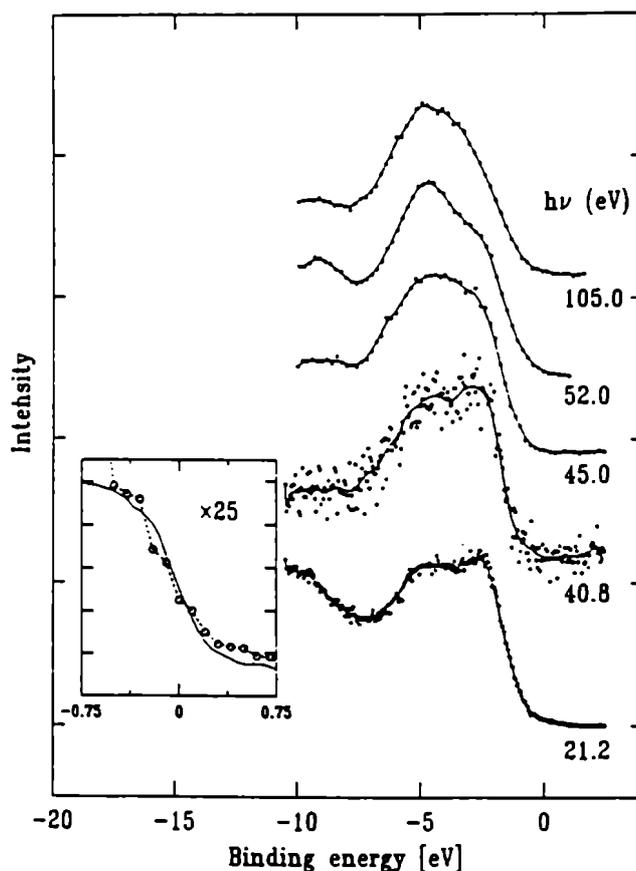


FIGURA I.9) Espectro de fotoemisión medido por P. D. Johnson et al (1987) a varios valores de  $h\nu$ . El cero de energía representa el nivel de Fermi. El cuadro interior es una ampliación de la zona cercana a  $E_F$  para  $h\nu=21.2\text{eV}$ .

Las densidades de estados calculadas por teoría de bandas,

también muestran en general dos picos cercanos al nivel de Fermi, pero corridos en aproximadamente 1 o 2eV hacia menores energías de ligadura. Mattheiss y Hamann (1987) calculando por el método de LAPW en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  obtienen dos bandas centradas en  $-1.0$  y  $-3.5\text{eV}$  con las mismas características que ya mencionáramos. Incluso, Redinger, Freeman y colaboradores (1987) obtienen un corrimiento similar al intentar comparar cálculos de espectros de fotoemisión con las mediciones de Johnson. Este es también el caso de Chen y Callaway (1988) que mediante cálculos en un grupo  $\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_7$  obtienen picos en la densidad de estados en  $-0.81$  y  $-3.38\text{eV}$  con características  $2p\text{O}$  y  $3d\text{Cu}$  respectivamente. Para mostrar más gráficamente esta discrepancia, presentamos en la Figura I.10) la comparación entre el espectro de fotoemisión de  $21.2\text{eV}$  de Johnson y la densidad de estados calculada por Mattheiss y Hamann (1987) por el método de LAPW en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ .

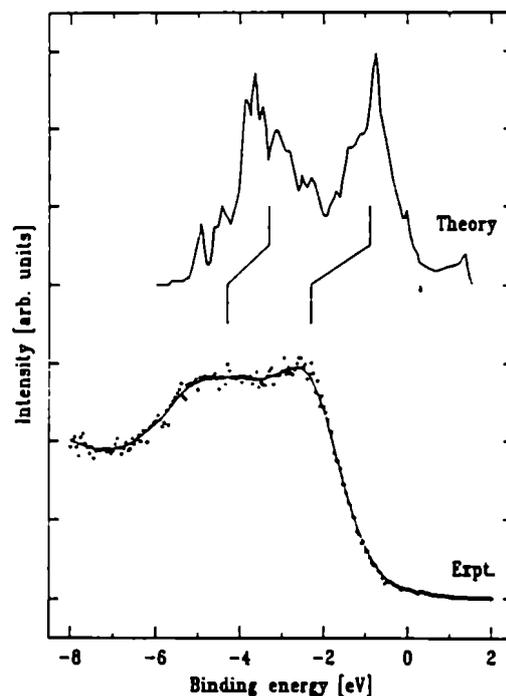


FIGURA I.10) Comparación del espectro de fotoemisión medido por Johnson en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  para  $h\nu=21.2\text{eV}$  y la densidad de estados calculada por Mattheiss y Hamann por LAPW. Figura tomada del trabajo de Johnson (1987).

Estas diferencias entre los resultados experimentales y los cálculos de bandas, es probable que se deba al hecho de que el experimento mide la superficie posiblemente contaminada de un material muy propenso a tomar o expulsar oxígeno, mientras que los cálculos representan a materiales periódicos perfectos que en el mejor de los casos representan el interior de la muestra (*bulk*). Refuerza también esta idea, el acuerdo entre las recientes mediciones de espectroscopía de fotoemisión con resolución angular de J. C. Campuzano y colaboradores (1990), en muestras cortadas dentro del mismo espectrómetro para impedir la contaminación de la superficie, y los cálculos de bandas de J. Yu et al (1987).

De nuestros cálculos y a partir de los esquemas de las Figuras I.6) y I.7), vemos que para los grupos con pocos electrones ( $(\text{CuO}_4)^m$  con  $m$  entre -3 y -5 o  $(\text{CuO}_5)^m$  con  $m$  entre -4 y -6) encontramos una banda con estados de componente mayoritaria  $3d_{\text{Cu}}$  a -4.5eV del nivel de Fermi y otra  $2p_{\text{O}}$  aproximadamente a -0.6eV. El grupo  $\text{CuO}_4$  con número máximo de electrones  $m=-6$  presenta ambos grupos de estados corridos hacia mayores energías de ligadura, esto es -7.0 y -4.0eV. Lo mismo sucede con el  $\text{CuO}_5$  para  $m=-8$  y -9, pero para  $m=-7$  encontramos valores más interesantes, de aproximadamente -2.4 y -5.0eV. Como ya mencionáramos, este valor de carga presenta además la característica de que los estados del nivel de Fermi (HOMO) son esencialmente  $2p_{\text{O}}(4)$  y el más bajo desocupado (LUMO) esencialmente  $d(x^2-y^2)$ , por lo que la primera excitación sería una transferencia de carga desde el oxígeno apical  $\text{O}(4)$  al  $\text{Cu}(2)$ . Consistentemente con esta imagen A. Bianconi y colaboradores (1988) determinaron por experimentos de absorción de rayos X polarizados, que los agujeros que se producen debido al agregado de oxígeno en muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , tienen una alta componente  $2p(z)$  del oxígeno apical  $\text{O}(4)$ .

En consecuencia, el valor de carga neta que se presenta más razonable desde el punto de vista de los experimentos de UPS es

cercano a  $-5$  para el grupo con cuatro oxígenos y cercano a  $-7$  para el de cinco.

En lo que se refiere a la espectroscopía de XPS, como ya mencionamos el acento se pone en los electrones emitidos desde niveles del core. En particular, para el Cu el nivel  $2p$  es el que tiene la máxima sección eficaz de fotoemisión. Este nivel se separa en  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  por la interacción spin-orbita. Por lo que es esperable encontrar un doblete en la zona de energías de ligadura correspondiente al nivel  $2p$ . Esto es así para los compuestos con  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , sin embargo, para los compuestos con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aparecen dos picos llamados principales y dos picos satélites.

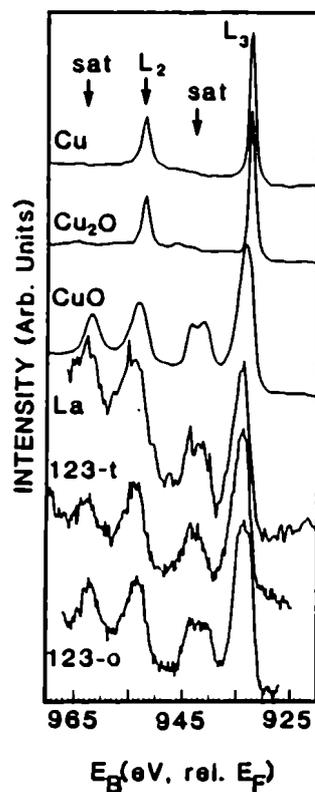


FIGURA I.11) Comparación de los espectros de XPS para el Cu metálico, óxido cupríco  $\text{CuO}$  y óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$  medidos por Larsson (1974) y los espectros para el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y muestras tetragonales y ortorrómbicas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  medidas por Ramaker (1987). El eje horizontal representa la energía de ligadura medida respecto al nivel de Fermi. Figura tomada del trabajo de Ramaker.

En la Figura I.11) se reproducen los espectros de XPS medidos por D. E. Ramaker y colaboradores (1987) en muestras de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (La),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  tetragonal (123-t) y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ortorrómbico (123-o). En la misma figura se muestran los espectros de Cu metálico, óxido cúprico  $\text{CuO}$  y óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$  tomados del trabajo de P. E. Larson (1974).

Se observa que tanto el Cu metálico ( $\text{Cu}^{\approx 0}$ ), como el  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) presentar sólo los dos picos principales :  $L_3$  (cercano a 932eV y correspondiente a  $2p_{3/2}$ ) y  $L_2$  (cercano a 953eV y correspondiente a  $2p_{1/2}$ ), mientras que el  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) y los materiales cerámicos muestran también la presencia de dos picos satélites. Resultados similares para el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fueron reportados por A. Bianconi (1987) y D. D. Sarma (1988). La existencia de los picos satélite en el espectro de XPS de los compuestos con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se debe a que es posible en este caso la existencia de estados finales diferentes al que correspondería a simplemente un agujero en el orbital  $2p$  (que denotaremos  $\underline{2p}$ ). Si en el estado inicial la configuración electrónica del Cu es cercana a  $2p^6 3d^9$ , Larsson (1976) y van der Laan et al (1981) mostraron que los picos principales provienen de considerar un estado final  $\underline{2p} 3d^{10} \underline{L}$  y los satélites de un estado final  $\underline{2p} 3d^9$ , donde  $\underline{L}$  representa un agujero en el átomo ligante (en nuestro caso, oxígenos). Eso explica la ausencia de picos satélite en los compuestos con  $\text{Cu}^{\text{I}}$  o en el Cu metálico.

En compuestos de Cu la distancia entre el pico principal y su correspondiente pico satélite es mayor cuanto menor es la electronegatividad del átomo ligante (Larsson, 1976). Por ejemplo, 6.2eV para  $\text{CuF}_2$ , 8.5eV  $\text{CuO}$ , 8.6eV  $\text{CuCl}_2$ , 9.5eV  $\text{CuBr}_2$  y 11eV  $\text{CuS}$ . En otras palabras, un aumento de la distancia entre el pico principal y el satélite significa un aumento de la covalencia. Ramaker reporta distancias entre el pico principal  $L_3$  y su satélite de 8.5eV, 9.0eV y 9.2eV para La, 123-t y 123-o,

respectivamente, de acuerdo con nuestros resultados de que la covalencia es importante en estos materiales.

Bianconi et al (1987) y D. D. Sarma et al (1988), muestran espectros similares e incluso afirman no tener evidencia de picos adicionales provenientes de un estado final tipo  $2p3d^8$  característicos del  $\text{Cu}^{\text{III}}$ . Bianconi observa además que la relación de intensidades entre el pico satélite y el principal disminuye (es menor la contribución de configuraciones  $3d^9$ ) cuando la muestra se desoxigena. Ambas afirmaciones son compatibles con nuestros resultados de la Sección I.3.2), ya que en ningún caso encontramos Cu con estado de valencia cercanos a  $\text{Cu}^{\text{III}}$  y, por otro lado, la desoxigenación provoca la aparición de entornos locales del Cu como nuestros grupos  $\text{CuO}_3$  o  $\text{CuO}_2$ , que muestran una mayor ocupación  $3d$ . Sin embargo, A. Balzarotti et al (1988) y H. Ihara et al (1987) reportan picos adicionales que asignan a la presencia de  $\text{Cu}^{\text{III}}$ .

#### I.4) CONCLUSIONES

En este capítulo hemos estudiado la estructura electrónica local en los sitios de Cu para superconductores  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a partir de cálculos en grupos  $(\text{CuO}_n)^m$ .

Encontramos que la ocupación  $3d$  del cobre disminuye con el número de oxígenos vecinos, siendo cercana a  $3d^{10}$  para 1 o 2 vecinos y a  $3d^9$  para 4 o 5 vecinos, independientemente de la carga del cluster. Estos resultados son consistentes con la presencia de ordenamiento magnético en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  en los cobres de los planos y no en las cadenas.

La dependencia del elemento diagonal del Hamiltoniano  $\text{Cu}3d$  con la ocupación  $\rho_{3d}$ , nos permitió estimar un  $U$  de Hubbard de aproximadamente 7.3eV.

Los estados cercanos al nivel de Fermi son los antibonding

$Cu3d-02p$ , con componente mayoritaria  $2p$  cuando el número de electrones es bajo y con un aumento de la proporción  $3d$  con el dopaje con electrones.

Algunos experimentos de fotoemisión se muestran consistentes con la imagen que nos formamos para estos materiales, por ejemplo, respecto a la ubicación de las bandas  $2p$  del O y  $3d$  del Cu, a la gran covalencia de las uniones y a la disminución del número de cobres en estados  $3d^9$  cuando se desoxigena la muestra. Sin embargo nuestros resultados no concuerdan con los que afirman la existencia de alguna cantidad de  $Cu^{III}$ .

Respecto a la carga neta de los clusters, los experimentos de fotoemisión indicarían que son preferibles valores cercanos a  $-5$  o  $-6$  para  $CuO_4$  y a  $-7$  para el  $CuO_5$ . En un comienzo nosotros realizamos los cálculos en grupos con pocos electrones ( $(CuO_4)^{-3}$  y  $(CuO_5)^{-4}$ ) para evitar que resultara una carga negativa en el cobre. Sin embargo, el análisis de la transferencia de carga en términos de las poblaciones atómicas (Fórmula I.17 y I.18) en vez de las ocupaciones (Fórmula I.4) permite tener en cuenta que parte de los electrones en los orbitales difusos  $4s$  y  $4p$  del Cu debe adjudicarse a la unión y no al ión Cu. Además y paradójicamente un cluster con mayor número de electrones, que provendría de una suposición más iónica ( $Cu^{+2}$  y  $O^{-2}$ ), en realidad presenta orbitales moleculares más covalentes, es decir con la proporción  $2p$  y  $3d$  más pareja.

## CAPITULO II

### CALCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO

## CAPITULO II

### II.1) INTRODUCCION

Como ya mencionáramos, el propósito de esta tesis es comprender algunos aspectos de la estructura electrónica del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en su estado normal, independientemente de cual sea el mecanismo (hasta el momento desconocido) responsable de la superconductividad. En ese sentido, la clase de cálculos que realizamos, para grupos de pocos átomos, dan esencialmente una imagen de la estructura electrónica localizada cerca de ciertos átomos del sólido. Estos cálculos se muestran, por lo tanto, aptos para intentar la interpretación de experimentos como los de espectroscopía Mössbauer y resonancia cuadrupolar nuclear (NQR), cuyos resultados están directamente relacionados con las características del entorno local alrededor de un átomo sonda. En ambos experimentos se mide la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear del átomo sonda y el gradiente de campo eléctrico (EFG) en ese sitio. En este capítulo nos referiremos a cálculos relacionados con experimentos de NQR usando  $^{63}\text{Cu}$  y de espectroscopía Mössbauer cuando algunos átomos de Cu son reemplazados por  $^{57}\text{Fe}$ . En ambos casos existen todavía controversias importantes sobre la interpretación de los experimentos.

La estimación del EFG creado por los electrones cerca del núcleo es un problema teórico complicado, que involucra el conocimiento de las funciones de onda muy cerca del mismo. Por ese motivo, un aporte no despreciable al EFG proviene de las funciones de onda electrónicas del carozo. Por el contrario, los métodos de cálculo de bandas o moléculas centran su atención sobre el comportamiento de los electrones de valencia en la región intersticial, lejos del núcleo, donde se produce el enlace

químico. Sin embargo, es habitual interpretar los experimentos calculando el gradiente de campo eléctrico como una suma de cargas puntuales sobre todos los iones de la red multiplicado por un coeficiente de anti-apantallamiento que tiene en cuenta la polarización de los electrones del core (E. R. Bauminger et al, 1988). Esta aproximación, que es razonable para materiales iónicos, no lo es para los compuestos covalentes o con metales de transición, donde es importante una contribución 'local' de los electrones de valencia del propio átomo sonda (T. P. Das y P. C. Schmidt, 1986). Esta contribución local puede separarse según la simetría de las funciones atómicas consideradas. Como veremos más adelante existen solamente tres posibles contribuciones :  $\langle s|V|d\rangle$ ,  $\langle p|V|p\rangle$  y  $\langle d|V|d\rangle$ ; donde  $\langle \ell_1|V|\ell_2\rangle$  representa esquemáticamente el elemento de matriz del operador gradiente entre funciones atómicas de momento angular  $\ell_1$  y  $\ell_2$ . En metales de transición, hay un acuerdo generalizado de que la contribución  $s-d$  es despreciable, aunque existen opiniones diversas sobre cuál de las contribuciones 'diagonales', la  $d-d$  o la  $p-p$ , es la más importante (P. Blaha et al, 1989). Nuestros cálculos permiten estimar la importancia relativa de ambas contribuciones locales, como también la del resto de la red.

## II.2) METODO DE CALCULO

En ambos experimentos la interacción cuadrupolar nuclear es proporcional a :

$$E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \sqrt{(1+\eta^2/3)} \quad (\text{II.1})$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $Q$  el momento cuadrupolar nuclear,  $V_{zz}$  la mayor componente del tensor gradiente y  $\eta$  el parámetro de asimetría. En el sistema de ejes principales donde  $V$  es diagonal, llamamos  $x$ ,  $y$  y  $z$  a los ejes para los que se cumple :

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (\text{II.2})$$

entonces :

$$\eta = \frac{|V_{yy} - V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad (\text{II.3})$$

En el sistema de ejes principales y debido a que la traza del tensor gradiente de campo eléctrico es el Laplaciano del potencial que debe anularse, de los tres elementos diagonales sólo dos son independientes. Nótese que como es usual estamos llamando gradiente de campo eléctrico al tensor con las derivadas segundas del potencial, aunque en realidad estos difieren en un signo.

$$E_j = - \partial_j V \quad (\text{II.4})$$

$$\partial_i E_j = - \partial_{ij}^2 V \equiv - V_{ij} \quad (\text{II.5})$$

Si expresamos a  $V$  en unidades de  $V/\text{\AA}^2$  y  $Q$  en barns= $10^{-28}\text{\AA}^2$  (0.08b para el Fe, Duff et al (1981) y -0.18b para el Cu, Fuller et al (1981)) la interacción cuadrupolar estará en eV. En experimentos de NQR la interacción suele expresarse en Hz y en Mössbauer en mm/s según la siguiente relación :

$$E_Q(\text{eV}) = E_Q(\text{mm/s}) \frac{E_\gamma}{c} = E_Q(\text{Hz}) \frac{h}{e} \quad (\text{II.6})$$

con  $E_\gamma/c=4.8 \cdot 10^{-9}\text{eV}/(\text{mm/s})$  y  $h/e=4.14 \cdot 10^{-15}\text{eV}/\text{Hz}$ .  $E_\gamma=14.4\text{KeV}$  es la energía de la radiación emitida en el decaimiento del  $^{57}\text{Co}$  en  $^{57}\text{Fe}$

Si consideramos separadamente la contribución de los electrones del sólido y la de los núcleos de la red, en un sistema de coordenadas cartesianas, la componente  $ij$  del EFG sobre un núcleo ubicado en el origen de coordenadas está formalmente dada

por :

$$V_{ij} = k \left[ \int d^3r \rho(\vec{r}) \left( \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \right) + \sum_{\ell} Z_{\ell} \left( \frac{3x_i^{\ell} x_j^{\ell} - \delta_{ij} R_{\ell}^2}{R_{\ell}^3} \right) \right] \quad (II.7)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  es la densidad electrónica total (tomando en cuenta los electrones de valencia y del carozo),  $Z_{\ell}$  es la carga nuclear en el sitio  $\vec{R}_{\ell}$ ,  $x_i$  y  $x_j$  son las componentes  $i$  y  $j$  de  $\vec{r}$ ,  $x_i^{\ell}$  y  $x_j^{\ell}$  las de  $\vec{R}_{\ell}$  y  $k=|e|/4\pi\epsilon_0=14.4V\text{\AA}$  una constante.

Para valores grandes de  $r$  en la integral de la F6rmula (II.7) se puede considerar a la densidad de carga electr6nica  $\rho(r)$ , localizada en el punto  $\vec{R}_{\ell}$  y por lo tanto tratarla como una carga puntual en ese lugar, esta aproximaci6n equivale a reemplazar en la sumatoria la carga nuclear  $Z_{\ell}$  por la carga i6nica  $Q_{\ell}$ , y restringir la integral a un entorno del n6cleo sonda.

Por otro lado, los m6todos de c6lculo de propiedades electr6nicas, como el que hemos usado nosotros, s6lo tratan en forma expl6cita los electrones valencia. Adem6s, es com6n en sistemas met6licos considerar la contribuci6n de los electrones de las capas cerradas del carozo por medio de factores de apantallamiento  $\gamma(r)$  y  $\gamma_{\infty}$  (Das y Schmidt, 1986). Teniendo ambas cosas en cuenta, la ecuaci6n (II.7) se transforma en :

$$V_{ij} = k \left[ \int d^3r (1-\gamma(r)) \rho_v(\vec{r}) v_{ij}(\vec{r}) + (1-\gamma_{\infty}) \sum_{\ell} Q_{\ell} v_{ij}(\vec{R}_{\ell}) \right] \quad (II.8)$$

donde :

$$v_{ij}(\vec{r}) = \left( \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \right) \quad (II.9)$$

$\rho_v(\vec{r})$  es la densidad electrónica de valencia del átomo sonda, el factor  $\gamma(r) \cong 0$  mide el gradiente producido por los electrones del carozo inducido por el que producen los de valencia y  $\gamma_\infty$  es el factor de Sternheimer que mide el gradiente inducido sobre el ión por cargas totalmente externas al mismo.

En un esquema LCAO y siguiendo la notación de la Sección I.2), la densidad electrónica de valencia se calcula como :

$$\rho_v(\vec{r}) = - \sum_n \eta_n \sum_\alpha \sum_\beta C_{n,\alpha 0} C_{n,\beta 0} \phi_{\alpha 0}(\vec{r}) \phi_{\beta 0}(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

donde  $\eta_n$  es la ocupación del orbital molecular  $n$ ,  $0$  es el átomo sobre el que queremos calcular el gradiente,  $\alpha$  y  $\beta$  recorren los orbitales atómicos de valencia del átomo  $0$  y  $\phi_{\alpha 0}(\vec{r})$  es la función atómica  $\alpha$ . Como calcularemos el EFG sobre átomos de Cu o Fe,  $\alpha$  y  $\beta$  toman los valores :  $4s$ ,  $4px$ ,  $4py$ ,  $4pz$ ,  $3dxy$ ,  $3dxz$ ,  $3dyz$ ,  $3d(x^2-y^2)$  y  $3d(3z^2-r^2)$ . En términos de la matriz densidad (ecuación I.7)  $D_{\alpha i, \beta j}$  la ecuación (II.10) se escribe :

$$\rho_v(\vec{r}) = - \sum_\alpha \sum_\beta D_{\alpha 0, \beta 0} \phi_{\alpha 0}(\vec{r}) \phi_{\beta 0}(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Reemplazando en la ecuación II.8), despreciando el factor  $\gamma(r)$  y separando en una contribución local y otra de la red, obtenemos :

$$V_{ij}^{\text{loc}} = - k \sum_{\alpha 0} \sum_{\beta 0} D_{\alpha 0, \beta 0} \langle \phi_{\alpha 0} | V_{ij}(\vec{r}) | \phi_{\beta 0} \rangle \quad (\text{II.12})$$

y

$$V_{ij}^{\text{red}} = k (1-\gamma_\infty) \sum_l q_l V_{ij}(\vec{R}_l) \quad (\text{II.13})$$

La contribución local se puede interpretar como la distorsión respecto a la simetría esférica de la densidad electrónica de los electrones de valencia en el sólido debido a la presencia de los vecinos. La de la red toma en cuenta la contribución directa de los átomos vecinos considerándolos como cargas puntuales pero también incluye la polarización del carozo a través del factor de Sternheimer. La contribución de red está muy amplificada por esta polarización ya que el factor de Sternheimer es grande;  $\gamma_{\infty} = -17.37$  para Cu (Feiock y Johnson, 1969) y  $\gamma_{\infty} = -9.14$  para Fe (Sternheimer, 1963).

El cálculo de la contribución de red al gradiente de campo lo efectuamos a partir de los valores de convergencia de las cargas de los oxígenos  $Q_i$  y sus posiciones  $\vec{R}_i$ . Para el término local se necesita calcular para cada geometría y carga neta el bloque de  $9 \times 9$  de la matriz densidad  $D_{\alpha 0, \beta 0}$  mientras que los elementos de matriz  $\langle \phi_{\alpha 0} | V_{ij}(\vec{r}) | \phi_{\beta 0} \rangle$  se pueden calcular una vez y para siempre para cada átomo sonda.

Como el operador gradiente es un tensor de segundo orden, si llamamos  $\ell_1$  al momento angular del orbital  $\alpha$  y  $\ell_2$  al del orbital  $\beta$  teniendo en cuenta el Teorema de Wigner-Eckart sólo serán distintos de cero los elementos de matriz que cumplan :

$$|\ell_1 - 2| \leq \ell_2 \leq |\ell_1 + 2| \quad \text{y} \quad \ell_1 + \ell_2 + 2 = \text{par} \quad (\text{II.14})$$

Las únicas soluciones posibles son :

$$\begin{array}{ll} \ell_1 = \ell_2 = 2; & \text{es decir una contribución } \langle d | V | d \rangle \\ \ell_1 = \ell_2 = 1; & \text{" " " " } \langle p | V | p \rangle \\ \ell_1 = 0 \text{ y } \ell_2 = 2, & \text{" } \langle s | V | d \rangle \end{array}$$

Si en estos elementos de matriz, separamos la integral de la parte angular y radial, la primera se puede evaluar usando las

integrales de tres armónicos esféricos (A. Messiah, 1966) y la segunda aporta un factor  $\langle R_{N_1 \ell_1} | r^{-3} | R_{N_2 \ell_2} \rangle$  que da una medida del peso de los orbitales  $\ell_1$  y  $\ell_2$  al gradiente de campo eléctrico.

Las funciones radiales que se utilizan en el método de Hückel son tipo Slater y tratan de reproducir a las 'verdaderas' funciones atómicas en la zona donde se produce el enlace químico, o sea a 1 ó 2Å del núcleo. Esas funciones radiales no son adecuadas para estimar el valor medio de un operador que es significativo precisamente en la zona opuesta, es decir, para valores de  $r \rightarrow 0$ . Por eso, para estimar estas integrales utilizamos las funciones radiales calculadas por Herman y Skilman (1962). Obtuvimos para el Cu  $\langle r^{-3} \rangle_d = 38 \text{Å}^{-3}$ , para el Fe  $\langle r^{-3} \rangle_d = 57 \text{Å}^{-3}$  y para los orbitales 4p usamos una estimación de  $30 \text{Å}^{-3}$  basada en el Ga de  $26.7 \text{Å}^{-3}$ , ya que Herman y Skilman sólo consignan las funciones de onda ocupadas en el fundamental atómico. La contribución s-d es despreciable; por ejemplo para el Fe obtuvimos  $\langle r^{-3} \rangle_{sd} = -0.32 \text{Å}^{-3}$ , y por lo tanto ésa contribución no fue tomada en cuenta en nuestros cálculos.

En el Apéndice se resumen los resultados de evaluar las integrales angulares, separándose el  $V_{ij}^{loc}$  en contribuciones d, p y sd.

### II.3) CALCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO EN $(\text{CuO})_n^m$ . EXPERIENCIAS DE NQR.

Actualmente hay un acuerdo generalizado sobre la existencia de sólo dos líneas de resonancia en el espectro de NQR del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , a frecuencias de 22MHz y 31.5MHz. Estas frecuencias se asocian a los acoplamiento cuadrupolares correspondientes a átomos de cobre en 2 entornos locales diferentes. Como en el material superconductor y totalmente oxigenado existen sólo dos entornos locales posibles para el Cu (el Cu(1) 'de las cadenas' con cuatro oxígenos vecinos y el Cu(2) 'de los planos' con cinco

oxígenos vecinos) el problema de asignar una línea de resonancia a cada cobre parece sencillo. Warren et al (1987) asignaron la línea de 22MHz al Cu(2) y la de 31.5MHz al Cu(1), entre otras razones argumentando que la línea más intensa (en su caso la de 22MHz) debía corresponder al Cu más abundante (hay dos Cu(2) por cada Cu(1)). Sin embargo, por la misma razón, pero ahora con la línea de 31.5MHz más intensa, Mali et al (1987) asignaron las frecuencias en forma opuesta. Por lo tanto, el criterio de intensidad de las líneas no resultó el más adecuado debido a dificultades propias del experimento de NQR y a diferencias no controladas en las muestras cerámicas. Posteriormente, diferentes autores intentaron experimentos complementarios para dilucidar este problema, por ejemplo, la medición de tiempos de relajación nuclear no sólo del Cu sino también del Y, el estudio de los anchos de línea, los efectos de sustitución por un ión magnético (Gd en lugar de Y), etc. Cada uno de estos experimentos tampoco da pruebas concluyentes ya que su interpretación está asociada a hipótesis especiales, pero finalmente la última asignación (22MHz al Cu(1) y 31.5MHz al Cu(2)) fue cobrando peso hasta convertirse en la mayoritariamente aceptada (Y. Kitaoka et al, 1988; L. Mihaly et al, 1988; C. H. Pennington et al, 1988 y 1989; A. J. Vega et al, 1989; W. W. Warren et al, 1989).

Para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , A. J. Vega et al (1989) observaron una sola línea en aproximadamente 30MHz que asignaron al Cu(1) (ahora con sólo dos oxígenos vecinos) argumentando que la intensidad integra a un sólo átomo de Cu por celda unidad y que el ordenamiento magnético que aparece en el Cu(2) en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  mueve la frecuencia de NQR del Cu(2) fuera del rango de detección.

Para tratar de interpretar estos experimentos, consideramos tres geometrías  $\text{CuO}_5$ ,  $\text{CuO}_4$  y  $\text{CuO}_2$ , que pueden verse en la Figura II.1) y que representan al Cu(2), al Cu(1) en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y al Cu(1) en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , respectivamente.

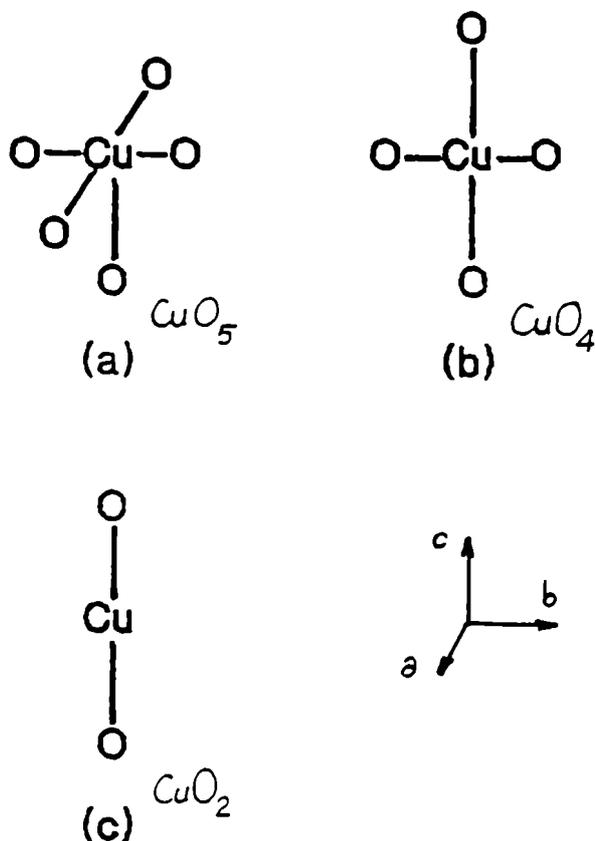


FIGURA II.1) Grupos  $(\text{CuO})^m$  considerados, para representar al a)  $\text{Cu}(2)$ , b)  $\text{Cu}(1)$  en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y c)  $\text{Cu}(1)$  en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Las distancias son las mismas que las utilizadas en el Capítulo I.

Los resultados de nuestros cálculos de gradiente de campo eléctrico en los grupos de la Figura II.1) para varios valores de la carga neta  $m$ , se muestran en la Tabla II.1). Se consignan separadamente las diferentes contribuciones a  $V_{zz}$ . Sólo se muestra en cada caso la componente principal, porque todas están sobre el mismo eje (columna 8). La columna 7 es el parámetro de asimetría  $\eta$ .

Las últimas cinco columnas son las ocupaciones de los orbitales moleculares cercanos al nivel de Fermi. Siguiendo la notación de la Sección I.3.4) y con los niveles numerados en el

sentido decreciente de la energía, en la tabla se muestra la ocupación de los niveles 5 a 9 de los 29 del  $\text{CuO}_3$ , 4 a 8 de los 25 del  $\text{CuO}_4$  y 5 a 9 de los 17 del  $\text{CuO}_2$ . La ocupación fraccionaria tiene en consideración la 'casi' degeneración de algunos orbitales moleculares (aquellos que difieren en menos de .15eV, los consideramos 'degenerados'). El porcentual  $d$  mide el promedio de la composición  $3d$  de los MO's de las últimas columnas que están realmente ocupados.

Cluster	m	$V_{zz}^{\text{red}}$ $V/\text{\AA}^2$	$V_{zz}^{\text{loc}}$ 4p $V/\text{\AA}^2$	$V_{zz}^{\text{loc}}$ 3d $V/\text{\AA}^2$	$V_{zz}$ TDT $V/\text{\AA}^2$	$\eta$	eje	d %	ocup. de los MO's cerca de $E_F$				
(a)	-4	64	-18	-234	-188	.12	c	7	0	0	1	2	2
	-6	120	-44	-280	-204	.09	c	11	0	1	2	2	2
	( $\text{CuO}_3$ ) <sup>m</sup> -8	142	-110	-216	-184	.14	c	17	1	2	2	2	2
	-9	160	-140	190	210	.41	c	88	2	2	2	2	2
(b)	-3	140	-29	-306	-195	.38	a	5	0	0	0	2	2
	-4	170	-58	-379	-267	.04	a	10	0	0	1	2	2
	( $\text{CuO}_4$ ) <sup>m</sup> -5	197	-100	-358	-261	.01	a	15	0	0	2	2	2
	-6	221	-138	-206	-123	.12	a	44	0	1	2	2	2
	-7	237	-415	-232	-410	.00	a	48	1	1	2	2	2
(c)	-1	-128	4	116	-8	.00	c	8	1	1	2	2	2
	( $\text{CuO}_2$ ) <sup>m</sup> -2	-172	20	124	-28	.00	c	10	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	2	2	2
	-3	-210	60	132	-18	.00	c	15	2	2	2	2	2

TABLA II.1) Gradiente de campo electrico en el sitio del Cu para los grupos de la Figura II.1) y varios valores de carga neta m.

La diferencia que se observa entre esta tabla y la I.4) respecto al porcentaje de participación de los orbitales  $3d$  del Cu en los orbitales moleculares cercanos al nivel de Fermi en el grupo  $(\text{CuO}_4)^{-6}$ , se debe a una diferente elección en los parámetros de entrada del Cu. Esta modificación también intercambia los orbitales LUMO y HOMO. Los parámetros que modificamos son :  $\gamma_1(4s) = 2.05$ ;  $\gamma_1(4p) = 1.325$  y  $\gamma_2(3d) = 2.3$

a)  $\text{CuO}_5$

En este caso para valores de carga entre  $-4$  y  $-8$ , el gradiente de campo es negativo, sobre el eje  $c$  y el parámetro de asimetría es chico. Como los niveles LUMO son mayoritariamente  $2p$  de los oxígenos, la contribución  $3d$  del EFG no varía con la carga neta. La contribución de red es lineal con la carga neta mostrando que la carga adicional se reparte homogéneamente entre los átomos del cluster. Para todos estos casos la ocupación  $3d$  es cercana a 9 con un agujero en el orbital  $d(x^2-y^2)$ . Cuando  $m=-9$ , la ocupación  $3d$  aumenta, el EFG cambia de signo y aumenta  $\eta$ . La dependencia con la carga neta de las diferentes contribuciones al EFG se muestran en la Figura II.2a).

b)  $\text{CuO}_4$

El gradiente de campo es también negativo con parámetro de asimetría chico, pero sobre el eje  $a$ . Como ya lo discutimos antes y en la Sección I.3.4), para  $m=-6$  el orbital  $4p(x)$  del Cu es casi degenerado con el orbital molecular HOMO, por lo tanto, para  $m=-7$  la contribución  $4p$  es importante. La dependencia con  $m$  de las diferentes contribuciones al EFG se muestran en la Figura II.2b).

c)  $\text{CuO}_2$

El gradiente de campo es negativo y pequeño, sobre el eje  $c$  y con parámetro de asimetría nulo. La contribución  $3d$  es baja porque para este caso la ocupación  $3d$  es cercana a 10.

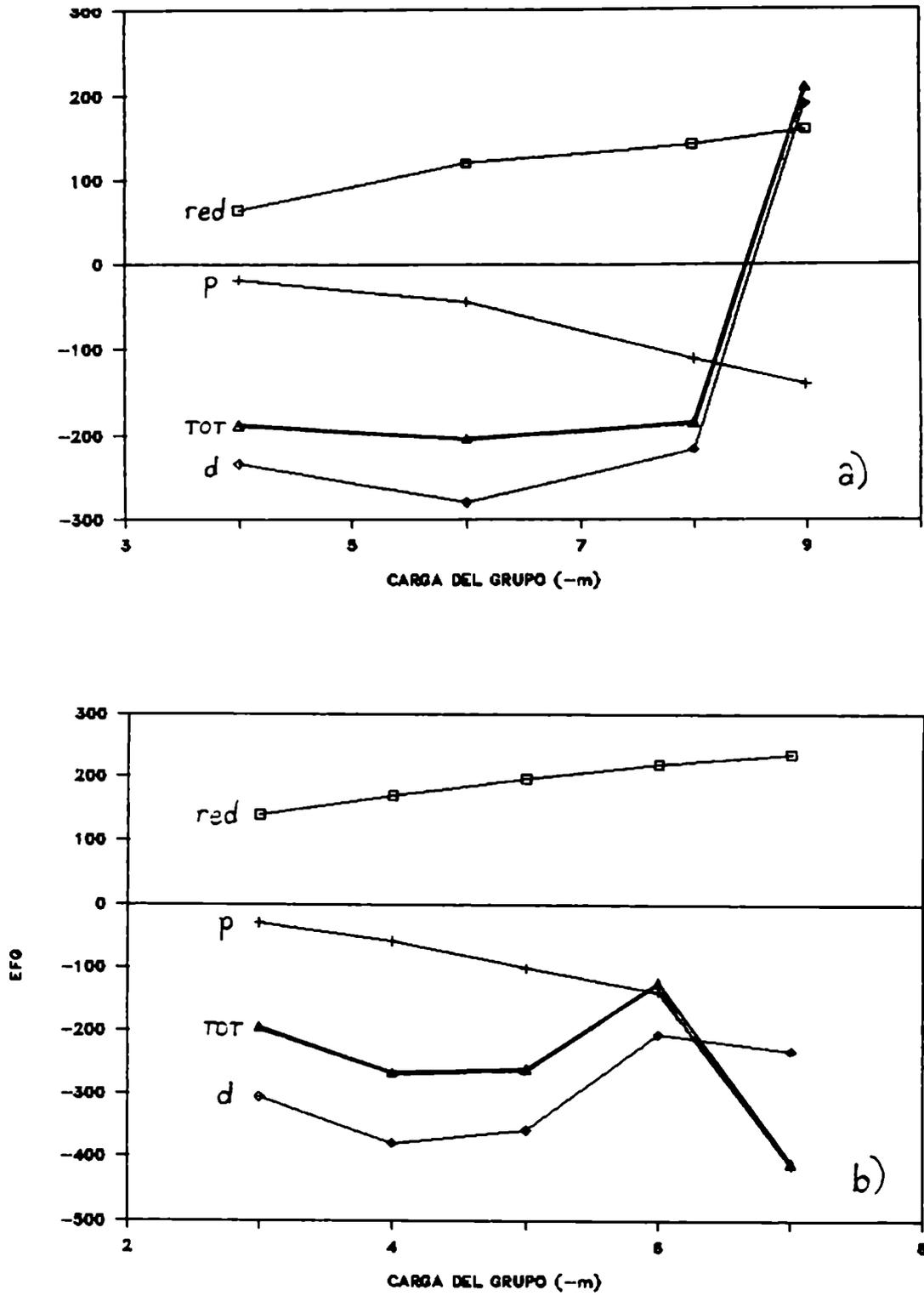


FIGURA II.2) Diferentes contribuciones al gradiente de campo eléctrico en el sitio de Cu en función de la carga del grupo. a) CuO<sub>5</sub> b) CuO<sub>4</sub>.

Comparar estos resultados con las frecuencias experimentales de NQR de 22MHz y 31.5MHz en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , es obviamente muy difícil. En un primer enfoque, cuando pensamos que la carga adecuada para los grupos era menor que la de máxima ionización (-3 y -4 para  $\text{CuO}_4$  y  $\text{CuO}_5$  respectivamente) nuestros resultados (A. Saúl et al, 1988 y M. Weissmann et al, 1988) parecían apoyar la interpretación de Warren et al (1987). Sin embargo, usando las cargas correspondientes a máxima ionización (-6 y -8) la situación se revierte, en particular los valores de EFG de  $-184\text{V}/\text{Å}^2$  (40MHz) correspondientes a  $(\text{CuO}_5)^{-8}$ , y  $-123\text{V}/\text{Å}^2$  (27MHz) para  $(\text{CuO}_4)^{-6}$  se aproximan a la relación de 3 a 2 como la experimental. Nuevamente como en el caso de los experimentos de fotoemisión, los valores de carga cercanos a -7 o -8 en  $\text{CuO}_5$  y a -6 en  $\text{CuO}_4$  se muestran como los más razonables, aunque el problema de la asignación de las frecuencias no está de ninguna manera cerrado.

Los bajos valores del factor de asimetría que calculamos para ambos grupos son compatibles con las interpretaciones experimentales para el Cu(2), pero no lo son respecto al Cu(1) ya que en este caso algunos autores experimentales sugieren un  $\eta$  próximo a 1 (M. Mali et al, 1987; C. H. Pennington, 1988 y 1989).

Muy recientemente, fué publicado (N. Sahoo et al, 1990) un cálculo de EFG en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , similar al nuestro pero utilizando métodos más sofisticados de la química teórica. Los resultados para un grupo  $\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ , muestran un muy buen acuerdo con nuestros resultados por el método semiempírico de Hückel. Ellos obtienen un EFG de  $132\text{V}/\text{Å}^2$  con  $\eta$  de 0.30 para el Cu(1) y un EFG de  $222\text{V}/\text{Å}^2$  con  $\eta=0.04$  para el Cu(2).

Quedan además algunos puntos oscuros para interpretar :

-) la asignación de la línea de 30MHz en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  al sitio del Cu(1) es totalmente incompatible con nuestros resultados. En el grupo  $\text{CuO}_2$  encontramos que el EFG es chico para todo valor de la carga neta y por lo tanto nuestra interpretación es que proviene

del Cu(2), a pesar de su carácter parcialmente magnético.

-) la aparición de nuevas frecuencias de NQR intermedias entre 20 y 30 MHz, cuando la cantidad de oxígeno varía entre 6 y 7, puede interpretarse como debida a otros entornos locales alrededor del Cu(1), como pueden ser nuestros grupos  $\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}_4$ , etc. Sin embargo, en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{CaY})\text{Cu}_2\text{O}_8$  donde el desorden de oxígenos es mucho menor, aparece una única banda entre 18 y 32 MHz que es muy diferente a la situación en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

#### II.4) CALCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO EN $(\text{FeO}_n)^m$ . EXPERIENCIAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Los experimentos de espectroscopía Mössbauer consisten en la absorción resonante de radiación gama de 14.4KeV emitida en el decaimiento del  $^{57}\text{Co}$  al  $^{57}\text{Fe}$  en solución sólida dentro de la fuente y absorbida por núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  dentro de la muestra sólida. Si el entorno local del Fe es idéntico en la fuente y en el absorbente, el coeficiente de absorción de la muestra debería tener un máximo en 14.4KeV, Sin embargo, este puede correrse a energías diferentes, o aparecer como un doblete o sextuplete debido a cambios en la densidad electrónica en el sitio del núcleo (*isomer shift, IS*), interacciones del EFG electrónico con el momento cuadrupolar nuclear (*quadrupole splitting, QS*) o del campo magnético local con el momento magnético nuclear (*magnetic hyperfine interactions*).

En esta sección nos referiremos a mediciones de interacción cuadrupolar (QS) que son las que se relacionan con el gradiente de campo eléctrico en el sitio del Fe.

Si el material en estudio ya de por sí contiene Fe esta técnica da información directa sobre el entorno local de este átomo, en los que no lo contienen pueden utilizarse impurezas de Fe como sondas para sacar información de la estructura electrónica del material puro.

En  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  se han efectuado mediciones de efecto Mössbauer mediante la inclusión de pequeñas cantidades de óxido de Fe en el proceso de fabricación. Un primer paso previo a intentar la interpretación de los resultados experimentales es conocer el lugar de la red en el que se han ubicado estas impurezas. En ese sentido, se ha establecido experimentalmente que el Fe sustituye preferentemente al Cu(1) (C. Y. Yang, 1989), y que estos Fe tendrían un número mayor de vecinos en el plano ab que los Cu(1) debido a la mayor avidez del Fe por oxidarse (R. S. Howland, 1989; B. D. Dunlap, 1989). Por otro lado, Dunlap (1989) encuentra un mejor ajuste de sus mediciones de difracción de neutrones si permite desplazamientos del Fe en la dirección (1,1,0) respecto de la posición del Cu(1).

Por estas razones hemos considerado conveniente estudiar sólo grupos con Fe sustituyendo al Cu(1) con cuatro y cinco oxígenos vecinos, como se muestra en la Figura II.3). Las distancias Fe-O son las mismas que para los clusters  $\text{CuO}_n$  correspondientes. Se ha considerado además un pequeño desplazamiento diagonal como sugieren Dunlap y colaboradores.

En la Tabla II.2) se muestran los resultados obtenidos para las distintas contribuciones al EFG en el sitio del Fe en los grupos de la Figura II.3) y para diversos valores de la carga neta ( $m$ ). La segunda columna representa el corrimiento diagonal ( $\Delta, \Delta, 0$ ) en Å, de los Fe con respecto al centro del cluster. Las últimas cinco columnas muestran la ocupación de los orbitales moleculares más cercanos al nivel de Fermi. Sobre ellas son válidas las mismas consideraciones que para las de la Tabla II.1), pero teniendo en cuenta que cada Fe contribuye con ocho electrones.

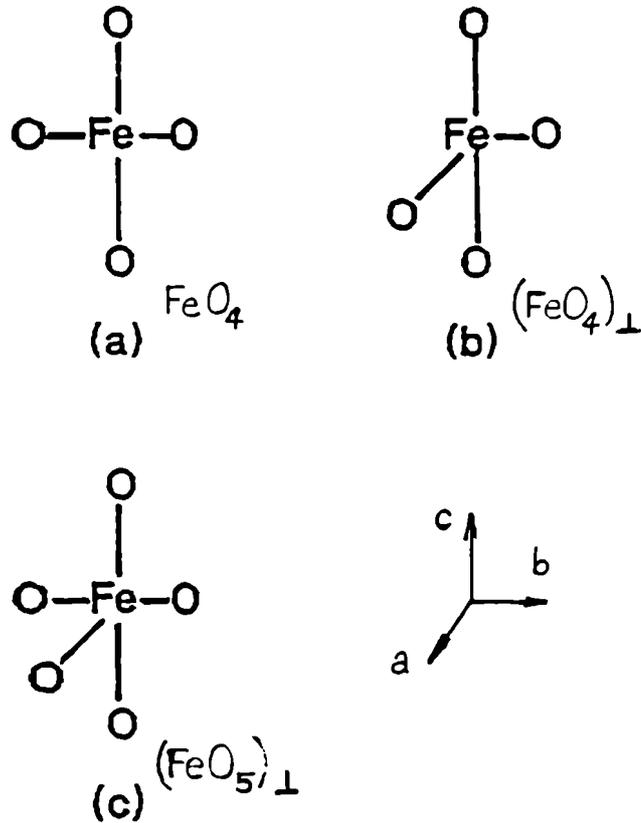


FIGURA II.3) Grupos  $(\text{FeO})^m$  considerados, para representar al Fe sustituyendo al  $\text{Cu}(1)^n$  en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Las distancias son las mismas que las utilizadas en el Capítulo I.

En este caso existen grupos para los cuales el tensor EFG no resulta diagonal en el sistema de ejes a, b, c. Estos están señalados en la tabla por un asterisco. En esos casos cada contribución ha sido diagonalizada por separado, igual que el EFG total. Un eje ab significa un eje en ese plano.

m	Δ	V <sup>red</sup>			V <sup>loc</sup> <sub>4p</sub>			V <sup>loc</sup> <sub>3d</sub>			V <sub>zz</sub> TOT	η	eje	ocup. de los MO's cerca de E <sub>F</sub>
		bb	aa	cc	bb	aa	cc	bb	aa	cc				
-3	0.0	0	81	-81	10	-22	12	195	-531	336	-472	.13	a	0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2
-5	0.0	-49	112	-63	42	-86	44	196	-776	580	-750	.50	a	0 0 1 2 2
-6	0.0	-48	121	-73	61	-123	62	490	-981	491	-983	.02	a	0 0 2 2 2
-7	0.0	-56	132	-76	351	-705	354	221	-865	644	-1438	.28	a	0 1 2 2 2
(a) (FeO <sub>4</sub> ) <sup>m</sup>														
-3	0.0*	30	30	-60	-14	-7	21	-189	-129	318	279	.23	c	0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2
	0.1*	32	19	-51	-16	-8	24	-230	-50	280	253	.69	c	0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2
	0.2*	35	5	-40	-19	-5	24	-280	60	220	-264	.54	ab	0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2
-5	0.0*	40	40	-80	-63	7	56	-147	63	84	-170	.29	ab	0 0 $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ 2
	0.1*	44	28	-72	-76	14	62	-187	156	31	-219	.81	ab	0 0 $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ 2
	0.2*	49	9	-58	-87	23	64	-218	266	-48	298	.72	ab	0 0 $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ 2
-6	0.0*	40	40	-80	-197	-3	200	-213	-59	272	392	.89	c	1 1 1 1 2
	0.1*	25	10	-35	-220	7	213	-229	-11	240	-424	.97	ab	1 1 1 1 2
	0.1*	47	28	-75	-122	-70	192	-276	176	100	-351	.23	ab	0 $\frac{4}{3}$ $\frac{4}{3}$ $\frac{4}{3}$ 2
(b) (FeO <sub>4</sub> ) <sub>L</sub> <sup>m</sup>														
-4	0.0	-18	53	-35	12	-25	13	90	-236	146	-208	.19	a	0 0 0 1 1
	0.1*	-17	47	-30	12	-26	14	86	-214	128	-193	.17	ab	0 0 0 1 1
-6	0.0	-24	68	-44	22	-47	25	234	-479	245	-458	.02	a	0 0 0 2 2
	0.1*	-22	59	-37	23	-49	26	403	-639	236	-629	.28	ab	0 0 0 2 2
-8	0.0	-22	69	-47	171	-345	174	4	-385	381	-661	.54	a	0 1 1 2 2
	0.1*	-25	65	-40	178	-360	182	-12	-378	390	-673	.58	ab	0 1 1 2 2
(c) (FeO <sub>5</sub> ) <sub>L</sub> <sup>m</sup>														

TABLA II.2) Diferentes contribuciones al EFG en el sitios del Fe en los grupos de la Figura II.3). Ver texto para mas detalles.

a)  $\text{FeO}_4$

En este caso el gradiente es grande, negativo y sobre el eje  $a$  para todos los valores de  $m$  considerados. En general los orbitales moleculares cercanos al nivel de Fermi no son degenerados. La contribución  $4p$  es creciente con la carga del cluster y se compensa con la contribución de la red que es de signo contrario. Como en los grupos con Cu esta contribución es relevante para los casos con muchos electrones ( $m=-7$ ).

b)  $(\text{FeO}_4)_\perp$

Para este grupo los orbitales cercanos al nivel de Fermi (HOMO y LUMO) son casi degenerados, sugiriendo estados con alto spin total.

Esta geometría muestra la crítica dependencia del gradiente de campo con la carga neta de los clusters, la ocupación de los orbitales cercanos al nivel de Fermi o los desplazamientos del Fe.

En general  $V > 0$  si está sobre el eje  $c$  o  $V < 0$  sobre el plano  $ab$ , aunque para grandes valores del desplazamiento  $\Delta$ ,  $V$  es positivo y sobre el plano  $ab$ .

La dependencia con la ocupación de los orbitales se muestra en el caso con carga  $m=-6$  y  $\Delta=0.1\text{\AA}$ . La ocupación puede ser tanto  $(1\ 1\ 1\ 1\ 2)$  o  $(0\ \frac{4}{3}\ \frac{4}{3}\ \frac{4}{3}\ 2)$ , ya que los dos primeros niveles están 'casi' degenerados pues difieren en alrededor de  $0.15\text{eV}$ , mientras que los tres siguientes están todavía más cerca. Estos cinco orbitales son combinaciones antibonding de los  $\text{Fe}3d$  y  $\text{O}2p$ , en ambos casos la ocupación de los orbitales  $3d$  es cercana a 6, distribuidos de la siguiente forma :

ocupación	$x^2-y^2$	$3z^2-r^2$	$xy$	$xz$	$yz$
$(1\ 1\ 1\ 1\ 2)$	1.0	0.8	1.7	1.2	1.2
$(0\ \frac{4}{3}\ \frac{4}{3}\ \frac{4}{3}\ 2)$	1.1	0.7	1.3	1.5	1.5

Estas diferencias son suficientes para cambiar tanto el signo como la dirección de la contribución  $d$  al EFG. Creemos que esta

dificultad no es exclusiva de los cálculos por el método de Hückel sino que es inherente a todos los cálculos con base fija.

c)  $(\text{FeO}_5)_\perp$

Para este grupo el EFG es siempre negativo y en el plano ab, con los orbitales cercanos al nivel Fermi casi degenerados.

Muchos grupos experimentales reportan mediciones de espectroscopia Mössbauer en  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{7-x}$  (C. Blue et al, 1988; E. R. Bauminger et al 1988; C. Saragovi-Badler et al, 1988; E. Baggio Saitovich et al, 1990), encontrando en general cuatro interacciones cuadrupolares (QS) diferentes, con intensidades que cambian con el grado de oxigenación (x) y con la cantidad de Fe (y).

Experimentos efectuados en presencia de campo magnético pueden dar información sobre el signo y dirección del gradiente de campo (L. Bottyan et al, 1988 y P. Boolchand et al, 1988). Las interacciones más intensas tienen QS positivo de aproximadamente 1 y 2mm/s, correspondiendo a 120 y 240V/Å<sup>2</sup>. La dirección y el  $\eta$  no están bien establecidos pues son diferentes en ambos trabajos.

Nosotros encontramos un gradiente positivo sólo para el grupo  $(\text{FeO}_4)_\perp$ . En general el eje principal es el c, aunque puede ser positivo y en el plano ab si el Fe está suficientemente desplazado del centro del cluster en el que  $V^{\text{tot}}=+298\text{V}/\text{Å}^2$ . Debido a la observación experimental de que las muestras con Fe absorben oxígeno, el cluster  $\text{FeO}_5$  debería ser el más importante, sin embargo nuestros cálculos muestran que contrariamente a lo observado el gradiente es siempre negativo.

## II.5) CONCLUSIONES

Hemos calculado el gradiente de campo eléctrico en los sitios de Cu y Fe en clusters de diversas geometrías. Hemos estudiado el

efecto de la carga neta del cluster, la ocupación de los orbitales más cercanos al nivel de Fermi y el corrimiento diagonal de los átomos de Fe respecto al centro del grupo. Hemos encontrado que en general, el gradiente de campo eléctrico es muy sensible a variaciones de estos parámetros y por lo tanto la comparación con los resultados experimentales debe hacerse con cuidado. Creemos que este no es un problema de las aproximaciones utilizadas en el método de Hückel sino que depende de las características de los orbitales cercanos al nivel de Fermi. Por lo tanto cualquier otro método de cálculo en clusters que contenga átomos con capas abiertas como los metales de transición tendrá problemas similares en calcular el EFG.

Otra conclusión cualitativa que surge de las tablas es que en general la contribución de la red es más pequeña y de signo opuesto a la contribución local. Por lo tanto los cálculos basados solamente en cargas puntuales pueden predecir incorrectamente tanto el signo como la magnitud del EFG (A. Saúl et al, 1990a).

La inclusión en la base de los orbitales desocupados  $4p$  es importante ya que su contribución al EFG no es despreciable. Tienen además una contribución indirecta, modificando el porcentaje de participación  $3d$  en los orbitales moleculares cercanos al de Fermi. Blaha et al (1988) encontraron que también era importante esta contribución de los orbitales  $4p$  en materiales puros de metales de transición.

Finalmente, queremos hacer notar que el estudio de los entornos locales de los átomos de metales de transición a través del EFG presenta dificultades equivalentes tanto en su determinación teórica como experimental. Respecto a la primera las decisiones a tomar respecto a la carga del cluster, ocupación de los orbitales y ubicación de los átomos sonda pueden modificar el signo, dirección y magnitud del gradiente; en la segunda hay indeterminaciones equivalentes influenciadas por la preparación de las muestras y los métodos indirectos para determinar signo y

dirección del EFG. Futuros avances en la interpretación de estos experimentos sólo serán posibles mediante un análisis conjunto de las evidencias experimentales y las tendencias teóricas.

## CAPITULO III

### CALCULOS DE CORRELACION ANGULAR DE RADIACION EN LA ANIQUILACION DE POSITRONES (2D-ACPAR)

## CAPITULO III

### III.1) INTRODUCCION

Los experimentos de aniquilación de positrones consisten en introducir en la muestra positrones provenientes de una fuente radioactiva que, luego de termalizarse, se aniquilan con los electrones del sólido emitiendo radiación gamma. El análisis de la emisión gamma provee información sobre la estructura electrónica en la muestra, pues las características del proceso de aniquilación están determinadas por el estado cuántico del sistema electrón-positrón dentro de la materia y pueden relacionarse en muchos casos directamente con la estructura electrónica.

En muestras sólidas el proceso radiativo más probable es la emisión en direcciones opuestas de dos fotones de aproximadamente 511KeV de energía cada uno (dos-gamma). Las variantes más conocidas de este experimento consisten en medir : el tiempo de vida de los positrones dentro de la muestra (*positron lifetime*), la diferencia en la energía de los fotones respecto a 511KeV (ensanchamiento Doppler, *Doppler broadening*) o el apartamiento respecto de la colinealidad de los dos-gamma emitidos (correlación angular de radiación en la aniquilación de positrones, *angular correlation of positron annihilation radiation*, ACPAR).

Las mediciones de tiempo de vida están relacionadas con la densidad electrónica promedio vista por el positrón y han probado ser útiles para el estudio de defectos en metales (K. V. Peterson, 1988). En cambio, los experimentos de ensanchamiento Doppler y ACPAR están relacionados con la distribución en momentos de la densidad electrónica (S. Berko, 1988). En particular, ACPAR es una técnica competitiva con el efecto de Haas-van Alphen en la determinación de parámetros característicos de la superficie de Fermi en metales (en general, ha logrado ser efectiva en metales

alcalinos y en menor medida en metales de transición).

Para interpretar los experimentos de ACPAR en monocristales, consideremos la función  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  como la distribución de momentos de los dos-gamma emitidos, es decir, el número de dos-gamma con impulso total  $\vec{p}$ . Si fuera posible medirla, esta función contendría toda la información sobre la distribución de momentos del par electrón-positrón dentro de la muestra justo antes de la aniquilación. Lamentablemente, debido a problemas en la estadística de las mediciones, hasta el presente no fué posible en ningún material, medir experimentalmente  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  en función de las tres componentes de  $\vec{p}$ . Sin embargo, la variante bidimensional (2D-ACPAR) mide la integral de  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  respecto a una de las componentes ( $p_z$ ) del momento total  $\vec{p}$ . La función así obtenida  $N(p_x, p_y)$  tiene una gran contribución isótropa (dependiente sólo de  $(p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ ) proveniente de la aniquilación con los electrones del core, y otra más pequeña y anisótropa relacionada con la distribución en momentos de la densidad electrónica de las uniones direccionales que forman los electrones de valencia.

Nuestra intención es la de evaluar con nuestras funciones de onda la parte anisotrópica de la distribución de momentos de la radiación emitida, y comparar con las experimentales disponibles hasta el presente.

Aunque no tiene relación directa con nuestro trabajo no queremos dejar de señalar que la posibilidad que brinda esta técnica de medir parámetros relacionados con la superficie de Fermi ha generado una discusión, similar a la que surgió alrededor de los experimentos de fotoemisión, acerca de si estos experimentos pueden ser interpretados o no a partir de cálculos de bandas, o dicho de otra forma, acerca de si existe o no una superficie de Fermi en estos materiales (S. Tanigawa et al, 1988a y 1988b; A. Bansil, 1988; L. Hoffmann, et al, 1988a y 1988b; L. C. Smedskjaer et al, 1988; A. A. Manuel, 1989; J. Friedel y M. Peter,

1989; H. Haghghi et al, 1990; E. C. von Stetten y S. Berko, 1990; L. C. Smedskjaer et al, 1990).

Si existe una superficie de Fermi deben aparecer en la función  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  discontinuidades a valores del impulso  $\vec{p}=\hbar(\vec{k}_F+\vec{G})$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\vec{k}_F$  un vector sobre la superficie de Fermi y  $\vec{G}$  uno de la red recíproca. La superficie de Fermi puede 'no existir' si se trata de aisladores o semiconductores o en materiales donde la correlación electrónica es suficientemente fuerte para invalidar una descripción en términos de un modelo de electrones independientes.

La respuesta a esta pregunta es en algún sentido crucial para orientar la búsqueda de modelos que expliquen la superconductividad hacia alguna de las dos tendencias más aceptadas en el presente : mecanismos tipo BCS con interacciones como la tradicional electrón-fonón, si la superficie de Fermi se observa, o en caso contrario, mecanismos relacionados con Hamiltonianos de Mott-Hubbard o de ligaduras de valencia resonantes (*resonant valence band*).

Por supuesto, con el tipo de cálculos que nosotros realizamos no podemos intervenir en esta discusión acerca de la existencia o no de una superficie de Fermi.

### III.2) METODO DE CALCULO

En un comienzo explicaremos sucintamente el experimento de 2D-ACPAR y el tratamiento usual que suele efectuarse a los datos experimentales, para luego detallar la forma en que calculamos la parte anisotrópica de la función de distribución de momentos  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$ .

En la Figura III.1) se muestra un esquema del experimento de 2D-ACPAR. A ambos lados de la muestra y a distancia  $L$  se colocan dos grillas con detectores, llamamos  $z$  a la dirección que une a las grillas y  $(x,y)$  a dos direcciones perpendiculares. Dos fotones

$h\nu_1$  y  $h\nu_2$  se emiten simultáneamente y llegan a los detectores en posiciones  $(x_1, y_1)$  y  $(x_2, y_2)$ . El momento total de los dos fotones, si  $|\vec{p}| \ll mc$  ( $m$  la masa del electrón y  $c$  la velocidad de la luz), se puede calcular como :

$$p_x \cong (x_1 + x_2) mc/L \quad (\text{III.1})$$

$$p_y \cong (y_1 + y_2) mc/L \quad (\text{III.2})$$

$$p_z \cong (\nu_1 - \nu_2) h/c \quad (\text{III.3})$$

El orden de magnitud de los valores de  $p$  puede estimarse si se considera que la densidad de probabilidad electrónica en un sólido debe variar en distancias del orden de una unidad atómica  $a_0$ . Por lo tanto el orden de magnitud del momento de los electrones en un sólido es  $p \cong h/a_0 = \frac{1}{137} mc \cong 10^{-2} mc$ .

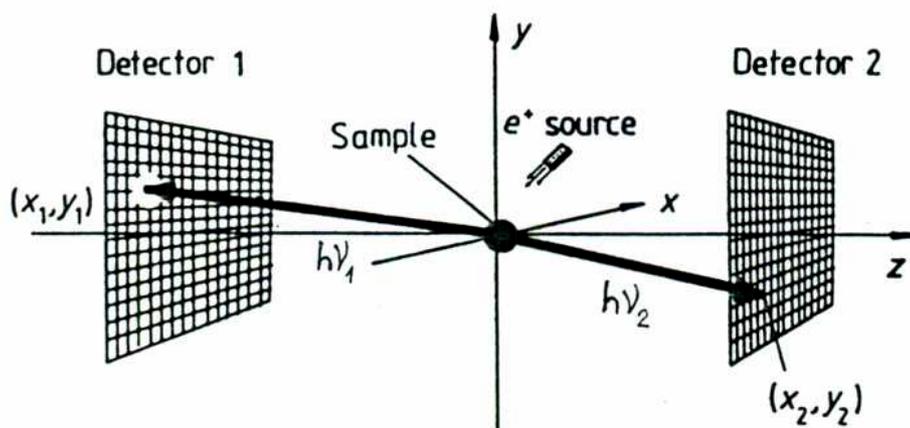


FIGURA III.1) Esquema del experimento de 2D-ACPAR.

En el experimento de 2D-ACPAR no se discriminan los fotones según su energía, lo que equivale a integrar  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  sobre la componente en la dirección  $z$  que une los detectores :

$$N(p_x, p_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \rho_{2\gamma}(p_x, p_y, p_z) \quad (\text{III.4})$$

Como las mediciones se realizan en monocristales, rotando convenientemente la muestra se puede elegir el eje  $z$  como cualquier eje del cristal. Para amplificar las características anisotrópicas se le resta a  $N(p_x, p_y)$  una función suave e isotrópica  $f(p)$  :

$$N_A(p_x, p_y) = N(p_x, p_y) - f(\sqrt{p_x^2 + p_y^2}) \quad (\text{III.5})$$

Otra forma de presentar los resultados experimentales y que está relacionada con la intención de compararlos con cálculos de la superficie de Fermi, es hacer un plegado (*folding*) de la función  $N_A(p_x, p_y)$  sobre la proyección de la primer zona de Brillouin en el plano perpendicular a la dirección de integración (Lock, Crisp y West, 1973) :

$$N_F(k_x, k_y) = \sum_{\vec{G}} N_A(k_x + G_x, k_y + G_y) \quad (\text{III.6})$$

donde  $\vec{k}$  es un vector en la intersección de la primer zona de Brillouin y el plano perpendicular al eje  $z$ , y  $\vec{G}$  un vector de la red recíproca en ese plano. En la Figura III.2) se ejemplifica lo expuesto en un caso en que se ha tomado como dirección de integración al eje  $[110]$  del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , los ejes  $x, y$  son las direcciones cristalinas  $[\bar{1}\bar{1}0]$  y  $[001]$ . En la parte superior se muestra rayada la intersección del plano perpendicular a la dirección  $[110]$  con la primer zona de Brillouin para una celda ortorrómbica como la del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Se especifican los puntos especiales en la primera zona de Brillouin en la notación usual. En la parte inferior se muestra el proceso de plegado que

representa la ecuación (III.6).

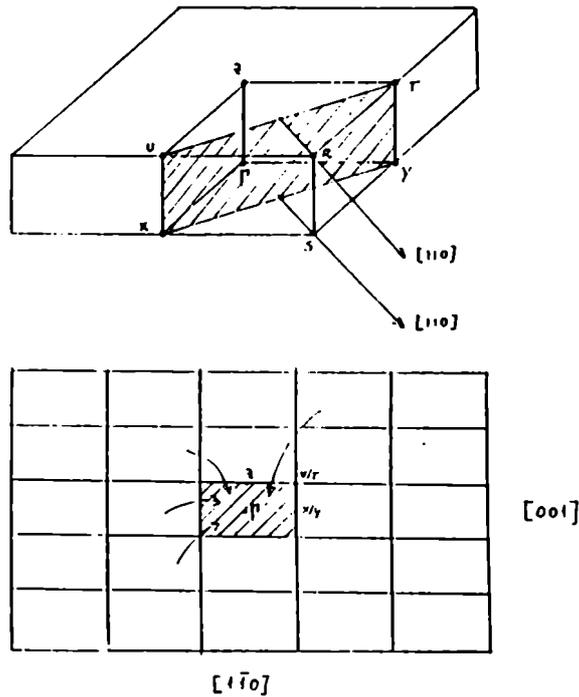


FIGURA III.2) En la parte superior se muestra la intersección del plano perpendicular a la dirección  $[110]$  con la primera zona de Brillouin para la red ortorrómbica. La parte inferior representa el proceso de plegado de la ecuación (III.6).

La conservación del impulso en el proceso de aniquilación permite relacionar la función  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  con la distribución de momentos del par electrón-positrón. Si despreciamos la correlación entre el positrón y los electrones de la muestra y considerando a la función de onda de los electrones como un determinante de Slater, la distribución de momento del par se puede escribir como :

$$\rho_{2\gamma}(\vec{p}) = \text{const.} \sum_n^{\text{ocup.}} \left| \int d^3r \exp(-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar) \psi_+(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{III.7})$$

donde  $\psi_+(\vec{r})$  es la función de onda del positrón y  $\psi_n(\vec{r})$  la  $n$ -ésima autofunción electrónica ocupada. Por lo tanto, para calcular  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  es necesario modelar ambas funciones de onda.

En  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , el angostamiento de la distribución de momentos cuando se desoxigena la muestra (E. C. von Stetten et al, 1988) y el cambio en el tiempo de vida de los positrones entre muestras ortorrómbicas ( $x=0$ ) y tetragonales ( $x>0.5$ ) (A. Bharathi et al, 1988 y Y. C. Jean et al, 1987) muestran que los positrones se ubican preferentemente en el plano basal, es decir, en el plano de las cadenas. Apoyan también esta idea cálculos teóricos de la función de onda de los positrones que muestran que la probabilidad de encontrarlos en el plano basal es máxima (P. E. Turchi et al, 1988; E. C. von Stetten et al, 1988; A. Bharathi et al, 1989). Por estas razones utilizamos como funciones de onda electrónicas las de un grupo  $\text{CuO}_4$  representando al Cu(1), sus dos oxígenos O(1) vecinos sobre el eje b y los dos oxígenos O(4) sobre el eje c y calculadas por el método de Hückel. Como carga neta de este grupo probamos con dos valores límite  $m=-3$  y  $-6$ .

Cuando el positrón penetra en la muestra se termaliza rápidamente, en pocos ps, por ionización de los átomos, creación de pares electrón-agujero o interacción con los fonones (S. Berko, 1988). Por esta razón, el positrón en equilibrio térmico con la muestra puede representarse por una función de onda tipo Bloch de  $\vec{k}=0$ .

Una de las principales características de esta función de onda, la repulsión que provocan los iones positivos del sólido, puede ser bien descripta por una función variacional con mínimos sobre los carozos atómicos (A. L. Wachs et al, 1988; P. E. Turchi et al, 1988; T. Chiba, 1976) :

$$\psi_+(\vec{r}) = \sqrt{N} \left[ 1 - \sum_j \exp(-\lambda_j |\vec{r} - \vec{R}_j|^2) \right] \quad (\text{III.8})$$

donde  $N$  es una constante de normalización,  $\vec{R}_j$  la posición del átomo  $j$  y  $\lambda_j$  el parámetro variacional que controla la afinidad del positrón al átomo  $j$ . Estos parámetros deben encontrarse minimizando el valor medio de la energía del positrón, con un Hamiltoniano que contenga la energía cinética y el potencial creado por los iones y todos los electrones. El orden de magnitud de los  $\lambda$  es tal que  $\lambda_j d^2 \gg 1$ , donde  $d$  es una distancia interatómica típica, por lo tanto cerca del átomo  $j$  la función de onda del positrón puede aproximarse como :

$$\psi_+(\vec{r}) = \sqrt{N} \left[ 1 - \exp(-\lambda_j |\vec{r} - \vec{R}_j|^2) \right] \quad (\text{III.9})$$

Como estamos tratando con funciones de onda electrónicas localizadas en un cluster con cobres y oxígenos, los únicos  $\lambda$  que necesitamos son  $\lambda_{\text{Cu}}$  y  $\lambda_{\text{O}}$ . Para  $\text{FeO}_4$ , Chiba (1976) encontró  $\lambda_{\text{Fe}} = 0.471$  y  $\lambda_{\text{O}} = 1.247$ , mientras Turchi (1989) encontró valores de  $\lambda_{\text{Cu}}$  entre 0.605 y 0.647 y  $\lambda_{\text{O}}$  entre 1.236 y 1.437 en  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $0 < x < 0.15$ ) y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\lambda$  en unidades de  $\text{a}_0^{-2}$ ). Los valores más bajos de  $\lambda$  para los iones metálicos respecto a los oxígenos, se comprenden porque los positrones son repelidos más fuertemente cerca de los carozos metálicos que cerca de los oxígenos. Teniendo en cuenta los trabajos de Chiba y Turchi, utilizamos  $\lambda_{\text{Cu}} = 0.5$  y  $\lambda_{\text{O}} = 1.2 \text{a}_0^{-2}$  independientemente de la minimización del valor medio de la energía que introduce sólo pequeñas variaciones. Verificamos que pequeños cambios en  $\lambda$  no modifican la anisotropía de la distribución de momentos, sino que tienen el efecto de ensanchar o angostar la extensión radial de  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$ .

Usando estas aproximaciones para la función de onda del positrón (ecuación III.9), y del electrón (ecuaciones I.1 y I.2),

junto a la descomposición de  $\exp(-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar)$  en armónicos esféricos (A. Messiah, 1966), la expresión (III.7) se puede escribir como :

$$\rho_{2\gamma}(\vec{p}) = \text{const.} \sum_n^{\text{ocup}} \left| \sum_{j,N\ell m} 4\pi C_{n,jN\ell m} (-i)^\ell K_{jN\ell}(p) Y_{\ell m}(\Omega_p) \exp(-i\vec{p}\cdot\vec{R}_j/\hbar) \right|^2 \quad (\text{III.10})$$

donde :

$$K_{jN\ell}(p) = \int_0^\infty r_j^2 dr_j R_{jN\ell}(r_j) \psi_+(r_j) j_\ell(pr_j/\hbar) \quad (\text{III.11})$$

Hemos escrito explícitamente la dependencia del parámetro  $\alpha_j$  con los números cuánticos de los orbitales de valencia del átomo  $j$  ( $N\ell m$ ).  $p$  y  $\Omega_p$  son el módulo y los ángulos del vector  $\vec{p}$ ,  $r_j = |\vec{r} - \vec{R}_j|$  es la distancia medida desde el átomo  $j$  y  $j_\ell$  la función esférica de Bessel de orden  $\ell$ .

El cálculo de la distribución de momentos integrada  $N(p_x, p_y)$  se efectúa a partir de los coeficientes de las funciones de onda  $C_{n,jN\ell m}$ , calculando la función  $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$  e integrando numéricamente sobre  $p_z$ . La función  $N$  la evaluamos sobre una grilla de  $51 \times 51$  puntos con valores de  $p_x$  y  $p_y$  entre  $-13.$  y  $13. \cdot 10^{-3} mc$ .

Para amplificar la anisotropía usamos como función  $f(p)$  un polinomio de grado seis, cuyos coeficientes fueron ajustados por cuadrados mínimos a una función  $\bar{N}(p)$ , obtenida promediando sobre anillos de ancho  $\Delta p \cong 0.15 \cdot 10^{-3} mc$  la parte radial de  $N(p_x, p_y)$ .

$$\bar{N}(p) = \frac{1}{M} \sum_{p < p' < p + \Delta p}^M N(p_x, p_y) \quad (\text{III.12})$$

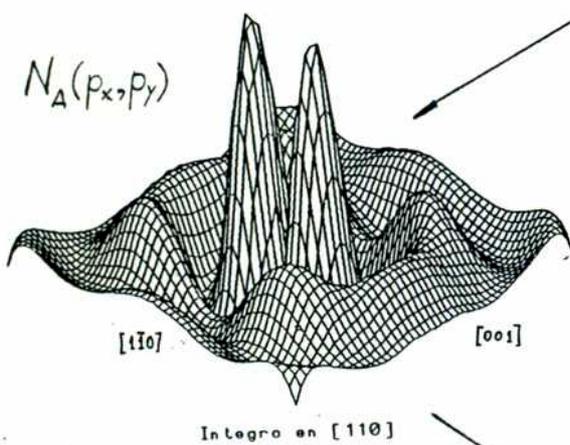
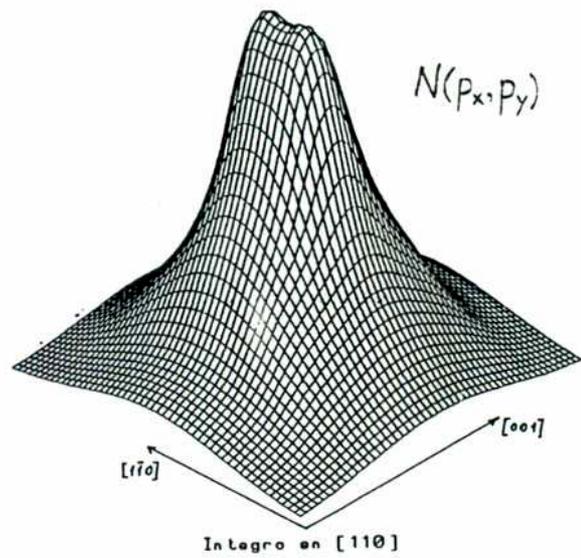
donde  $p' = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ . La elección del polinomio provino de la necesidad de ajustar mejor la función  $\bar{N}(p)$  en la zona de bajos

momentos : como el muestreo que realizamos es sobre una grilla cuadrada hay pocos datos cerca de  $\vec{p}=0$  y el ajuste con gaussianas es malo, provocando la aparición de un pico grande cerca de  $\vec{p}=0$  en la función  $N_{\Delta}(p_x, p_y)$ .

En la Figura III.3) mostramos esquemáticamente el procedimiento de cálculo empleado para obtener la parte anisotrópica  $N_{\Delta}(p_x, p_y)$  y su plegado sobre la primer zona de Brillouin  $N_{\Gamma}(k_x, k_y)$  a partir de la función  $N(p_x, p_y)$ . Para este ejemplo usamos un grupo con carga  $m=-6$ , la dirección de integración  $p_z$  es la  $[110]$ , y los ejes perpendiculares el  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$ .

La grilla para la función  $N_{\Gamma}(k_x, k_y)$  es más espaciada que la de las funciones  $N$  y  $N_{\Delta}$  debido a que la primer zona de Brillouin del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es chica porque la celda unidad es grande. Teniendo en cuenta los parámetros de la celda ortorrómbica :  $a \cong b \cong 3.85\text{\AA}$  y  $c \cong 11.7\text{\AA}$ , la intersección de la primer zona de Brillouin con el plano  $p_x, p_y$  tiene un tamaño (en unidades de  $p$ ) de  $4.41 \times 2.08 \cdot 10^{-3} mc$ , bastante más chico que la extensión de los gráficos de  $N$  y  $N_{\Delta}$  cuyas dimensiones son de  $26 \times 26 \cdot 10^{-3} mc$ . Por lo tanto la grilla de  $51 \times 51$  que usamos para los gráficos de  $N$  y  $N_{\Delta}$  se redujo a otra de  $9 \times 5$  para  $N_{\Gamma}$ . Efectos similares ocurren cuando tomamos otras direcciones de integración.

$$N_A(p_x, p_y) = N(p_x, p_y) - f(p)$$



$$N_F(k_x, k_y) = \sum_{\bar{G}} N_A(\bar{K} + \bar{G})$$

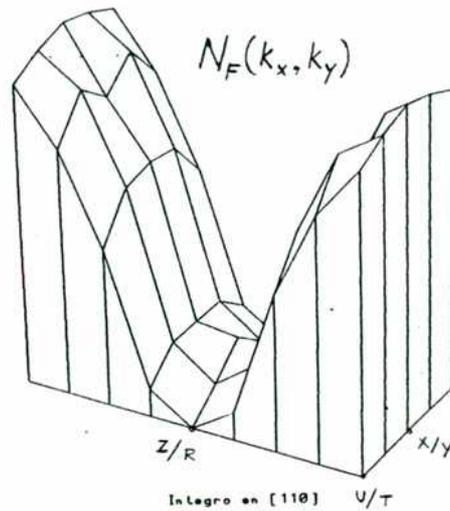


FIGURA III.3) Esquema del proceso de calculo de la parte anisotropica ( $N_A$ ) y su plegado sobre la primer zona de Brillouin ( $N_F$ ) a partir de la densidad de momentos de los dos-gamma integrada en la direccion  $[110]$  ( $N$ ). La carga del cluster es  $m=-6$ .

En la Tabla III.1) mostramos las dimensiones ( $G_x$ ,  $G_y$ ) de la proyección de la primer zona de Brillouin sobre el plano perpendicular a la dirección de integración  $p_z$ , para las tres direcciones que conocemos resultados experimentales de  $N_F$ : [100], [110] y [210].

$p_z$	$p_x$	$p_y$	$G_x$	$G_y$	tamaño de la grilla en $N_F$
			$10^{-9} mc$		
[100]	[010]	[001]	6.24	2.08	13x5
[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	[001]	4.41	2.08	9x5
[210]	[1 $\bar{2}$ 0]	[001]	2.79	2.08	7x5

TABLA III.1)  $G_x$  y  $G_y$  son las dimensiones de la proyección de la primer zona de Brillouin sobre el plano perpendicular a  $p_z$  y definido por las direcciones  $p_x$  y  $p_y$ . La última columna es el tamaño de la grilla que resulta en el gráfico de la función  $N_F$ .

### III.3) RESULTADOS

Mediciones de 2D-ACPAR en  $La_2CuO_4$  (Turchi et al, 1988) y  $YBa_2Cu_3O_7$  (Haghighi et al, 1990) fueron interpretadas por esos autores mediante cálculos teóricos similares a los nuestros a partir de grupos  $CuO_6$  y  $CuO_4$  respectivamente, que representaban al Cu con sus oxígenos primeros vecinos en estos materiales. Como funciones electrónicas utilizaron solamente las cinco combinaciones antibonding formadas por los orbitales atómicos 3d del Cu y combinaciones de simetría de los 2s y 2p de los oxígenos. Ellos encontraron un muy buen acuerdo con los resultados experimentales escogiendo los coeficientes de expansión de las

funciones moleculares en los orbitales atómicos, a partir del ajuste por cuadrados mínimos de la parte anisotrópica de las funciones de densidad de momento  $N_A(p_x, p_y)$  calculadas con las experimentales.

Las funciones moleculares antibonding que utilizaron son como las que nosotros encontramos cerca del nivel de Fermi en el grupo  $\text{CuO}_4$  (orbitales 3, 5, 6, 7 y 8 según la notación de la Sección I.3.4), ellos argumentaban que la contribución de las funciones del core junto con el resto de las funciones de valencia debía ser isótropa.

Lo primero que hicimos fue verificar esta hipótesis calculando la contribución a  $N(p_x, p_y)$  de las autofunciones moleculares ocupadas y no tenidas en cuenta en los cálculos de Turchi y Haghghi (funciones 9 a 25 para el cluster  $\text{CuO}_4$  según la notación de la Sección I.3.4). En la Figura III.4) se muestra esta contribución cuando la dirección de integración es según el eje [100] y la carga neta es  $m=-3$ . Como puede observarse, la anisotropía es grande y por lo tanto concluimos que debían tenerse en cuenta esos orbitales moleculares en el cálculo de la parte anisotrópica de la densidad de momentos  $N_A(p_x, p_y)$ . Obtuvimos resultados similares para grupos con  $m=-6$  y otras direcciones de integración.

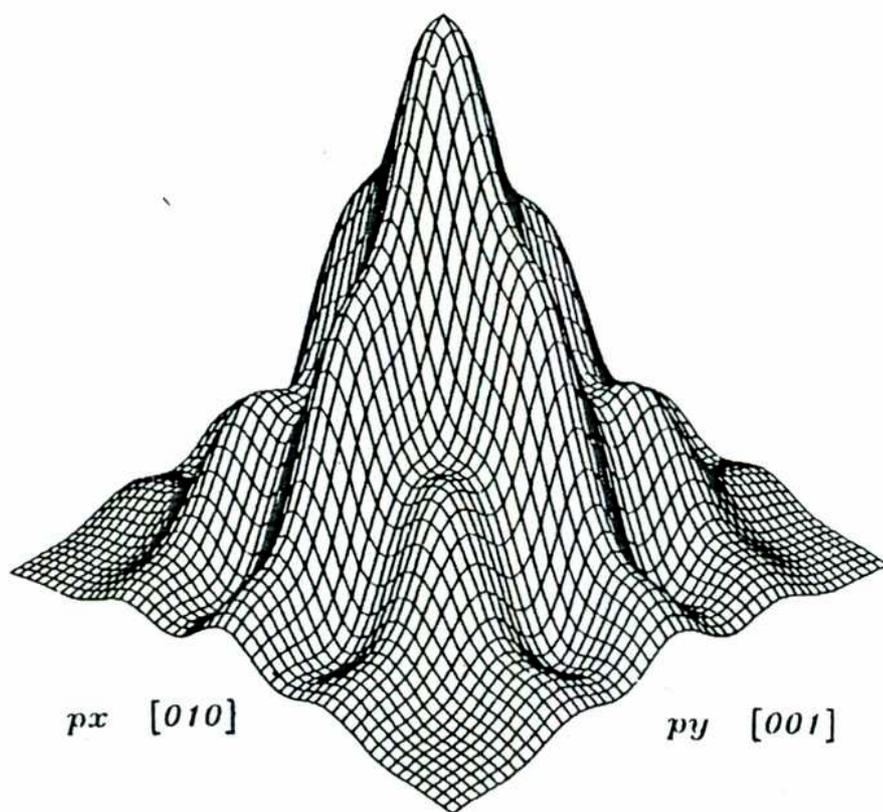


FIGURA III.4) Contribución a la distribución de momento integrada de todos los orbitales moleculares ocupados de un grupo  $\text{CuO}_4$  excepto los cinco antibonding cercanos al nivel de Fermi. <sup>4</sup> La dirección de integración es  $[100]$ . Los valores de  $p_x$  y  $p_y$  van entre  $-13.$  y  $13. \cdot 10^{-3}$  mc.

Experimentos de 2D-ACPAR en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , fueron realizados por Smedskjaer et al (1988) y Haghighi et al (1990) en cristales orientados de forma que la dirección de integración  $p_z$  es la  $[001]$  y por Hoffmann et al (1988a y 1988b) integrando según  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[210]$ .

En la Figura III.5) se reproducen los gráficos de la parte anisotrópica de la distribución de momentos  $N_{\Delta}(p_x, p_y)$  integradas en la dirección  $[001]$  y medidos por a) Smedskjaer et al y b) Haghighi et al. Ambos gráficos muestran una simetría de orden

cuatro alrededor del eje vertical que no tiene la celda del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Figura I.2), sin embargo esa simetría está presente en los monocristales debido a la existencia de maclas (*twin boundaries*), que impiden distinguir el eje [100] del [010]. Ese efecto fue amplificado en el trabajo experimental aplicando la transformación :

$$N(p_x, p_y) + N(p_y, p_x) \longrightarrow N(p_x, p_y) \quad (\text{III.13})$$

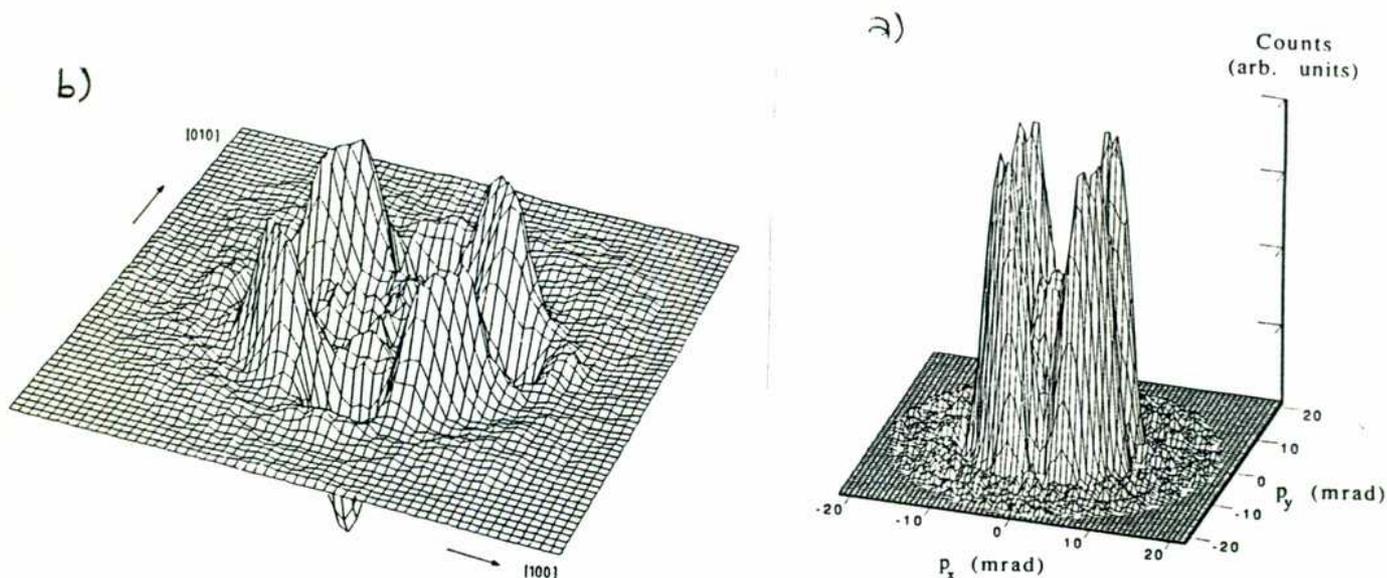


FIGURA III.5) Parte anisotrópica de la distribución de momentos de los dos-gamma ( $N_A$ ) en experimentos de 2D-ACPAR en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . La dirección de integración es la [001].

- a) Tomado del trabajo de Smedskjaer et al (1988).
- b) Tomado del trabajo de Haghighi et al (1990).

Ambos resultados experimentales son similares, observándose cuatro picos en las esquinas y otros cuatro en los lados, siendo los primeros más altos y más externos. En un análisis más detallado de los espectros experimentales realizado por los autores, Smedskjaer encuentra discontinuidades en valores de

momento relacionados con la superficie de Fermi, mientras que Haghighi no las observa.

En la Figura III.6) se muestra el resultado de nuestro cálculo de la parte anisotrópica  $N_A(p_x, p_y)$  para esta dirección de integración, usando todos los orbitales moleculares del grupo  $(\text{CuO}_4)^{-3}$ . Hemos efectuado el procedimiento descrito por la ecuación III.13) para tener en cuenta el eje de orden cuatro debido a las maclas. También observamos cuatro picos en las esquinas y otros cuatro sobre los lados a impulsos menores. A diferencia de Smedskjaer y Haghighi nosotros encontramos los picos en las esquinas más bajos que los de laterales. Creemos que esto se debe a diferentes elecciones en la función  $f(p)$ .

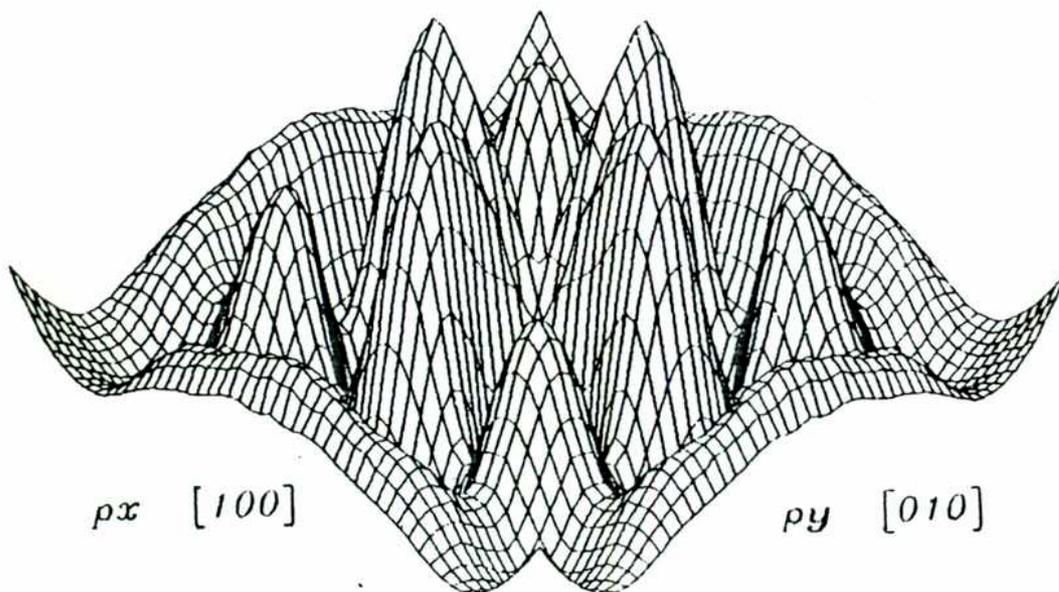


FIGURA III.6) Parte anisotrópica de la distribución de momento calculada usando todos los orbitales moleculares de un grupo  $(\text{CuO}_4)^{-3}$ . La dirección de integración es la [001]. Para comparar con los trabajos experimentales de Smedskjaer et al (1988) y Haghighi et al (1990) (Figura III.5).

En la Figura III.7) se muestra el resultado del plegado sobre la primera zona de Brillouin de las mediciones de 2D-ACPAR de Hoffman et al (1988b) tomando los ejes [100], [110] y [210] como direcciones de integración. Sobre el plano horizontal se señaló la proyección sobre el plano perpendicular a  $p_z$  de los puntos especiales de la primer zona de Brillouin para una red ortorrómbica. El rectángulo marcado corresponde a un cuarto de la proyección de la primera zona sobre ese plano. La función  $N_F(k_x, k_y)$  tiene período  $\bar{G} = (G_x, G_y)$ , los tres gráficos tienen como eje  $p_y$  al [001] pero diferentes ejes  $p_x$  y por lo tanto, diferentes períodos en esa dirección. En la figura se observan 1, 2 y 3 períodos de la función  $N_F$  para las 3 direcciones graficadas.

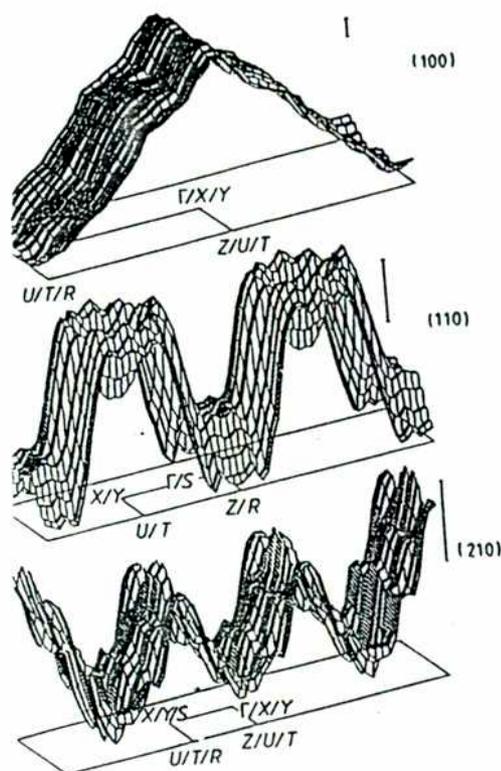


FIGURA III.7) Plegado sobre la proyección de la primer zona de Brillouin de las mediciones de 2D-ACPAR de Hoffmann et al (1988b). De arriba hacia abajo las direcciones de integración son la [100], [110] y [210]. Tomado del trabajo de Hoffmann.

Para poder comparar nuestros cálculos con las mediciones de Hoffmann, también plegamos la parte anisotrópica de la distribución de momentos integrada sobre las mismas tres dimensiones y para los dos valores límite de carga neta  $m=-3$  y  $-6$ . Como ya mencionamos este procedimiento se efectúa para acentuar las características de la distribución de momentos que provienen de la superficie de Fermi. En este caso, nuestra intención no es estudiar estos efectos sino simplemente comparar nuestros cálculos con los resultados experimentales disponibles y para estas direcciones de integración Hoffmann reporta sus resultados sólo de esta forma.

El resultado de nuestros cálculos se puede observar en la Figura III.8). El muestreo más abierto en la grilla se debe al reducido tamaño de la primer zona como ya comentáramos (Tabla III.1). A diferencia de Hoffmann, graficamos un sólo período para las tres direcciones de integración.

Ambos valores de la carga neta reproducen bastante bien las funciones experimentales para las tres direcciones de integración. Esto es en gran medida una consecuencia del proceso de plegado ya que como se observa en la Figura III.9) la parte anisotrópica de la distribución de momentos es diferente para los distintos valores de carga. Los gráficos de la Figura III.9) tienen como dirección de integración la  $[100]$  y sus correspondientes funciones plegadas son las superiores en la Figura III.8).

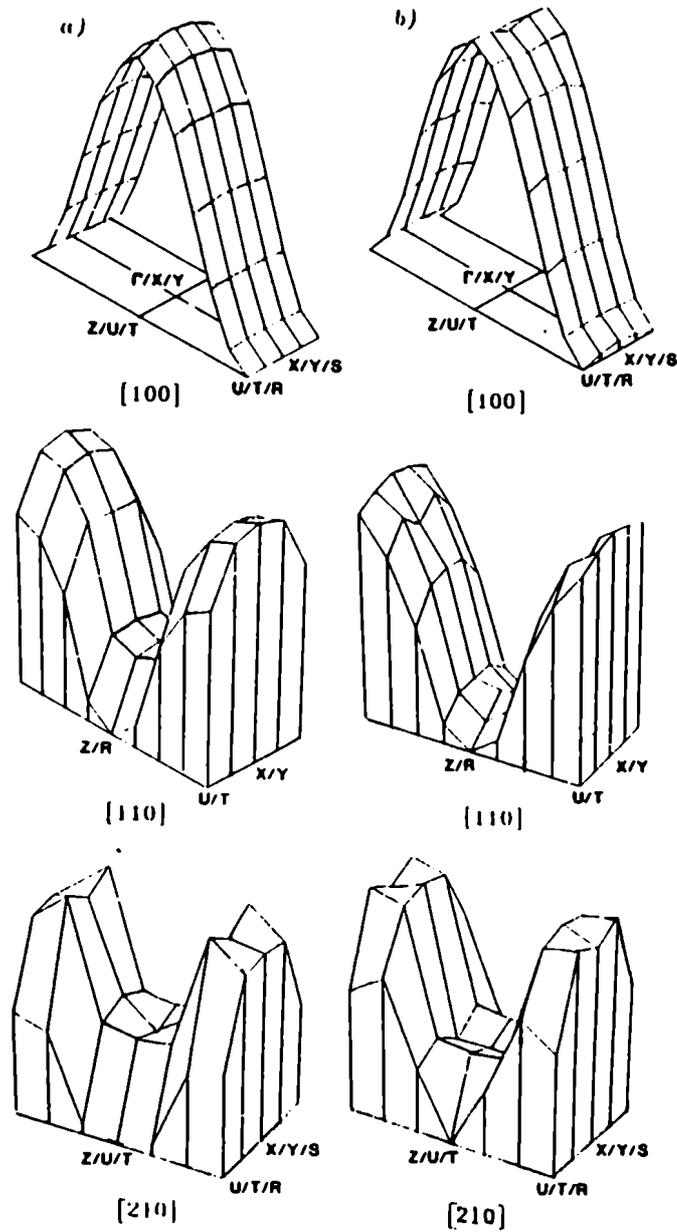


FIGURA III.8) Plegado sobre la proyección de la primer zona de Brillouin de la parte anisotrópica de la distribución de momentos. Para dos valores de la carga neta a)  $m=-3$  y b)  $m=-6$ . De arriba hacia abajo la dirección de integración es  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[210]$ .

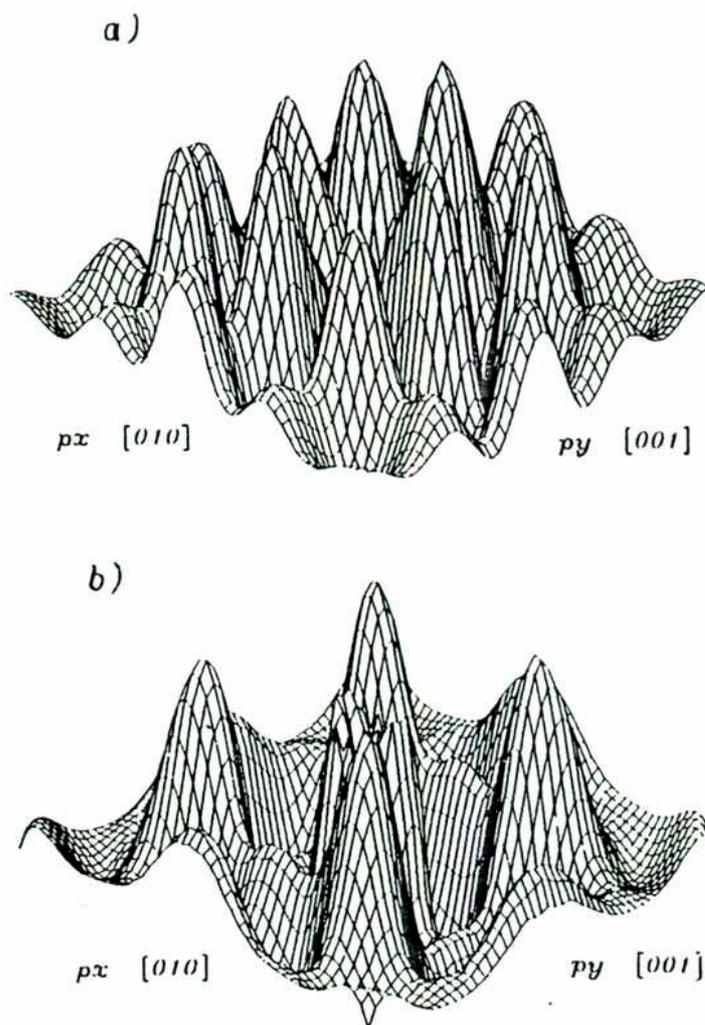


FIGURA III.9) Parte anisotrópica de la distribución de momentos integrada según la dirección [100] y para dos valores de la carga neta a)  $m=-3$  y b)  $m=-6$ . Las correspondientes funciones plegadas son las superiores en la Figura III.8).

#### III.4) CONCLUSIONES

Hemos calculado la parte anisotrópica de la distribución de momentos para comparar con experimentos de 2D-ACPAR en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  usando como funciones electrónicas los orbitales moleculares de un grupo  $\text{CuO}_4$  y como función de onda del positrón una función tipo Bloch de  $\vec{k}=0$ .

Encontramos que la anisotropía no proviene solamente de los orbitales más cercanos al nivel de Fermi, sino que el resto de los niveles de valencia de más baja energía, también contribuye. Como puede verse en la ecuación (III.7), cada orbital molecular contribuye con una cantidad positiva y muy anisotrópica a la distribución de momentos. Sin embargo, para ciertos grupos de orbitales esas anisotropías se cancelan resultando una contribución casi-isótropa a la distribución de momentos, pero es imposible conocer 'a priori' cuales son esos grupos de orbitales (A. Saúl y M. Weissmann, 1990b).

La parte anisotrópica con dirección de integración a lo largo del eje [001] refleja razonablemente bien las principales características de los espectros experimentales de Smedskjaer et al (1988) y Haghghi et al (1990), pensamos que las diferencias respecto a los distintos pesos relativos entre los picos de las esquinas y los laterales se deben probablemente a diferencias en la elección de la función  $f(p)$ .

La comparación de nuestros cálculos con las distribuciones plegadas sobre la proyección de la primer zona de Brillouin de Hoffmann et al (1988) es bastante satisfactoria. En este caso encontramos que hay una pérdida de información en el proceso de plegado, pues los resultados se hacen menos dependientes de la carga del grupo. Sería interesante poder comparar las partes anisotrópicas de la distribución de momentos en vez de las funciones plegadas, pero según nuestro conocimiento no fueron publicadas hasta el momento.

Como el grupo  $\text{CuO}_4$  utilizado para calcular las funciones electrónicas representa al Cu(1) y sus oxígenos vecinos, estos cálculos apoyan la hipótesis de que los positrones muestrean preferentemente esa zona del cristal.

En conclusión estos experimentos muestran que las funciones de onda calculadas por el método de Hückel representan razonablemente bien la distribución electrónica en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

## CONCLUSIONES GENERALES

## CONCLUSIONES GENERALES

En la primera parte hemos calculado la estructura electrónica en grupos  $(\text{CuO}_n)^m$  representando los entornos locales del Cu en el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , para diversos valores de la carga neta (m) mediante el método semiempírico de Hückel. Encontramos que la ocupación de los orbitales 3d del Cu disminuye cuando aumenta el número de oxígenos vecinos, indicando su participación creciente en las uniones.

Los estados cercanos al nivel de Fermi son combinaciones antibonding  $2p\text{O}-3d\text{Cu}$ . Aunque la componente principal es  $2p\text{O}$ , la participación  $3d$  aumenta cuanto mayor es la carga neta del cluster, reflejando un aumento en la covalencia de las uniones con el dopaje con electrones.

Nuestros resultados están de acuerdo con los siguientes resultados experimentales : los que muestran la existencia de orden magnético en los planos del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , la ubicación de las bandas  $2p\text{O}$  y  $3d\text{Cu}$  según los experimentos de UPS y con la disminución en la cantidad de cobres en estado  $3d^9$  cuando se desoxigena la muestra según los de XPS. Sin embargo, no son compatibles con los experimentos que afirman la existencia de alguna cantidad de  $\text{Cu}^{\text{III}}$ .

En la segunda parte calculamos el gradiente de campo eléctrico en los sitios de Cu y de Fe para comparar con experimentos de NQR y Mössbauer respectivamente. Hemos estudiado el efecto de los cambios en la carga neta del cluster, de la ocupación de los orbitales cerca del nivel de Fermi y de un posible corrimiento diagonal de los átomos de Fe respecto al centro del cluster. Encontramos que el gradiente de campo es muy sensible a estos cambios por lo que la comparación con los experimentos debe hacerse con cuidado. Una tendencia que se observa en las tablas es que en general la contribución de red es

más pequeña y de signo contrario a la local, por lo tanto una estimación del EFG basada sólo en cargas puntuales puede predecir incorrectamente tanto el signo como la magnitud del gradiente.

Por último hemos calculado la parte anisotrópica de la distribución de momentos para comparar con experimentos de 2D-ACPAR. Encontramos necesario utilizar todos los orbitales del grupo y no sólo los más cercanos al nivel de Fermi. El acuerdo con los resultados experimentales es bastante bueno en lo que se refiere a la parte anisotrópica como al plegado de ésta sobre la proyección en la primer zona de Brillouin. Observamos una 'pérdida de información' en el proceso de plegado, de forma que dos funciones anisotrópicas diferentes  $N_A(p_x, p_y)$  resultan en funciones plegadas  $N_F(k_x, k_y)$  de similares características. Nuestros cálculos apoyan indirectamente la idea de que los positrones se ubican en la zona de las cadenas, pues el grupo  $\text{CuO}_4$  utilizado representa esa zona del cristal.

En conclusión pensamos que los cálculos en pequeños grupos por el método iterativo extendido de Hückel dan una imagen bastante correcta de la estructura electrónica de los superconductores de alta temperatura crítica en el estado normal. Además, a pesar de tratarse de un método semiempírico, los resultados se comparan favorablemente con otros obtenidos por métodos *ab-initio* más sofisticados, con los cuales también comparte aciertos y errores en el intento de explicar resultados experimentales.

## APENDICE

## APENDICE

### CONTRIBUCION LOCAL AL GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO

Para calcular la contribución local a la componente  $ij$  del gradiente de campo (EFG) partimos de las Fórmulas (II.12) y (II.9) :

$$V_{ij}^{loc} = -k \sum_{\alpha 0} \sum_{\beta 0} D_{\alpha 0, \beta 0} \langle \phi_{\alpha 0} | V_{ij}(\vec{r}) | \phi_{\beta 0} \rangle \quad (A.1)$$

con :

$$V_{ij}(\vec{r}) = \left[ \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \right] \quad (A.2)$$

donde  $k = |e|/4\pi\epsilon_0 = 14.4\text{V\AA}$  y  $|\phi_{\alpha 0}\rangle$  es la función atómica  $\alpha$  del átomo  $\alpha$ . Como calcularemos el EFG sobre átomos de Cu o Fe,  $\alpha$  y  $\beta$  toman los valores :  $4s$ ,  $4px$ ,  $4py$ ,  $4pz$ ,  $3dxy$ ,  $3dxz$ ,  $3dyz$ ,  $3d(x^2-y^2)$  y  $3d(3z^2-r^2)$ .

Los elementos de matriz en la Fórmula (A.1) son constantes que pueden evaluarse en general. Usando :

- ) la separación de la parte angular y radial de las funciones de base,
- ) la simetría de la matriz densidad  $D_{\alpha 0, \beta 0} = D_{\beta 0, \alpha 0}$ ,
- ) la descomposición de  $V_{ij}(\vec{r})$  y la parte angular de las funciones de base en armónicos esféricos,
- ) las propiedades de las integrales de tres armónicos esféricos; obtenemos a  $V_{ij}^{loc}$  como una combinación lineal de los elementos de la matriz densidad :

$$V_{xx}^{loc} = I_d \left[ \begin{array}{l} D_{xy,xy} - 2D_{yz,yz} + D_{zx,zx} + D_{x^2-y^2, x^2-y^2} - D_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} \\ - 2\sqrt{3} D_{x^2-y^2, 3z^2-r^2} \end{array} \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + I_p \left[ 2D_{x,x} - D_{y,y} - D_{z,z} \right] + \\
& + I_{ed} \left[ \sqrt{3} D_{e,x^2-y^2} - D_{e,3z^2-r^2} \right] \tag{A.3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{yy}^{loc} = I_d & \left[ D_{xy,xy} + D_{yz,yz} - 2D_{zx,zx} + D_{x^2-y^2,x^2-y^2} - D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} + \right. \\
& \left. + 2\sqrt{3} D_{x^2-y^2,3z^2-r^2} \right] + \\
& + I_p \left[ -D_{x,x} + 2D_{y,y} - D_{z,z} \right] + \\
& + I_{ed} \left[ -\sqrt{3} D_{e,x^2-y^2} - D_{e,3z^2-r^2} \right] \tag{A.4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{zz}^{loc} = I_d & \left[ -2D_{xy,xy} + D_{yz,yz} + D_{zx,zx} - 2D_{x^2-y^2,x^2-y^2} + 2D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} \right] + \\
& + I_p \left[ -D_{x,x} - D_{y,y} + 2D_{z,z} \right] + \\
& + I_{ed} \left[ 2D_{e,3z^2-r^2} \right] \tag{A.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{xy}^{loc} = I_d & \left[ -2\sqrt{3} D_{xy,3z^2-r^2} + 3D_{zx,yz} \right] + \\
& + I_p \left[ 3D_{x,y} \right] + \\
& + I_{ed} \left[ \sqrt{3} D_{e,xy} \right] \tag{A.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{yz}^{loc} = I_d & \left[ \sqrt{3} D_{yz,3z^2-r^2} - 3D_{yz,x^2-y^2} + 3D_{xy,zx} \right] + \\
& + I_p \left[ 3D_{y,z} \right] +
\end{aligned}$$

$$+ I_{ed} \left[ \sqrt{3} D_{e,yz} \right] \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned} V_{zx}^{loc} = & I_d \left[ \sqrt{3} D_{zx,3z}^2 - r^2 + 3D_{zx,x^2-y^2} + 3D_{yz,xy} \right] + \\ & + I_p \left[ 3D_{z,x} \right] + \\ & + I_{ed} \left[ \sqrt{3} D_{e,zx} \right] \end{aligned} \quad (A.8)$$

donde :

$$I_d = - \frac{2}{7} k \int_0^{\infty} r^2 dr R_{3d}(r) r^{-3} R_{3d}(r) = - \frac{2}{7} k \langle r^{-3} \rangle_{3d} \quad (A.9)$$

$$I_p = - \frac{2}{5} k \int_0^{\infty} r^2 dr R_{4p}(r) r^{-3} R_{4p}(r) = - \frac{2}{5} k \langle r^{-3} \rangle \quad (A.10)$$

$$I_{ed} = - \sqrt{\frac{4}{5}} k \int_0^{\infty} r^2 dr R_{4e}(r) r^{-3} R_{3d}(r) = - \sqrt{\frac{4}{5}} k \langle r^{-3} \rangle_{ed} \quad (A.11)$$

## REFERENCIAS

## REFERENCIAS

- \* H.Adachi, M.Takano, *Physica* C157, 169 (1989).
- \* A.A.Aligia, A.G.Rojo, B.L.Alascio, *Phys.Rev.* B38, 6604 (1988).
- \* P.W.Anderson, *Science* 235, 1196 (1987).
- \* O.Appelblad, Ph.D.Thesis, University of Stockholm, Institute of Physics, (1981).
- \* E.Baggio Saitovich, R.B.Scorzelli, I.Souza Azevedo, H.Micklitz, *Phys.Rev.* B41, 2103 (1990).
- \* C.A.Balseiro, A.G.Rojo, E.R.Gagliano, B.Alascio, *Physica* C153-155, 123 (1988).
- \* A.Balzarotti, M.De Crescenzi, N.Motta, F.Patella, A.Sgarlata, *Phys.Rev.* B38, 6461 (1988).
- \* A.Bansil, R.Pankaluoto, R.S.Rao, P.E.Mijnarends, W.Dlugosz, R.Prasad, L.C.Smedskjaer, *Phys.Rev.Lett.* 61, 2480 (1988).
- \* E.R.Bauminger, M.Kowitt, I.Felner, I.Nowik, *Solid State Comun.* 65, 123 (1988).
- \* M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Capone II, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, J.D.Grace, *Appl.Phys.Lett.* 51, 57 (1987).
- \* S.Berko, "Positron Solid State Physics" ed: W.Brandt & A.Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1988).
- \* A.Bharathi, Y.Hariharan, A.K.Sood, V.Sankara Sastry, M.P.Janawadkar, C.S.Sundar, *Europhys.Lett.* 6, 369 (1988).
- \* A.Bharathi, C.S.Sundar, Y.Hariharan, *J.Phys.:Condens.Matter* 1, 1467 (1989).
- \* A.Bianconi, A.Congiu Castellano, M. de Santis, P.Delogu, A.Gargano, R.Giorgi, *Solid State Comm.* 63, 1135 (1987).
- \* A.Bianconi, M. de Santis, A.Di Cicco, A.M.Flank, A.Fontaine, P.Lagarde, H.Katayama-Yoshida, A.Kotani, A.Marcelli, *Phys.Rev.* B38, 7197 (1988).
- \* P.Blaho, K.Schwarz, P.Dederichs, *Phys.Rev.* B37, 2792 (1988).
- \* P.Blaho, P.Sorantin, C.Ambrosch, K.Schwarz, *Hyp.Int* 51, 917

(1989).

- \* C.Blue, K.Elgaïd, I.Zitkovsky, P.Boo!chand, D.McDaniel, W.C.H.Joiner, J.Oostens, W.Huff, Phys.Rev. B37, 5905 (1988).
- \* P.Boo!chand, C.Blue, K.Elgaïd, I.Zitkovsky, D.McDaniel, W.Huff, B.Goodman, G.Lemon, D.E.Farrell, B.S.Chandrasekhar, Phys.Rev. B38, 11313 (1988).
- \* L.Bottyan, B.Molnar, D.L.Nagy, I.S.Szucs, J.Toth, J.Dengler, G.Ritler, J.Schober, Phys.Rev. B38, 11373 (1988).
- \* D.W.Bullett, W.G.Dawson, J.Phys. C20, L853 (1987).
- \* J.C.Campuzano, G.Jennings, M.Faiz, L.Beaulaigue, B.W.Veal, J.Z.Liu, A.P.Paulikas, K.Vandervoort, H.Claus, R.S.List, A.J.Arko, R.J.Bartlett, Phys.Rev.Lett. 64, 2308 (1990).
- \* H.Castillo, C.Balseiro, B.Alascio, H.Ceva, Phys.Rev. B40, 224 (1989).
- \* F.A.Cotton & G.Wikinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, (1962).
- \* H.Chen, J.Callaway, P.K.Misra, Phys.Rev. B38, 195 (1988).
- \* T.Chiba, J.Chem.Phys. 64, 1182 (1976).
- \* T.P.Das, P.C.Schmidt, Z.Naturforsch 41a, 47 (1986).
- \* K.J.Duff, K.C.Mishra, T.P.Das, Phys.Rev.Lett 46, 1611 (1981).
- \* B.D.Dunlap, J.D.Jorgensen, C.Segre, A.E.Dwight, J.L.Matykiewicz, H.Lee, W.Peng, C.W.Kimball, Physica C158, 397 (1989).
- \* R.C.Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (1976).
- \* F.D.Feiock, W.R.Johnson, Phys.Rev. 187, 39 (1969).
- \* E.Fradkin, preprint (1990).
- \* J.Friedel, M.Peter, Europhys.Lett. 8, 79 (1989).
- \* A.Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y.Uchida, B.Okai, Phys.Rev. B35, 8814 (1987).
- \* G.H.Fuller, V.W.Cohen, Nucl.Data A5, 433 (1981).
- \* E.R.Gagliano, A.G.Rojo, C.A.Balseiro, B.Alascio, Solid State

- Comm. 64, 901 (1987).
- \* H.Haghighi, J.H.Kaiser, S.Rayner, R.N.West, M.J.Fluss, R.H.Howell, P.E.A.Turchi, A.L.Wachs, Y.C.Jean, Z.Z.Wang, J.Phys.:Condens.Matter 2, 1911 (1990).
  - \* R.M.Hazen, Scientific American, June (1988).
  - \* F.Herman & S.Skilmann, "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962).
  - \* F.Herman, R.V.Kasowski, W.Y.Hsu, Phys.Rev. B36, 6904 (1987).
  - \* J.E.Hirsch, S.Tang, E.Loh Jr, D.J.Scalapino, Phys.Rev.Lett. 60, 1668 (1988).
  - \* L.Hoffmann, A.A.Manuel, M.Peter, E.Walker, M.A.Damento, Europhys.Lett 6, 61 (1988a).
  - \* L.Hoffmann, A.A.Manuel, M.Peter, E.Walker, M.A.Damento, Physica C153-155, 129 (1988b).
  - \* R.Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 1397 (1963).
  - \* P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang, J.Betchtold, K.Forster, C.W.Chu, Phys.Rev.Lett. 58, 1891 (1987).
  - \* R.S.Howland, T.H.Geballe, S.S.Laderman, A.Fischer-Colbrie, M.Scott, J.M.Tarascon, P.Barboux, Phys.Rev. B39, 9017 (1989).
  - \* J.Hubbard, Proc.Roy.Soc. A276, 238 (1963).
  - \* H.Ihara, M.Hirabayashi, N.Terada, Y.Kimura, K.Senzaki, M.Akimoto, K.Bushida, F.Kawashima, R.Uzuka, Jpn.J.Appl.Phys. 26, L460 (1987).
  - \* J.Ihm, I.Lindau, At.Data Nucl.Data Tables 32, 1 (1985).
  - \* Y.C.Jean, S.J.Wang, H.Nakanishi, W.N.Hardy, M.E.Hayden, R.F.Kiefl, R.L.Meng, H.F.Hor, J.Z.Huang, C.W.Chu, Phys.Rev. B36, 3994 (1987).
  - \* F.D.Johnson, S.L.Qiu, L.Jiang, M.W.Ruckman, M.Strongin, S.L.Hulbert, R.F.Garrett, B.Sinkovic, N.V.Smith, R.J.Cava, C.S.Jee, D.Nichols, E.Kaczanowicz, R.E.Salomon, J.E.Crow, Phys.Rev. B35, 8811 (1987).
  - \* J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, C.U.Segre, K.Zhang, M.S.Kleefisch, Phys.Rev. B36, 3608 (1987).

- \* J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.D.Paulikas, L.J.Nowicki, G.W.Crabtree, H.Claus, W.K.Kwok, Phys.Rev. B41, 1863 (1990).
- \* Y.Kitaoka, S.Hiramatsu, T.Kondo, K.Asayama, J.Phys.Soc.Jpn 57, 30 (1988).
- \* C.Kittel, 'Introduction to Solid State Physics' John Wiley & Sons, New York (1986).
- \* R.L.Kurtz, R.L.Stockbauer, D.Mueller, A.Shih, L.L.Toth, M.Osofsky, S.A.Wolf. Phys.Rev. B35, 8818 (1987).
- \* P.E.Larson, J.Electron Spectrosc. & Relat.Phenon 4, 213 (1974).
- \* S.Larsson, Chem.Phys.Lett. 40, 362 (1976).
- \* D.G.Lock, V.H.C.Crisp, R.N.West, J.Phys.:Metal Phys. 3, 561 (1973).
- \* P.V.Madhavan, M.D.Newton, J.Chem.Phys. 83, 2337 (1985).
- \* M.Mali, D.Brinkmann, L.Pauli, J.Roos, H.Zimmermann, J.Hulliger,Phys.Lett. A124, 112 (1987).
- \* A.A.Manuel, J.Phys.:Condens.Matter 1, SA107 (1989).
- \* S.Massidda, Jaejun Yu, A.J.Freeman, D.D.Koelling, Phys.Lett. A122, 198 (1987).
- \* L.F.Mattheiss, D.R.Hamann, Solid State Comm. 63, 395 (1987).
- \* W.R.Mc.Kinnon, M.L.Post, L.S.Solwyn, G.Ploizier, J.M.Tarascon, P.Barboux, L.H.Greene, G.W.Hull, Phys.Rev. B38, 6543 (1988).
- \* A.Messiah, "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, New York (1966).
- \* H.M.Meyer III, D.M.Hill, T.J.Wagener, Y.Gao, J.H.Weaver, D.W.Caponi II, K.C.Goretta, Phys.Rev. B38, 6500 (1988).
- \* L.Mihaly, I.Furo, S.Pekker, P.Banki, E.Lippmaa, V.Miidel, E.Joon, I.Heinmaa, Physica C153-155, 87 (1988).
- \* R.S.Mulliken, J.Chem.Phys. 23, 1983, 1841, 2338, 2343 (1955).
- \* C.Oviedo, Tesis Doctoral, IMAF, Universidad Nacional de Córdoba (1983).
- \* L.Pauling, "The Nature of Chemical Bond", Cornell University Press, New York (1960).

- \* C.H.Pennington, D.J.Durand, D.B.Zax, C.P.Slichter, J.P.Rice, D.M.Ginsberg, Phys.Rev. B37, 7944 (1988).
- \* C.H.Pennington, D.J.Durand, C.P.Slichter, J.P.Rice, E.D.Bukowski, D.M.Ginsberg, Phys.Rev. B39, 2902 (1989).
- \* K.V.Peterson, "Positron Solid State Physics" ed: W.Brandt & A.Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1988).
- \* D.E.Ramaker, N.H.Turner, J.S.Murday, L.E.Toth, M.Osofsky, F.L.Hutson, Phys.Rev. B36, 5672 (1987).
- \* J.Redinger, A.J.Freeman, J.Yu, S.Massidda, Phys.Lett. A124, 469 (1987).
- \* N.Sahoo, S.Markert, T.P.Das, K.Nagamine, Phys.Rev. B41, 220 (1990).
- \* C.Saragovi-Badler, F.Labenski de Kanter, M.T.Causa, S.M.Dutrus, C.Fainstein, L.B.Steren, M.Tovar, R.Zysler, Solid State Comm. 66, 381 (1988).
- \* D.D.Sarma, C.N.R.Rao, Solid State Comm. 65, 47 (1988).
- \* C.Satoko, M.Tsukada, J.Adachi, J.Phys.Soc.Jpn. 15, 1333 (1978).
- \* A.Saúl, A.M.Llois, A.Levy Yeyati, M.Weissmann, Solid State Comm. 66, 491 (1988).
- \* A.Saúl, M.Weissmann, Phys.Rev. B, en prensa (1990a).
- \* A.Saúl, M.Weissmann, J.Phys.:Condens.Matter, en prensa (1990b).
- \* M. Schluter, M.S.Hybertsen, Physica C162-164, 583 (1989).
- \* L.C.Smedskjaer, J.Z.Liu, R.Benedek, D.G.Legnini, D.J.Lam, M.D.Stahulak, H.Claus, A.Bansil, Physica C156, 269 (1988).
- \* L.C.Smedskjaer, A.Bansil, P.E.Mijnarends, Phys.Rev.Lett. 65, 136 (1990).
- \* R.M.Sternheimer, Phys.Rev. 130, 1423 (1963).
- \* T.Takahashi, F.Maeda, H.Arai, H.Katayama-Yoshida, Y.Okabe, T.Suzuki, S.Hosoya, A.Fujimori, T.Shidara, T.Koide, T.Miyahara, M.Onoda, S.Shamoto, M.Sato, Phys.Rev. B36, 5686 (1987).
- \* S.Tanigawa, Y.Mizuhara, T.Kurihara, M.Osawa, Y.Hidaka, M.Oda, Y.Enomoto, M.Suzuki, T.Murakami, "Positron Annihilation" ed:

- M.Dorikens, L.Dorikens-Van Praet & D.Segers, World Scientific, Singapore (1988a).
- \* S.Tanigawa, Y.Mizuhara, Y.Hidaka, M.Oda, M.Suzuki, T.Murakami, MRS Fall Meeting (Boston), Vol 99 (1988b).
  - \* J.M.Tranquada, D.E.Cox, W.Kunnmann, G.Shirane, M.Suenaga, P.Zolliker, D.Yaknin, S.K.Sinha, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, D.C.Johnston, Phys.Rev.Lett. 60, 156 (1988).
  - \* P.E.A.Turchi, A.L.Wachs, Y.C.Jean, R.H.Howell, K.H.Wetzler, M.J.Fluss, Physica C153-155, 157 (1988).
  - \* P.E.A.Turchi, A.L.Wachs, K.H.Wetzler, Y.C.Jean, R.H.Howell, M.J.Fluss, J.H.Kaiser, R.N.West, preprint (1989).
  - \* G.van der Laan, C.Westra, C.Haas, G.A.Sawatzky, Phys.Rev. B23, 4369 (1981).
  - \* C.M.Varma, S.Schmitt-Rink, E.Abrahams, Solid State Comm. 62, 681 (1987).
  - \* A.J.Vega, W.E.Farneth, E.M.McCarron, R.K.Bordia, Phys.Rev. B39, 2322 (1989).
  - \* E.C.von Stetten, S.Berko, X.S.Li, R.R.Lee, J.Brynestad, D.Singh, H.Krakauer, W.E.Pickett, R.E.Cohen, Phys.Rev.Lett 60, 2198 (1988).
  - \* E.C.von Stetten y S.Berko, Phys.Rev.Lett. 65, 135 (1990).
  - \* A.L.Wachs, P.E.A.Turchi, Y.C.Jean, K.H.Wetzler, R.H.Howell, M.J.Fluss, D.R.Harshman, J.P.Remeika, A.S.Cooper, R.M.Fleming, Phys.Rev. B38, 913 (1988).
  - \* W.W.Warren, Jr, R.E.Walstedt, G.F.Brennert, G.P.Espinosa, J.P.Remeika, Phys.Rev.Lett. 59, 1860 (1987).
  - \* W.W.Warren, R.E.Walstedt, G.F.Brennert, R.J.Cava, B.Batlogg, L.W.Rupp, Phys.Rev. B39, 831 (1989).
  - \* M.Weissmann, A.Saúl, A.Levy Yeyati, A.M.Llois, "Progress in High Temperature Superconductivity" Vol. 9 ed: R.Nicolisky, R.A.Barrio, O.F.de Lima & R.Escudero, World Scientific, Singapore (1988).
  - \* C.Y.Yang, S.M.Heald, J.M.Tranquada, Youwen Xu, Y.L.Wang, A.R.Mocdenbaugh, D.O.Welch, M.Suenaga, Phys.Rev. B39, 6681 (1989).
  - \* J.Yu, S.Massidda, A.J.Freeman, D.D.Koelling, Phys.Lett. A122, 203 (1987).