

Tesis Doctoral

Propiedades electrónicas en compuestos intermetálicos de Ce: del cálculo de bandas a las interacciones de muchos cuerpos

Vildosola, Verónica L.

2004

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. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Vildosola, Verónica L.. (2004). Propiedades electrónicas en compuestos intermetálicos de Ce: del cálculo de bandas a las interacciones de muchos cuerpos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3713_Vildosola

Cita tipo Chicago:

Vildosola, Verónica L.. "Propiedades electrónicas en compuestos intermetálicos de Ce: del cálculo de bandas a las interacciones de muchos cuerpos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3713_Vildosola

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Propiedades electrónicas en compuestos intermetálicos
de Ce: Del cálculo de bandas a las interacciones de
muchos cuerpos**

Lic. Verónica L. Vildosola

Director de Tesis: Dra. Ana María Llois

Lugar de Trabajo: Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica

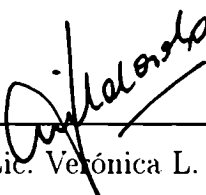
Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Nº 3 7 1 3 -

Abril de 2004


Certificación Final

Firma del Doctorando:



Lic. Verónica L. Vildosola

Firma del Director de Tesis:



Dra. Ana María Llois

Buenos Aires, Abril de 2004

A la educación pública

Índice general

Resumen	III
Abstract	v
1. Introducción	1
 I Contribución de la estructura de bandas a las propiedades de compuestos intermetálicos de <i>Ce</i>	 10
2. Método de cálculo	11
2.1. Teoría de la Funcional Densidad	12
2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham	14
2.3. El método FP-LAPW	16
2.3.1. Tipos de estados electrónicos	18
2.4. Código Wien2k	20
2.4.1. Segundo Tratamiento Variacional del efecto Espín-Órbita	24
3. Estudio del grado de hibridización, magnetismo y localización espacial del estado $4f$ del <i>Ce</i> en algunos compuestos	26
3.1. Relación entre el momento magnético de espín del <i>Ce</i> y el grado de hibridización $4f$	27
3.2. Influencia del entorno químico y cristalino sobre el magnetismo del <i>Ce</i> .	33
3.3. Conclusiones . .	35
4. Propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd)	37
4.1. Propiedades estructurales en el equilibrio.	39
4.2. Evolución de las propiedades estructurales y del momento magnético de espín del <i>Ce</i> bajo presión.	42
4.3. Cálculo de la hibridización	47

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	II
4.4. Conclusiones .	53
II Encendiendo las correlaciones en compuestos de <i>Ce</i>.	55
5. Método LDA+U	56
5.1. Formalismo teórico	56
5.2. Aplicación del método LDA+U a los compuestos CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd) .	61
5.3. Resumen de resultados	66
6. Técnica mixta LDA+NCA	67
6.1. Formalismo teórico	69
6.2. Aplicación de la técnica LDA+NCA en los sistemas CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd)	77
6.2.1. Desdoblamiento del nivel $4f$ por campo cristalino y efecto Espín-Órbita	78
6.2.2. Estudio de la función espectral	83
6.3. Resumen de resultados	91
7. Conclusiones generales	93
A. Cálculo de la función hibridización.	97
Lista de Publicaciones	99
Agradecimientos	101
Bibliografía	102

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades electrónicas de compuestos de Cerio que se caracterizan por la presencia de electrones $4f$. En una primera parte, se llevan a cabo cálculos de primeros principios mediante el método FP-LAPW para analizar el efecto del entorno químico y cristalino en el grado de localización espacial del estado $4f$ y su relación con el valor del momento magnético de espín del Cerio en un grupo de compuestos de Cerio. Posteriormente, dentro del mismo marco teórico nos abocamos al estudio de los compuestos tetragonales CeM_2Si_2 con $M=Ru, Rh$ y Pd . Analizamos la influencia de la hibridización del estado $4f$ con la banda de conducción sobre las propiedades estructurales del equilibrio y bajo la aplicación de presión hidrostática, así como también la evolución del momento magnético de espín. Se calcula la función hibridización, $\Gamma(\epsilon)$, cuyos resultados son consistentes con los que surgen del estudio de las propiedades estructurales y magnéticas, es decir que la hibridización disminuye a medida que aumenta el llenado de la banda $4d$ del metal de transición. Por otro lado, se observa que la evolución del parámetro c/a es cualitativamente distinta en cada sistema. Se interpreta dicha evolución en base al análisis de la variación de las distintas distancias interatómicas en función de la presión y su relación con la ocupación $4d$.

En la segunda parte de esta tesis aplicamos a compuestos del tipo CeM_2Si_2 dos técnicas mixtas que pretenden corregir las falencias de los cálculos de primeros principios, LDA+U y LDA+NCA. La técnica LDA+U incluye un término *ad-hoc* en el hamiltoniano de primeros principios, que da cuenta de las correlaciones fuertes del estado $4f$ y que permite corregir su energía con respecto al resultado LDA. Se comparan los resultados obtenidos para los tres sistemas en términos de la hibridización $4f$ - $4d$. La segunda técnica mixta empleada consiste en resolver el hamiltoniano de la impureza de Anderson en la aproximación NCA usando como dato de entrada a la función $\Gamma(\epsilon)$. Se calculan los desdoblamientos del nivel $4f$ por efecto del campo cristalino y se determinan las simetrías del estado fundamental y de los primeros estados excitados. Estos resultados tienen valor predictivo y contribuyen a esclarecer contradicciones existentes entre los datos experimentales. Además, se estudian las propiedades espectrales, obteniendo buen acuerdo con los espectros de fotoemisión de la literatura. Las características de la función espectral a bajas

energías reflejan correctamente la secuencia experimental de las temperaturas de Kondo de estos sistemas, resultado que sólo fue posible gracias a que la función $\Gamma(\varepsilon)$ contiene información detallada sobre el entorno cristalino. LDA+NCA demuestra ser una herramienta de cálculo valiosa para estudiar compuestos de Cerio fuertemente correlacionados.

Palabras clave: *sistemas fuertemente correlacionados, propiedades electrónicas, fermiones pesados, cálculos de primeros principios*

Abstract

We study the electronic properties of Cerium compounds which are characterized by the presence of $4f$ electrons. In the first part of this work, we perform *ab-initio* calculations using the FP-LAPW method and analyze the effect of chemical and crystalline environment on the degree of localization of the $4f$ state and of its relationship with Cerium spin magnetic moment within a group of Cerium compounds. Then, we concentrate on the tetragonal series CeM_2Si_2 with $M=Ru, Rh$ and Pd within the same band theory frame. We study the influence of $4f$ -conduction band hybridization on the structural properties at equilibrium and under applied hydrostatic pressure, together with the evolution of the Cerium spin magnetic moment. We also calculate the hybridization function, $\Gamma(\epsilon)$, which consistently with the previous results indicates that the strength of hybridization increases with decreasing transition metal $4d$ band filling. On the other hand, we observe that the evolution of c/a ratio is qualitatively different within the three systems. We interpret this evolution in terms of the variation of the interatomic M-M distances as a function of pressure and its relationship with the $4d$ occupation number of the M atom.

In the second part of this thesis, we apply two mixed techniques, LDA+U and LDA+NCA, which consider the interactions that are absent in the band theory. LDA+U method introduces a term *ad-hoc* that accounts for the strong correlations of the $4f$ states and gives $4f$ energies which are more realistic than the previous ones (LDA). We compare the obtained results in terms of $4f$ - $4d$ hybridization. The second mixed technique solves the Anderson impurity model within the NCA using as input the hybridization function $\Gamma(\epsilon)$. We calculate the crystal field splittings of the $4f$ level and determine the symmetries of the ground and excited states. These results have predictive value and help to shed light on the existing contradictions in the available experimental data. We also study the spectral properties and obtain good agreement with photoemission spectra taken from the literature. The calculated low energy spectral function reflects the experimental sequence of Kondo temperatures within these tetragonal systems, result that could be obtained just because the $\Gamma(\epsilon)$ function contains the detailed information of the crystalline environment. LDA+NCA proves to be a valuable tool to study highly correlated Cerium compounds.

Keywords: *highly correlated systems, electronic properties, heavy fermions, ab-initio calculations*

Capítulo 1

Introducción

El *Ce* y sus compuestos conforman un universo de materiales que presenta una gran diversidad de fenómenos físicos motivando y desafiando muchas investigaciones tanto teóricas como experimentales. Lo que caracteriza a los sistemas con *Ce* y otras tierras raras son sus electrones *4f*. El *Ce* es el primer elemento en la serie de las tierras raras y como tal, tiene la capa *4f* ocupada con aproximadamente un electrón en su estado metálico. Esto último tiene como consecuencia que el estado *4f*, que en principio podría contener 14 electrones, está muy cerca energéticamente del nivel de Fermi si lo comparamos con el resto de las tierras raras. Por este motivo el *Ce* es muy susceptible a su entorno químico y cristalográfico, dando lugar a una variedad de propiedades físicas como inestabilidad de la valencia, orden magnético de largo alcance, paramagnetismo de Pauli, superconductividad, formación de cuasipartículas de gran masa efectiva, entre otros. El punto de partida para estudiar compuestos de *Ce* es comprender en detalle la estructura electrónica y, en particular la de los electrones *4f*.

Por muchas décadas una gran rama de la materia condensada teórica ha sido exitosa en describir sistemas de muchos electrones. Tradicionalmente, este estudio fue abordado desde dos perspectivas diferentes, la teoría de bandas y la teoría de muchos cuerpos. La diferencia esencial entre ambas visiones recae en cómo tratar la interacción de Coulomb entre los electrones. Básicamente, la teoría de bandas introduce la interacción de Coulomb mediante un potencial promedio que es sumado al potencial atómico y que puede proveer, en principio, una descripción del estado fundamental dentro del marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT)[1] que describiremos más adelante. Esta última teoría sirvió de base para desarrollar métodos de cálculo de primeros principios, que con la ayuda de un rápido crecimiento de la computación y algoritmos eficientes, comenzaron a tener capacidad predictiva sobre distintas propiedades electrónicas de muchísimos materiales. Para poder resolver las ecuaciones de DFT, es necesario realizar aproximaciones al potencial de intercambio y correlación. Las aproximaciones más comúnmente usadas

(aproximación local de la densidad, LDA, y aproximación de gradiente, GGA [2]) mapean punto a punto el potencial de un gas de electrones homogéneo, que es un sistema donde los efectos de correlación no son importantes. En este marco el estado $4f$ del *Ce* forma parte de la banda de conducción (itinerante) que junto con los otros estados ($5d6s$ y lo que eventualmente aportan los ligantes) dan cohesión al material.

La teoría de bandas provee información bien detallada sobre la estructura electrónica del estado estacionario de un sistema a temperatura cero pero no brinda información sobre su comportamiento al variar la temperatura ni puede dar cuenta de la respuesta dinámica a ciertas excitaciones. Se habla de una descripción "estática" de las propiedades electrónicas. Además, el tipo de aproximaciones al potencial de intercambio y correlación, no son muy apropiadas para estudiar sistemas con correlaciones locales fuertes. Para analizar este tipo de sistemas y estudiar las excitaciones de baja energía se suele recurrir a hamiltonianos modelo para sistemas de muchos electrones. Estos modelos sólo consideran el tipo de interacciones que se estiman más relevantes relacionados con los estados fuertemente correlacionados en cada sistema en particular, justificando la aproximación con la posterior confirmación con los experimentos y se caracterizan por brindar una comprensión cualitativa de las propiedades físicas. Describen al estado $4f$ del *Ce* como un nivel localizado en el espacio, débilmente acoplado a la banda de conducción y cuya energía está típicamente 2 eV's por debajo del nivel de Fermi.

Entonces, si por un lado la teoría de bandas nos da la posibilidad de predecir el comportamiento físico de algunos sistemas, la física de muchos cuerpos nos ayuda a comprender físicamente los fenómenos que dan lugar a esos comportamientos.

Existen compuestos de *Ce* que sólo son bien descritos en el marco de una teoría de bandas, dado que hay experimentos que revelan un fuerte carácter itinerante del estado $4f$, como por ejemplo es el caso del *CeRh₃*. En la figura 1.1 vemos un espectro de fotoemisión inversa del *CeRh₃* comparado con la densidad de estados calculada en el marco de teoría de bandas con estados $4f$ itinerantes. Se ve claramente que, dada la posición energética del estado $4f$, los efectos de correlación en este material son pequeños y que para el estudio de las propiedades electrónicas de este sistemas resulta necesario un marco teórico que permita que el estado $4f$ forme banda.

En el universo de los compuestos de *Ce* hay muchos materiales para los cuales una visión itinerante del electrón $4f$ no es apropiada y en los cuales son evidentes los efectos propios de sistemas de muchos cuerpos con correlaciones fuertes. Sin embargo, los cálculos de primeros principios pueden aportar información sobre la estructura electrónica que suele ser muy importante para muchos compuestos de *Ce* fuertemente correlacionados. Por lo tanto, es fundamental para comprender sus propiedades físicas desde el punto de vista teórico combinar ambos tratamientos, el de la teoría de bandas y el de los modelos

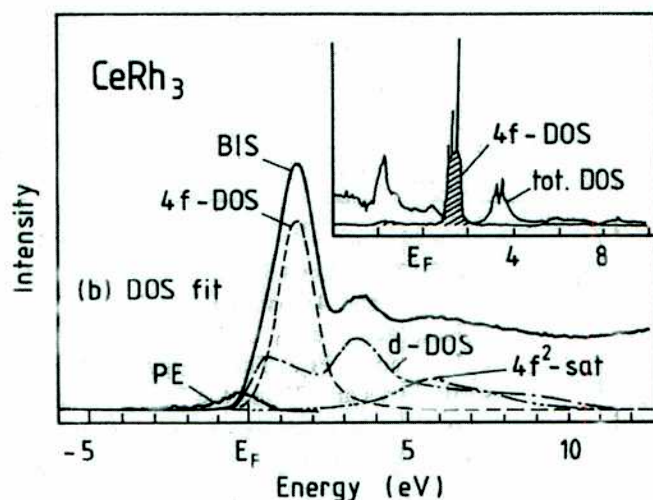


Figura 1.1: Espectro de fotoemisión inversa del $CeRh_3$. El principal pico ubicado en 1.4 eV corresponde al estado $4f^1$, es decir bien por encima del nivel de Fermi. En el *inset* se ve la densidad de estados total del sistema, superpuesta a la densidad de estados parcial $4f$ calculada por primeros principios (LMTO-LDA). Es apreciable el buen acuerdo entre la ubicación del pico $4f^1$ medido y el centro de la banda $4f$ calculada [3].

de muchos cuerpos.

La importancia de implementar técnicas mixtas de cálculo radica en la generación de un marco teórico con poder predictivo y descriptivo a la vez, para el estudio de sistemas fuertemente correlacionados.

En la primera parte de esta tesis, realizamos cálculos de primeros principios para estudiar la contribución de la estructura de bandas a las propiedades de varios compuestos intermetálicos de Ce . El capítulo 1 contiene una descripción de los métodos de cálculo utilizados. El capítulo 2 presenta los resultados de aplicar estos métodos a diversos compuestos y analizar el efecto del entorno químico y cristalino sobre el grado de hibridización del estado $4f$ y su relación con el momento magnético del Ce .

La familia de compuestos CeM_2X_2 (donde X es Si o Ge y M un metal de transición $3d$ o $4d$) es una de las más ricas entre todos los compuestos de Ce en cuanto a la diversidad de comportamientos físicos que presenta. Por ejemplo, superconductividad a presión ambiente, orden magnético de largo alcance (OMLA), comportamiento típico de fermiones pesados, paramagnetismo, ausencia de OMLA pero con correlaciones magnéticas de corto alcance y superconductividad inducida por presión son entre otros los tipos de comportamientos observados, siempre preservando la misma estructura cristalina [4]. A partir del capítulo 2 focalizamos el estudio de esta tesis en la serie CeM_2Si_2 , siendo M los metales de transición Ru , Rh y Pd que son vecinos en la tabla periódica y se caracterizan por

sus electrones $4d$. Realizamos cálculos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales de la serie CeM_2Si_2 analizando la influencia del grado de hibridación $4f$ al aplicar presión hidrostática o al modificar el llenado de la banda $4d$ comparando los resultados provenientes de sistemas con distinto elemento M . La aplicación de presión es uno de los mecanismos para variar el grado de hibridación del estado $4f$ y mediante la cual se puede estudiar la competencia entre las interacciones de Kondo y RKKY, que describiremos más adelante, al variar el estado magnético del sistema. El conocimiento de la evolución de las propiedades estructurales bajo presión tiene especial interés dado que es un estudio difícil de realizar experimentalmente y no existe en la literatura.

En la segunda parte de esta tesis continuamos con el estudio de la serie CeM_2Si_2 , utilizando la información que proveen los cálculos de bandas y combinándola con métodos que contemplan la correlación electrónica como las técnicas LDA+U (capítulo 5) y LDA+NCA (capítulo 6).

El estudio de las propiedades electrónicas de los compuestos intermetálicos de Ce utiliza como base teórica las ideas que surgieron de los modelos de mitad del siglo pasado para describir las anomalías observadas en sistemas con impurezas magnéticas embebidos en materiales no magnéticos. A lo largo de la tesis nos referiremos a diversos conceptos y fenómenos característicos de estos materiales sobre los cuales daremos en lo que sigue una breve introducción.

Modelo de Kondo

Por varios años los experimentales observaron comportamientos anómalos en la resistividad a baja temperatura de sistemas metálicos no magnéticos en presencia de impurezas magnéticas. Tales impurezas eran típicamente átomos con las capas d o f parcialmente llenas. Si la impureza no era magnética la dispersión electrónica daba una contribución a la resistividad independiente de la temperatura. Sin embargo, cuando la impureza era magnética aparecía un mínimo en la curva de la resistividad en función de la temperatura. Kondo explicó esta anomalía mediante un apantallamiento del espín de la impureza por la banda de conducción. El hamiltoniano modelo que propuso Kondo escrito en forma compacta tiene la siguiente forma [5, 6]:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - J \sum_i \vec{s}(i) \cdot \vec{S}_{fi}, \quad (1.1)$$

donde el primer término representa la energía cinética de los electrones de conducción y el segundo es una interacción de tipo Heisenberg y da cuenta de la dispersión entre el espín de la impureza en el sitio i , \vec{S}_{fi} y el espín del electrón de conducción $\vec{s}(i)$ en el

sitio de la impureza. J es la constante de acoplamiento de intercambio, y para $J < 0$, esta interacción es de tipo "antiferromagnética". En este sentido se dice que el espín del electrón de conducción apantalla al espín de la impureza al tender a alinearse en forma antiparalela a \vec{S}_{fi} .

Con un modelo como el de la ecuación 1.1, Kondo calculó la resistividad en función de la temperatura aplicando teoría de perturbaciones a 3er orden en J y mostró que la degeneración de espín de la impureza tiene un efecto muy significativo en la dispersión de baja energía de los electrones de conducción. Obtuvo la siguiente expresión para la resistividad:

$$\rho(T) = \rho(E_F) [1 + 4JN(E_F) \ln(k_B T/D)] + bT^5, \quad (1.2)$$

siendo $N(E_F)$ la densidad de estados en el nivel de Fermi, D el ancho de la banda de conducción. El término que da lugar al *efecto Kondo*, es decir, al mínimo en $\rho(T)$, es el del $\ln(k_B T/D)$. Para un desarrollo detallado del cálculo de 1.2 ver Ref. [5, 7].

El efecto Kondo produce la desaparición del momento magnético de la impureza cuando es apantallado por los espines de la banda de conducción. La impureza y la banda de conducción conforman así un estado colectivo con espín total cero (singlete). Por otro lado, a temperaturas altas, la impureza se comporta como un espín libre que da lugar, por ejemplo a una susceptibilidad magnética de tipo Curie-Weiss[8]. Este cambio de régimen define una nueva escala de energías determinada por la llamada temperatura de Kondo, que está dada por,

$$k_B T_K = D \exp\left\{-\frac{1}{2N(E_F)|J|}\right\}. \quad (1.3)$$

Por debajo de la temperatura de Kondo, la formación del estado colectivo tiene como consecuencia la aparición de un pico en la densidad espectral cerca del nivel de Fermi y de un comportamiento tipo Pauli de la susceptibilidad magnética.

El valor de la temperatura de Kondo es similar al de la temperatura a la que se observa el mínimo en ρ , T_{min} , pero no son necesariamente iguales, dado que T_{min} depende levemente de la concentración de impurezas y T_K define una escala propia para una única impureza.

En realidad, el desarrollo realizado por Kondo para obtener la ecuación 1.2 es válido sólo para temperaturas superiores a la de formación del estado singlete. Otro modelo para describir la interacción entre los estados localizados de la impureza y la banda de conducción es el modelo de la impureza de Anderson.

Modelo de la impureza de Anderson

El hamiltoniano de Anderson tiene la siguiente forma:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_f \varepsilon_f n_f + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{k\sigma, f} \left(V_{k\sigma, f} c_{k\sigma}^\dagger f + C.C. \right) + U \sum_{f > f'} n_f n_{f'} \quad (1.4)$$

En este modelo, el conjunto completo de estados de una partícula es dividido en dos subconjuntos. Uno conformado por los estados localizados $|f\rangle$, con energía ε_f y cuyo operador de creación (destrucción) es $f^\dagger(f)$ y, el otro conjunto, por el mar de conducción de estados delocalizados $|k\sigma\rangle$ con energía ε_k y operador $c_{k\sigma}^\dagger(c_{k\sigma})$, siendo σ el número cuántico de espín. En la ecuación 1.4, los primeros dos términos corresponden a la energía cinética de los electrones de conducción y del estado $4f$ respectivamente, N_s es el número de sitios, $V_{k\sigma, f}$ describe el proceso de hibridización o acoplamiento entre los estados $|f\rangle$, y $|k\sigma\rangle$ mientras que U da cuenta de la interacción coulombiana local en el sitio de la impureza entre los estados $|f\rangle$ y $|f'\rangle$ [9].

Los parámetros importantes en el modelo de Anderson son el ancho D y la densidad de estados $N(\varepsilon)$ de la banda de conducción, la energía del nivel localizado ε_f , la interacción de Coulomb local U y la hibridización Γ que está relacionada con el parámetro $V_{k\sigma, f}$ y que describiremos en detalle en el capítulo 4.3. Schrieffer y Wolff [10] reescribieron el hamiltoniano de Anderson mediante una transformación canónica y mostraron aplicando teoría de perturbaciones en $\frac{\Gamma}{U}$, que la ecuación ?? es equivalente a la ecuación 1.4 para un valor efectivo de la constante de intercambio dado por $N(E_F)J_{eff} = -8\Gamma/\pi U$ [11]. Concluyeron que, por lo tanto, ambos modelos describen propiedades físicas similares. Hoy en día se sabe que el modelo de Anderson es más general y puede dar cuenta de un mayor número de comportamientos. Además, el hecho de que el valor de J , calculado utilizando el modelo de Anderson, resulte negativo confirma el acoplamiento antiparalelo que da lugar a la desaparición del momento magnético de la impureza cuando se forma el estado colectivo $4f$ -banda de conducción en el régimen de Kondo.

Red de Kondo. Fermiones Pesados

Los modelos mencionados que describen las anomalías observadas en sistemas con impurezas magnéticas diluidas en metales proporcionaron el marco teórico y fenomenológico para estudiar compuestos o aleaciones que contienen estas impurezas y que bajo ciertas condiciones comienzan a interactuar. En un arreglo periódico de impurezas también

puede aparecer el efecto de apantallamiento de los momentos magnéticos de cada sitio dando lugar a la formación del estado singlete entre los niveles localizados y la banda de conducción que mencionamos antes, dando lugar a una suerte de efecto Kondo con su correspondiente escala de energía $k_B T_K$. Para sistemas de impurezas magnéticas diluidas embebidas en metales las temperaturas de Kondo son del orden de 10 K. El rango que abarca T_K para compuestos o aleaciones es mucho mayor y va de 10^{-3} a 10^3 K. También suele denominarse a estos sistemas como "redes de Kondo".

En las redes de Kondo pueden surgir otros efectos. Por debajo de cierta temperatura denominada generalmente temperatura de coherencia, T_{coh} , los estados singlete provenientes de cada impureza comienzan a interactuar conformando un estado coherente con una gran masa efectiva. A los compuestos que presentan este tipo de fenómenos se los llama Fermiones Pesados [12]. Los Fermiones Pesados siempre contienen electrones f , que pueden provenir del *Ce* con electrones $4f$ o del *Uranio* (*U*) o *Neptuno* (*Np*) con electrones $5f$. Ejemplos típicos de Fermiones Pesados son $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, $CeCu_6$, UBe_{13} , UPt_3 y $NpBe_{13}$.

El calor específico de los Fermiones Pesados indica que presentan muchas más excitaciones de baja energía que los metales ordinarios. Además parece existir una correspondencia entre estas excitaciones de los Fermiones Pesados y las de un gas de electrones libres provista cierta renormalización de los parámetros, como la masa o el momento magnético. Esta correspondencia se ve claramente en el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas ($T < T_{coh}$) que tiene aproximadamente la forma $C_v = \gamma T + \dots$ y una susceptibilidad magnética independiente de la temperatura (Susceptibilidad de Pauli). La figura 1.2 corresponde a una medición del calor específico del compuesto $CeAl_3$, se observa el comportamiento lineal de C_v a baja temperatura con una pendiente mucho mayor (γ grande) que en la curva del compuesto $LaAl_3$ que no posee electrones f . Por otro lado, la figura 1.3 muestra una medición de la susceptibilidad magnética para el compuesto $CeAl_3$ en la que se observa los resultados de un comportamiento tipo Pauli a bajas temperaturas.

Esta similitud permite tratar a los sistemas de Fermiones Pesados como líquidos de Fermi y estudiarlos en el marco de la teoría de Landau. Si bien puede aplicarse la teoría de los líquidos de Fermi a un gran número de sistemas de Fermiones Pesados, existen compuestos para los cuales ésta no es válida y se han propuesto diversos modelos dependiendo de cada sistema, sobre los cuales no entraremos en detalles aquí.

En las redes de Kondo existe la posibilidad de que los momentos localizados interactúen entre sí generando un orden magnético de largo alcance. En realidad, hay una competencia de dos efectos, la desaparición del momento magnético local (efecto Kondo) y la interacción magnética entre los sitios con impurezas conocida como de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [15, 16, 17]. Hay cierto consenso en que estos dos mecanismos

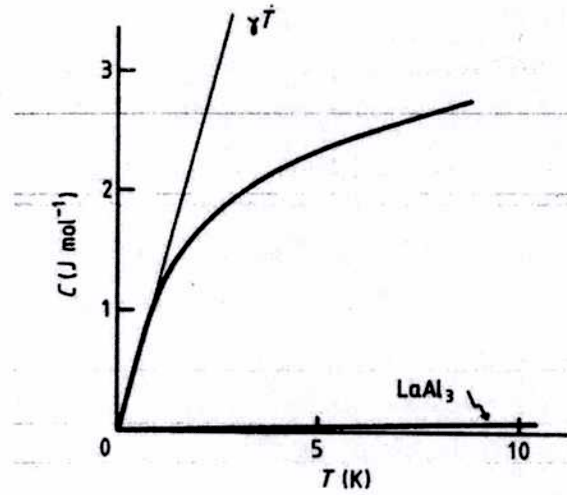


Figura 1.2: Calor específico de $CeAl_3$. Por comparación se muestran también los resultados para el compuesto $LaAl_3$. Puede observarse la alta densidad de excitaciones de baja energía (γ grande) a bajas temperaturas [12].

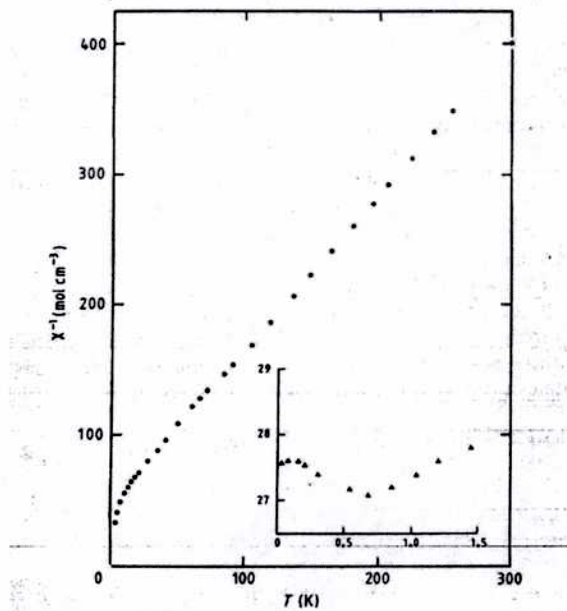


Figura 1.3: Inversa de la susceptibilidad magnética del $CeAl_3$. El inset muestra la independencia de T bajas temperaturas Ref [13, 14].

compiten en la formación del estado fundamental. La interacción RKKY explica el orden magnético de largo alcance (OMLA) que existe en sistemas que presentan momentos magnéticos localizados. El modelo RKKY no supone una interacción de intercambio directa entre tales momentos sino que la interacción entre ellos está mediada por los electrones de conducción. Los momentos localizados polarizan la banda de conducción y esta última transmiten la polarización a lo largo del material. El tipo de orden de largo alcance que resulta (ferromagnético, antiferromagnético, etc) depende de la distancia entre los momentos localizados. Así como a la interacción de Kondo se le asocia una energía $k_B T_K$, la correspondiente a la interacción RKKY es $k_B T_R$. Ambas temperaturas características pueden ser expresadas en términos de $|N(E_F)J|$. La dependencia de esas temperaturas características con J es $T_K \sim \exp(-\frac{1}{|N(E_F)J|})$ y $T_R \sim |N(E_F)J|^2$ respectivamente. Entonces, para valores pequeños de $|N(E_F)J|$, $T_R > T_K$ y el sistema tiende a ordenarse magnéticamente, mientras que para valores grandes de $|N(E_F)J|$, $T_K > T_R$, desaparecen los momentos magnéticos locales y no existe orden magnético de largo alcance.

Parte I

Contribución de la estructura de
bandas a las propiedades de
compuestos intermetálicos de *Ce*

Capítulo 2

Método de cálculo

Los electrones y los núcleos que constituyen la estructura de la materia conforman un sistema de muchos cuerpos fuertemente interactuante y cuya ecuación de Schrödinger es imposible de resolver en forma exacta. El hamiltoniano no relativista que describe a un sólido tiene la siguiente forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq k} \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \sum_{k,i} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|}, \quad (2.1)$$

donde M es la masa de los núcleos, m la de los electrones, \mathbf{R} y \mathbf{r} las coordenadas de los núcleos y los electrones respectivamente y Z el número atómico. La ecuación 2.1 contiene las energías cinéticas de las distintas partículas y la interacción de Coulomb entre los núcleos, entre los electrones y la mutua. Teniendo en cuenta que los electrones son mucho más livianos que los núcleos y sus velocidades mucho mayores, la primera aproximación que se realiza es la de Born-Oppenheimer, mediante la cual se asume que los electrones se ajustan instantáneamente a una dada posición de los núcleos. De esta forma, se supone que estos últimos permanecen en un estado estacionario permitiendo estudiar el comportamiento electrónico de manera independiente y tomando como potencial externo el que resulta de la interacción de Coulomb entre los electrones y los núcleos.

Una vez hecha la aproximación de Born-Oppenheimer deben encontrarse los autovalores y autovectores de la ecuación de Schrödinger resultante, pero para esto es necesario recurrir a nuevas aproximaciones que permiten abordar el problema obteniéndose en muchos casos, una descripción muy fiel del material que se investiga.

En la última década se ha demostrado que cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), y que utilizan la Aproximación de la Densidad Local (LDA) para el término de intercambio y correlación, constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de sólidos.

En la primera parte de este trabajo estudiamos las propiedades electrónicas de algunos compuestos de *Ce* realizando cálculos numéricos basados en estas teorías, utilizando como base de funciones las llamadas LAPW (ondas planas aumentadas linealizadas) para resolver el hamiltoniano tal como se detallará más adelante.

2.1. Teoría de la Funcional Densidad

La Teoría de la Funcional Densidad fue formulada inicialmente por Hohenberg y Kohn y permite realizar una descripción más sencilla de un sistema de muchos electrones considerando a la densidad electrónica total como variable en lugar de la función de onda del sistema de N electrones $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. La teoría puede sintetizarse en los siguientes tres postulados[18],[1]:

Postulado 1: El valor medio de cualquier observable puede representarse por una única funcional de la densidad electrónica exacta del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$.

En particular, esto vale para la energía total del sistema $E[\rho]$.

Postulado 2: La densidad electrónica exacta del estado fundamental es la que minimiza la funcional de la energía $E[\rho]$.

La funcional $E[\rho]$ puede escribirse como

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}),$$

en donde la funcional $F[\rho]$ contiene a la energía cinética y la interacción entre partículas y se ha separado en un término aparte al potencial externo expresado en forma matricial.

Postulado 3: La funcional $F[\rho]$ es universal en el sentido de que no depende de V_{ext} .

Entonces, la funcional exacta $F[\rho]$ será la misma funcional de la densidad electrónica tanto en los sólidos como en las moléculas o en los átomos. $F[\rho]$ puede expresarse de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.2)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes hipotético con densidad ρ , $E_H[\rho]$ la componente de Hartree de la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón y, finalmente, $E_{XC}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio electrónica .

La energía de Hartree está dada por

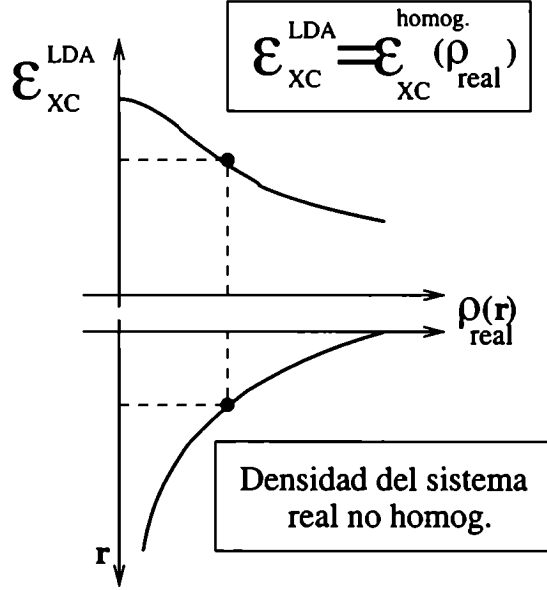


Figura 2.1: Aproximación local de la densidad (LDA). La expresión para la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo es evaluada en la densidad electrónica del sistema real no homogéneo para cada punto del espacio.

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.3)$$

Para poder resolver el problema en el marco de DFT es necesario contar con una expresión explícita para $E_{XC}[\rho]$. La expresión exacta es desconocida dado que da cuenta de las correlaciones de todos los electrones del sólido entre sí y, en principio, es una función no local de la densidad. La utilidad de esta teoría de funcionales requiere de nuevas aproximaciones y de un esquema de cálculo. La aproximación más conocida para E_{XC} es la aproximación de la Densidad Local (LDA) [2], luego surgieron refinamientos de ésta, como la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [2] o la meta-GGA[19].

La esencia de LDA descansa en el siguiente razonamiento: en aquellos sistemas donde la distribución electrónica es suficientemente “suave”, como el potencial de intercambio y correlación V_{XC} sólo depende de la densidad de carga, se puede esperar que éste no sea muy distinto del potencial del gas de electrones homogéneo evaluado en la densidad del sistema real en cada punto. Este mapeo está esquematizado en la Fig. 2.1. Si llamamos $\epsilon_{XC}[\rho]$ a la energía de correlación e intercambio del gas de electrones homogéneo en cada punto, que es bien conocida, en el límite en que la densidad varía suavemente, la energía total $E_{XC}[\rho]$ en LDA está dada por:

$$E_{XC}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.4)$$

Al ser LDA simplemente una aproximación, naturalmente no describe adecuadamente

cualquier sistema. Un sistema no tiene porqué tener una densidad electrónica “suave”. Al mapear localmente el potencial con el de un gas homogéneo, es sabido que en ciertos casos se sobrestima la itinerancia de los electrones. Esta sobrestimación puede dar lugar, por ejemplo, a una predicción de volúmenes de equilibrio más chicos que el experimental y, por lo tanto, una sobrestimación del módulo de “Bulk” y de la energía de cohesión. Un ejemplo conocido donde falla LDA es que no predice la estructura del estado fundamental del *Fe*. Algunas de las deficiencias de LDA pudieron mejorarse con la aproximación GGA, en particular esta última.

La aproximación GGA consiste, básicamente, en suponer una expresión similar a la ecuación 2.4 pero con la energía dependiendo no sólo de la densidad, sino también de su gradiente, es decir, $\epsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho]$. Es como tener en cuenta la densidad en un dado punto, pero también su tendencia o variación en puntos muy cercanos. Con GGA algunos problemas se solucionan, pero también tiene falencias sistemáticas, por ejemplo, contrariamente a lo que ocurre con LDA, GGA sobrestima, en algunos sistemas, los volúmenes de equilibrio. Por otro lado, la aproximación meta-GGA además de la densidad y su gradiente también considera términos que contienen información semilocal como la densidad de energía cinética y se ha comprobado que provee una mejora respecto de GGA, por ejemplo, en el cálculo de energías de superficies metálicas[19].

2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

Dada por conocida la expresión para la funcional $E_{XC}[\rho]$, en alguna aproximación, Kohn y Sham transformaron el problema de muchos cuerpos en el de un sólo cuerpo, escribiendo a la densidad como suma de densidades de una sola partícula e introduciendo una base de orbitales auxiliares usaron el principio variacional para determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental. En particular, mostraron que la densidad está dada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger de una sola partícula, conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham [20],

$$[T + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

con una densidad dada por la suma sobre todos los orbitales i ocupados,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

ϕ_i son los orbitales de Kohn y Sham de una partícula con energía ϵ_i , T es el operador de energía cinética, V_H y V_{XC} son los potenciales de Hartree y de correlación e intercambio respectivamente, ambos dependientes de ρ :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.7)$$

y

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.8)$$

En este marco, el cálculo requiere de la solución autoconsistente de las ecuaciones 2.5 y 2.6. Es decir, la densidad encontrada debe ser tal que el potencial que se derive de ésta, dé lugar, en una nueva iteración, a orbitales que reproduzcan una densidad igual a la anterior, hasta que el sistema converge. Lo interesante del esquema de Kohn y Sham es que en lugar de tener que resolver una ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, se resuelve, en forma autoconsistente, un sistema de ecuaciones de una partícula para un conjunto determinado de orbitales.

En materiales cristalinos el cálculo se simplifica aún más porque es válido el Teorema de Bloch [21], es decir, el potencial es periódico en los vectores \mathbf{R} de una red de Bravais y las funciones de onda (en este caso los orbitales de Kohn y Sham) tienen la siguiente propiedad:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (2.9)$$

Por lo tanto, basta con resolver el sistema de ecuaciones para los distintos puntos \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin. En la práctica, para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham se elige alguna base de funciones para representar los orbitales, $\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$, donde los coeficientes c_i resultan ser las únicas variables del problema. Luego, por el principio variacional y una vez convergido el sistema, los coeficientes calculados son los que minimizan la energía.

Matricialmente, la ecuación de una partícula que debe resolverse es

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \vec{c}_i = 0, \quad (2.10)$$

donde \mathbf{S} es la matriz de solapamiento de las funciones y los vectores \vec{c}_i contienen los coeficientes $c_{i\alpha}$. Ésta es una ecuación de autovalores y autovectores que se resuelve para cada punto \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin. El tamaño de las matrices depende de la cantidad de funciones que posee la base utilizada. Los distintos métodos de cálculo de estructura electrónica basados en la teoría de la Funcional Densidad se clasifican de acuerdo a la elección de la base de funciones. En particular, en este trabajo se utiliza el método FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves) que es una de las implementaciones más precisas de DFT, mediante el uso del código Wien2k[22, 23]. El término *full potential* se refiere a que no se realizan aproximaciones de forma

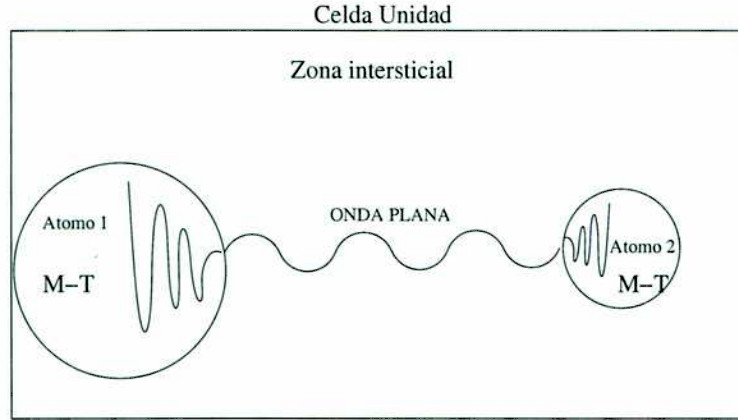


Figura 2.2: Esquema de una onda plana aumentada y de la celda unidad de un cristal dividida en la región intersticial y las esferas de *Muffin-Tin* de cada átomo en la celda.

sobre el potencial a diferencia de otros métodos como el ASA-LMTO (Atomic Sphere Approximation- Linearized Muffin Tin Orbital)[24]. LMTO es otro tipo de base en la cual escribir la función de onda y el término ASA se refiere a que sólo se considera la parte esférica del potencial dentro de las esferas llamadas *Muffin-Tin*, es decir que sólo se utiliza el término con $l=0$ en la expansión del potencial en la base de armónicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$.

2.3. El método FP-LAPW

El método LAPW es fundamentalmente una modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) desarrollado por Slater[25, 26]. La esencia del método APW consiste en suponer que cerca del núcleo el potencial y las autofunciones no son muy distintas de cuando los átomos están aislados, variando mucho con \mathbf{r} y conservando una simetría casi esférica. Por otro lado, en las regiones intersticiales el potencial y las funciones de onda son más “suaves”. Por lo tanto, se divide a la celda unidad en distintas regiones usando diferentes bases de funciones en cada una de ellas. Se asigna una zona esférica centrada en cada átomo, llamada también *Muffin-Tin*, en la que se utiliza como base a las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger. En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que en esta región el potencial no se aleja mucho de ser uniforme. Ver Figura 2.2.

Por lo tanto, una función base APW consiste en una dada combinación de ondas planas en la zona intersticial que es aumentada dentro de cada esfera con otra dada combinación lineal de las soluciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_l \right] r u_l = 0, \quad (2.11)$$

y se escribe

$$\varphi^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}_n} c_{\mathbf{K}_n} e^{i(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})\mathbf{r}} & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & r \in \text{esfera} - MT \end{cases}, \quad (2.12)$$

siendo, en la ecuación 2.12, Ω el volumen de la celda, $c_{\mathbf{K}_n}$ y A_{lm} son los coeficientes de expansión, \mathbf{K}_n los vectores de la red recíproca y \mathbf{k} el vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin, y en la ecuación 2.11, E_l es un parámetro que representa el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{at} la componente esférica del potencial dentro de la esfera. Es importante remarcar que V_{at} es el potencial con el que se calcula las u_l que conforman la base APW, no es el potencial del sólido de la ecuación 2.5.

El problema es que la función APW es solución de la ecuación de Schrödinger sólo para el valor de energía E_l . Con las APW's así definidas no hay libertad para permitir variaciones en la función de onda cuando la energía de la banda se aleja de la referencia E_l . Entonces E_l debe ser igual a la energía de banda, lo que implica que esta última no puede ser obtenida (para un dado punto \mathbf{k}) en una sola diagonalización. Es decir, hallar la solución del problema implica hallar el determinante de la ecuación de Kohn y Sham en función de la energía de la banda y calcular las raíces del polinomio característico del sistema, altamente no lineal en la energía, tarea que demanda mucho tiempo de cálculo si además se desea resolver la ecuación para cada \mathbf{k} de la zona de Brillouin.

El método LAPW surgió para solucionar este problema. Sus siglas significan ondas planas aumentadas linealizadas y considera dentro de la esfera de *Muffin-tin* una base cuyos elementos son una combinación lineal de, no sólo las soluciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$, si no también de su derivada respecto de la energía $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$. Por lo tanto, las funciones base para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham con el método LAPW resultan,

$$\varphi^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}_n} c_{\mathbf{k}_n} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}, & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} [A_{lm, \mathbf{k}_n} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm, \mathbf{k}_n} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & r \in MT \end{cases} \quad (2.13)$$

Para simplificar la notación el índice \mathbf{k}_n es la suma $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$, u_l se define exactamente como en el método APW y \dot{u}_l se calcula resolviendo la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l = r u_l. \quad (2.14)$$

A_{lm, \mathbf{k}_n} y B_{lm, \mathbf{k}_n} son los coeficientes de expansión y se determinan requiriendo que la función φ^{LAPW} sea continua en valor y derivada sobre la superficie de la esfera de *Muffin-Tin*, por eso se recalca con un subíndice que estos coeficientes dependen de $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$. En

este sentido se dice que la onda plana intersticial es aumentada a la región de *Muffin-Tin* con otra función. Por otro lado, E_l es ahora un parámetro fijo, que se espera no difiera mucho de la energía del centro de cada banda para optimizar la eficacia de la base.

Las funciones LAPW se dicen linealizadas porque, al asumir que la E_l no difiere mucho de la energía de banda, se piensa al término de la función radial u_l como el de primer orden de una expansión de Taylor en E_l de la siguiente manera:

$$u_l(\mathbf{r}, \varepsilon) = u_l(\mathbf{r}, E_l) + (\varepsilon - E_l)\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathcal{O}((\varepsilon - E_l)^2). \quad (2.15)$$

Se ve de esta última ecuación que el error que se introduce es cuadrático en $(\varepsilon - E_l)$ para las autofunciones y de cuarto orden para las energías. Debido a esto, se considera que las funciones LAPW son una buena base en un rango relativamente amplio de energías, permitiendo, por ejemplo, tratar a todas las bandas de valencia con un sólo conjunto E_l .

La ventaja de las ondas planas es que son una base completa y de fácil implementación. Controlando el número de ondas planas en la base se puede obtener una dada precisión en la energía total. Esto se logra ajustando el valor del parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, donde R_{MT} es el radio de la esfera atómica más pequeña en la celda unidad y K_{max} es la mayor magnitud que alcanza \mathbf{K}_n en la ecuación 2.13. Este parámetro de corte determina el tamaño de la matriz correspondiente a la zona intersticial.

En el método LAPW las distintas esferas asociadas a los diferentes átomos de la celda unidad no pueden solaparse a diferencia del método LMTO, en el cual para lograr un cálculo más preciso suele considerarse esferas de *Muffin-Tin* con radios grandes con la idea de llenar lo más posible el espacio intersticial.

Finalmente, se expande el potencial de la siguiente manera:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{r}), & r \in MT \\ \sum_{\mathbf{K}_n} V_{\mathbf{K}_n} e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}}, & r \in \text{intersticio} \end{cases}, \quad (2.16)$$

y análogamente la densidad electrónica. El potencial de la ecuación 2.16, es el potencial del sólido y no debe confundirse con el potencial V_{at} que se utiliza para encontrar la base de funciones dentro de cada esfera de *Muffin-Tin*.

2.3.1. Tipos de estados electrónicos

Es útil hacer una clasificación de los estados electrónicos en tres tipos: “carozo” (C), “semi-carozo” ($S-C$) y valencia. Los estados de tipo C son aquellos en los que la carga está totalmente confinada dentro de la esfera atómica correspondiente. Tienen energías bien bajas comparados con los otros dos tipos de estados, generalmente, 7-10 Ry por debajo del nivel de Fermi (E_F). Los estados $S-C$, tienen energías un poco más altas (1-7 Ry por

debajo de E_F), y un pequeño porcentaje de la carga sale fuera de la esfera. Por último, los estados de valencia son los estados ocupados más altos en energía, corresponden a bandas semillenas y aportan una importante cantidad de carga a la región intersticial. En el siguiente esquema están clasificados los niveles del Ce .

Niveles electrónicos del Ce

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d → Estados de “carozo”

5s, 5p → Estados del “semi-carozo”

4f, 5d, 6s → Estados de valencia

Se puede demostrar que las funciones u_l y \dot{u}_l son ortogonales a cualquier estado que esté completamente contenido dentro de la esfera, es decir, a los estados C . Dado que esto no se cumple con los estados del $S-C$ es necesario tratarlos de manera especial, porque sino habría que considerarlos como bandas de valencia, dado que una pequeña parte de la carga sale fuera de la esfera. Si tratáramos a los $S-C$ como estados de valencia, hay que tener cierto cuidado con el conjunto de energías de linealización elegido para las funciones LAPW. Antes dijimos que con un único conjunto de energías de linealización, E_l , alcanzaba para tratar a todas las bandas de valencia. Pero no habíamos tenido en cuenta la existencia de estados $S-C$, cuyas energías difieren generalmente en más de un Rydberg respecto de la de los estados de valencia. Si tratáramos en la misma ventana de energía (mismo conjunto de E_l) a los $S-C$ y a los estados de valencia y, si elegimos un conjunto de E_l adecuado para los estados de valencia, las LAPW's no serían una buena base para representar a los estados $S-C$. Los estados $S-C$ estarían mal convergidos y sus energías serían mucho más altas que las verdaderas, porque el conjunto de E_l correspondería a energías altas típicas de los estados de valencia. A este tipo de bandas se las llama fantasma porque aparecen en el rango de energías equivocado. Hay varios métodos para evitar estas bandas fantasma. Uno es utilizar un conjunto de E_l especial para los estados $S-C$, es decir trabajar paralelamente en distintas ventanas de energías. Otro método, que es el empleado por el código Wien2k, consiste en utilizar funciones base adicionales para contemplar a los estados $S-C$ utilizando una misma ventana de energía. Estas funciones son llamadas “orbitales locales” y consisten en una combinación lineal de dos funciones radiales evaluadas en dos diferentes energías (por ejemplo de tipo 5s y 6s, tiene que ser del mismo valor de l) y la derivada de una de ellas en una de estas energías de la siguiente manera[27]:

$$\varphi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.17)$$

Los coeficientes A_{lm} , B_{lm} y C_{lm} son determinados requiriendo que φ_{lm}^{LO} esté normalizado y que valgan cero tanto la función como la derivada en el contorno de la esfera para garantizar la ortogonalidad. Notar que los coeficientes de estas funciones LO no dependen de \mathbf{k}_n , dado que no es necesario “pegarlas” con ninguna onda plana en el intersticio porque se pide que su valor allí sea nulo.

Por lo tanto, si antes dijimos que el tamaño de las matrices a diagonalizar era un número determinado por el parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, digamos N , ahora será $N+N_{LO}$, siendo N_{LO} el número de funciones adicionales φ_{lm}^{LO} incluidas. Por ejemplo, en el caso del *Ce*, N_{LO} es generalmente igual 4, un orbital local para el estado *S-C* de tipo *5s* y tres para el *5p* (*5px, 5py, 5pz*). Por supuesto que este número depende del problema a estudiar.

2.4. Código Wien2k

En la Figura 2.3 se observa un diagrama de flujo que sintetiza un ciclo autoconsistente realizado con el código Wien2k implementando el método FP-LAPW. La inicialización consiste en una serie de pequeños programas auxiliares que generan las entradas al programa principal, para una dada configuración de átomos. Entre otras cosas, dadas las distintas posiciones cristalinas y los respectivos números atómicos de los átomos en la celda unidad, se determina el grupo de simetría espacial del cristal y puntual correspondiente a cada sitio en la celda, se construye la densidad electrónica inicial para el cálculo autoconsistente superponiendo las densidades de los átomos aislados, se determina cómo tratar a los diferentes orbitales (*C*, orbitales locales, etc.) y genera una grilla en \mathbf{k} para la primera zona de Brillouin teniendo en cuenta las simetrías.

Luego, una vez elegido un criterio de convergencia, se inicia el ciclo autoconsistente que consiste en los siguientes pasos:

1. LAPW0: genera el potencial a partir de la densidad.
2. LAPW1: calcula las bandas de valencia y los estados *S-C* (autovectores y autovalores).
3. LAPWSO: recalcula los autoestados introduciendo la corrección del efecto Espín-Órbita.
4. LAPW2: obtiene las densidades de carga a partir de los autovectores calculados en LAPW1.

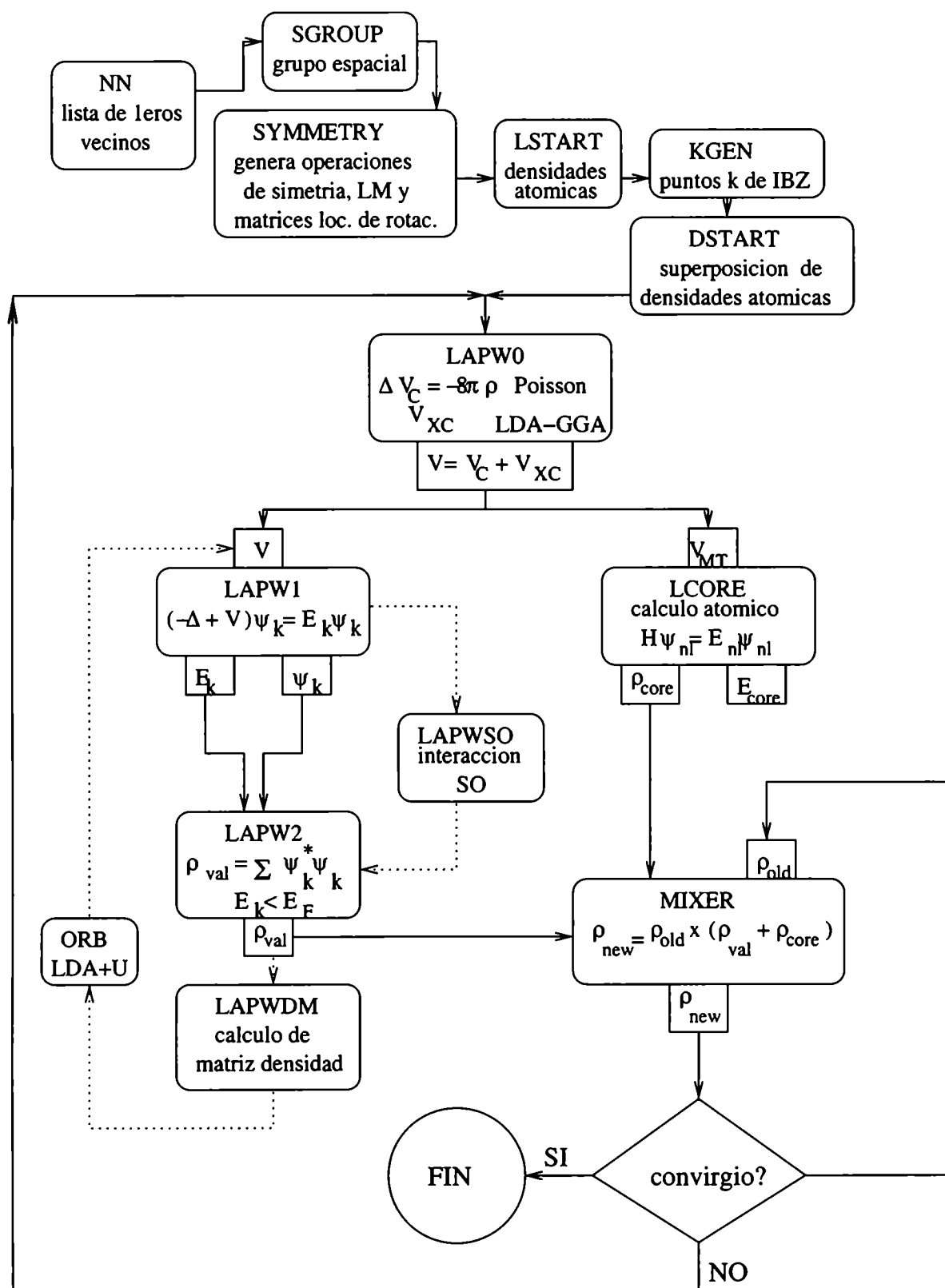


Figura 2.3: Flujo del código Wien2k. Las líneas punteadas significa que ese paso es opcional.

5. LCORE: calcula los estados de "carozo" y sus correspondientes densidades.
6. MIXER: mezcla las densidades de entrada y salida siguiendo algún criterio (Ver más adelante).

En general, los efectos relativistas son importantes en regiones donde la energía cinética es grande. Por lo tanto, en la región de los núcleos donde el potencial es muy negativo es necesario incorporar estos efectos. Es decir, que podemos despreciar estas correcciones en el intersticio y sólo calcularlas dentro de la esfera de Muffin-Tin. La modificación relativista consiste en reemplazar a las ecuaciones 2.11 y 2.14 por la ecuación de Dirac [27, 28]. El programa LCORE realiza un cálculo completamente relativista. Por otro lado, para los estados de valencia y $S-C$, dichos efectos son incluidos con un tratamiento escalar relativista[29] que consiste en despreciar el efecto Espín-Órbita logrando que l y s (orbital y espín) sean buenos números cuánticos. Por lo tanto, la ventaja de la aproximación escalar relativista radica en que pueden resolverse en forma independiente las ecuaciones para espín up y espín dn . En cambio, si introduyéramos el término de Espín-Órbita las matrices a diagonalizar tendrían dimensión doble ($2(N + N_{LO}) \times 2(N + N_{LO})$) demandando mucho tiempo de cálculo.

El código dispone de cuatro tipos de potencial de intercambio y correlación de los cuales ya hemos hecho referencia arriba:

1. LSDA
2. GGA1
3. GGA2
4. meta-GGA

GGA1[2] y GGA2[30] son dos implementaciones distintas de potencial GGA.

En el MIXER se suman las densidades de carga provenientes de los estados de tipo "carozo", $S-C$ y de valencia para obtener la densidad total. Es sabido que si se utiliza completamente la nueva densidad total en la siguiente iteración, se producen inestabilidades en el proceso iterativo. En la práctica, la densidad de carga que se utiliza en una nueva iteración es una mezcla de la densidad total obtenida (densidad de "salida", ρ_{output}) con la densidad de la iteración anterior o varias iteraciones anteriores (ρ_{old}), para formar la nueva densidad de "entrada" (ρ_{new}).

El código Wien2k implementa dos tipos de técnicas de mezclado:

1) El método PRATT [31] consiste en una mezcla directa con un factor de mezclado Q dada por:

$$\rho_{new}(\mathbf{r}) = (1 - Q)\rho_{old}(\mathbf{r}) + Q\rho_{salida}. \quad (2.18)$$

2) El método Broyden-II [32] considera en la mezcla de densidades, las obtenidas en varias iteraciones anteriores.

Finalmente, debe elegirse algún criterio de convergencia para el proceso autoconsistente. El código permite elegir tres tipos de criterios:

- convergencia en energía
- convergencia en la densidad de carga
- convergencia en la fuerza que siente cada átomo.

Estos criterios establecen cuál es la cantidad que se desea converger. En general, el criterio de convergencia en energía es menos fuerte, y se satisface en un número menor de iteraciones que la convergencia en carga y, a su vez, que la convergencia en fuerza.

En sistemas cristalinos, para calcular cantidades tales como energías totales, densidades de carga, fuerzas, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin. En la práctica, basta con considerar a los estados de sólo una fracción de esta región. Esta fracción de volumen es la llamada zona irreducible de Brillouin (IBZ) que, por propiedades de simetría, resulta equivalente al resto. La IBZ depende de cada estructura cristalina, por ejemplo, el volumen de la IBZ de la red fcc corresponde a 1/48 del total.

Dado que la grilla en la zona de Brillouin contiene un número finito de puntos \mathbf{k} , para que las integrales mencionadas puedan ser resueltas analíticamente, es necesario realizar algún tipo de interpolación. La elección del número de puntos \mathbf{k} en la IBZ depende del sistema a estudiar y de la precisión deseada. Por ejemplo, es sabido que los metales, en general, requieren de un mayor número de estos puntos que los aislantes o semiconductores, debido a que las bandas cerca del nivel de Fermi están semillenas. En lugar de aumentar indefinidamente la cantidad de puntos \mathbf{k} en la grilla, existen varias técnicas de interpolación que permiten obtener una precisión razonable con un número razonable de puntos \mathbf{k} , disminuyendo el tiempo de cálculo para llegar a la convergencia. La idea es asignar a cada punto \mathbf{k} un peso que está relacionado con la porción de volumen que proporcionalmente le corresponde.

El código puede emplear dos métodos para calcular el nivel de Fermi y las densidades de carga: el método de gaussianas [33, 34] y el método de los tetrahedros modificado [35]. El último es una corrección del método tradicional de los tetraedros, que consiste, simplemente, en dividir la IBZ en tetraedros, calcular los autovalores y distintos elementos de matriz sólo en los vértices de éstos e interpolar linealmente entre cada vértice para

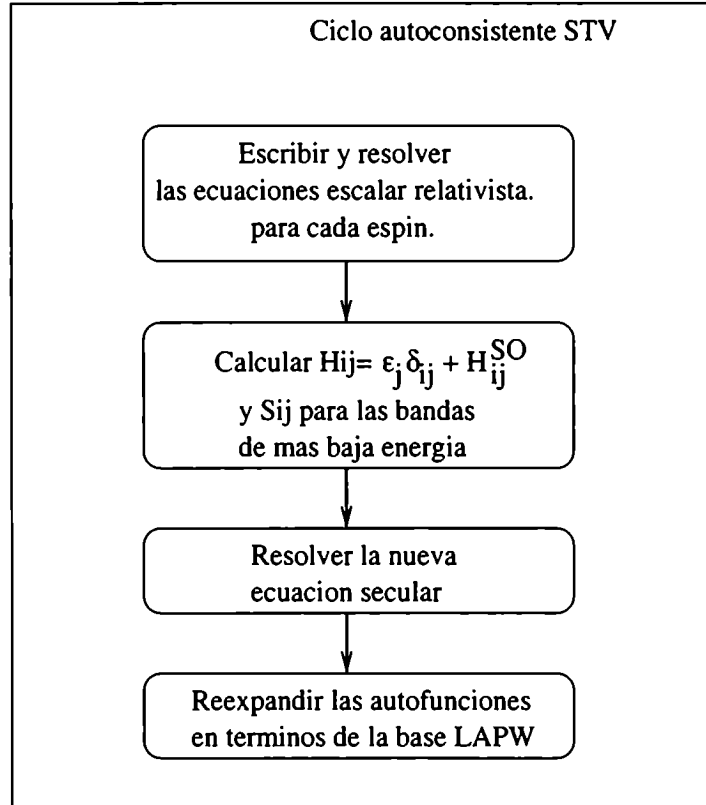


Figura 2.4: Procedimiento para incluir el efecto Espín-Órbita en un segundo tratamiento variacional. El ciclo autonconsistente debe realizarse para cada punto k de la zona de Brillouin.

resolver las distintas integrales analíticamente. La mejora de este método se logra teniendo en cuenta la curvatura del integrando. El método de gaussianas consiste, básicamente, en ensanchar los niveles de energía con una gaussiana. El nivel de Fermi se obtiene pidiendo neutralidad de carga en el sistema.

2.4.1. Segundo Tratamiento Variacional del efecto Espín-Órbita

Dado que el número de funciones base $N + N_{LO}$ suele ser muy grande, existe una forma alternativa de introducir el efecto Espín-Órbita que evita la resolución directa las matrices de rango $2(N + N_{LO}) \times 2(N + N_{LO})$. Teniendo en cuenta que el efecto Espín-Órbita es relativamente pequeño, el número de bandas de interés es generalmente mucho menor a $N + N_{LO}$ y no resulta necesario incluirlo en todas las bandas sino en las de más baja energía.

La figura 2.4 es un esquema del procedimiento para incluir los efectos de Espín-Órbita a través de un Segundo Tratamiento Variacional (STV)[27].

Primero se deben calcular y resolver las ecuaciones escalar relativista para cada es-

pín, es decir, despreciando el efecto Espín-Órbita. Luego, se escriben las ecuaciones STV usando como base los n orbitales escalar relativistas más bajos en energía de cada espín, calculados en el paso anterior. Ésto da lugar a un sistema de $2n \times 2n$ ecuaciones con $N + N_{LO} < n < 2(N + N_{LO})$ y es realizado por el programa LAPWSO. En el sistema de ecuaciones STV la matriz de solapamiento S es diagonal y el hamiltoniano resulta directamente el término de Espín-Órbita, H_{SO} , más los autovalores escalar relativistas (calculados en el paso anterior) en la diagonal.

El término H_{SO} tiene la siguiente expresión:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} \vec{l}, \quad (2.19)$$

siendo $\vec{\sigma}$ el operador de las matrices de Pauli y \vec{l} el operador momento angular. Una vez resuelto el sistema STV, se reexpanden las nuevas autofunciones, que son estados sin espín definido, en la base LAPW, para proseguir con el ciclo autoconsistente detallado arriba.

Capítulo 3

Estudio del grado de hibridización, magnetismo y localización espacial del estado $4f$ del Ce en algunos compuestos

Como primer paso en la descripción de las propiedades electrónicas de los compuestos de Ce en el marco de la teoría de bandas, en esta sección realizamos un estudio sobre un grupo variado de compuestos cuyas propiedades magnéticas son bien conocidas experimentalmente, la idea detrás de este estudio es poder establecer un criterio de caracterización del grado de localización del estado $4f$ y de su relación con el momento magnético de espín. Los compuestos seleccionados para este estudio son CeN , CeS , $CeNi$, $CeRh$, $CePd$, $CeAg$, $CeCd$, $CeRh_3$ y $CePd_3$.

Detalles del cálculo

Los cálculos fueron realizados con el método FP-LAPW, considerando el potencial de intercambio y correlación en la aproximación LDA descritos en la capítulo 2. El número de puntos k en la zona de Brillouin para los cuales se resolvieron las ecuaciones de Kohn y Sham depende del tamaño de la celda unidad. En particular, para los sistemas estudiados en esta sección se utilizó una muestra de entre 800 y 1400 puntos dependiendo del compuesto. Los radios de Muffin-Tin, R_{MT} , considerados fueron 2.8 a.u. para Ce , 2.4 a.u. para los metales de transición $4d$ (MT-4d), 2.0 a.u. para los metales de transición $3d$ (MT-3d), 1.8 a.u. para S y 1.6 a.u. para N . Como parámetro de corte para determinar el número de ondas planas se utilizó $R_{MT}K_{max} = 8$, resultando en aproximadamente 120

Compuesto	Estructura cristalina	parámetros de red (Å)			$T_C(K)$	Estado fundamental	μ_{Ce}^{LDA} (μ_B)
		a	b	c			
<i>CeN</i>	<i>NaCl</i>	5.02				NM	0
<i>CeS</i>	<i>NaCl</i>	5.79			8.3*	AF	0.61
<i>CeNi</i>	<i>CrB</i>	3.78	10.37	4.29		val. int.	0.26
<i>CeRh</i>	<i>CrB</i>	3.85	10.98	4.15		val. int.	0.42
<i>CePd</i>	<i>CrB</i>	3.89	10.91	4.63	6.6	F	0.83
<i>CeAg</i>	<i>ClCs</i>	3.76			9	F	0.88
<i>CeCd</i>	<i>CsCl</i>	3.86			16.5	F	1.01
<i>CeRh₃</i>	<i>AuCu₃</i>	4.02				NM	0
<i>CePd₃</i>	<i>AuCu₃</i>	4.12				val. int.	0.22

Cuadro 3.1: Estructura cristalina, temperatura de orden (T_C), estado fundamental magnético y momentos magnéticos de espín del *Ce* calculados con LDA para algunos compuestos. Aquellos sistemas que no tienen indicado un valor de T_C no presentan orden magnético. * indica temperatura de Néel (en vez de T_C). La columna que indica el estado fundamental se refiere al que es determinado experimentalmente. La última columna corresponde al valor del momento magnético de espín calculado con LDA.

ondas planas o más por átomo.

3.1. Relación entre el momento magnético de espín del *Ce* y el grado de hibridización $4f$.

Es sabido que el *Ce* tiene aproximadamente un electrón $4f$ en el sólido. Como dijimos antes, la energía de este estado está muy cerca del nivel de Fermi en comparación con otras tierras raras y por lo tanto es esperable que en algunas situaciones sea muy sensible al entorno químico y cristalino. En algunos compuestos el *Ce* mantiene un momento magnético de espín de alrededor de $1\mu_B$, es decir que el electrón $4f$ está completamente polarizado, y en otros sistemas este valor puede ser menor hasta incluso nulo. En esta sección establecemos una relación entre el valor del momento magnético de espín, calculado con LDA, y el grado de localización del estado $4f$ del *Ce*. Para ésto realizamos cálculos polarizados en espín de algunos compuestos de *Ce* cuyas propiedades magnéticas son conocidas experimentalmente. La tabla 3.1 contiene la lista de compuestos estudiados, la información estructural de cada uno, los datos experimentales en cuanto al estado fundamental y las temperaturas de orden magnético cuando corresponde y, finalmente los resultados del momento magnético de espín calculados con LDA.

En la columna correspondiente al estado fundamental aparecen dos sistemas no magnéticos (NM), un sistema con orden antiferromagnético (AF), tres sistemas ferromagnéticos

(F) y por último tres sistemas de valencia intermedia.

El estado de valencia intermedia se observa en varios sistemas con tierras raras, en particular con *Ce*, y se define usualmente como aquel que tiene un número no entero de electrones $4f$. La manera en que se forma este estado de valencia intermedia consiste en lo siguiente: el o los estados $4f$, originalmente localizados pueden eventualmente empezar a hibridizarse con la banda de conducción, y consecuentemente, el nivel $4f$ adquiere un ancho del orden de los meV's [36]. La configuración electrónica resultante presenta una situación intermedia entre la configuración $[4f^n(5d6s6p)^m]$ y $[4f^{n-1}(5d6s6p)^{m+1}]$ (en el *Ce* $n=1$ y $m=3$) debido a que la energía de los estados correspondientes a estas configuraciones están efectivamente degeneradas.

Comparados con los compuestos de tierras raras con valencia entera, los sistemas de valencia intermedia presentan un comportamiento anómalo en varias de sus propiedades físicas, como el volumen de equilibrio, módulo de *Bulk*, constantes elásticas, coeficientes de expansión térmica y susceptibilidad magnética.

En muchos casos el concepto de valencia intermedia es adecuado para dar cuenta de estas anomalías [[37, 38, 39, 36]]. El origen del estado de valencia intermedia está en las correlaciones fuertes del nivel $4f$ y un tratamiento de bandas no es apropiado. Suele ser descripto en el marco de hamiltonianos modelo que consideran electrones $4f$ localizados y tratan a la hibridización como una pequeña perturbación [[36, 37].

En la literatura es a veces confusa la utilización del término valencia intermedia y suele aplicarse también a compuestos de *Ce* en los cuales su nivel $4f$ está hibridizado, pero en lugar de tener naturaleza localizada, propia del estado de valencia intermedia, éste es itinerante. Los compuestos de *Ce* con $4f$ itinerantes tienen algunas características similares a la de los valencia intermedia, como por ejemplo, la ausencia de orden magnético de largo alcance, pero existen diferencias importantes producto de la naturaleza distinta de sus electrones $4f$.

En esta parte del trabajo no pretendemos ahondar en las propiedades físicas de los sistemas que presentan correlaciones fuertes, tengan valencia entera o intermedia, sino mediante un análisis comparativo de los resultados de cálculos de bandas, queremos establecer qué información podemos extraer sobre la naturaleza de los electrones $4f$ estableciendo su grado de hibridización con el resto de la banda de conducción.

CeNi, *CeRh* y *CePd*₃ son compuestos de valencia intermedia [40, 41], mientras que *CeN* y *CeRh*₃ tienen características itinerantes[42, 3]. Todos estos sistemas no presentan orden magnético según indican las mediciones experimentales. Por otro lado, *CeS*, *CePd*, *CeAg* y *CeCd* son sistemas con orden magnético de largo alcance [43]. La tabla 3.1 contiene información sobre la estructura cristalina, las temperaturas de orden magnético T_C y T_N , que corresponden a las temperaturas de Curie y de Néel dependiendo de si el

orden es ferromagnético o antiferromagnético. Los sistemas a los que no se les ha asignado valor a esta temperatura son aquellos para los cuales no se ha observado orden magnético de largo alcance experimentalmente[43].

Los cálculos polarizados en espín que realizamos sólo pueden dar lugar a resultados no magnéticos o con magnetismo de largo alcance (F , AF o eventualmente ferrimagnetismo) y las correspondientes energías totales también son comparadas con los correspondientes cálculos no polarizados en espín (en los cuales el espín no es considerado un grado de libertad) para poder establecer cuál es la configuración más estable. En la última columna de la tabla 3.1 presentamos el momento magnético de espín obtenido para la configuración que haya resultado de más baja energía. Los cálculos fueron realizados para la estructura experimental indicada en la misma tabla.

De esta forma, podemos comparar la información experimental con los resultados LDA para el momento magnético de espín y establecer una conexión entre este último y el grado de hibridización o itinerancia del estado $4f$ en cada sistema. Los sistemas CeN y $CeRh_3$ donde los $4f$ son itinerantes, resultaron tener un momento magnético nulo. Los momentos magnéticos calculados para los compuestos $CeNi$, $CeRh$ y $CePd_3$, que según los experimentos son de valencia intermedia, están lejos de valer $1\mu_B$, que es el valor de un estado $4f$ muy localizado y totalmente no hibridizado con los otros estados, pero tampoco resultaron idénticamente nulos como en el caso de CeN y $CeRh_3$. Por otro lado, los cuatro sistemas restantes, según los datos experimentales, presentan todos orden magnético de largo alcance, coincidiendo con los sistemas de mayor momento magnético obtenidos con nuestros cálculos LDA.

Resumiendo lo que observamos, de estas comparaciones podemos concluir que cuanto mayor es el grado de hibridización del estado $4f$ del Ce , menor es el valor del momento magnético de espín resultante del cálculo de bandas. El esquema de la figura 3.1 ilustra esta idea. Podemos asociar el grado de hibridización con el nivel de itinerancia de este estado. Esto puede entenderse porque, en general, cuando un estado se mezcla con otros, se ensancha la banda, y aumenta su energía cinética provocando una mayor delocalización espacial. Es decir, en los sistemas donde la hibridización es fuerte, los $4f$ están delocalizados espacialmente y resulta un valor nulo para el momento magnético del Ce . Esto último no es una regla que se pueda aplicar a todos los sistemas. Por ejemplo, en muchos materiales que contienen metales de transición, la banda d está totalmente delocalizada y sin embargo, presenta magnetismo itinerante debido a la fuerte interacción de intercambio entre los electrones d (cuya ocupación suele ser 5 o más). En el Ce parece ser que la delocalización (en $CeRh_3$ y CeN) conlleva a una demagnetización. La diferencia es que al tener un sólo electrón la interacción de intercambio no es suficiente como para generar magnetismo itinerante como ocurre en los metales de transición.

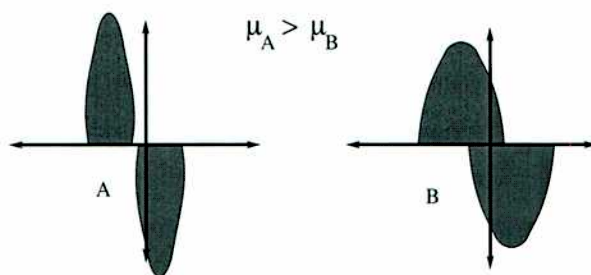


Figura 3.1: Esquema de la densidad de estados de un dado sistema con distintos grados de hibridización. La situación *A* corresponde a un sistema con un estado menos hibridizado que el de la situación *B*, dado que tiene menor ancho de banda. Del esquema se entiende porqué un estado más hibridizado disminuye su momento magnético.

En los sistemas con un grado importante de hibridización $4f$ como los de valencia intermedia, el momento magnético disminuye apreciablemente respecto de $1\mu_B$ pero esta hibridización no es suficientemente intensa como para anularlo del todo, y el electrón $4f$ no se llega a delocalizar. Esto último lo inferimos solamente por comparación, dado que en nuestros cálculos los $4f$ forman banda, podrán tener una mayor o menor delocalización espacial pero nunca podrán representar un nivel $4f$ localizado, para lograr esto último deben utilizarse hamiltonianos modelo que incluyan correlaciones fuertes.

Finalmente, concluimos que los compuestos cuyo momento magnético LDA es más cercano a uno, digamos $0,5\mu_B < \mu_{Ce} < 1\mu_B$, son sistemas en donde el electrón $4f$ es espacialmente bien localizado.

Debemos tener cierto cuidado al interpretar esta conclusión. El hecho de que un sistema sea magnético según los cálculos LDA no implica siempre que ese sistema presente orden magnético de largo alcance experimentalmente. Esto se debe a que en los cálculos de bandas se realiza un tratamiento estático de las interacciones electrón-electrón. Se resuelven ecuaciones de un electrón que no contemplan las excitaciones de baja energía propias de los sistemas de muchos cuerpos y que dan lugar a la física de Kondo. Por ejemplo, el compuesto tetragonal $CeRu_2Si_2$, que estudiaremos más adelante, satisface la condición anterior dado que es un sistema cuyo momento magnético según LDA es cercano a $1\mu_B$ y está bastante localizado espacialmente, al menos respecto de los sistemas valencia intermedia o de los itinerantes. Sin embargo, no presenta experimentalmente orden magnético de largo alcance porque los momentos magnéticos están apantallados por efecto Kondo.

Tomemos dos casos extremos, $CeRh_3$ ($4f$ itinerante y $\mu = 0$) y $CeAg$ ($4f$ localizado y $\mu = 0,88\mu_B$) en los cuales se ilustra la relación entre hibridización y momento magnético.

En la figura 3.2 se muestran, para estos dos casos extremos, gráficos de la densidad de carga correspondiente a un orbital de Kohn y Sham con 90% de carácter $4f$ y con una energía cercana al nivel de Fermi. Vemos que en el compuesto $CeRh_3$, los estados del

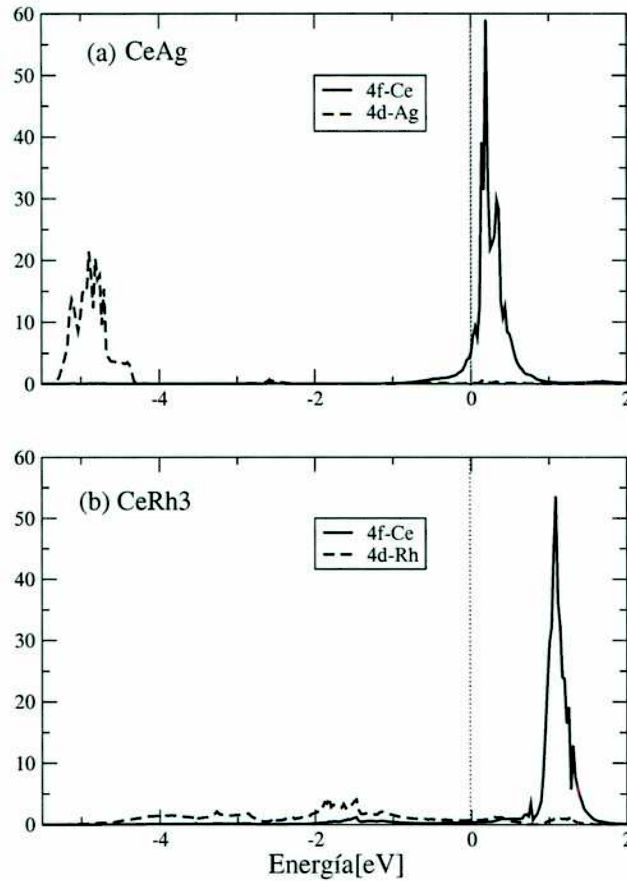


Figura 3.3: Densidades de estados parciales $4f$ del Ce y $4d$ del metal de transición de (a) $CeAg$ y (b) $CeRh_3$.

Ce y del Rh están hibridizados, mientras que la hibridización entre el Ce y la Ag no es apreciable en el gráfico del compuesto $CeAg$.

También se visualiza claramente el grado de hibridización comparando las densidades de estados parciales $4f$ y $4d$ de la figura 3.3. La diferencia más importante entre las densidades de estado de $CeRh_3$ y $CeAg$ es que, en el último, la banda $4d$ y la banda $4f$ están separadas en alrededor de 4 eV, y ambas son bastante angostas, del orden de 1eV, mientras que en $CeRh_3$, la banda $4d$ es mucho más extendida en energía (aproximadamente 4eV), dando lugar a una región alrededor del nivel de Fermi donde la hibridización con la banda $4f$ es muy importante.

Compuesto		$\mu_{Ce}^{LDA}(\mu_B)$
<i>CeNi</i>	<i>CrB</i>	0.26
	<i>CsCl</i>	0.48
<i>CeRh</i>	<i>CrB</i>	0.42
	<i>CsCl</i>	0.55
<i>CePd</i>	<i>CrB</i>	0.83
	<i>CsCl</i>	0.86

Cuadro 3.2: Momento magnético del *Ce* calculados en los sistemas *CeNi*, *CeRh* y *CePd* en las estructuras cristalinas *CrB* y *CsCl*, para los mismos volúmenes por átomo en la celda unidad.

3.2. Influencia del entorno químico y cristalino sobre el magnetismo del *Ce*.

En esta sección estudiamos cómo varía la hibridización $4f$ dependiendo de la simetría local y de la química de los ligantes y, a su vez, cómo afectan éstos el valor del momento magnético de *Ce*.

Para estudiar el efecto de la simetría comparamos cálculos correspondientes a sistemas del tipo *CeM* ($M=Ni$, *Rh* y *Pd*) en dos estructuras cristalinas diferentes: *CrB* y *CsCl*. Tomamos estas dos estructuras como prototipos de simetrías diferentes para una misma composición química. En realidad, ambas estructuras aparecen en la naturaleza asociadas a compuestos del tipo *CeM*[43].

Los cálculos en la estructura *CrB* están realizados para el volumen experimental de equilibrio a temperatura ambiente y, como los sistemas *CeM* ($M=Ni$, *Rh* y *Pd*) son ficticios en la estructura cristalina *CsCl*, tomamos el mismo volumen por átomo que el correspondiente en la estructura *CrB* con el objetivo de poder comparar el grado de hibridización y el valor de los momentos magnéticos.

De la tabla 3.2, podemos ver que la estructura cristalina *CsCl* favorece más el magnetismo que la *CrB*. Esto se debe a que la estructura *CsCl* tiene más simetrías (el grupo espacial de la estructura *CsCl* tiene 48 operaciones de simetrías frente a las 8 del grupo espacial de la estructura *CrB*). Los efectos de campo cristalino en la estructura *CrB* dan lugar a un desdoblamiento casi completo de la degeneración del estado $4f$, mientras que algunas de tales degeneraciones persisten en la estructura *CsCl*. La existencia de más estados degenerados en el caso de la estructura *CsCl* lleva a una mayor densidad de estados en el nivel de Fermi que, en el contexto del criterio de Stoner [44], da lugar a un mayor momento magnético de carácter $4f$. Este argumento es consistente con el hecho de que en la naturaleza todos los compuestos del tipo *CeM* que cristalizan en la estructura *CsCl* son magnéticos, mientras que no ocurre lo mismo con la estructura *CrB*.

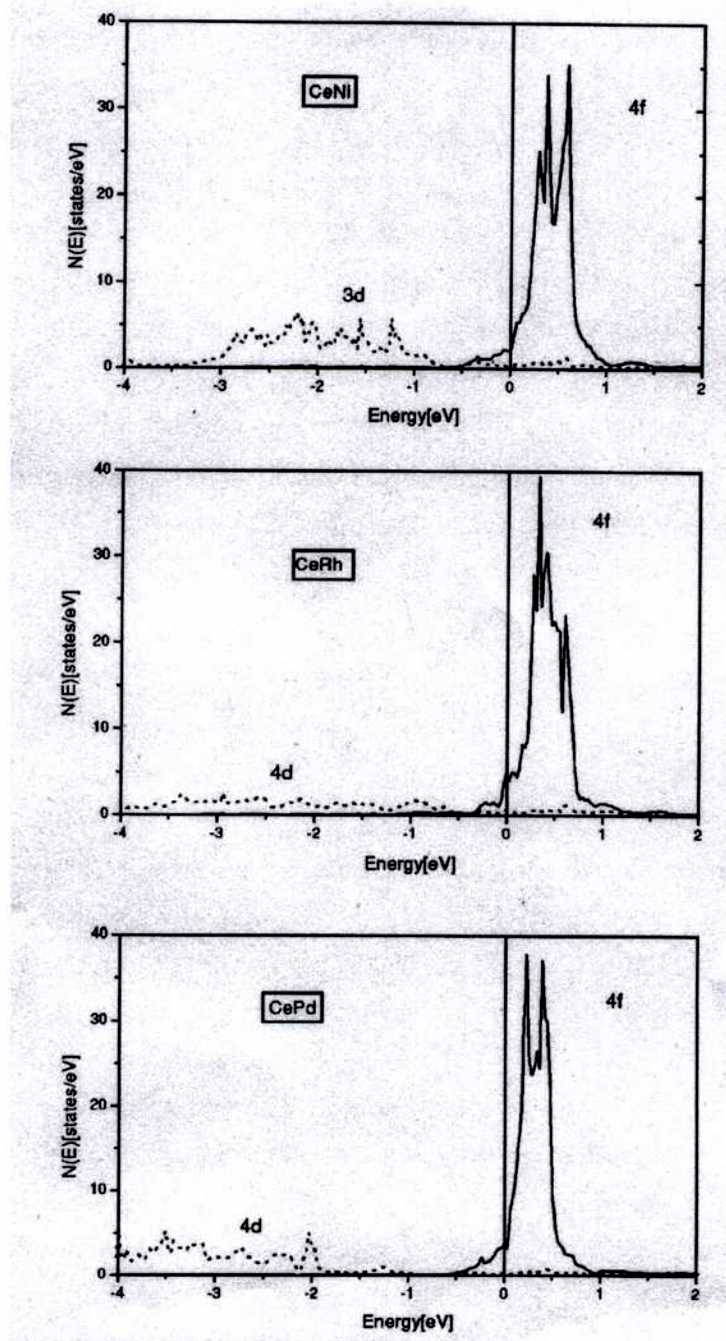


Figura 3.4: Densidades de estados parciales $4f$ del Ce y $4d$ del metal de transición M de los sistemas CeM calculadas para la estructura experimental CrB .

Para estudiar el efecto del entorno químico sobre la hibridización $4f$ y el momento magnético, comparamos los cálculos de los sistemas de la tabla 3.2 pero sólo remitiéndonos a la estructura CrB , que es la que existe en la naturaleza. En la figura 3.4, mostramos las densidades de estado correspondientes a las bandas $4f$ y $4d$ de cada sistema. Según lo dicho en la sección anterior, los sistemas $CeNi$ y $CeRh$ son valencia intermedia, y $CePd$ es magnéticamente ordenado. Los momentos magnéticos calculados aumentan en el sentido Ni , Rh y Pd . En el compuesto $CeRh$ la banda $4d$ está más cerca del nivel de Fermi que en $CePd$ y, consecuentemente, existe una mayor hibridización $4f-4d$ en el primer caso que en el segundo. Nuevamente confirmamos el hecho de que cuanto más hibridizada está la banda $4f$, más pequeño es el valor del momento magnético de espín del Ce . Por otro lado, en el sistema $CeNi$, existen dos tipos de hibridización que provocan una disminución del momento magnético comparando con el sistema $CePd$: $4f-4f$ y $4f-3d$. En el $CeNi$ hay una reducción de volumen en relación con el $CePd$ y es por eso que los Ce están más cerca entre sí. Este aumento de la hibridización $4f-4f$ en $CeNi$ se vislumbra en un aumento del ancho de la banda $4f$ comparando con la correspondiente al caso $CePd$, aproximadamente 0.5eV más ancha. Por otro lado, la banda $3d$ del $CeNi$ está más alta en energía que la $4d$ del $CePd$, dando lugar a una mayor hibridización $Ce-MT$ en el primer caso que en el segundo.

3.3. Conclusiones

En esta sección realizamos cálculos de primeros principios para estudiar la relación entre la hibridización del estado $4f$ del Ce con el resto de la banda de conducción y el valor del momento magnético de espín del Ce en un grupo de compuestos. Mostramos que en el marco de la teoría de bandas es posible obtener información cualitativa sobre los distintos grados de localización espacial del electrón $4f$ en estos sistemas. Observamos que en los sistemas en donde según los datos experimentales el electrón $4f$ tiene características itinerantes el momento magnético de espín del Ce calculado es nulo. Por otro lado, en aquellos sistemas que son denominados de valencia intermedia, nuestros cálculos indican que el grado de hibridización del estado $4f$ es suficiente como para disminuir apreciablemente el momento magnético, pero no tanto como para anularlo como en el caso donde el electrón $4f$ es itinerante. Finalmente, los compuestos que presentan orden magnético de largo alcance, indicado tanto por nuestros resultados como por los experimentos, presentan un estado $4f$ que está más localizado espacialmente que en los casos de sistemas itinerantes y de valencia intermedia, debido a un menor grado de hibridización $4f$ -banda de conducción.

Posteriormente, estudiamos la importancia del entorno químico y cristalino en el grado

de hibridización del estado $4f$. Primero analizamos la influencia del entorno cristalino en los sistemas $CeNi$, $CeRh$ y $CePd$ tomando como prototipo de sistemas diferentes a las estructuras $CsCl$ y CrB . Observamos que la estructura $CsCl$ favorece un poco más el magnetismo del Ce que la estructura CrB y esto se debe a que la última produce un mayor desdoblamiento de los niveles $4f$ debido a que se trata de un cristal con menos operaciones de simetría que el de tipo $CsCl$. Este mayor desdoblamiento da lugar a una menor densidad de estados en el nivel de Fermi, que en el marco del criterio de Stoner, implica una menor plausibilidad al magnetismo.

Por último, analizamos el efecto del cambio en el entorno químico o de ligantes sobre el magnetismo de los sistemas CeM , con $M=Ni$, Rh y Pd en la estructura cristalina experimental CrB . El momento magnético aumenta en el sentido $Ni \rightarrow Rh \rightarrow Pd$. Concluimos que para el sistema con Ni , tanto la hibridización $4f-3d$ como la $4f-4f$, son las responsables de un menor momento magnético que el obtenido para $CePd$. La hibridización $4f-4f$ en el sistema con Ni es más apreciable que en los otros dos dado que al ser el Ni un átomo más pequeño (*metal de transición 3d*) los átomos de Ce están más cerca entre sí. En el sistema con Rh es principalmente el aumento de la hibridización $4f-4d$ lo que provoca una disminución del magnetismo respecto del sistema con Pd , y esto se debe a que al estar más desocupada la banda $4d$ en el Rh , está más alta en energía dando lugar a una mayor mezcla con el estado $4f$.

Parte de los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en las referencias [45, 46].

Capítulo 4

Propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd)

La hibridización del estado $4f$ con la banda de conducción en los compuestos de Ce es considerado un parámetro que controla las distintas propiedades físicas que se observan en estos sistemas. Esta hibridización puede ser "sintonizada" o controlada básicamente de dos formas: aplicando presión o modificando el entorno químico del Ce . En particular, la familia de intermetálicos CeM_2X_2 (siendo M un metal de transición y X Si o Ge) cristalizan en la estructura cristalina tetragonal centrada tipo $ThCr_2Si_2$. Ver Fig. 4.1.

En este capítulo queremos analizar la influencia de la hibridización del estado $4f$ con la banda de conducción en las propiedades estructurales y electrónicas de la serie CeM_2Si_2

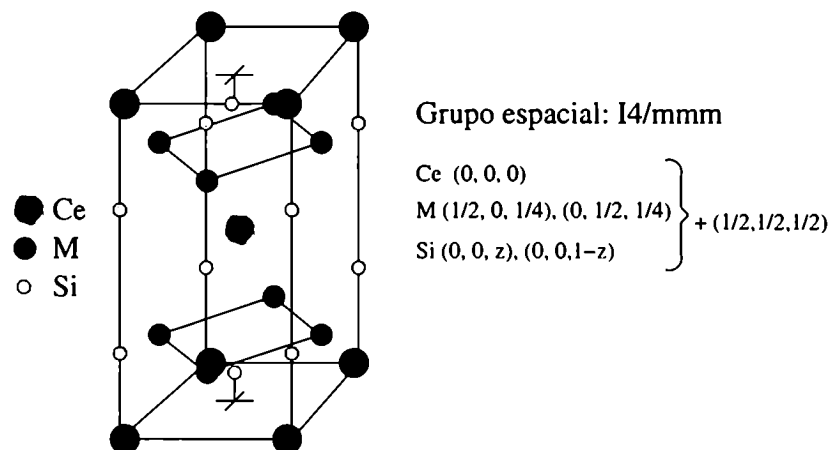


Figura 4.1: Estructura cristalina de los sistemas CeM_2Si_2 .

siendo M los metales de transición Ru , Rh y Pd , cuyo número de ocupación de la banda $4d$ crece en ese orden. El estudio de estos sistemas fue propuesto por Julián Sereni (IBCAB).

$CeRu_2Si_2$ es un fermión pesado y se comporta como un líquido de Fermi a baja temperatura. No se ha observado OMLA y las excitaciones de baja energía están conformadas por cuasipartículas de gran masa efectiva, típicas de un fermión pesado, según se infiere del alto valor del coeficiente γ del calor específico [47, 48].

$CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$ presentan orden antiferromagnético (AF), proveniente del magnetismo de los Ce , cuyas temperaturas de Néel son $T_N \sim 36K$ y $10K$ respectivamente. En ambos sistemas esta temperatura decrece cuando se aplica presión, siendo este efecto el preludio de un estado superconductor. La presión crítica para la cual desaparece el orden AF en $CePd_2Si_2$ es $P_C \sim 2,5$ GPa, mientras que en $CeRh_2Si_2$ esta presión crítica es bastante menor $P_C \sim 0,9$ GPa [49, 50, 51].

Entre las peculiaridades de estos sistemas existe en particular una, que ha dado lugar a una controversia sobre la naturaleza del estado $4f$ en el compuesto $CeRh_2Si_2$. Esta controversia surge de distintos experimentos. Algunos sugieren que el estado $4f$ tiene carácter localizado, debido a que la temperatura de orden es muy alta en relación a los valores típicos observados para otros compuestos de la familia CeM_2X_2 y con un momento magnético del Ce igual a $\mu_{ord} = 1,5\mu_B$ cercano al del ion libre ($\mu = 2,54\mu_B$) [52]. Por otro lado, la evolución de estas cantidades bajo la aplicación de presión y la alta temperatura de Kondo ($T_K \sim T_N$), son características más bien propias de un estado $4f$ fuertemente hibridizado con la banda de conducción y con un grado importante de delocalización espacial [53]. Otra característica de este compuesto que lo hace resaltar dentro de la serie, es el valor anómalo del parámetro c/a , que es el más grande de toda la familia CeM_2X_2 .

En los últimos años se han realizado numerosos experimentos para estudiar la evolución de las propiedades estructurales en función de la presión química de esta familia de compuestos, así como también su relación con las propiedades magnéticas y de transporte, para profundizar en la comprensión de los distintos tipos de comportamiento observados [54, 55, 56]. Por ejemplo, mediciones experimentales de las propiedades estructurales en la aleación $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ indican que una disminución de la concentración de Rh en este sistema induce el mismo efecto que el que produciría la aplicación de presión externa para el sistema con $x=0.05$. Dicho efecto es la reducción del parámetro c/a y de las distancias $Ce-Ru$, lo cual parece tener una influencia sobre la transición de ondas de espín observada en este compuesto [57]. Existen varios experimentos sobre la variación de los parámetros de red en función de la presión química [56, 58] pero no existen estudios experimentales publicados que den información sobre su evolución con la presión externa sino que ésta es inferida a partir de los resultados obtenidos bajo presión química. Como mencionamos al principio, variar la composición química o aplicar presión externa, son

maneras de controlar el grado de hibridización $4f$ en compuestos de Ce . El análisis de las propiedades estructurales, como por ejemplo, la evolución del c/a y de las distancias $Ce-M$ (d_{Ce-M}) en estas condiciones, resulta de interés en el estudio de la competencia entre el efecto Kondo y la interacción RKKY que determina, finalmente, el estado fundamental. Dado que la principal fuente de apantallamiento al estado $4f$ proviene de los electrones del metal de transición M , la variación de d_{Ce-M} está relacionada en forma bastante directa con el grado de hibridización $4f-4d$, y a su vez con la competencia Kondo-RKKY. Por ejemplo, una reducción de d_{Ce-M} aumentaría la hibridización $4f-4d$, favoreciendo un mecanismo de interacción de tipo Kondo (apantallamiento del momento magnético) en lugar de RKKY (OMLA)[59].

En este capítulo, estudiamos la evolución de las propiedades estructurales bajo la aplicación de presión en los sistemas mencionados, realizando cálculos de primeros principios. Dadas las aproximaciones usadas para el potencial de intercambio y correlación mencionadas en el capítulo 2, este tipo de cálculos no puede describir la física de baja energía propia de los sistemas con correlaciones fuertes, porque los efectos de muchos cuerpos son tratados en forma estática (solo se puede describir el estado fundamental) y además la correlación es subestimada. A pesar de esto, los cálculos de bandas permiten obtener información detallada sobre la estructura electrónica del estado fundamental que juega un rol muy importante en la determinación de las distintas propiedades, dada su implicación en la interacción entre el estado $4f$ y la banda de conducción que finalmente define el tipo de estado fundamental.

Detalles del cálculo

Los cálculos de bandas fueron realizados con el método FP-LAPW, utilizamos la aproximación GGA para el potencial de intercambio y correlación y comparamos los resultados con los obtenidos con un potencial LDA. El número de puntos k en la zona de Brillouin fue 1000, resultando en un total de 99 puntos en la zona irreducible. Los radios de Muffin-Tin considerados fueron 2.6 a.u. para Ce , 2.2 a.u. para el metal de transición M y 2.0 a.u. para el Si . El parámetro de corte que determina el número de ondas planas fue $R_{MT}K_{max} = 8$, lo cual implica alrededor de 120 ondas planas por átomo.

4.1. Propiedades estructurales en el equilibrio.

Estudiamos la influencia del estado $4f$ en las propiedades estructurales del equilibrio, calculando el volumen y el c/a de la configuración de menor energía. Comparamos los resultados de cálculos que contienen al estado $4f$ como parte de su valencia, formando bandas, con el correspondiente sistema LaM_2Si_2 , el cual posee la misma estructura elec-

$CeRu_2Si_2$	datos exp.	4f en valencia	$LaRu_2Si_2$
vol. equil.	172.4 ^a	172.3	175.3
$\frac{c}{a}$	2.335 ^a	2.322	2.380

$CeRh_2Si_2$	datos exp.	4f en valencia	$LaRh_2Si_2$
vol. equil.	170.2 ^c	171.2	176.3
$\frac{c}{a}$	2.489 ^c	2.473	2.476

$CePd_2Si_2$	datos exp.	4f en valencia	$LaPd_2Si_2$
vol. equil.	177.4 ^c	178.9	185.2
$\frac{c}{a}$	2.331 ^c	2.354	2.330

Cuadro 4.1: Propiedades estructurales de equilibrio de los compuestos CeM_2Si_2 . La segunda columna muestra los resultados de cálculos donde los electrones 4f forman parte de la banda de valencia. La tercera columna corresponde a los respectivos resultados para los sistemas LaM_2Si_2 que simulan estados 4f no hibridizados con la banda de conducción. ^a Ref.[61], ^b Ref. [62] y ^c Ref. [56].

trónica salvo por la ausencia de electrones 4f. La estructura electrónica del La consiste en un carozo de Xe un electrón 5d y dos 6s. Los cálculos con La proveen una forma de simular aquellos sistemas con Ce en los cuales sus estados 4f están muy localizados, no hibridizados con la banda de conducción y que no participan en la cohesión, siendo sus propiedades del equilibrio determinadas únicamente por los estados 5d y 6s más los que aporten los ligantes del Ce . Incluso, en muchos experimentos se aprovecha esta similitud para separar la contribución 4f, por ejemplo en espectros de fotoemisión, en los cuales se realiza paralelamente la medición del compuesto con La para obtener el nivel de referencia 5d6s en ausencia de 4f y luego, restárselo al espectro obtenido para el compuesto de Ce [60].

En la Tabla 4.1, los resultados calculados con el potencial GGA para el sistema con Ce y con La son contrastados con los datos experimentales.

De esta tabla podemos ver que en los tres sistemas los volúmenes de equilibrio están en mejor acuerdo con los experimentos si consideramos a los electrones 4f como parte de las bandas de valencia del sistema. Los volúmenes obtenidos de los respectivos cálculos de LaM_2Si_2 son mayores que el volumen experimental correspondiente al compuesto CeM_2Si_2 . En particular, para el caso de Rh y Pd dicho volumen (con La) está aumentado en un 4%, y para Ru en alrededor del 2%, mientras que tales resultados considerando a los 4f en la valencia difieren en menos del 1% respecto del experimental. Otro hecho que puede observarse de la tabla es que la tendencia en la evolución de los volúmenes experimentales, sólo es reproducida cuando los 4f forman parte de las bandas de valencia del material. Más precisamente, mientras en los sistemas LaM_2Si_2 la tendencia es de

volumen creciente cuando n_{4d} disminuye, en los cálculos para los sistemas CeM_2Si_2 se produce una disminución al ir de Ru a Rh y luego un crecimiento al ir de Rh a Pd . Es esta última evolución, con los $4f$ en la valencia la que está de acuerdo con los experimentos.

Estos resultados nos dicen que en estos sistemas existe un cierto grado de participación del estado $4f$ en la determinación de las propiedades del equilibrio que no debería ser despreciada al analizar otras propiedades físicas. Es importante remarcar esto porque muchos de los fenómenos interesantes observados en la serie CeM_2Si_2 son propios de sistemas con electrones $4f$ localizados y débilmente hibridizados, y por lo tanto, los modelos teóricos empleados para su estudio, modelos que pueden describir los procesos de muchos cuerpos y las excitaciones de baja energía, desprecian totalmente cualquier grado de influencia del entorno químico y cristalino sobre el estado $4f$ del Ce considerándolo un nivel atómico. Intentaremos mostrar en este capítulo que el entorno químico y cristalino afectan de manera distinta a cada sistema produciendo diferencias en la estructura de bandas, lo cual debería ser considerado en tales modelos. En el capítulo 6, hacemos este tipo de consideración, es decir, incluimos la información de la estructura electrónica completa, $4f-5d-6s$, en un hamiltoniano modelo con correlaciones fuertes.

Volviendo a la tabla, vemos que con respecto a los valores obtenidos para el parámetro c/a , la tendencia a lo largo de la serie está principalmente determinada por el metal de transición $4d$, porque la evolución o tendencia experimental de este parámetro (aumento de Ru a Rh y luego disminución de Rh a Pd) ya está presente en la serie del La .

Además de realizar cálculos con La en lugar de Ce para simular estados $4f$ no hibridizados, también hemos hecho cálculos considerando al electrón $4f$ como estado de carozo. Este tipo de cálculos es denominado "de carozo abierto" (*open core calculation*), porque el estado de carozo $4f$ no está completo (tiene sólo un electrón). Si fuera un estado de carozo verdadero, debería tener 14 electrones. Técnicamente, en el código Wien2k sacamos al electrón $4f$ de la banda de valencia y lo ponemos junto con el resto de los estados de carozo que son tratados por el programa *lcore*, donde son considerados como estados atómicos, ya no son calculados por el programa *lapw1* (Ver Cap. 2). De esta forma, la carga $4f$ está totalmente confinada dentro de la esfera de *Muffin-Tin* y no se hibridiza con la banda de conducción, como cualquier estado atómico. Con esta técnica calculamos los volúmenes de equilibrio y los parámetros c/a para los sistemas $CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$, obteniendo volúmenes de equilibrio $V = 177^3$ y $c/a = 2,502$ para el sistema con Rh y $V = 186^3$ y $c/a = 2,346$ para Pd . Estos resultados, en particular los del volumen de equilibrio, están en bastante acuerdo con los obtenidos para los correspondientes sistemas LaM_2Si_2 , respaldando el método de cálculo empleado paralelo del sistema con La para simular un compuesto de Ce cuyo estado $4f$ esté bien localizado espacialmente y no hibridizado con la banda de conducción.

En el procedimiento para tratar al estado $4f$ como estado de carozo es necesario correr su energía hacia valores negativos, dado que los programas atómicos, en nuestro caso el *lcore*, sólo aceptan estados ligados, cuyas energías son negativas. El problema es que la energía total resultante termina dependiendo del valor de dicho corrimiento. El criterio a utilizar para elegir el corrimiento de energía debe ser naturalmente el mismo en todos los sistemas a estudiar y de todas formas termina siendo algo arbitrario. Por lo tanto, si bien este método de "carozo abierto" dio resultados consistentes con los obtenidos para los sistemas LaM_2Si_2 , esta última técnica de reemplazar Ce por La para simular estados no hibridizados carece de parámetros y nos pareció más transparente. Es la que utilizaremos a lo largo del capítulo.

Hasta ahora, todos los resultados presentados fueron obtenidos con el potencial GGA. También hemos realizado cálculos para los sistemas con Rh y Pd utilizando el potencial LDA pero obtuvimos, en general, mejores resultados con GGA. Como es usual con LDA, los volúmenes de equilibrio son siempre menores que los experimentales, en estos casos cuando los estados $4f$ son parte de la valencia hay una reducción de al rededor de un 5%. Por otro lado, usando LDA y realizando cálculos tratando a los estados $4f$ como carozo, los valores obtenidos para el parámetro c/a , se alejan más del valor experimental que los obtenidos con GGA. Teniendo en cuenta esto, en lo que resta de este capítulo sólo presentaremos resultados realizados con el potencial GGA.

4.2. Evolución de las propiedades estructurales y del momento magnético de espín del Ce bajo presión.

En la sección anterior vimos que el estado $4f$ del Ce presenta cierto grado de itinerancia o hibridización con la banda de conducción en los tres sistemas que se estudian. Como mencionamos antes, este grado de hibridización es controlable mediante presión química o presión hidrostática. En esta sección estudiamos, la evolución del parámetro c/a , de las distancias $Ce-M$ (d_{Ce-M}) y del momento magnético de espín del Ce bajo la aplicación de presión. La forma en que simulamos la aplicación de presión hidrostática es la siguiente: Obtenemos primero la estructura del equilibrio, determinando el volumen y el parámetro c/a de la configuración de más baja energía, cuyos resultados fueron presentados y discutidos en la sección anterior. Posteriormente, realizamos compresiones sucesivas del volumen y, en cada compresión relajamos el parámetro c/a , siempre manteniendo la simetría tetragonal de la red. Cada uno de los cálculos son efectuados para los sistemas CeM_2Si_2 y LaM_2Si_2 para estudiar el efecto de la presencia del estado $4f$ en la banda de valencia del sistema.

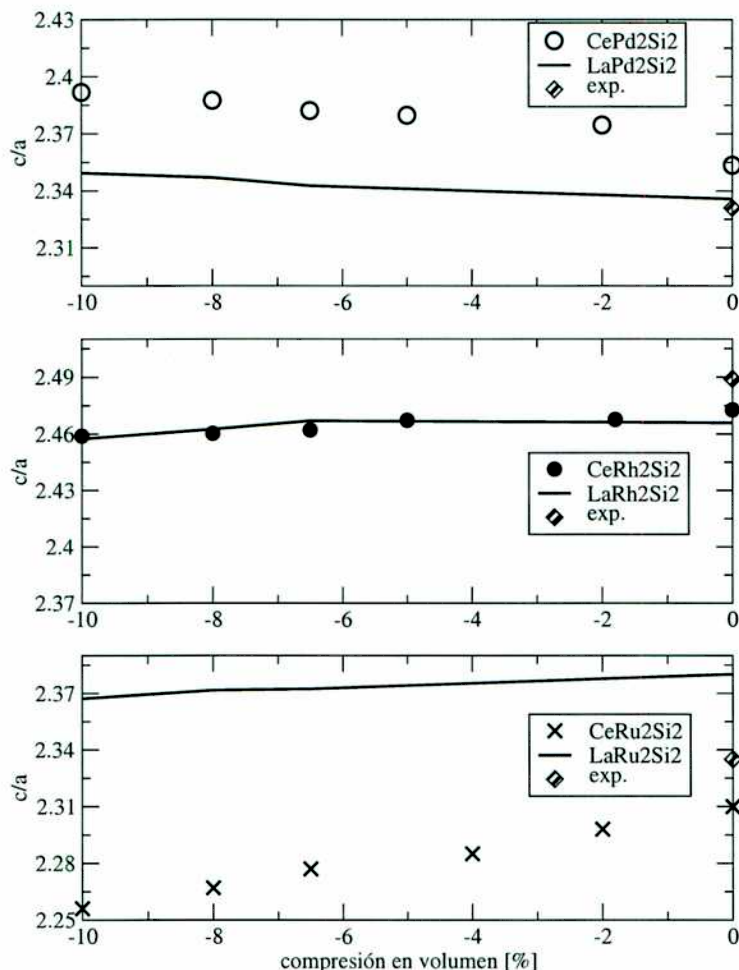


Figura 4.2: Evolución del c/a con presión.

Parámetro c/a y distancias $Ce-M$

Si bien se han realizado numerosos experimentos para medir la evolución de las propiedades electrónicas, magnéticas y de transportes bajo la aplicación de presión hidrostática en la serie CeM_2Si_2 (para $M=Ru$, Rh y Pd y distintas aleaciones), no existen resultados experimentales sobre la evolución de las propiedades estructurales tales como del parámetro c/a y d_{Ce-M} bajo la aplicación de presión hidrostática.

En la Fig. 4.2 mostramos los resultados de los cálculos del parámetro c/a y su evolución para cada compresión de volumen realizada. Los círculos abiertos, círculos cerrados y las cruces representan los resultados para los sistemas $CePd_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$ y $CeRu_2Si_2$, respectivamente. En cada gráfico la línea sólida es la correspondiente evolución para el sistema LaM_2Si_2 . Los rombos para el volumen de equilibrio (compresión cero) son los valores del c/a experimental.

Las tendencias que se observan en los resultados de los sistemas CeM_2Si_2 ya están presentes en los cálculos sin hibridización del estado $4f$ (LaM_2Si_2), pero puede verse que

la aparición de esta hibridización refuerza tales tendencias, en particular en los casos de Pd y Ru , y se diferencia claramente el rol que ésta cumple en cada caso.

En el sistema con Pd el c/a aumenta con la aplicación de presión. En este caso, el aumento del grado de itinerancia del estado $4f$ debido al efecto de la presión da lugar a una pendiente positiva de la variación del c/a algo mayor que la obtenida en el caso sin hibridización. El c/a permanece siempre más grande en el caso hibridizado que en el no hibridizado. Por otro lado, el c/a en el sistema con Rh no es sensible a la presencia del estado $4f$ en la banda de valencia ni tampoco a la aplicación de presión. Y finalmente, en el sistema con Ru a diferencia del que contiene Pd , el c/a es siempre menor para el cálculo del $CeRu_2Si_2$ que para el del $LaRu_2Si_2$ y su valor disminuye en función de la presión, siendo esta disminución, notablemente más pronunciada si los $4f$'s están en la valencia. La curva del $LaRu_2Si_2$ permanece casi constante con la presión. El sistema con Ru muestra el mayor efecto de hibridización $4f$ sobre el parámetro c/a de los tres sistemas.

El hecho de que el comportamiento del c/a sea distinto en estos compuestos es una manifestación de la anisotropía de las interacciones dentro de la serie de compuestos tetragonales y depende principalmente de la hibridización $4f-4d$. Si se realizaran mediciones experimentales de la evolución del c/a con presión, inferimos de nuestros resultados que éstas seguirán el comportamiento calculado para el caso hibridizado CeM_2Si_2 en lugar del obtenido para LaM_2Si_2 , dado que se espera que la presión produzca un aumento de la itinerancia e hibridización del estado $4f$ del Ce .

El valor más grande para el parámetro c/a , 2.47 en el equilibrio, corresponde al $CeRh_2Si_2$. Siendo el volumen de equilibrio del $CePd_2Si_2$ mayor que el del sistema con Rh podemos pensar que el valor del c/a del $CePd_2Si_2$ con presión tiende al del sistema con Rh , yendo de 2.33 hasta un valor cercano a 2.40, al ser reducido el volumen de la celda. Este resultado es consistente con el comportamiento experimental que presenta la aleación $Ce(Pd_{1-x}Rh_x)_2Si_2$, en donde se observó que el c/a varía de 2.330 a 2.489 al variar x de 0 a 1[56]. Esta consistencia refleja que, en este caso, ambos tipos de presión, química e hidrostática, dan lugar al mismo efecto que consiste en una elongación de la celda cuando el volumen es reducido hasta alcanzar un máximo del c/a .

Por otro lado, $CeRu_2Si_2$ es el sistema que tiene menor número de ocupación $4d$, n_{4d} , tiene más "agujeros" $4d$, y la repulsión entre los orbitales $4d$ no apantallados lleva a una disminución del c/a en función de la presión (achataamiento de la celda). La disminución del c/a es el mecanismo que previene a los átomos de Ru de acercarse entre ellos en el proceso de compresión. En la Fig. 4.3 se ve claramente que la pendiente de variación de la distancia $M-M$ cuando disminuye el volumen de la celda en el sistema con Ru es la menor de las tres.

Como se mencionó antes, la hibridización $4f-4d$ junto con el efecto de anisotropía,

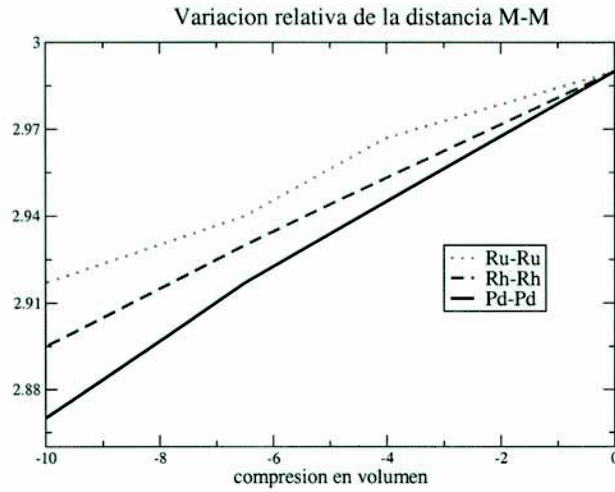


Figura 4.3: Variación relativa de la distancia entre metales de transición a primeros vecinos (d_{M-M}). En esta figura sólo la curva del sistema con *Pd* corresponde a los valores absolutos de d_{Pd-Pd} . Las curvas correspondientes a los sistemas con *Ru* y *Rh* fueron corridas respecto de los valores calculados para d_{Ru-Ru} y d_{Rh-Rh} para facilitar la comparación visual entre pendientes.

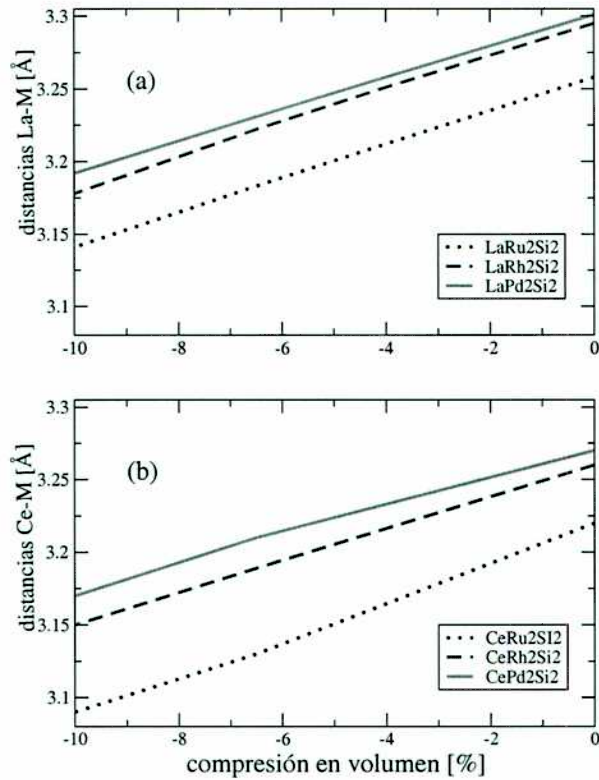


Figura 4.4: Evolución de las distancias: (a) *La-M* y (b) *Ce-M* en función de la compresión en volumen.

son los responsables de que la evolución de las propiedades estructurales con la presión presenten un comportamiento diferente en los tres sistemas. Por lo tanto, resulta útil para completar el análisis estudiar en más detalle la evolución de d_{Ce-M} con la presión. La Fig. 4.4 (a) y (b) muestran la evolución de d_{La-M} y d_{Ce-M} respectivamente. Puede verse que d_{Ce-M} es menor que d_{La-M} para los tres sistemas, confirmando los resultados de la sección anterior, que indican un efecto de hibridización $4f$ en las propiedades estructurales de los tres compuestos. Pero, como dijimos antes, este efecto de hibridización es de un grado diferente en cada sistema y esto lo podemos verificar comparando los resultados presentados en cada una de las curvas de la figura 4.4 (b) con la correspondiente (a). Cuantitativamente, la disminución porcentual de d_{Ce-M} respecto de d_{La-M} es de 0.9 % en el sistema con Pd , 1.1 % en Rh y 1.2 % en Ru , en equilibrio (compresión del 0 % en volumen). Bajo presión, esta variación porcentual cambia, por ejemplo, para una compresión del volumen del 10 % es de 0.7 %, 0.9 % y 1.6 % para Pd , Rh y Ru respectivamente. De estos resultados podemos concluir que d_{Ce-M} disminuye más rápido con presión cuanto menor es n_{4d} . Teniendo en cuenta esto, esperamos que la hibridización $4f$ sea mayor en $CeRu_2Si_2$ que en $CeRh_2Si_2$ y, a su vez, que en $CePd_2Si_2$. Esto será confirmado cuando calculemos la función hibridización en la sección 4.3.

Finalmente, el hecho de que en $CeRh_2Si_2$ el parámetro c/a no varíe con presión ni se vea afectado por la hibridización $4f$ no implica que esta hibridización no afecte otras variables como por ejemplo d_{Ce-M} o el momento magnético de espín como detallaremos a continuación.

Evolución del momento magnético de espín del Ce con presión

Teniendo presente la subestimación de la correlación de los Ce 's y la ausencia de efectos de interacción dinámicos en los cálculos de primeros principios que realizamos en esta parte del trabajo, no podemos pretender reproducir el estado fundamental correcto para estos compuestos de Ce . Sin embargo, el estudio comparativo de la evolución del momento magnético de espín del Ce , μ , con presión dentro de un marco de estudio estático en cuanto a las interacciones del estado $4f$ con la banda de conducción, provee más información acerca de la relación entre la hibridización $4f$ y el magnetismo, tema tratado en más detalle en el capítulo 3. Con este propósito, realizamos sólo cálculos considerando una configuración ferromagnética y dejando al estado $4f$ pertenecer a la banda de valencia del material (caso hibridizado).

En la Fig. 4.5 se muestran los valores de μ para los tres compuestos y su evolución con presión. En el equilibrio, el compuesto $CeRu_2Si_2$ tiene el mayor momento magnético, le sigue el sistema con Rh y finalmente el de Pd . Sin embargo, si bien todos decrecen

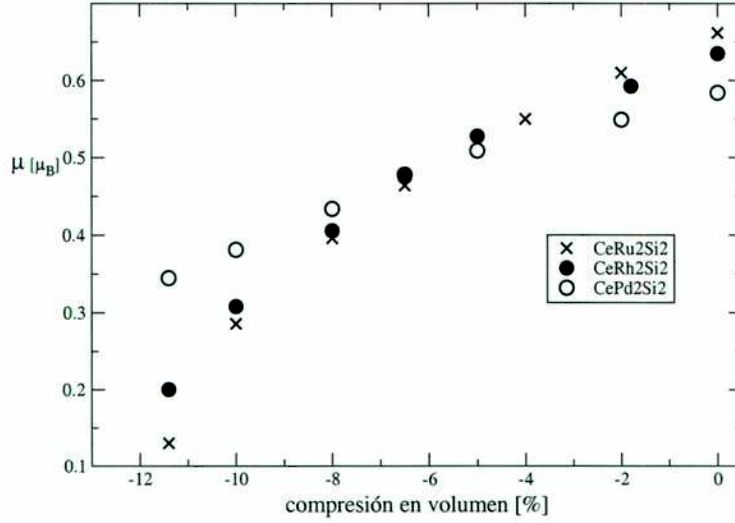


Figura 4.5: Evolución del momento magnético de espín del *Ce* con presión.

con presión, la ritmo de este decrecimiento aumenta cuanto menor es n_{4d} , es decir en el sentido $Pd \rightarrow Rh \rightarrow Ru$. Este resultado es consistente con la evolución de las propiedades estructurales con presión estudiadas en la sección anterior y su relación con el grado de hibridización $4f-4d$. Por lo tanto, la disminución del magnetismo del *Ce* puede ser asociada en estos sistemas a un aumento del grado de hibridización o itinerancia del estado $4f$ cuando se aplica presión. Este resultado es consistente con la tendencia experimental mencionada en la introducción para el sistemas con *Rh* y *Pd*, que indica que la presión que destruye el orden magnético en el primero es casi tres veces menor que la correspondiente al segundo. En cuanto a la comparación con lo observado experimentalmente, sólo podemos referirnos a lo que ocurre en $CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$, dado que $CeRu_2Si_2$, si bien presenta correlaciones magnéticas éstas son locales y no existe orden magnético de largo alcance en este compuesto.

4.3. Cálculo de la hibridización

Para cuantificar el grado relativo de la hibridización $4f$ en los sistemas estudiados en el capítulo 4, en esta sección calculamos la función hibridización, $\Gamma(\varepsilon)$, siguiendo el procedimiento de las referencias [63] y [64]. Para ésto, es necesario retomar la descripción de la estructura electrónica de un compuesto de *Ce* en términos del hamiltoniano de Anderson descrito en la introducción,

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_m \varepsilon_{fm} n_m + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{k\sigma, m} \left(V_{k\sigma, m} c_{k\sigma}^\dagger f_m + C.C. \right) + U \sum_{m > m'} n_m n_{m'}. \quad (4.1)$$

En esta expresión el índice m corre sobre las representaciones irreducibles de la simetría tetragonal que describiremos más adelante. La cantidad física que contiene toda la información acerca del acoplamiento entre los estados localizados y la banda de conducción es llamada función hibridización (Γ). Para obtener su expresión matemática, se realiza un cambio de la base en la que se escribe el hamiltoniano de Anderson para descartar aquellos estados de la banda de conducción que no se acoplan con el estado localizado. Ver una descripción más detallada de la definición de Γ en el apéndice A. Dado este cambio de base, la función hibridización queda definida por

$$\frac{1}{\pi} \Gamma_m(\varepsilon) \delta_{mm'} = \sum_{k\sigma} V_{k\sigma, m}^* V_{k\sigma, m'} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k\sigma}). \quad (4.2)$$

$\Gamma_m(\varepsilon)$ tiene dimensiones de energía y además, al depender de la energía, da información sobre la distribución energética de tal hibridización. En el apéndice A se detalla el desarrollo para obtener la siguiente expresión para la función $\Gamma_m(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} \Gamma_m(\varepsilon) &= -Im \left\{ \lim_{\eta \rightarrow 0} [G_{mm}(\varepsilon - i\eta)^{-1}] \right\} \\ &= -Im \left\{ \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\left(\int dz \frac{\rho_{mm}(z)}{\varepsilon - i\eta - z} \right) \right]^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

G_{mm} es la función de Green de una partícula para el estado localizado $|f_m\sigma\rangle$ en el límite no interactuante ($U = 0$) y, dado que en los cálculos de banda la correlación es casi nula, esta función de Green puede ser estimada reemplazando a la densidad espectral correspondiente ρ_{mm} por la densidad de estados LDA o GGA calculada por primeros principios y proyectada sobre el estado $4f$.

En particular, para el caso de los compuestos CeM_2Si_2 en los cuales el Ce está ubicado en un sitio de simetría tetragonal (grupo puntual $4/mmm$), el índice m corre sobre las 7 representaciones irreducibles: los tres dobletes con momento angular $J = \frac{5}{2}$, $\Gamma_7(J = \frac{5}{2})$, $\Gamma_{82}(J = \frac{5}{2})$, $\Gamma_{81}(J = \frac{5}{2})$ y los cuatro dobletes con $J = \frac{7}{2}$, $\Gamma_6(J = \frac{7}{2})$, $\Gamma_7(J = \frac{7}{2})$, $\Gamma_{82}(J = \frac{7}{2})$ y $\Gamma_{81}(J = \frac{7}{2})$. En la figura 4.6, se ve un esquema que refleja el orden de magnitud de los desdoblamientos de los estados $4f$ debido al efecto Espín-Órbita, que es del orden de 300meV y debido al campo cristalino (10meV). También se muestran las distintas combinaciones lineales de los estados $|JM\rangle$ que dan lugar a las representaciones irreducibles en esta simetría (siendo J el número cuántico correspondiente al momento

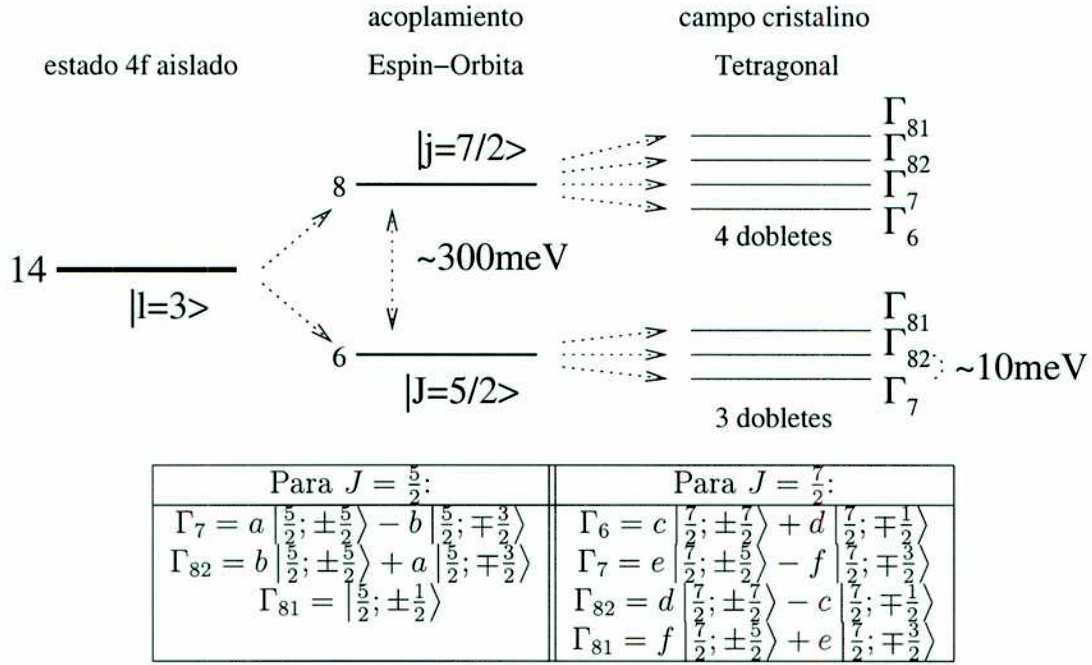


Figura 4.6: Representaciones irreducibles del grupo puntual tetragonal (4/mmm) en el sitio del *Ce* para los compuestos *CeM₂Si₂*. Los valores usados para los diferentes parámetros fueron tomados de la Ref. [65]. Éstos son $a = \sqrt{\frac{1}{6}}$, $b = \sqrt{\frac{5}{6}}$, $c = \sqrt{\frac{5}{12}}$, $d = \sqrt{\frac{7}{12}}$, $e = \sqrt{\frac{3}{4}}$ y $f = \frac{1}{2}$.

angular de la base acoplada L - S y M su respectiva proyección).

En realidad, en la ecuación 4.3, sólo aparecen los elementos diagonales de la función de Green del estado $4f$. Una expresión más general de esta ecuación, considerando a la matriz completa de 14×14 , $G_{mm'}$, da lugar a la matriz hibridización $\Gamma_{mm'}$, que es calculada usando la matriz densidad proveniente de un cálculo de bandas $\rho_{mm'}^{LDA}$ (por ejemplo si se usa un potencial LDA).

La expresión para esta matriz densidad (LDA) proyectada sobre las representaciones irreducibles mencionadas antes es

$$\rho_{mm'}^{LDA} = \sum_{nk\sigma} \langle f_m | nk\sigma \rangle \langle nk\sigma | f_{m'} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk\sigma}), \quad (4.4)$$

donde $|nk\sigma\rangle$ es la autofunción obtenida con el cálculo de bandas en la aproximación LDA (también vale la expresión cuando se usa el potencial GGA), con n el índice de banda, k un vector de onda de la primera zona de Brillouin, σ el número cuántico de espín y $\varepsilon_{nk\sigma}$ el autovalor asociado a $|nk\sigma\rangle$. Por lo tanto, para obtener $\rho_{mm'}^{LDA}$ fue necesario transformar la matriz densidad del sistema, originalmente escrita en la base de armónicos esféricos (LM, S) a la base de las representaciones irreducibles. Los elementos diagonales de la ecuación 4.4 corresponden a las densidades de estado proyectadas sobre cada una de las

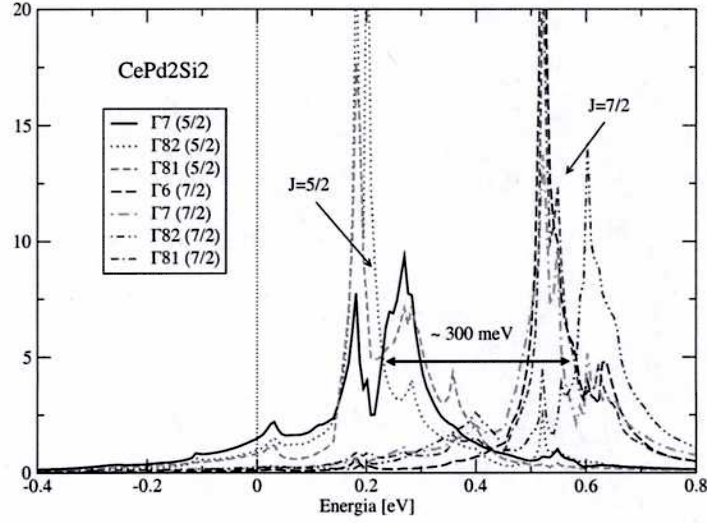


Figura 4.7: Densidad de estados parcial $4f$ proyectadas sobre las representaciones irreducibles del grupo tetragonal.

simetrías.

En la figura 4.7, están graficadas la densidades de estado de los compuestos $CePd_2Si_2$ proyectadas sobre las distintas representaciones irreducibles. Se ve el desdoblamiento entre el sexteto $J=5/2$ y el octuplete $J=7/2$ debido al efecto Espín-Órbita.

En la figura 4.8 aparecen las densidades de estados totales, $\rho^{LDA}(\varepsilon) = \sum_m \rho_{mm}^{LDA}(\varepsilon)$, y la densidad total $4d$ del metal de transición de cada sistema.

Vemos que el ancho de la banda $4d$ aumenta a medida que el número de ocupación $4d$, n_{4d} , disminuye, y además el centro de esta banda (indicado con una flecha) sube en energía.

Una vez calculada la matriz densidad, se obtiene la función de Green resolviendo la integral de la ecuación 4.3 mediante una transformación de Hilbert,

$$\begin{aligned}
 G_{mm'}(\varepsilon \pm i\eta) &= \int dz \frac{\rho_{mm'}^{LDA}(z)}{\varepsilon - i\eta - z} \\
 &= P \int dz \frac{\rho_{mm'}^{LDA}(z)}{\varepsilon - z} \mp i\pi \rho_{mm'}^{LDA}(\varepsilon).
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Finalmente, se obtiene $\Gamma_{mm'}$ de la parte imaginaria de $G_{mm'}$ según indica la ecuación 4.3.

En la figura 4.9, se muestran las hibridizaciones totales obtenidas para cada sistema,

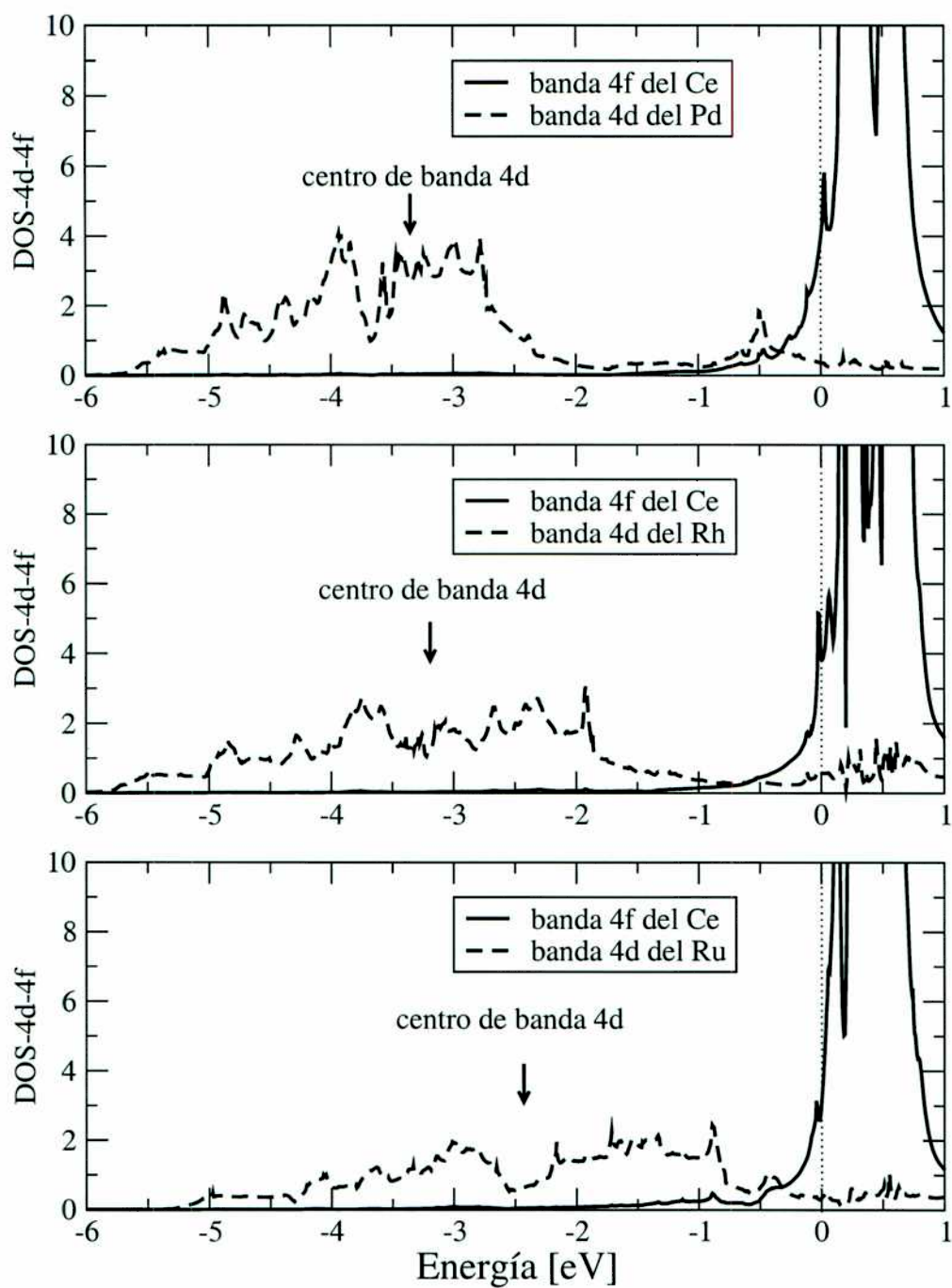


Figura 4.8: Densidades de estados parciales 4d del metal de transición y 4f del Ce para los tres sistemas.

Función hibridización

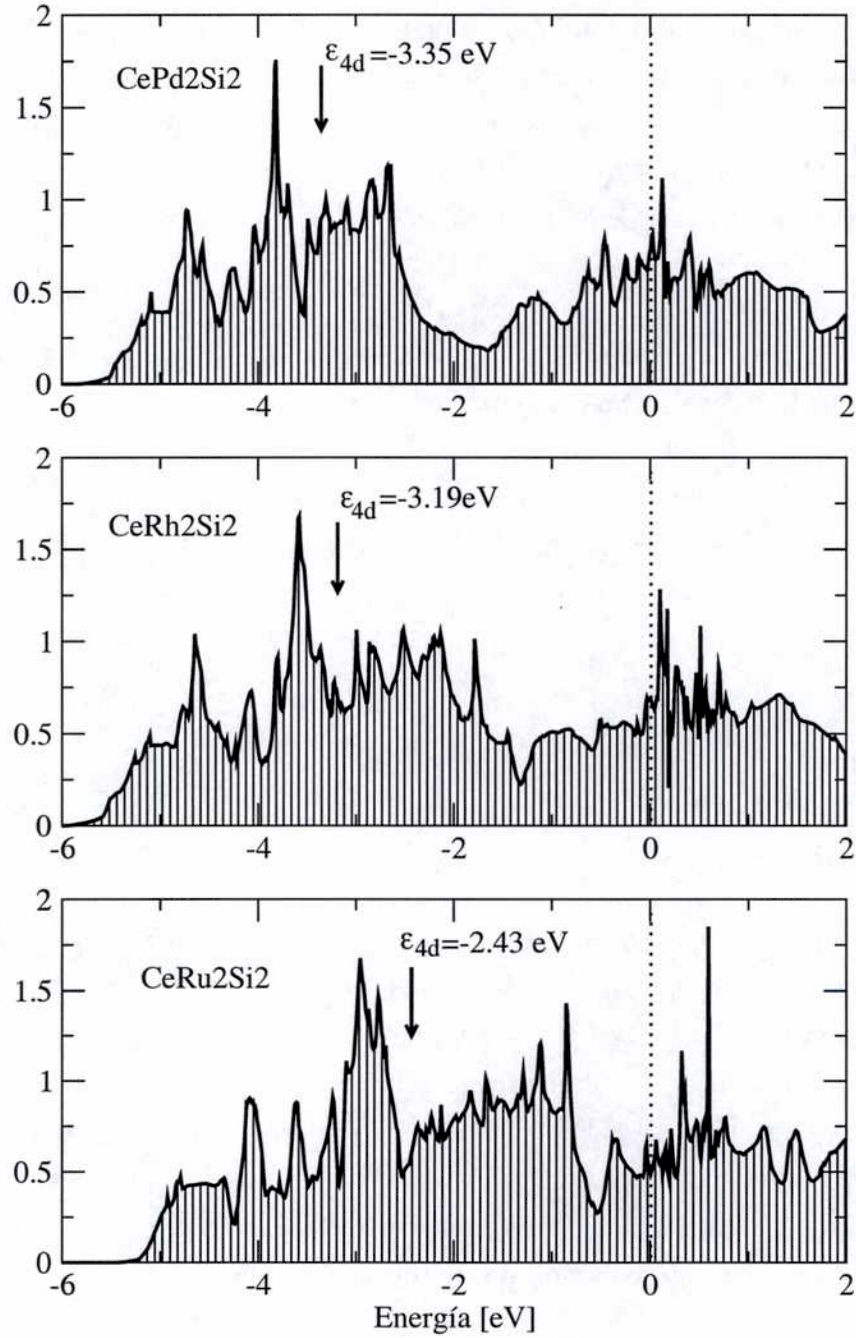


Figura 4.9: Función de la hibridización total del estado $4f$ de los sistemas CeM_2Si_2 . La línea punteada indica el nivel de Fermi en cada sistema. La flecha corresponde al centro de banda $4d$ del correspondiente metal de transición M .

$\Gamma(\varepsilon) = \sum_m \Gamma_{mm}(\varepsilon)$, y se indica con una flecha el centro de la banda $4d$ (el mismo de la figura 4.8). Se puede ver, que el peso de la función hibridización se corre hacia energías más altas cuando M va de Pd a Ru , es decir, cuando disminuye n_{4d} . Esto puede entenderse si tenemos en cuenta que es el acoplamiento $4d-4f$ el que hace la diferencia entre los distintos compuestos CeM_2Si_2 . Y como vimos en la figura 4.8, el centro de la banda $4d$ también se corre hacia energías más altas cuando disminuye n_{4d} . Este último corrimiento y el hecho de que aumenta el ancho de la banda $4d$ en el sentido $Pd \rightarrow Rh \rightarrow Ru$ se ve claramente reflejado en la hibridización. Por otro lado, también calculamos el valor promedio de esta hibridización mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\int [\sum_{i=1}^7 \Gamma_i(\varepsilon)] d\varepsilon}{\int d\varepsilon}. \quad (4.6)$$

Este valor promedio aumenta cuando n_{4d} disminuye: 0.61 eV para Pd , 0.71 eV para Rh y 0.92 eV para Ru .

Este comportamiento monótono del aumento de la fuerza de hibridización con la disminución de n_{4d} y el corrimiento de Γ hacia energías más altas es consistente con los resultados presentados en el capítulo 4. En particular, el hecho de que el peso de Γ se corra hacia energías más altas para n_{4d} más chicos explica la mayor sensibilidad a la aplicación de presión que presenta el Ru .

4.4. Conclusiones

En este capítulo calculamos y analizamos las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd) en la aproximación GGA de la teoría de la funcional de la densidad (DFT). Comparamos resultados que surgen de un tratamiento itinerante con los de un tratamiento no hibridizado-localizado del estado $4f$ del Ce . Observamos que, en general, las propiedades estructurales están en mejor acuerdo con los experimentos si el estado $4f$ está hibridizado con el resto de la banda de conducción, formando parte de la valencia del material. En todos los casos estudiados es claro que el estado $4f$ contribuye a la cohesión del material. Esto no implica que el estado $4f$ sea completamente itinerante en estos compuestos, sino que presenta un grado de hibridización que afecta las propiedades físicas y lo hace de manera distinta en cada sistema. Esta información de la sensibilidad del Ce al entorno no debería ser despreciada en los modelos de muchos cuerpos con correlaciones fuertes.

Estudiamos la evolución del parámetro c/a con presión para el caso hibridizado (Ce) y no hibridizado (La) y observamos un comportamiento diferente en cada compuesto.

Este estudio no fue realizado experimentalmente, pero esperamos que a medida que se aplique presión la evolución experimental siga la tendencia que muestran los casos con estados $4f$ hibridizados. Tampoco ha sido realizado experimentalmente en forma directa el estudio de la evolución de las distancias $Ce-M$. Según la literatura [57] ambos parecen estar relacionados con la competencia de las interacciones Kondo-RKKY.

Tanto la evolución de las distancias $Ce-M$ como la del momento magnético de espín del Ce con la presión, junto con los resultados obtenidos del cálculo de la función hibridización indican que en la serie CeM_2Si_2 el grado de itinerancia o hibridización aumenta cuando disminuye el llenado de la banda $4d$.

Es particularmente interesante el hecho de que el compuesto $CeRh_2Si_2$ muestra propiedades que son sensibles a la presencia de los electrones $4f$ en la valencia y propiedades que no lo son. Según nuestros resultados termina siendo un sistema con un estado $4f$ más hibridizado que el de $CePd_2Si_2$ a pesar de que, por ejemplo, la evolución del c/a es la misma para cálculos con $4f$ en valencia que para $4f$ no hibridizados. Esto es una indicación de la anisotropía de las interacciones presentes en este compuesto y puede ser asociada a la controversia existente en la literatura y mencionada antes sobre la naturaleza del estado $4f$.

A pesar de la incapacidad de los cálculos de bandas para describir los efectos dominados por las correlaciones fuertes, teniendo en cuenta la gran susceptibilidad del Ce al medio en el que se encuentra, éstos proveen una herramienta imprescindible para investigar las propiedades estructurales de estos compuestos y para complementar un estudio que introduzca la física de muchos cuerpos.

Los resultados de este capítulo aparecen publicados en la referencia [66].

Parte II

Encendiendo las correlaciones en
compuestos de *Ce*.

Capítulo 5

Método LDA+U

5.1. Formalismo teórico

El potencial LDA reemplaza las interacciones de intercambio y correlación de un dado sistema con las correspondientes a un gas de electrones homogéneo y esto produce en algunos casos una subestimación de tales interacciones. Como consecuencia ocurre, por ejemplo, que las energías de algunos orbitales de Kohn y Sham están en fuerte desacuerdo con los espectros de fotoemisión. Cuando en un compuesto de *Ce* los estados *4f* son tratados como una banda más del material se espera que, si el número de ocupación es aproximadamente uno, el centro de banda esté por encima del nivel Fermi por la ausencia de correlación, como pudimos observar en las densidades de estados calculadas previamente (3). Esta descripción es adecuada para aquellos compuestos de *Ce* cuyos electrones *4f* son itinerantes, como es el caso del compuesto *CeRh₃* ([3, 67]) o *CeN* ([42]). Sin embargo, es sabido que en muchos compuestos de *Ce*, las correlaciones del estado *4f* son muy importantes, siendo éstos muy localizados espacialmente y teniendo energías de alrededor de 2 eV por debajo del nivel de Fermi, como ocurre en los compuestos tetragonales *CeM₂Si₂* que discutimos en el capítulo 4.

Por otro lado, el magnetismo que describe LDA es del tipo itinerante. Es decir, surge del desdoblamiento entre las bandas con espín mayoritario (*up*) respecto de las de espín minoritario (*dn*). Este desdoblamiento es proporcional al parámetro de Stoner *I* y da lugar a una población distinta de las bandas *up* respecto de las *dn* originando el magnetismo itinerante [68]. Sin embargo, en sistemas fuertemente correlacionados el mecanismo responsable del magnetismo es la correlación, caracterizada por el parámetro *U*, en vez del parámetro de intercambio (que denotamos por *I*). Además, como *U* ($\sim 10\text{eV}$) es típicamente un orden de magnitud mayor que *I* ($\sim 1\text{eV}$), los momentos magnéticos de espín que predice LDA están subestimados en los sistemas en donde las correlaciones electrónicas son importantes.

Otra falencia del esquema de cálculo DFT-LDA es que el potencial no depende del momento angular orbital y por lo tanto, la ocupación de todos los orbitales $4f$ es la misma. Es decir, al no existir ninguna polarización orbital, el momento magnético orbital, μ_{orb} , es cero. En materiales en donde los efectos de campo cristalinos son mucho más importantes que los efectos de la interacción Espín-Órbita (SO), como ocurre generalmente en los metales de transición, se produce este desaparición del momento magnético orbital (*L quenching*) y, por lo tanto, los cálculos DFT-LDA proveen una buena herramienta para estudiar sus propiedades magnéticas. Sin embargo, en sistemas con átomos pesados los efectos SO son, en general, importantes y μ_{orb} es distinto de cero.

El método LDA+U pretende solucionar estos problemas expandiendo el espacio variacional dado por LDA. La idea principal es introducir un término de tipo Hubbard en el potencial, que debe aplicarse a aquellos estados que no estén bien descriptos con LDA. Éstos pueden ser los electrones d de algunos metales de transición o los f de la serie de los lantánidos o los actínidos. Nosotros nos ocuparemos de los electrones f del *Ce*. El término de tipo Hubbard tiene una expresión dada por

$$H_U = \frac{U}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} n_{i\sigma} n_{i\sigma'}, \quad (5.1)$$

donde $n_{i\sigma}$ es el operador número de los electrones f del sitio i con espín σ .

Dado que la funcional de la energía LDA ya considera parte de las interacciones de Coulomb que se incorporan con el nuevo término de tipo Hubbard, éstas deben ser estimadas con algún criterio y restadas para evitar el doble conteo. La estimación del doble conteo no es una tarea trivial dado que el hamiltoniano DFT está escrito en función de la densidad de carga y el de Hubbard en una representación orbital. Existen básicamente dos métodos en la literatura para estimar la contribución de campo medio del término de Hubbard, que dan lugar a dos potenciales LDA+U diferentes: $LDA + U^{DFT}$ [69, 70] y $LDA + U^{SIC}$ [70].

El método $LDA + U^{DFT}$ es una corrección que corresponde a la variación de la ocupación $n_{m\sigma}$ respecto de su valor promedio que da LDA, n_{σ}^0 . Se propone la siguiente expresión para la funcional de la energía total:

$$\begin{aligned} E_{LDA+U}^{DFT} = E_{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} U_{mm'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) \\ + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0). \end{aligned} \quad (5.2)$$

$U_{mm'}$ y $J_{mm'}$ son la integrales electrón-electrón de directa (Hubbard) e intercambio respectivamente. En una base de orbitales locales $\phi_m(\mathbf{r})$, sus expresiones están dadas por:

$$U_{mm'} = \langle mm' | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | mm' \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_{m'}^*(\mathbf{r}') \phi_m(\mathbf{r}) \phi_{m'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.3)$$

y

$$J_{mm'} = \langle mm' | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | m'm \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_{m'}^*(\mathbf{r}') \phi_{m'}(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.4)$$

La interacción de intercambio sólo existe para electrones del mismo espín, mientras que la interacción de tipo Hubbard también ocurre para electrones de distinto espín que compiten por ocupar un estado con igual valor orbital. Éstas pueden ser calculadas desde primeros principios o usar los valores estimados experimentalmente. Las siglas DFT son usadas para remarcar el hecho de que E_{LDA+U}^{DFT} se reduce a E_{LDA} en un sistema donde no hay polarización orbital, o bien, donde todos los orbitales están igualmente ocupados, situación que ocurre en un cálculo DFT donde el potencial depende de la densidad total de carga y no del orbital.

La ecuación 5.2 corresponde a la expresión original propuesta por Anisimov *et al.* [71], y puede reescribirse de la siguiente manera:

$$E_{LDA+U}^{DFT} = E_{LDA} + E_U - E_{dc}, \quad (5.5)$$

donde

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma}, \quad (5.6)$$

y el término de doble conteo se escribe como

$$E_{dc} = U N_{\uparrow} N_{\downarrow} + \frac{1}{2} (N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1} (U - J), \quad (5.7)$$

en donde $N_{\sigma} = \sum_m n_{m\sigma} = (2l+1)n_{\sigma}^0$.

En realidad, $LDA+U^{DFT}$ y $LDA+U^{SIC}$ tienen la misma expresión para E_U y difieren en E_{dc} .

El primer término de E_U da cuenta de la correlación entre electrones de distinto espín y el segundo, de la interacción entre electrones del mismo espín. Este último es de menor intensidad que el primero, dado que por el principio de Pauli los electrones del mismo espín están en promedio más alejados espacialmente, y en consecuencia, su interacción es menor. Recordemos que esta interacción es proporcional a $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Otra manera de ver esto último, es que la interacción de intercambio aparece con un signo menos y, por lo tanto, vale trivialmente que $(U_{mm'} - J_{mm'}) < U_{mm'}$.

La funcional descrita por las ecuaciones 5.5, 5.6 y 5.7 suele ser más adecuada para

sistemas cuya correlación es débil, aunque no tan débil como la que da LDA. Llamemos a estos sistemas "débilmente correlacionados". Para los sistemas "fuertemente correlacionados" como los que interesan en este trabajo, resulta más apropiada la funcional que propone el método $LDA + U^{SIC}$. La pregunta de cuál método es conveniente aplicar dependiendo del sistema a estudiar no tiene todavía una respuesta bien definida y sigue siendo motivo de discusión en la literatura, sobre todo en lo que respecta a los sistemas "débilmente correlacionados". Incluso existen métodos propuestos que son una interpolación entre ambos $LDA + U$ [72].

Hasta ahora no mencionamos otro de los problemas conocidos de LDA para sistemas fuertemente correlacionados, pero sobre el cual debemos hacer mención para poder presentar y comprender la segunda funcional $LDA + U^{SIC}$. Las siglas SIC significan "corrección de autointeracción" (*self interaction correction*) y se refieren a un método de primeros principios sobre el que comentaremos sus ideas básicas a continuación.

Tal como están formuladas las ecuaciones de Kohn y Sham descriptas en el capítulo 2, con cualquiera de las aproximaciones allí mencionadas para el potencial de intercambio y correlación, no existe ninguna corrección para la autointeracción del término de Coulomb. Para entender la autointeracción que intenta corregir el método SIC, consideremos la interacción de Coulomb de Hartree (ecuación 2.3 del capítulo 2) más un término de intercambio exacto (no LDA por ahora).

$$E_H[\rho] + E_X = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{m'\sigma}^*(\mathbf{r}')\varphi_{m'\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{m\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.8)$$

donde se usaron los orbitales genéricos $\varphi_{m,\sigma}(\mathbf{r})$. En esta base vale $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m,\sigma} |\varphi_{m,\sigma}(\mathbf{r})|^2$. Los términos con $m=m'$ en el segundo término de la ecuación 5.8 constituyen la autointeracción de intercambio y tiene un valor dado por $E_X^{SI} = -\sum_{m\sigma} E_H[\rho_{m\sigma}]$ ([73]).

El problema es que la expresión LDA para E_X , no alcanza a compensar la autoenergía de Hartree y da como resultado un término espúreo de autointeracción que debería ser cero. Es de esperar que este error sea despreciable en sistemas muy delocalizados espacialmente, para los cuales la autoenergía de Coulomb ($\propto \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$) es pequeña. Pero esta contribución es muy importante en sistemas con electrones localizados.

El método SIC de primeros principios (no confundir con $LDA + U^{SIC}$) corrige explícitamente esta autoenergía ([74]) y logra reproducir la naturaleza localizada de los electrones f del Ce estabilizando con un cálculo DFT, por primera vez, la fase magnética $\gamma - Ce(fcc)$, a diferencia de los cálculos DFT-LDA que estabilizan solamente la fase no magnética $\alpha - Ce(fcc)$ cuyos electrones f son más delocalizados ([75]). Este método tiene algunas desventajas. Por un lado, demanda mucho tiempo de cálculo y por otro, las

energías orbitales están en fuerte desacuerdo con los datos espectroscópicos[69].

Volviendo al método $LDA + U^{SIC}$, éste intenta corregir esta autoenergía espúrea de los electrones localizados existente en DFT-LDA, a través de un término de doble conteo, que tiene la siguiente forma:

$$E_{dc} = U \frac{N(N-1)}{2} - J \frac{N_{\uparrow}(N_{\uparrow}-1)}{2} - J \frac{N_{\downarrow}(N_{\downarrow}-1)}{2}. \quad (5.9)$$

En un sistema de electrones débilmente correlacionados (más delocalizados) no es apropiado estimar la correlación y el intercambio dado por DFT-LDA con un término como el de la ecuación 5.9. El método $LDA + U^{SIC}$ no se reduce a LDA en ausencia de polarización orbital, sino que se reduce a una especie de LDA con la autointeracción corregida en forma aproximada.

Para entender la expresión 5.9, consideremos sólo el primer término. Supongamos un sistema de N electrones f que interactúan de a pares con una energía U . Para contar cuál es la energía total debemos contar cuántos pares de partículas interactúan y multiplicar este número por U . El número de pares viene dado por $\binom{N}{2} = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{N(N-1)}{2}$. La misma idea se aplica para el término de intercambio entre los espines up y entre los espines dn .

Consideremos una expresión simplificada del método $LDA + U^{SIC}$ que sólo contenga las correcciones correspondientes al término de Hubbard, para interpretar en forma más directa lo que ocurre. Es decir, $E_{LSDA+U}^{SIC} = E_{LSDA} + \frac{1}{2} \sum U n_m n_{m'} - U \frac{N(N-1)}{2}$. Las correspondientes energías orbitales se calculan de la siguiente manera:

$$\varepsilon_m = \frac{\partial E_{LSDA+U}^{SIC}}{\partial n_m} = \varepsilon_{LSDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_m \right). \quad (5.10)$$

Por lo tanto, si ocupamos el orbital m con un electrón la energía LDA es corrida a un valor $\varepsilon_{LSDA} - \frac{U}{2}$ y los orbitales desocupados ($n_m = 0$) tienen energías $\varepsilon_{LSDA} + \frac{U}{2}$. Este mecanismo permite describir correctamente, por ejemplo, a los aislantes de Mott.

Los cálculos LDA predicen que los sistemas FeO y CoO son metales ([76, 69]) y cuando se aplica LDA+U, el desdoblamiento de la banda $3d$ del metal de transición hace que aparezca un *gap*, transformándolos en aislantes. Otro sistema muy estudiado es el NiO , para el cual LDA predice un estado no metálico pero cuyo valor de *gap* y de momento magnético son mucho menores que los experimentales, situación que es mejorada con LDA+U ([77, 78]).

El Wien2k implementa ambos métodos $LDA + U^{DFT}$ y $LDA + U^{SIC}$ y también su versión original[71]. La referencia [79] provee una descripción detallada de las ecuaciones LDA+U en una base no local como la LAPW.

En el capítulo 2 mostramos el diagrama de flujo de un ciclo autoconsistente completo

(figura 2.3). Las líneas punteadas indican en qué momento se calcula la matriz densidad con la que se obtiene el potencial orbital conteniendo el término con U . En el presente capítulo aplicamos $LDA + U^{SIC}$ a los compuestos tetragonales CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd) y además, calculamos la contribución del efecto Espín-Órbita, también indicada en el diagrama.

5.2. Aplicación del método LDA+U a los compuestos CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd)

En este capítulo aplicamos el método $LDA + U^{SIC}$ a los compuestos $CeRu_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$. Por simplicidad nos referiremos a este método como LDA+U. Los sistemas con Rh y Pd son antiferromagnéticos con una distribución de momentos magnéticos que es distinta en cada compuesto. En el sistema $CePd_2Si_2$ los momentos apuntan en la dirección (110) del plano xy y están alternados con direcciones opuestas de tal forma que se requieren cuatro celdas convencionales para describir la celda unidad. Por otro lado, $CeRh_2Si_2$ es más complejo todavía. Sus momentos magnéticos apuntan en la dirección del eje c y, en este caso, la celda unidad magnética contiene ocho celdas convencionales. En las referencias [53, 50] se da una descripción detallada de la estructura magnética de estos compuestos. Dado que la celda convencional tiene diez átomos, realizar cálculos de primeros principios con una precisión razonable demandaría muchísimo tiempo de cálculo. No es nuestro interés reproducir el estado fundamental magnético de estos sistemas. Por otro lado, el sistema $CeRu_2Si_2$ no presenta orden magnético de largo alcance y esto se debe a que el apantallamiento Kondo domina frente a las interacciones magnéticas intersitio de tipo RKKY. El método LDA+U no puede dar cuenta de las interacciones dinámicas propias del efecto Kondo y por lo tanto, da como resultado un estado $4f$ magnético no apantallado. En esta parte del trabajo estudiaremos qué tipo de información puede extraerse al aplicar el método LDA+U, y para simplificar esa tarea sólo consideraremos a estos sistemas en una configuración ferromagnética.

Con el método LDA+U se pueden obtener varias soluciones que corresponden a distintos mínimos locales de la energía. La manera de estabilizar el sistema en una u otra solución es partiendo de una determinada matriz densidad inicial con cierta ocupación de los distintos niveles $4f$. El código Wien2k escribe a la matriz densidad en la base de armónicos esféricos. Por lo tanto, es posible comenzar el ciclo autoconsistente con una matriz densidad que tenga términos no nulos para determinados valores de proyección M_L del número cuántico orbital L y del espín. De esta forma se induce al sistema a alcanzar

distintas configuraciones.

Una de las ventajas que presenta el método LDA+U respecto de LDA es que da lugar a la polarización orbital y consecuentemente al momento magnético orbital μ_{orb} . En la tabla 5.1 presentamos los resultados del valor de momento magnético de espín y orbital del átomo de *Ce* obtenidos para tres configuraciones distintas y la correspondiente energía total. La primera fila indica cuáles son los elementos con espín *up* no nulos en la matriz densidad inicial utilizada en cada configuración. Todos los elementos con espín *dn* iniciales fueron igual a cero. Los resultados de la tabla fueron obtenidos considerando *U* y *J* igual a 6 eV y 0.7 eV respectivamente, que son valores típicos del *Ce*. Estos permitieron realizar un análisis cualitativo y realista de las densidades de estado y de los momentos magnéticos.

compuesto		$M_L=-3$	$M_L=-2$	$M_L=(-3,1)$
<i>CePd₂Si₂</i>	$\mu_{orb}^{Ce}(\mu_B)$	-2.82	-1.89	-1.09
	$\mu_s^{Ce}(\mu_B)$	0.97	0.98	0.98
	$E_T(Ry)$	-39043.4689	-39043.4479	-39043.4423
<i>CeRh₂Si₂</i>	$\mu_{orb}^{Ce}(\mu_B)$	-2.81	-1.89	-0.84
	$\mu_s^{Ce}(\mu_B)$	0.98	0.99	0.99
	$E_T(Ry)$	-37996.9947	-37996.9772	-37996.9776
<i>CeRu₂Si₂</i>	$\mu_{orb}^{Ce}(\mu_B)$	-2.83	-1.86	-0.98
	$\mu_s^{Ce}(\mu_B)$	0.98	0.98	0.98
	$E_T(Ry)$	-36983.8043	-36983.8205	-36983.8219

Cuadro 5.1: Distintas configuraciones posibles de ocupación del estado *4f* del *Ce*. Momento magnético de espín y orbital calculados para el *Ce* y la energía total obtenida en cada configuración. El valor de M_L en la primera fila indica cuál o cuáles son los elementos no nulos con espín *up* de la matriz densidad inicial. Los elementos con espín *dn* iniciales son todos igual a cero.

En la tabla 5.1 vemos que el momento magnético de espín (μ_s) vale aproximadamente $1\mu_B$ en todos los casos. Esto no podría ser de otra manera, dado que aplicamos el potencial con *U* al estado *4f* del *Ce*, transformándolo en un estado localizado con una energía que ronda los 2 eV's por debajo del nivel de Fermi (E_F) y que debe tener el espín bien definido.

Por otro lado, μ_{orb} adquiere distintos valores de acuerdo a cómo está poblada la matriz densidad, y estos valores son muy similares en todos los compuestos. El valor del momento magnético total del *Ce* es $\mu_T^{Ce} = |\mu_{orb}^{Ce} + \mu_s^{Ce}|$. Cada una de estas configuraciones tiene su energía total y la de energía más baja debería corresponder al estado fundamental. Sin embargo, como veremos en el capítulo 6, el estado fundamental es una combinación de armónicos esféricos que conforma la base de representaciones irreducibles del grupo tetragonal (ver figura 4.6 de capítulo 4.3). Habría que reescribir el código Wien2k en esta nueva base para estabilizar al sistema en la configuración correspondiente al estado

fundamental. Este es uno de nuestros objetivos futuros. Por lo tanto, a esta altura no tiene mucho sentido comparar el μ_T (el obtenido para la configuración de más baja energía) con los valores experimentales.

Como mencionamos antes, el método LDA+U corrige las energías que brinda LDA para los estados localizados. Según LDA, la banda $4f$ está centrada por encima de E_F en todos los compuestos de *Ce* estudiados en esta tesis (ver, por ejemplo, la figura 3.4 del capítulo 3 y la figura 4.8 del capítulo 4.3). Sabemos que esto no es correcto si el *Ce* presenta estados $4f$ localizados. En la figura 5.1 mostramos las densidades parciales $4f$ del *Ce* y $4d$ (sólo la *up*) del metal de transición de los sistemas $CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$, calculadas con el método LDA+U o, más precisamente, con LDA+SO+U porque como dijimos antes también incluimos el efecto Espín-Órbita. En el gráfico superior vemos las densidades de estados correspondientes a las configuraciones que tienen ocupado el nivel $4f$ básicamente con $M_L = -2$ y el inferior con $M_L = -3$.

Varias características pueden resaltarse de la figura 5.1:

- Las densidades parciales $4f$ de ambos compuestos son cualitativamente similares.
- La energía en la cual se centra el pico $4f$ depende del valor de M_L . Ésta es aproximadamente -2 eV para $M_L = -2$, mientras que ronda en -1 eV para $M_L = -3$.
- El pico $4f$ del compuesto $CePd_2Si_2$ está ubicado a una energía levemente más negativa que el del $CeRh_2Si_2$. Este hecho se explica por un efecto de hibridización con la banda $4d$ correspondiente: el centro de la banda $4d$ en $CeRh_2Si_2$ está más cerca del nivel de Fermi que en $CePd_2Si_2$, como vimos en el capítulo 4.3, lo cual atrae al pico $4f$ en el mismo sentido.
- La diferencia entre las energías de los picos $4f$ de ambos compuestos es más pronunciada en la configuración con $M_L = -2$ dado que, como se ve en la figura 5.1, en esta última es mayor la hibridización $4f$ - $4d$, por la posición del pico $4f$ en relación a la banda $4d$.

Estas características también son válidas si consideramos al compuesto $CeRu_2Si_2$, cuyas densidades de estado no aparecen en la figura para facilitar el análisis.

También es interesante estudiar el efecto del método LDA+U sobre la banda $4d$ del metal de transición como se indica en la figura 5.2. Puede verse que el efecto de aplicar el método LDA+U es similar en los dos compuestos. Por un lado, la curva correspondiente a la configuración $M_L = -3$ (LDA+SO+U) casi no se altera respecto de la curva LDA+SO. Esto es consistente con lo mencionado antes, en cuanto a la posición del pico $4f$ en relación a la banda $4d$. En la configuración $M_L = -3$, el pico cae en energías donde las bandas $4d$ tiene poco peso. En cambio, en la configuración $M_L = -2$ se nota más el

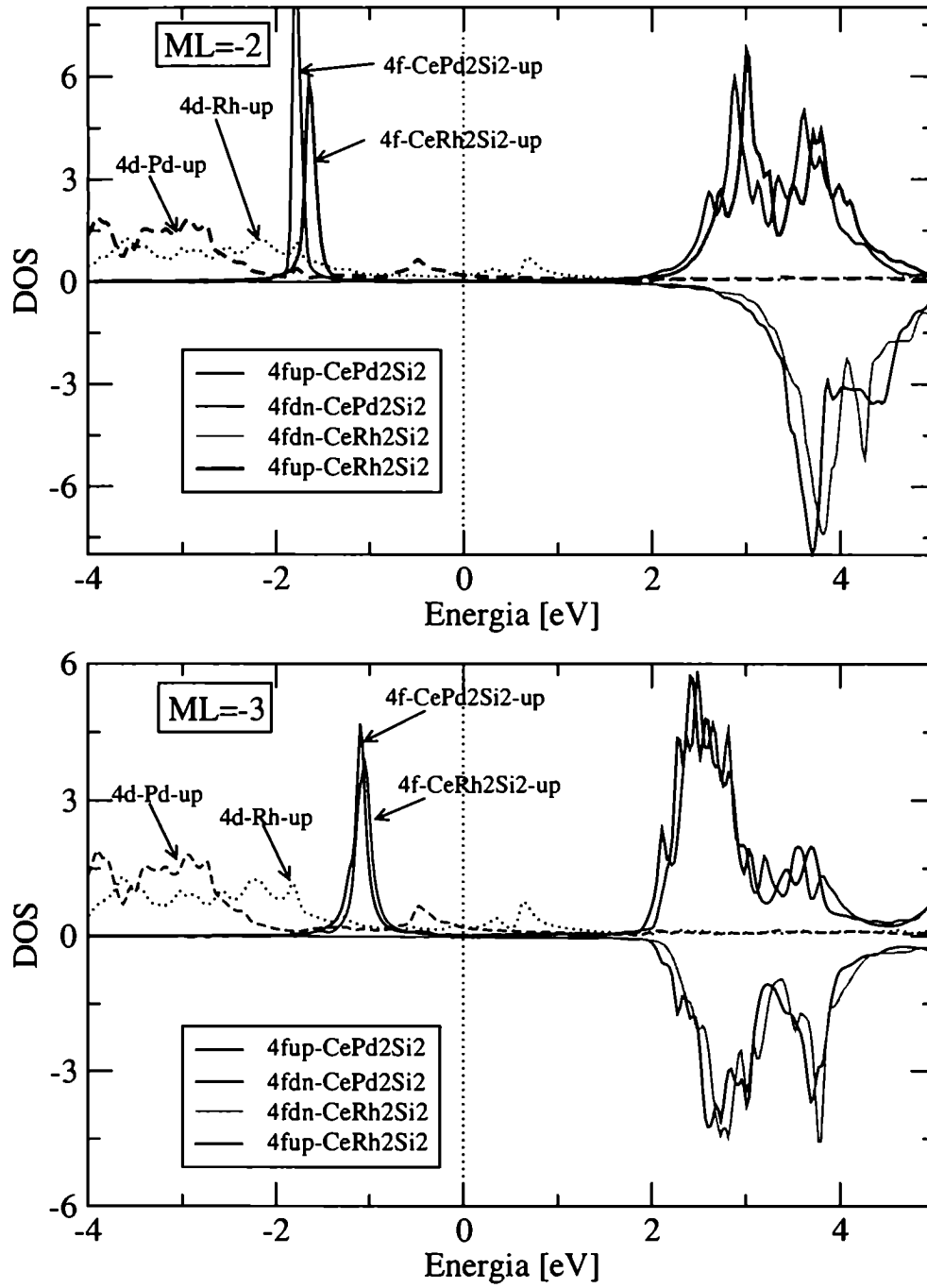


Figura 5.1: Densidad de estados parciales $4f$ del Ce (up y dn) y $4d$ (sólo up) del metal de transición para ambos compuestos. Gráfico superior: matriz densidad ocupada principalmente para el valor $M_L = -2$ y el inferior para $M_L = -3$.

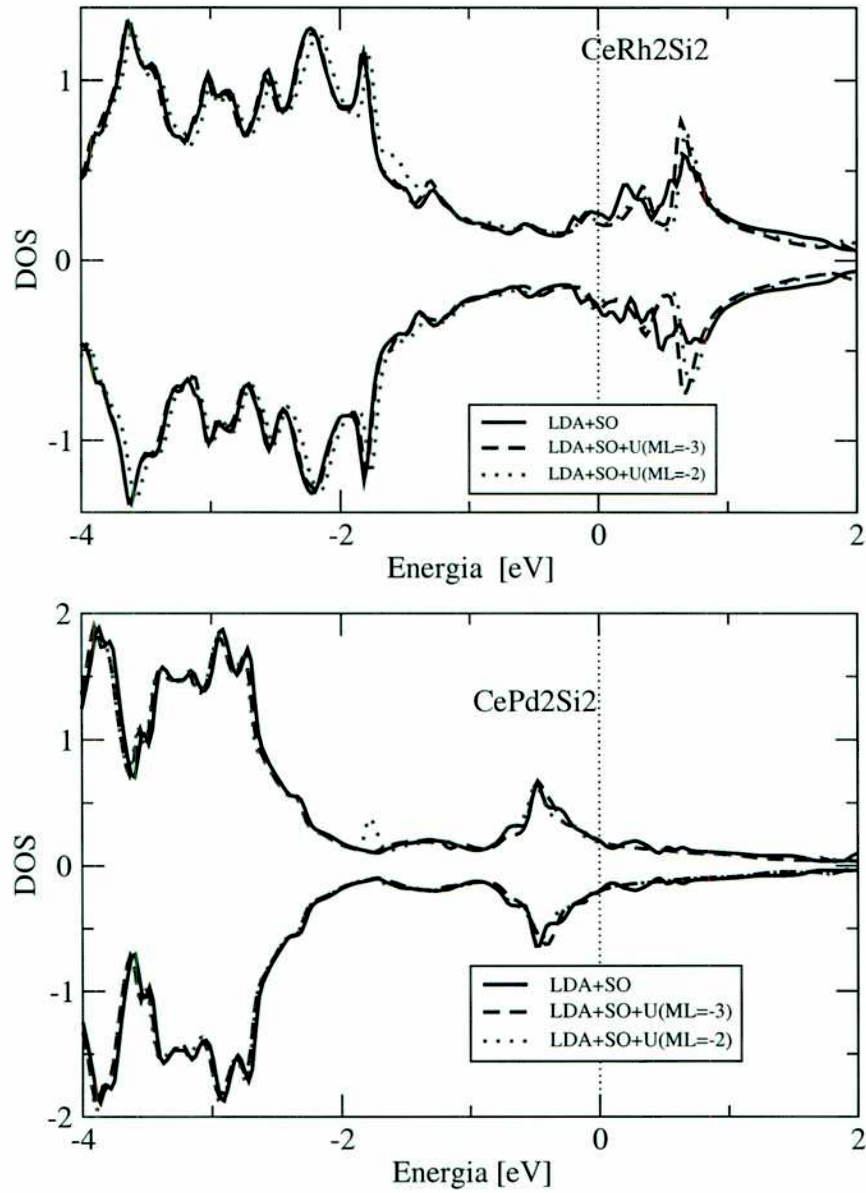


Figura 5.2: Densidad de estados parciales $4d$ (up y dn) del metal de transición en $CeRh_2Si_2$ (gráfico superior) y $CePd_2Si_2$ (gráfico inferior). Las líneas punteada y rayada corresponden a los resultados para las configuraciones $M_L = -2$ y $M_L = -3$ usando LDA+SO+U y la línea llena al cálculo LDA+SO.

efecto del potencial U dado que hay más hibridización $4f$ - $4d$. Por otro lado, en ambas configuraciones el efecto del U sólo es apreciable para la componente up de la banda $4d$, dado que esta componente es la que presenta hibridización con el estado $4f$, que tiene el mismo valor del espín.

5.3. Resumen de resultados

En este capítulo aplicamos el método LDA+U a la serie de compuestos CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd), el cual al introducir un potencial que depende del momento orbital permite, a diferencia de LDA, calcular la contribución orbital al momento magnético del Ce . Se calcularon el momento magnético de espín y orbital del Ce para tres configuraciones con distinta población de la matriz densidad del estado $4f$. No se observaron mayores diferencias de estos valores entre los tres compuestos estudiados. Además, el estudio de las densidades de estado indica que esta técnica brinda una descripción más realista de la posición energética del estado $4f$ ($\epsilon_f \sim E_F - 2\text{eV}$) respecto de la obtenida con LDA ($\epsilon_f > E_F$). Se observaron diferencias entre los sistemas estudiados en cuanto a la posición energética del nivel $4f$, que fueron interpretadas en términos de la hibridización del estado $4f$ con la banda $4d$ del metal de transición. Es decir, el nivel $4f$ en los sistemas con Ru y Rh está ubicado en energías más positivas que el del sistema con Pd dado que lo mismo ocurre con las respectivas posiciones de las bandas $4d$, resultando en un corrimiento por hibridización.

Los resultados de este capítulo forman parte de un trabajo en preparación que será enviado a publicar [80].

Capítulo 6

Técnica mixta LDA+NCA

En vista de los resultados presentados y discutidos en los capítulos anteriores sobre la gran sensibilidad del *Ce* al entorno químico y cristalino, la hibridización del estado $4f$ con la banda de conducción juega un papel fundamental en la determinación de sus propiedades magnéticas, estructurales y de transporte. Por otro lado, esta hibridización y la presencia de correlaciones fuertes en los estados $4f$ del *Ce* son las interacciones que dan lugar al complejo fenómeno de baja temperatura sobre el cual nos referimos en el capítulo 1.

Históricamente los modelos empleados para describir la física de baja temperatura no contemplaban el detalle de la estructura electrónica. Por otro lado, los cálculos de bandas, que sí contienen esta información, subestiman las correlaciones y, además sólo pueden brindar un enfoque estático de las interacciones electrón-electrón para el estado fundamental de estos materiales.

En esta parte del trabajo empleamos una técnica mixta que combina la información de la estructura electrónica que proporcionan los cálculos de bandas con los métodos de muchos cuerpos que describen las excitaciones de baja energía. Aplicamos esta técnica a los sistemas de la familia CeM_2Si_2 para complementar el estudio de los capítulos anteriores. El procedimiento consiste en resolver el hamiltoniano de la impureza de Anderson en el límite de $U \rightarrow \infty$ con el método NCA (*non crossing approximation*) que describiremos a continuación, utilizando para el término que contiene la hibridización entre el estado $4f$ y la banda de conducción a la función $\Gamma(\epsilon)$ calculada por primeros principios, usando el potencial LDA de intercambio y correlación (ver sección 4.3). Llamamos a esta técnica LDA+NCA, la cual ha sido ya aplicada por *Han et al.* [64] a los compuestos cúbicos $CeIn_3$, $CeSn_3$, $CePb_3$ y $CePd_3$, calculando la función $\Gamma(\epsilon)$ con el método LMTO en la aproximación de la esferas atómicas (ASA)[24]. En este trabajo, se modificaron los códigos NCA de *Han et al.* y el WIEN2k para aplicar la técnica LDA+NCA a los compuestos tetragonales mencionados antes y para calcular la función $\Gamma(\epsilon)$ con el método FP-LAPW

que no realiza ninguna aproximación de forma al potencial (ver capítulo 2). En la versión original de LDA+NCA, que calcula a $\Gamma(\varepsilon)$ con LMTO-ASA, es necesario incluir la contribución no esférica del entorno cristalino [81, 82, 64]. En la presente implementación, el potencial de primeros principios contiene todos los términos de la expansión en armónicos esféricos a diferencia del ASA que sólo considera el correspondiente a $l=0$ y por lo tanto, tales contribuciones ya están consideradas.

En este procedimiento el único parámetro libre es el valor del nivel $4f$ no interactuante, ε_f , del cual se sabe que debe estar cercano al límite atómico ($\sim -2\text{eV}$). Realizamos cálculos para distintos valores de ε_f en el rango de energías (-3.0eV , -1.6 eV). Además se tiene en cuenta el desdoblamiento del nivel $4f$ por el efecto Espín-Órbita (Δ_{SO}) y por campo cristalino (Δ_{CEF}) tal como se describió en la sección 4.3. El valor inicial de Δ_{SO} en el ciclo autonconsistente NCA es tomado de la separación de los multipletes $J = \frac{5}{2}$ y $J = \frac{7}{2}$, que surge de la densidad de estados proyectada sobre el estado $4f$ (ver, por ejemplo, figura 4.7). Este valor varía muy poco en los compuestos estudiados, obtenemos en general $310\text{ meV} < \Delta_{SO} < 330\text{meV}$ en buen acuerdo con los experimentos [83, 84].

El hamiltoniano de la impureza de Anderson para los sistemas que nos interesan está dado por:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_m \varepsilon_{fm} n_m + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{k\sigma, m} \left(V_{k\sigma, m} c_{k\sigma}^\dagger f_m + C.C. \right) + U \sum_{m>m'} n_m n_{m'}. \quad (6.1)$$

El espectro de energías de la banda de conducción $\varepsilon_{k\sigma}$ contiene a todos aquellos estados que se acoplan con el estado $4f$ del *Ce*. Este medio efectivo está compuesto por los electrones *s-p-d* del *Ce*, *s-p-d* del metal de transición y *s-p* del *Si*. El índice k corresponde al vector de onda y es el número cuántico del medio conductor. Para el tipo de propiedades que estudiamos aquí, no necesitamos información acerca de las energías en función de los vectores de onda k . Lo que será de mayor utilidad es la función hibridización introducida en el capítulo 4.3. Por otro lado, el índice m corre sobre las siete representaciones irreducibles de la simetría tetragonal (con degeneración 2 cada una).

En realidad, el hamiltoniano de la ecuación 6.1, se refiere a un sistema con una única impureza de *Ce*, que se acopla con el mar de conducción, y nosotros estudiamos compuestos en los que los átomos de *Ce* están ubicados en los sitios de una red. En este modelo despreciamos la hibridización entre estados $4f$ de distintos sitios, toda la información del acoplamiento del estado $4f$ con todo el resto del cristal está contenida en la densidad de estados calculada por primeros principios. La aproximación NCA no es apropiada para describir las propiedades que surgen de efectos colectivos de los orbitales f de cada *Ce*, como por ejemplo orden magnético, superconductividad o los fenómenos propios de los

fermiones pesados cuando $T < T_{coh}$, siendo T_{coh} la temperatura de coherencia (ver capítulo 1). A lo largo de este capítulo, los átomos de Ce serán impurezas incoherentes.

6.1. Formalismo teórico

En la ecuación 6.1, cada término de la hibridización es típicamente del orden de 0.1 eV mientras que el término de la interacción de Coulomb en el sitio ronda los 6-7 eV. Por lo tanto, una forma natural de resolver este modelo que incorpora las correlaciones fuertes sería considerar a la hibridización como un parámetro pequeño en forma perturbativa. Sin embargo, una manera más simple de tratar las correlaciones fuertes captando la física esencial de estos sistemas es resolver el hamiltoniano de Anderson en el límite de $U \rightarrow \infty$ y uno de los métodos para resolverlo es el llamado NCA o método de expansión en la degeneración N grande (*large N degeneracy expansion*), donde N es la degeneración del orbital localizado. Este método toma como parámetro perturbativo a la inversa de N y se formula una teoría bien definida en el límite $N \rightarrow \infty$. Los métodos de N grande ya han sido implementados con éxito en otras ramas de la física, como la física de altas energías, teoría de campos, física estadística.

Si queremos aplicar este tipo de métodos a sistemas realistas debe tenerse en cuenta el rompimiento de la degeneración por efecto del campo cristalino y Espín-Órbita. Esto último disminuye el valor de N y se pierde precisión en los resultados. Sin embargo, se ha mostrado que NCA sigue siendo una excelente aproximación aún en sistemas con $N = 2$ [85, 86].

El hecho de que U sea infinito implica una restricción en el espacio de configuraciones $4f$ posibles (llamemos S a este espacio). Se pretende resolver el hamiltoniano

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_m \varepsilon_{fm} n_m + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{k\sigma, m} \left(V_{k\sigma, m} c_{k\sigma}^\dagger f_m + C.C. \right) \quad (6.2)$$

sujeto al vínculo

$$\sum_m f_m^\dagger f_m \leq 1. \quad (6.3)$$

El vínculo de la ecuación 6.3 significa que está prohibida (o cuesta energía infinita) una ocupación superior a la unidad del estado $4f$. El problema que trae este vínculo es que los operadores $f^\dagger(f)$ del hamiltoniano de la ecuación 6.2 ya no representan procesos físicos de creación (o destrucción) dado que, por ejemplo, $f_m^\dagger |f^1; m\rangle$ da lugar a una configuración de tipo f^2 que está prohibida y por lo tanto no se obedecen las reglas de conmutación para fermiones. Ésto imposibilita la aplicación de métodos perturbativos usando diagramas de

Feynman. Para solucionar este inconveniente utilizamos la técnica de bosones esclavos que consiste en agrandar el espacio de Hilbert introduciendo un nuevo grado de libertad bosónico [85, 7, 87]. Esta técnica redefine el estado vacío $|f^0\rangle$ a un estado *pseudo-vacío*, y define pseudo-operadores que crean y destruyen *pseudo-fermiones* sobre este *pseudo-vacío*. Más precisamente,

$$|f^0\rangle \rightarrow b^\dagger |0\rangle \text{ y } |f^1; m\rangle \rightarrow \tilde{f}_m^\dagger |0\rangle ,$$

en donde $b^\dagger(b)$ crea (destruye) bosones y $\tilde{f}_m^\dagger(\tilde{f}_m)$ pseudo-fermiones.

El proceso de destruir o crear un electrón f físico está representado respectivamente por

$$f_m \rightarrow b^\dagger \tilde{f}_m \quad \text{y} \quad f_m^\dagger \rightarrow \tilde{f}_m^\dagger b.$$

De esta manera destruir un electrón físico f implica destruir un pseudo-fermión \tilde{f} a la vez de crear un pseudo-bosón, y análogamente, crear un electrón f significa destruir primero el pseudo-bosón para luego crear el pseudo-fermión. Así, la cantidad de pseudo-fermiones más bosones del sistema (Q) se conserva, lo que nos permite reformular el vínculo de la ecuación 6.3 a la siguiente expresión, que es manejable matemáticamente:

$$Q \equiv \sum_m \tilde{f}_m^\dagger \tilde{f}_m + b^\dagger b. \quad (6.4)$$

En particular, en el caso del Ce , $Q = 1$ dado que induce transiciones del tipo $f^1 \rightleftharpoons b^1 + e^-$.

Con este nuevo vínculo, el hamiltoniano de Anderson se escribe de la siguiente forma:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_m \varepsilon_{f_m} \tilde{f}_m^\dagger \tilde{f}_m + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{k\sigma, m} \left(V_{k\sigma, m} c_{k\sigma}^\dagger b^\dagger \tilde{f}_m + C.C. \right), \quad (6.5)$$

Los dos primeros términos del hamiltoniano de la ecuación 6.5 son iguales a los correspondientes de la ecuación 6.2. Por otro lado, en la ecuación 6.5 debería aparecer un término que dé cuenta de la energía cinética del bosón, $\varepsilon_b b^\dagger b$, pero no está porque consideramos $\varepsilon_b = 0$. Finalmente el término que no resulta igual es el de la hibridización. La interpretación física de los procesos que éste involucra es la siguiente: un bosón es creado cuando un electrón f salta del ion Ce hacia la banda de conducción y destruido cuando un electrón de la banda salta al ion Ce . Teniendo en cuenta este nuevo subespacio, que podemos llamar S_Q , se pueden efectuar las siguientes identificaciones $|f^0\rangle \equiv b^\dagger |0\rangle$ y por otro lado, $|f^1; m\rangle \equiv \tilde{f}_m^\dagger |0\rangle$. Con éstas el hamiltoniano de la ecuación 6.2 en S es idéntico al hamiltoniano de la ecuación 6.5 en $S_{Q=1}$ y las propiedades del *pseudo-hamiltoniano*

son idénticas a las del hamiltoniano original. De aquí en más utilizamos simplemente la notación de f para los pseudo-fermiones y H para el hamiltoniano de la ecuación 6.5.

Existen varias técnicas en la literatura para implementar o hacer efectivo el vínculo 6.4 y proyectar el espacio S_Q al $S_{Q=1}$. Éstas generan un esquema en el cual puede desarrollarse una expansión perturbativa basada en diagramas de Feynman para resolver el problema de Anderson con $U \rightarrow \infty$. Todas introducen un campo auxiliar, llamémoslo λ , de diversas maneras. En la primera (ver Ref. [85]) se trabaja con la función de partición $Z = \text{Tr}_{Q=1} e^{-\beta H}$ y se introduce un operador tipo delta dado por

$$\frac{\beta}{2\pi} \int_{-\pi/\beta}^{\pi/\beta} d\lambda e^{i\beta\lambda(Q-1)}, \quad (6.6)$$

el cual vale 1 si $Q=1$ y cero en otro caso. Con este operador se reescribe la función de partición de la siguiente manera:

$$Z = \frac{\beta}{2\pi} \int_{-\pi/\beta}^{\pi/\beta} d\lambda e^{-\beta H(\lambda)},$$

con

$$H(\lambda) = H + i\lambda(Q - 1). \quad (6.7)$$

Se aplica teoría de perturbaciones sobre $H(\lambda)$ y luego se impone la condición $Q=1$ realizando una integración final sobre λ . El vínculo $Q = 1$ se logra expresando a Z como una integral funcional sobre los campos bosónicos, fermiónicos y sobre el campo auxiliar y llevando a cabo la integral en forma aproximada efectuando la aproximación del punto de ensilladura (*saddle point approximation*). Para una descripción detallada de este procedimiento ver la referencia [85].

Otra manera de proyectar al subespacio $S_{Q=1}$ es utilizando la formulación hamiltoniana en lugar de integrales funcionales y realizar una aproximación de campo medio sobre el hamiltoniano de la ecuación 6.7 reemplazando a los campos bosónicos b y b^\dagger por $\langle b \rangle = \langle b^\dagger \rangle = r$, como se muestra en la referencia [7]. Luego de este reemplazo, el hamiltoniano $H(\lambda)$ queda expresado de tal forma que corresponde a un modelo resonante o no interactuante y los campos r y λ son determinados fácilmente minimizando a la energía libre con respecto a estas variables. Se muestra que en límite de $N \rightarrow \infty$, los resultados de campo medio se corresponden con el de otras técnicas de N grande.

Por último, otra forma de aplicar el vínculo 6.4 consiste en asociar un potencial químico $-\lambda$ a la magnitud Q (este λ no tiene el mismo significado que el de antes) y trabajar con la función de partición gran canónica para el hamiltoniano $H + \lambda Q$. La manera de proyectar al espacio con $Q = 1$ es tomando el límite $\lambda \rightarrow \infty$ como se muestra detalladamente en la

referencia [87]. Mediante este límite los estados con $Q > 1$ adquieren energías muy altas y son despreciados en la función de partición. Por otro lado, como se multiplica a la traza de $e^{-\beta H}$ por Q , se anula la contribución de los estados con $Q = 0$, quedando sólo los de $Q = 1$.

En el límite de $N \rightarrow \infty$ la solución dentro de la técnica de bosones esclavos se logra satisfaciendo la solución de autoconsistencia para las autoenergías del *pseudo-bosón* y *pseudo-fermión*. Llamemos $G_0(\omega)$ y $G_{mm'}(\omega)$ a las funciones de Green respectivas. La primera puede escribirse de la siguiente forma:

$$G_0(\omega) = \frac{1}{\omega - \Sigma_0(\omega)}, \quad (6.8)$$

siendo Σ_0 la autoenergía asociada al bosón. Por otro lado, $G_{mm'}$ corresponde a los elementos de una matriz no diagonal de 14x14 que satisfacen la siguiente ecuación de Dyson:

$$G_{mm'}(\omega) = G_m^0(\omega)\delta_{mm'} + \sum_{m''} G_m^0(\omega)\Sigma_{mm''}(\omega)G_{m''m'}(\omega), \quad (6.9)$$

donde $\Sigma_{mm''}$ es la autoenergía de los pseudo-fermiones y $G_m^0(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{f_m}}$, el propagador fermiónico del sistema no interactuante ($V_{k\sigma,m} = 0$).

Las ecuaciones autonsistentes NCA a resolver son:

$$\Sigma_0(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{mm'} \int d\varepsilon \Gamma_{mm'}(\varepsilon) f(\varepsilon) G_{mm'}(\omega + \varepsilon), \quad (6.10)$$

$$\Sigma_{mm'}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon \Gamma_{mm'}(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) G_0(\omega - \varepsilon), \quad (6.11)$$

donde $f(\varepsilon)$ es la función de Fermi-Dirac. Estas ecuaciones contienen todos los procesos hasta orden $\frac{1}{N}$, para todos los órdenes en V^ε . Tratemos de entender en lo que sigue el origen de estas ecuaciones.

Las autoenergías Σ_0 y $\Sigma_{mm'}$ tienen una representación diagramática simple. La figura 6.1 muestra los componentes que las conforman.

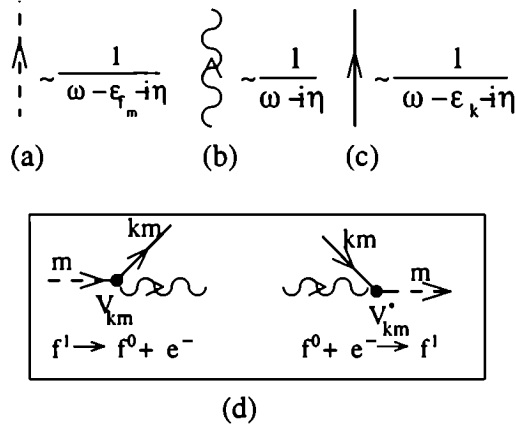


Figura 6.1: Componentes de los diagramas de Feynman correspondientes al modelo de Anderson con U infinito: (a) propagador libre del pseudo-fermión con degeneración N y momento angular orbital m , (b) propagador libre del pseudo-bosón, (c) propagador de un estado de la banda de conducción con número cuántico k y m , (d) vértices de interacción de un evento provocado por el término de hibridización en el cual debe conservarse el momento angular m .

En la figura 6.2 aparecen varias contribuciones de distinto orden en V^2 a las autoenergías Σ_0 y $\Sigma_{mm'}$. La figura 6.2 (a) es la contribución del estado del bosón al orden más bajo en V^2 . Como el estado del fermión tiene degeneración N , existen N diagramas de este tipo, uno por cada canal magnético m . La figura 6.2 (b) muestra la contribución de orden más bajo proveniente del pseudo-fermión. En este caso el electrón de conducción está restringido a un único canal magnético por conservación del m en el vértice de interacción. Por último la figura 6.2 (c) es una contribución de orden n , es decir V^{2n} y es n veces el diagrama en (a).

Por ejemplo, aplicando las reglas de Feynman como se indica en la referencia [88], la expresión matemática para la autoenergía del bosón al orden más bajo en V^2 , $\Sigma_0^{(1)}$, resulta:

$$\begin{aligned}\Sigma_0^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \sum_m \int d\varepsilon \frac{\Gamma_{mm}(\varepsilon) f(\varepsilon)}{\omega + \varepsilon - \varepsilon_{f_m}} \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_m \int d\varepsilon \Gamma_{mm}(\varepsilon) f(\varepsilon) G_m^0(\omega + \varepsilon - i\eta),\end{aligned}\tag{6.12}$$

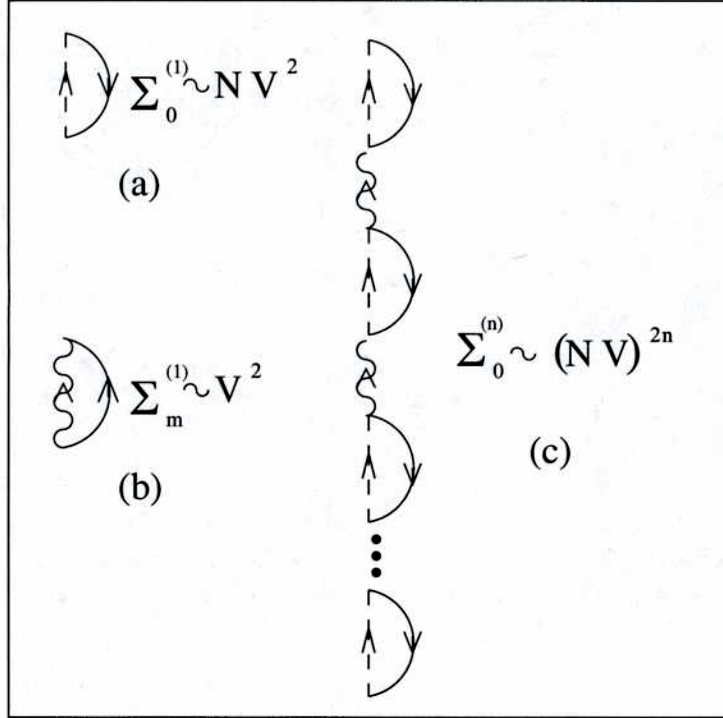


Figura 6.2: Distintas contribuciones a la autoenergía del estado f .

Para dar una descripción razonable del comportamiento del sistema se necesita considerar contribuciones de orden infinito en la hibridización V . La aproximación NCA consiste en tomar como parámetro perturbativo a la inversa de la degeneración del estado localizado de la impureza (en nuestro caso es el estado $4f$ del Ce), es decir $\frac{1}{N}$. Debido a la suma sobre m en la expresión 6.12, $\Sigma_0^{(1)}$ contiene un factor N constituyendo una contribución de orden $O(NV^2)$, mientras que $\Sigma_m^{(1)}$ resulta de orden $O(V^2)$ y si el proceso de la figura 6.2 (a) se repite n veces, éste da lugar a un término de orden $O((NV^2)^n)$. Pero para tener un límite bien definido de la expansión, es necesario reescalar la hibridización de tal forma que los términos de orden $O(NV^2)$ se transformen en orden $O(1)$. Para esto, se considera a $V_{k\sigma m}$ proporcional a $\frac{1}{\sqrt{N}}$ y, de esta forma la contribución a la autoenergía de la figura 6.2 (a) es de orden $O(1)$ y la (b) de orden $O(\frac{1}{N})$.

Las ecuaciones NCA (6.10, 6.11) están inspiradas en los diagramas de orden más bajo de la figura 6.2 (a) y (b) y se obtienen considerando en lugar de los propagadores libres G_o^0 y G_m^0 , a los propagadores "vestidos" G_o y $G_{mm'}$, que contemplan todos los procesos cuyos diagramas no tengan cruces de las líneas asociadas a los estados de la banda de conducción, justamente para poder factorizarlos y obtener las ecuaciones autoconsistentes 6.10 y 6.11. La figura 6.3 esquematiza esta idea.

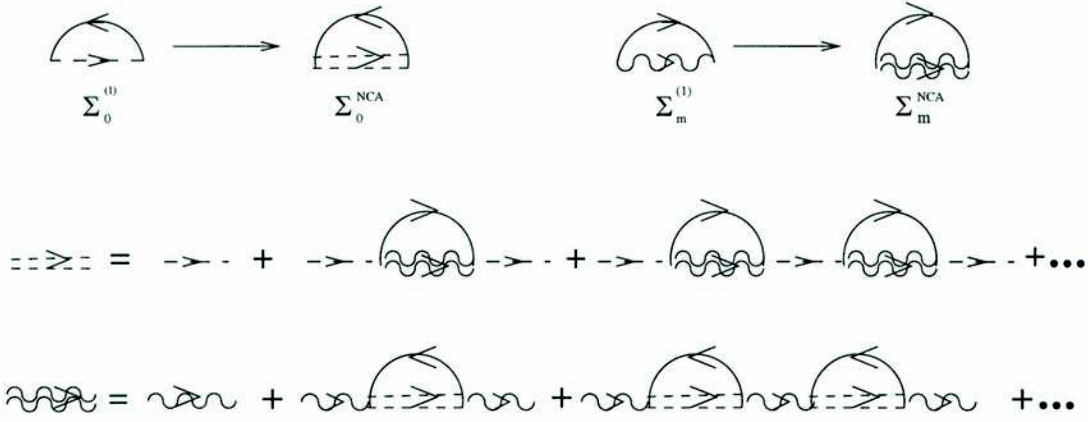


Figura 6.3: Diagramas representativos de las ecuaciones autoconsistentes NCA, contruidos a partir de de los diagramas a orden más bajo en la interacción V^2 . Se indica además los propagadores "vestidos" autoconsistentemente por la interacción. La doble línea rayada corresponde al propagador del pseudo-fermión y mientras que la doble línea ondulada al del pseudo-bosón.

Los procesos de orden más bajo omitidos en esta expansión son de orden $O(\frac{1}{N^2})$. La figura 6.4 muestra un ejemplo de ellos.

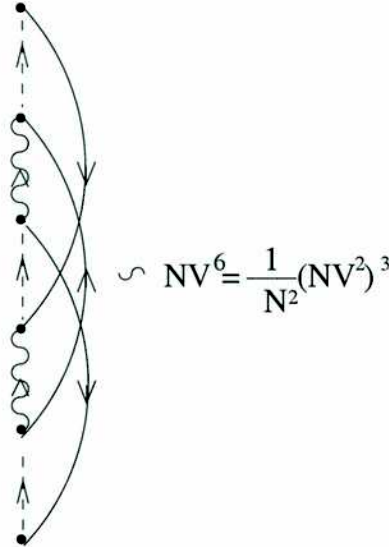


Figura 6.4: Ejemplo de uno de los diagramas al orden más bajo omitido en la expansión NCA de las autoenergías. Éste pertenece a Σ_0 , contiene una sola suma sobre m y seis vértices, contribuyendo con un factor NV^6 . Teniendo en cuenta el reescaleo, el diagrama es de orden $O(\frac{1}{N^2})$.

Podemos obtener una descripción cualitativa, pero bastante fiel, de la física del sistema a partir de las autoenergías al orden más bajo en V^2 (figura 6.2 (a) y (b)) y es un buen preludeo para comprender los resultados que daremos más adelante de las ecuaciones

completas NCA. Si consideramos $T = 0$ y una densidad de estados de la banda de conducción constante, chata, de ancho $2D$ que dé lugar a una función hibridización también constante, $\Gamma_{mm'}(\varepsilon) = \Gamma_m$, la expresión para $\Sigma_0^{(1)}$ puede resolverse analíticamente. Esto nos permitirá tener una noción de las características del sistema, dado que aún al orden más bajo, prevalecen los efectos dominantes del fenómeno de Kondo. La expresión aproximada para $\Sigma_0^{(1)}$ resulta:

$$\begin{aligned}\Sigma_0^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \sum_m \Gamma_m \int_{-D}^0 d\varepsilon G_m^0(\omega + \varepsilon) \\ &= \sum_m \frac{\Gamma_m}{\pi} \left\{ \ln \left| \frac{\omega - \varepsilon_{f_m}}{\omega - \varepsilon_{f_m} - D} \right| - i\pi\theta(\omega - \varepsilon_{f_m}) \right\}.\end{aligned}\quad (6.13)$$

La contribución dominante de baja temperatura al orden más bajo en $\frac{1}{N}$ viene de los polos de la función de Green del bosón, G_0 , y son solución de la ecuación

$$E_0 - \text{Re}(\Sigma_0^{(1)}(E_0)) = 0. \quad (6.14)$$

La ecuación 6.14 tiene varias soluciones. Una de ellas es $E_0 \sim 0$, que es el estado bosónico reminiscente del sistema no interactuante, cuya energía ε_b , recordemos, hemos fijado en cero. Existe una segunda solución E_0 para $E_0 < \varepsilon_{f_0}$, (ver figura 29 de la referencia [88]) siendo ε_{f_0} la energía más baja del multiplete del estado $4f$. A esta altura resulta útil definir una nueva escala de energías, T_0 , que es una estimación de orden cero de la temperatura de Kondo del sistema, T_K . En las referencias [7, 88] se muestra que esta segunda solución es $E_0 = \varepsilon_{f_0} - T_0$. Definimos $\Delta_{CEF} = \varepsilon_{f_m} - \varepsilon_{f_{m'}}$, que es el desdoblamiento de los distintos niveles f por campo cristalino, sin saber todavía cuál es el mecanismo que lo origina. En el caso en el que $\Gamma_m, \Delta_{CEF}, T_0 \ll |\varepsilon_{f_0}|$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{f_0} = \frac{N_0\Gamma_0}{\pi} \ln\left(\frac{T_0}{D}\right) + \frac{N_{ex}\Gamma_{ex}}{\pi} \ln\left(\frac{\Delta_{CEF}}{D}\right), \quad (6.15)$$

en donde N_0, N_{ex}, Γ_0 y Γ_{ex} son las degeneraciones e hibridizaciones del nivel f de más baja energía y los subsiguientes, respectivamente. De la ecuación 6.15, se puede estimar T_0 ,

$$T_0 = D \left(\frac{D}{\Delta_{CEF}} \right)^{\frac{N_{ex}\Gamma_{ex}}{N_0\Gamma_0}} \exp\left(\frac{\pi\varepsilon_{f_0}}{N_0\Gamma_0}\right). \quad (6.16)$$

Dado que G_0 es la contribución dominante para $N \rightarrow \infty$ y baja T , el polo de más baja energía de G_0 , $\varepsilon_{f_0} - T_0$, resulta ser el estado fundamental del sistema. Este polo no tiene análogo en ausencia de interacciones y es una manifestación directa del efecto Kondo. El estado fundamental tiene espín cero, al igual que el bosón, y está constituido

por el momento local del fermión apantallado antiferromagnéticamente por el agujero del mar de conducción perturbado por el bosón. Ver el tipo de términos que componen la expansión del propagador del bosón en la figura 6.3 para comprender esta idea.

Finalmente, existe otra solución que proviene del término logarítmico de la ecuación 6.13 correspondiente a los estados excitados y su valor es $\varepsilon_{ex} - T_{ex}$, siendo T_{ex} ($\ll \Delta_{CEF}$) una escala de energía asociada a los estados excitados, como T_0 lo es para el fundamental, y su expresión es similar a la ecuación 6.16, pero cambiando los subíndices "ex" por "0". Esta solución es responsable de los picos satélite que observaremos en la función espectral que se mostrará más adelante.

Podemos también sacar información aproximada de la autoenergía del fermión a más bajo orden, $\Sigma_m^{(1)}$. Nuevamente para $T = 0$ y Γ_m independiente de ε , se obtiene:

$$\Sigma_m^{(1)}(\omega) = \frac{\Gamma_m}{\pi} \int_0^D d\varepsilon G_0^0(\omega - \varepsilon). \quad (6.17)$$

Teniendo en cuenta que, en general, $Re(\Sigma)$ nos dice cuál es el corrimiento energético de los niveles al encender la interacción, podemos estimar cómo serán los desdoblamientos de los niveles f y qué mecanismo los provoca. Es decir,

$$\Delta\varepsilon_{f_m} = Re(\Sigma_m^{(1)}(\varepsilon_{f_m})) \sim \frac{\Gamma_m}{\pi} \int_0^D d\varepsilon \frac{1}{\varepsilon_{f_m} - \varepsilon} \sim \frac{\Gamma_m}{\pi} \ln \left| \frac{\varepsilon_{f_m}}{D} \right| < 0. \quad (6.18)$$

En forma aproximada podemos decir que como $\Delta\varepsilon_{f_m}$ es proporcional a Γ_m , cuanto más hibridizado esté un estado con determinada simetría, más se correrá respecto del valor sin interacciones, y su corrimiento será negativo dado que $D > \varepsilon_{f_m}$. Por lo tanto, vemos que el nivel que más se hibridiza con el mar de conducción será el más negativo y por lo tanto, el que tenga más peso en el estado fundamental determinando así la simetría de este último. La determinación de la simetría del estado $4f$ y de los desdoblamientos Δ_{CEF} 's, cuando resolvamos en forma numérica las ecuaciones 6.10 y 6.11, constituyen los resultados con valor predictivo que obtendremos con esta técnica mixta y que serán contrastados con los experimentos en las siguientes secciones.

6.2. Aplicación de la técnica LDA+NCA en los sistemas CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ y Pd)

El procedimiento completo para aplicar esta técnica mixta LDA+NCA a un compuesto en particular consiste en los siguientes pasos:

- 1) Cálculo de la función hibridización, según lo descrito en el capítulo 4.3.

La diferencia de lo hecho en el capítulo 4.3 en donde se usó GGA es que para aplicar esta técnica, recalculamos a $\Gamma(\epsilon)$ con el potencial LDA, y lo hacemos para la celda experimental, es decir, a volumen y c/a experimental.

2) Resolución de las ecuaciones NCA en forma autoconsistente para cada valor de temperatura (ecuaciones 6.10 y 6.11).

En la práctica se comienza por un valor alto de temperatura del orden de los 10000K. Se calcula la autoenergía del bosón a orden cero, es decir la autoenergía de la función de Green G_0^0 , como valor inicial del ciclo autoconsistente. Una vez que se alcanzó la convergencia en las ecuaciones 6.10 y 6.11, la autoenergía del bosón resultante es el dato inicial en el siguiente ciclo para una temperatura inferior, y así sucesivamente hasta llegar a una temperatura del orden de 1 K. No fue posible resolver las ecuaciones NCA para temperaturas inferiores a 1K debido a inestabilidades numéricas.

En las siguientes secciones presentamos y discutimos los resultados obtenidos.

6.2.1. Desdoblamiento del nivel $4f$ por campo cristalino y efecto Espín-Órbita

Uno de los resultados con valor predictivo que brinda la técnica LDA+NCA son los desdoblamientos del nivel $4f$, Δ_{CEF} , y las simetrías de cada nivel. Sólo consideramos los desdoblamientos del multiplete $J = \frac{5}{2}$, que es el de más baja energía para el Ce y sobre el cual hay información experimental para poder contrastar nuestros resultados.

Experimentalmente la magnitud de estos desdoblamientos puede deducirse de diferentes tipos de mediciones como por ejemplo del espectro de dispersión inelástica de neutrones, del calor específico (anomalías de Schottky) y de la dependencia en temperatura de la susceptibilidad magnética. En general, la simetría de cada nivel suele obtenerse resolviendo el hamiltoniano de campo cristalino, en este caso el correspondiente a la simetría tetragonal, variando los distintos parámetros en juego para ajustar a la curva experimental. Una descripción de este tipo de procedimientos aparece en la Ref. [89]. Aparentemente existe bastante error en la determinación tanto del valor de los desdoblamientos como de la simetría de cada nivel, dado que la información experimental disponible en la literatura es bastante contradictoria y resulta difícil contrastarla con cualquier resultado teórico, en particular con los nuestros. Compilamos la información experimental en la tabla 6.1. Llamamos Δ_{12} a la diferencia energética entre el nivel $4f$ de más baja energía y el primer excitado, y Δ_{23} entre el primer excitado y el segundo. En el caso del Ru también incluimos parámetros utilizados en otros cálculos teóricos.

Vemos que hay muchas contradicciones entre los datos experimentales, especialmente

compuesto	Δ_{12} - Δ_{23}	simetría	técnica experimental
$CePd_2Si_2$	220 K - 20 K	$\Gamma_{82} - \Gamma_7 - \Gamma_{81}$	disp. neutrones[90]
	260 K - 30 K	$\Gamma_{82} - \Gamma_7 - \Gamma_{81}$	suscep. magn.[91]
	220 K - 60 K	$\Gamma_7 - \Gamma_{81} - \Gamma_{82}$	suscep. magn.[89]
$CeRh_2Si_2$	310 K - 370 K	$\Gamma_7 - \Gamma_{82} - \Gamma_{81}$	suscep. magn.[92]
	370 K - 560 K	$\Gamma_{82} - \Gamma_{81} - \Gamma_7$	suscep. magn.[91]
$CeRu_2Si_2$	220 K - ?	-	calor específico[48]
	$\Delta_{12} + \Delta_{23} < 400K$		(*)
	150 K - 150 K	-	(**)
	220 K - 180 K	$\Gamma_7 - \Gamma_{81} - \Gamma_{82}$	(***)

Cuadro 6.1: Información experimental de los desdoblamientos por campo cristalino Δ_{12} y Δ_{23} y de la simetría de cada nivel del multiplete $J = \frac{5}{2}$, usando la notación del capítulo 4.3. (*) En la Ref. [90] el espectro de dispersión de neutrones sugiere la existencia de estados excitados CEF en el rango de energías indicado en la tabla. (**) Valores usados en cálculo NCA para ajustar espectros de fotoemisión (ver Ref. [84]). (***) Esquema sugerido en la referencia [93] para realizar un cálculo de bandas renormalizadas.

en las simetrías de los niveles $4f$, a pesar de que en algunos casos han sido obtenidas con la misma técnica. Esto refleja una gran dificultad para determinar experimentalmente este tipo de información, y en este punto nuestros resultados pueden dar cierta luz indicando cuáles deben ser tales simetrías.

Como mencionamos antes, en nuestro método hay un parámetro libre que es el valor del nivel $4f$, ε_f . Realizamos cálculos variando este parámetro en el rango $-3,0eV < \varepsilon_f < -1,6eV$. La simetría de los niveles (fundamental, 1er y 2do excitado) es independiente de la elección de dicho parámetro. Sin embargo, sí resulta sensible a la elección de ε_f el valor de los desdoblamientos Δ_{12} y Δ_{23} .

En la figura 6.5, presentamos los resultados obtenidos con LDA+NCA usando el valor del parámetro ε_f que mejor ajusta en cada compuesto a la información experimental disponible. Esto es, $\varepsilon_f = -1,6eV$ para $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ y $\varepsilon_f = -2,4eV$ para $CePd_2Si_2$. En esta figura sólo aparecen algunos de los datos de la tabla 6.1 para facilitar la comparación y resaltar las principales características que son las siguientes:

Tanto los resultados experimentales como los cálculos coinciden en que:

- 1) $CeRh_2Si_2$ presenta el mayor desdoblamiento total por campo cristalino ($\Delta_{12} + \Delta_{23}$) de los tres sistemas.
- 2) El 1er y 2do estado excitado de $CePd_2Si_2$ están casi degenerados.
- 3) La simetría del estado fundamental es Γ_7 en los tres compuestos. Esto vale por lo menos para los resultados de los experimentos mostrados en la figura 6.5.

Cada uno de estos puntos merece comentarios. Empecemos por el número 3. La de-

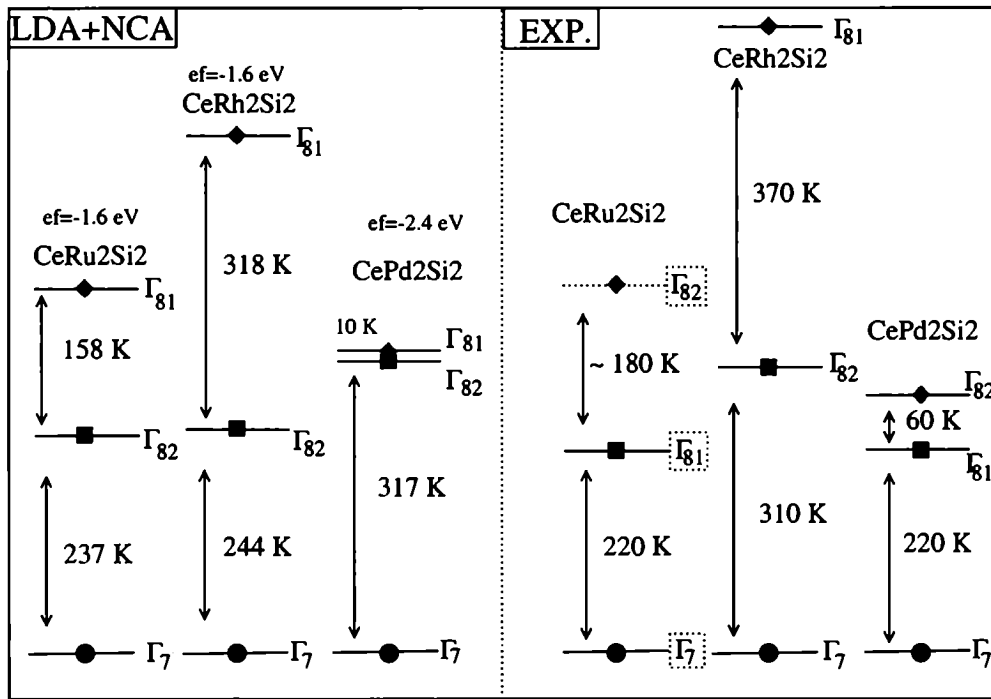


Figura 6.5: Desdoblamiento del estado $4f$ ($J = \frac{5}{2}$) por campo cristalino. A la izquierda, los resultados de los cálculos considerando ϵ_f igual a -1.6 eV para $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ y -2.4 eV para $CePd_2Si_2$. A la derecha una recopilación de información experimental. Al costado de cada nivel se indica la simetría obtenida con LDA+NCA o experimentalmente según corresponda. Ver la tabla 6.1 Para el compuesto $CeRu_2Si_2$ no hay información experimental precisa sobre el 2do excitado y por eso aparece en línea punteada..

terminación experimental de las simetrías es complicada, como dijimos anteriormente. Nuestros cálculos indican que los tres sistemas tienen el mismo orden de simetrías para el fundamental, 1er y 2do excitado, es decir $\Gamma_7 - \Gamma_{82} - \Gamma_{81}$, y éste es independiente del valor de ε_f . Una de las referencias experimentales para el compuesto $CeRh_2Si_2$ está en total acuerdo con este orden. En el caso de los otros dos sistemas, los resultados experimentales en cuanto al ordenamiento relativo de los estados excitados están parcialmente de acuerdo, invirtiéndose la simetría de éstos con respecto a nuestros resultados. Dada la dificultad experimental para determinar simetrías, la información que brinda LDA+NCA puede ser utilizada para facilitar el análisis de los efectos de campo cristalino y para interpretar las distintas curvas experimentales.

Las observaciones 1 y 2 tienen que ver con el valor de los desdoblamientos Δ_{12} y Δ_{23} y con el hecho de que la información del entorno cristalino que contiene la función hibridización (calculada con LDA) se refleja en los resultados NCA. La observación 1 es particularmente interesante. Que $CeRh_2Si_2$ tenga el mayor desdoblamiento de niveles está relacionado con la anisotropía presente en este sistema, sobre la cual hemos discutido en el capítulo 4. El origen de tal anisotropía es el valor anómalo del parámetro c/a en este sistema, que es el mayor en toda la familia de compuestos CeM_2Si_2 . Como vimos, esta anisotropía afecta la evolución de las propiedades estructurales bajo la aplicación de presión hidrostática (ver capítulo 4) y además vemos que, según estos resultados, también afecta al desdoblamiento de niveles $4f$. Más adelante, cuando analicemos la función espectral, discutiremos acerca de la influencia de la anisotropía sobre la temperatura de Kondo.

La observación 2 se cumple para todo valor de ε_f y para todos los datos experimentales de la tabla 6.1. En lo que hay discordancia es en las simetrías. Dos de los datos experimentales establecen un desdoblamiento de casi 300K entre la simetría Γ_{82} y la Γ_{81} , quedando situada entre ambas la Γ_7 . Teniendo en cuenta que en el grupo de simetría tetragonal las representaciones irreducibles Γ_{82} y Γ_{81} provienen del desdoblamiento de la representación Γ_8 en el correspondiente grupo cúbico (al elongarse la celda en la dirección z respecto de la x y la y), nos parece poco probable que tal desdoblamiento sea superior al que existe entre cualquiera de ellas y la Γ_7 , como indican los experimentos mencionados.

En cuanto al valor absoluto de los desdoblamientos existen algunas diferencias entre nuestros resultados y los experimentos. Por ejemplo, todos los datos concuerdan en un valor del orden de 220 K para el 1er excitado en $CePd_2Si_2$ mientras que nuestro resultado es del orden de 300 K. Por otro lado, los datos experimentales para $CeRh_2Si_2$ indican $\Delta_{12} \sim 300K$ mientras que nuestros cálculos establecen que este valor es del orden de 200 K. El motivo de estas diferencias está probablemente en el hecho de que la técnica LDA+NCA desprecia el efecto que tiene sobre la energía de los niveles una doble ocupación del estado

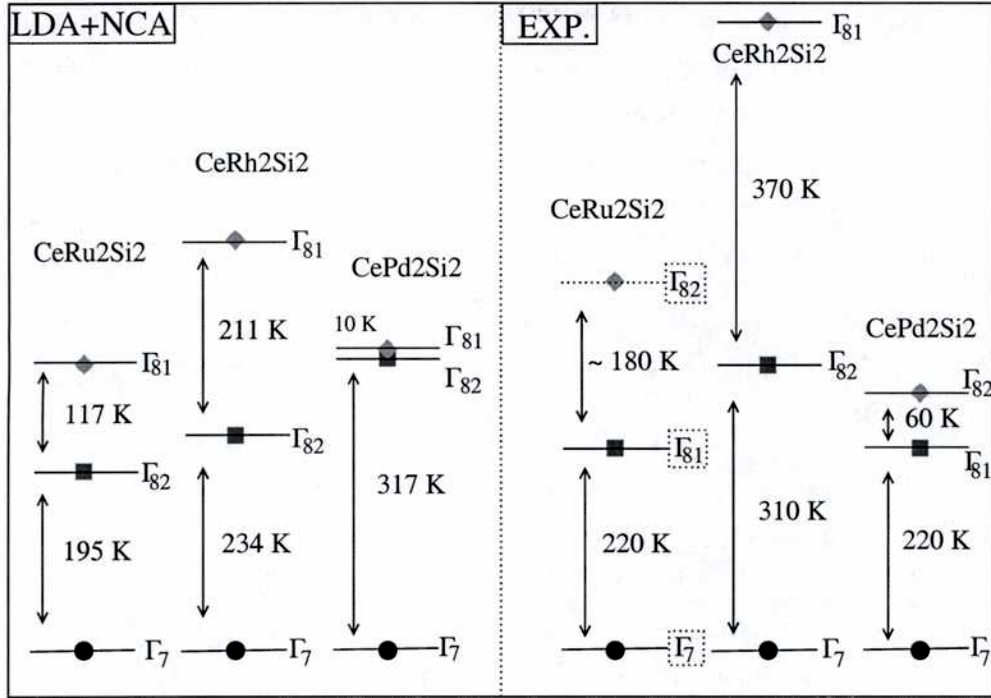


Figura 6.6: Desdoblamiento del estado $4f$ ($J = \frac{5}{2}$) por campo cristalino. A la izquierda, los resultados de los cálculos considerando el valor de ε_f igual a -2.0 eV para el $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ y -2.4 eV para $CePd_2Si_2$. A la derecha una recopilación de información experimental (la misma que en la figura 6.5). Al costado de cada nivel se indica la simetría obtenida con LDA+NCA o experimentalmente según corresponda. Ver la tabla 6.1.

$4f$, dado que resuelve el hamiltoniano de Anderson en el límite $U \rightarrow \infty$. Siguiendo a *Han et al.* (Ref. [64]) hemos calculado en forma aproximada esta corrección, usando teoría de perturbaciones hasta segundo orden. Los resultados obtenidos modifican en cierta medida el valor de los desdoblamientos. Esto último corrobora lo dicho anteriormente en el sentido de que una doble ocupación afecta la energía de los niveles. A pesar de que tales resultados siguen verificando las características principales mencionadas en las observaciones 1, 2 y 3, no los presentamos en este trabajo porque consideramos que la aproximación realizada para calcular dichos corrimientos es bastante fuerte y tampoco mejora los resultados ya discutidos.

Los resultados LDA+NCA de la figura 6.5 fueron obtenidos considerando $\varepsilon_f = -1,6$ eV para $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$. Sin embargo, los espectros de fotoemisión que estudiaremos en la sección siguiente, indican que el estado $4f$ ocupado tiene una energía que ronda los -2 eV. En la figura 6.6 presentamos los resultados obtenidos con $\varepsilon_f = -2,0$ eV para $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$, y $\varepsilon_f = -2,4$ eV para $CePd_2Si_2$.

Si bien el hecho de correr ε_f hacia energías más negativas tiene el efecto de achicar

los desdoblamientos, lo cual aumenta las diferencias con los experimentos, siguen valiendo todas las observaciones realizadas acerca de las principales características de estos resultados. La ventaja de los resultados de la figura 6.6 es que el conjunto de parámetros usado da lugar a propiedades espectrales más realistas tal como estudiaremos en detalle en la siguiente sección.

6.2.2. Estudio de la función espectral

La función espectral $\rho_f(\omega)$ es proporcional a la parte imaginaria de la función de Green y, experimentalmente, es medida por espectroscopía de fotoemisión (*photoemission spectra* (PES)) y espectroscopía inversa (*isochromat Bremsstrahlung* (BIS)). La primera técnica experimental da información sobre el espectro electrónico de los estados ocupados ($\rho_f(\omega < 0)$) y consiste en contar los electrones emitidos por una muestra al absorber fotones de determinada energía y medir la diferencia de energía entre el estado final e inicial del electrón. La segunda técnica, inyecta electrones y mide la energía de los fotones emitidos, dando información sobre el espectro de estados desocupados ($\rho_f(\omega > 0)$).

En el formalismo de bosones esclavos, la función espectral es una convolución de la función espectral del pseudo-bosón y del pseudo-fermión, dado que el proceso de, por ejemplo, destruir un electrón f implica conjuntamente crear un pseudo-bosón y destruir un pseudo-fermión. La expresión para $\rho_f(\omega)$ es:

$$\rho_f(\omega) = \frac{1 + e^{-\beta\omega}}{Z_f} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \rho_o(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega), \quad (6.19)$$

donde Z_f es la función partición del estado $4f$ que está dada por

$$Z_f(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left(\rho_o(\epsilon) + \sum_m \rho_{mm}(\epsilon) \right), \quad (6.20)$$

y las funciones espectrales por

$$\rho_o(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_o(\epsilon + i0^+)) \quad \text{y} \quad \rho_{mm}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{mm}(\epsilon + i0^+)). \quad (6.21)$$

En la referencia [88] se puede ver la deducción de la expresión de ρ_f y Z_f .

El valor del parámetro ϵ_f utilizado para estudiar las propiedades espectrales fue el mismo que se usó en los resultados de la figura 6.6.

En la figura 6.7 vemos la función espectral calculada para el sistema $CeRu_2Si_2$ para cuatro temperaturas diferentes. Existen dos grandes diferencias entre este gráfico y la

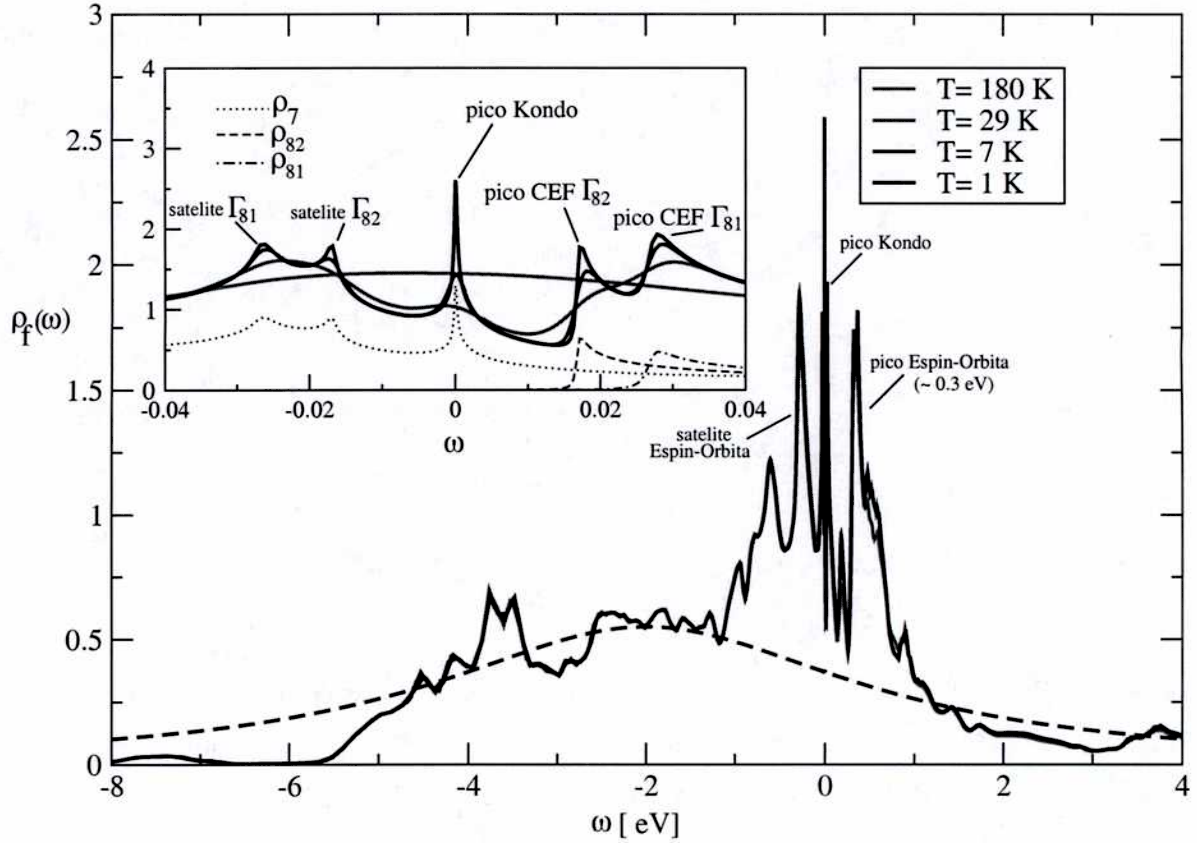


Figura 6.7: Función espectral para el compuesto $CeRu_2Si_2$ para cuatro temperaturas diferentes. Además de la resonancia de Kondo (apantallamiento del electrón en el nivel Γ_7) cerca del nivel de Fermi (0 eV), aparecen los picos CEF y Espín-Órbita en sus respectivas energías positivas Δ_{CEF} y Δ_{EO} y con sus correspondientes satélites en energías negativas. El pico de ionización del estado $4f$ está centrado en $\sim \varepsilon_f$ y sobre él se monta la estructura de la banda. Para facilitar su identificación se graficó una lorentziana centrada en ε_f (línea rayada). En el *inset* vemos el detalle de los picos de bajas energías y el desglose en densidades parciales para la curva correspondiente a la temperatura de 7 K.

densidad de estados que obtuvimos mediante el cálculo de la estructura de bandas (DOS-LDA) en el capítulo 4.3. En la DOS-LDA casi todo el peso del estado $4f$ cae por encima del nivel de Fermi contradiciendo los experimentos. Esto último fue parcialmente corregido por el método LDA+U (capítulo 5), dado que al introducir las correlaciones mediante el parámetro U se logra una posición correcta del nivel $4f$ ($\sim -\frac{U}{2}$ eV). Sin embargo, y ésta es la segunda diferencia importante, en ninguno de los dos casos, DOS-LDA y DOS-LDA+U, se describen los efectos de muchos cuerpos que sí se reflejan en la estructura de picos cercanos al nivel de Fermi de la función espectral calculada por el método LDA+NCA, y que es característica del efecto Kondo.

Interpretemos las características de la función espectral de la figura 6.7. La estructura

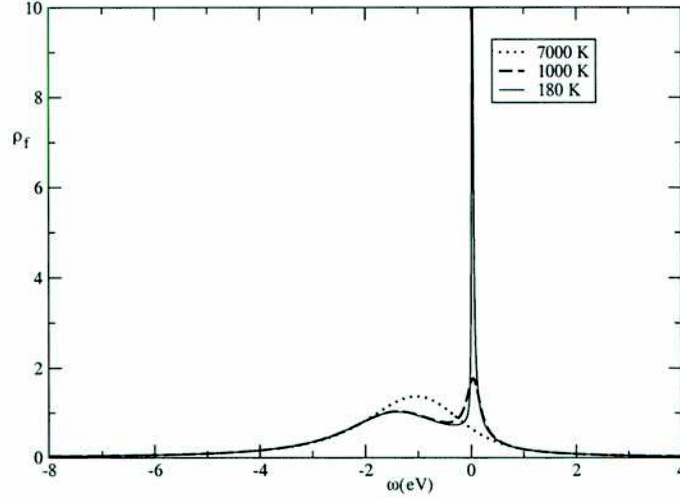


Figura 6.8: Función espectral para tres valores de temperatura de un sistema teórico con hibridización independiente de la energía y estado $4f$ totalmente degenerado.

presente en la curva a lo largo de todo el rango de energías se debe a que la función hibridización depende de la energía. Si en lugar de usar la función $\Gamma(\varepsilon)$ considerásemos a la hibridización como un parámetro independiente de ε y al nivel $4f$ totalmente degenerado con $N=14$, la función espectral que se obtiene con el método NCA es la que muestra la figura 6.8, en la que vemos la formación de dos picos a medida que baja la temperatura. Un pico a energías negativas centrado en ε_f y otro pico con su mayor peso en energías positivas, centrado en una energía del orden de T_K que corresponde a la resonancia de Kondo. Ambos picos están también presentes en la figura 6.7 para temperaturas suficientemente bajas sobre los cuales se monta la estructura de la banda que, como vimos en capítulos anteriores, es distinta en cada compuesto. Además de estos dos picos, en la figura 6.7 observamos una estructura de picos alrededor del nivel de Fermi, debido a que en nuestro método tenemos en cuenta el desdoblamiento del nivel $4f$ por efecto del campo cristalino y de Espín-Órbita a través de la hibridización. En ambas figuras está ausente el pico de energías positivas que daría cuenta de la doble ocupación del estado $4f$, y que debería estar ubicado a una energía del orden de $\sim \frac{U}{2}$. Dado que consideramos el límite $U \rightarrow \infty$ este pico no aparece en nuestros resultados.

En general, en una densidad espectral los picos con $\omega < 0$ nos indican las energías necesarias para "sacar" electrones, por ejemplo mediante una experiencia PES, mientras que los picos con $\omega > 0$ nos dan la energía necesaria para "poner" electrones en distintos estados, en este caso mediante la técnica experimental BIS. La resonancia Kondo es un pico centrado en una energía positiva. Este pico surge de la existencia de un estado de muchos cuerpos en el cual un electrón de conducción apantalla al momento magnético

del electrón $4f$ localizado. Es decir que si existe en el estado fundamental un electrón localizado en un dado nivel, éste puede ser apantallado colocando un electrón en el mismo nivel pero con distinto espín, dando lugar a la resonancia de Kondo. Esta última está ubicada en una energía del orden de T_K que corresponde a la energía necesaria para "poner" un electrón en el nivel ε_f sobre el estado fundamental, cuya energía vimos que era $\sim \varepsilon_f - T_K$.

Ahora bien, dado que existe una probabilidad muy baja pero no nula de ocupar los estados excitados del multiplete $J = \frac{5}{2}$ (con simetrías Γ_{82} y Γ_{81}) aparecen los correspondientes picos satélite con $\omega < 0$. Un dado pico satélite aparece porque ocurre un proceso en el que el electrón $4f$ salta del nivel fundamental (Γ_7) y ocupa algún nivel excitado, por ejemplo Γ_{82} . La energía involucrada es, en este último caso, del orden de $\varepsilon_7 - \varepsilon_{82} = -\Delta_{12}$ que es donde está ubicado el satélite. A su vez, estos estados $4f$ excitados, si tienen posibilidad de ser ocupados también pueden ser apantallados originando sus respectivas resonancias con energías positivas de tipo Kondo. En el *inset* de la figura 6.7 se ven los picos correspondientes al multiplete $J = \frac{5}{2}$. La física de los picos Espín-Órbita correspondientes a los niveles del multiplete $J = \frac{7}{2}$, señalados en el gráfico principal de la misma figura, es similar pero su energía característica es del orden de 300 meV's.

En el *inset* de la figura 6.7 se ve claramente cómo se "encienden" las distintas resonancias a medida que baja la temperatura, lo que implica que se comienza a conformar el estado de Kondo en el sistema. A pesar de ésto, en ninguno de los tres compuestos estudiados se logró terminar de formar este estado y nos fue imposible determinar el valor de una temperatura de Kondo en cada caso. Es decir que la técnica LDA+NCA predice incorrectamente que las temperaturas de Kondo son inferiores a 1 K, la temperatura más baja considerada en nuestros cálculos. Según la literatura, las T_K para estos sistemas son $\sim 20K$ ([84]), $\sim 35K$ ([92]), $\sim 10 K$ ([89]), para $CeRu_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$ y $CePd_2Si_2$ respectivamente. A pesar de no poder reproducir estos valores, sí obtuvimos la tendencia experimental como lo demuestra la figura 6.9. En ella vemos un detalle de la estructura de picos a energías pequeñas ($-0,1eV < \omega < 0,1eV$) de la función espectral total (ρ_f) y las distintas contribuciones que la conforman (ρ_m 's) para los tres compuestos a una temperatura de 7 K. Sólo graficamos una temperatura para facilitar la comparación. Podemos observar que la resonancia Kondo en el sistema con Rh es la más desarrollada, luego sigue la del sistema con Ru y finalmente la del Pd , indicando que, de poder alcanzar por completo el régimen de Kondo, la secuencia de T_K 's seguiría la tendencia experimental ($T_K(Rh) > T_K(Ru) > T_K(Pd)$).

En la figura 6.9, también observamos la consistencia con los resultados de los desdoblamientos por campo cristalino presentados en la sección anterior. Es decir, vemos en el $CePd_2Si_2$ una casi degeneración entre las simetrías Γ_{82} y Γ_{81} y en el $CeRh_2Si_2$, el mayor

desdoblamiento entre éstos de los tres sistemas.

Lamentablemente, los resultados obtenidos para la función espectral en la escala de energías pequeñas no pueden ser contrastados con los experimentos de fotoemisión dado que la resolución de estos últimos es generalmente menor que 150meV. La máxima resolución alcanzable es del orden de $\sim 40\text{meV}$ en experimentos de alta resolución. Compararemos nuestros resultados con los datos experimentales en ambas escalas. Primero podemos comparar la función espectral obtenida para energías altas, en donde son relevantes el pico de ionización del estado $4f$, centrado en $-\varepsilon_f$, y los picos relacionados con el efecto Espín-Órbita ($\sim -300\text{meV}$). En la figura 6.10(a) nos interesan los espectros de fotoemisión de los compuestos $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$, y en la figura 6.10(b) el correspondiente al $CePd_2Si_2$. En cada uno podemos reconocer los dos picos mencionados.

En la figura 6.11 se grafica la función espectral calculada para los tres sistemas en la escala adecuada para ser comparada con la figura 6.10. Existe un rasgo que podemos observar en este gráfico que está en acuerdo con los resultados experimentales y es la relación entre la altura del pico centrado en ε_f y del pico Espín-Órbita (EO). En particular, en el caso del $CeRu_2Si_2$ el pico en ε_f está totalmente desfigurado por la estructura irregular de la banda, pero aun así podemos afirmar que el pico EO es más alto que el primero. Esto último también es apreciable en la correspondiente curva experimental de la figura 6.10(a). Esta diferencia de alturas disminuye en el compuesto $CeRh_2Si_2$, hecho que se observa tanto en nuestros resultados como en el espectro experimental. Para el compuesto $CePd_2Si_2$ vemos que, en acuerdo con el experimento, el pico centrado en ε_f es mucho más definido que en los casos anteriores y su altura mucho mayor que la del pico EO. Esto último se debe, por un lado, a que la banda $4d$ en cada compuesto se hace más angosta a medida que se llena ($n_{4d}(Ru) < n_{4d}(Rh) < n_{4d}(Pd)$) y por lo tanto afecta en menor medida al estado $4f$. Por otro lado, vimos que la escala de Kondo del compuesto con Pd era la menor de las tres y eso hace que el pico satélite EO esté menos desarrollado.

Finalmente, en la figura 6.12 podemos comparar nuestros resultados obtenidos por LDA+NCA para el sistema $CeRu_2Si_2$ a una temperatura de 29 K con un experimento de alta resolución ($\sim 40\text{meV}$) en el que se pudo obtener información no sólo sobre la escala EO sino también sobre la del campo cristalino CEF[84]. Además podemos comparar nuestra curva con otra teórica en la que se calcula la función espectral con el método NCA ajustando los distintos parámetros (ε_f , Δ_{12} , Δ_{23} , Γ). En el cálculo mencionado no se considera la dependencia de la hibridización con la energía sino que se le asigna un valor constante y por lo tanto, se deben determinar los valores de Δ_{12} y Δ_{23} para ajustar

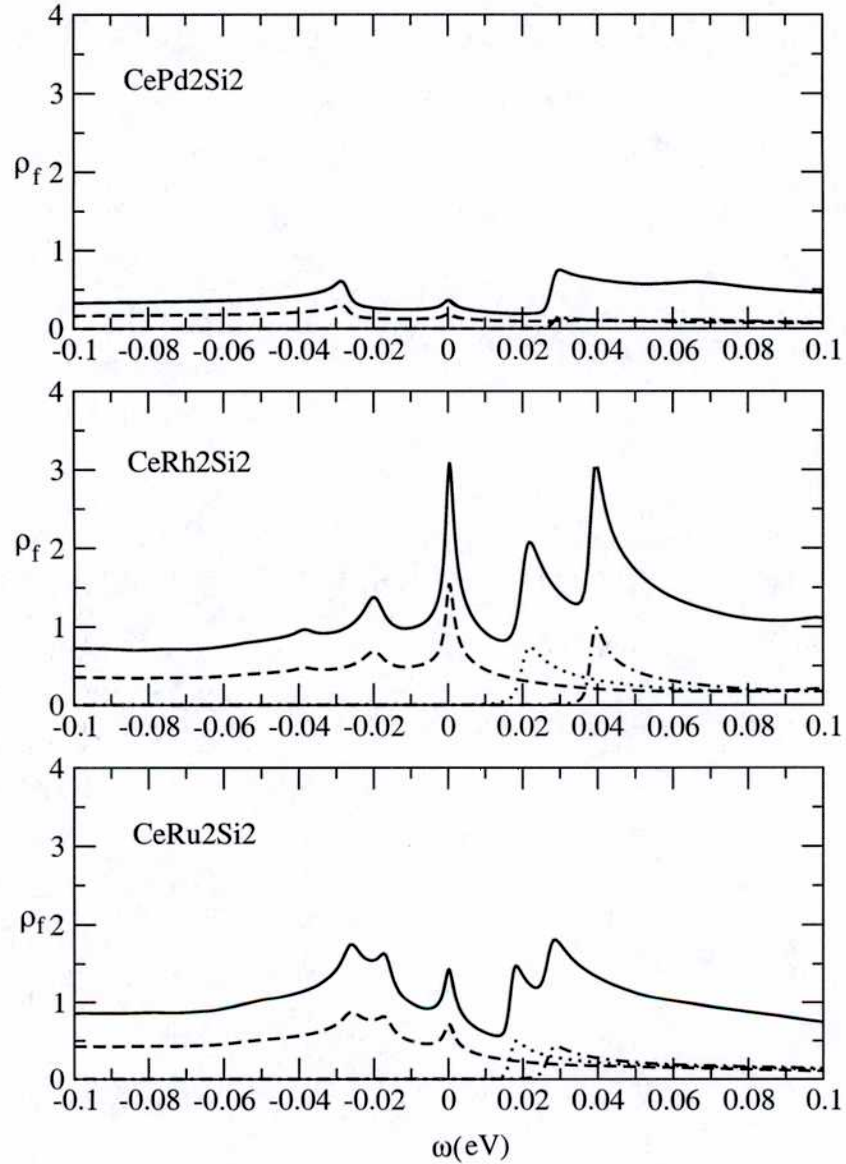
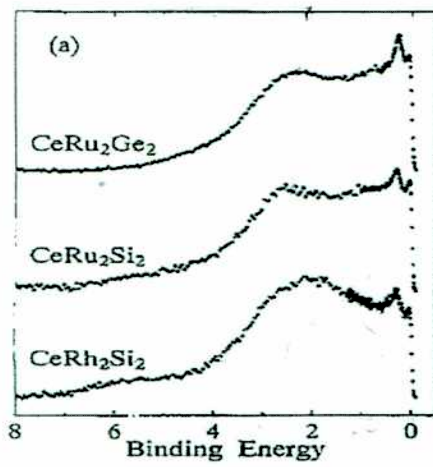
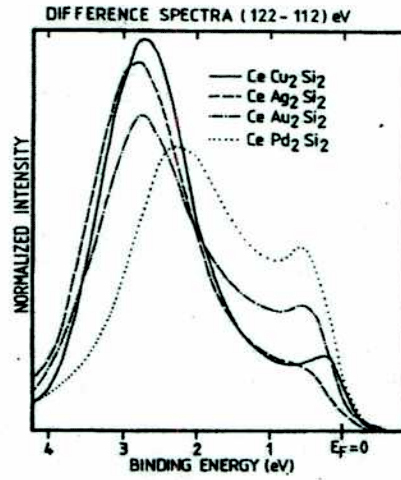


Figura 6.9: Función espectral de los sistemas $CePd_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$ y $CeRu_2Si_2$ graficada en una escala de energías que permite observar los efectos de campo cristalino. La temperatura correspondiente a estos gráficos es 7K. La curva en negro es la función espectral total mientras que las curvas rayada, punteada y raya-punto son las distintas componentes ρ_7 , ρ_{82} y ρ_{81} respectivamente.



(a)



(b)

Figura 6.10: Espectro de fotoemisión $4f$ del Ce para los sistemas (a) $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ (Ref. [83]) y (b) $CePd_2Si_2$ (Ref. [94]) entre otros. La baja resolución de este tipo de experiencias (en estos casos $> 150\text{meV}$) dificulta la comparación con los cálculos.

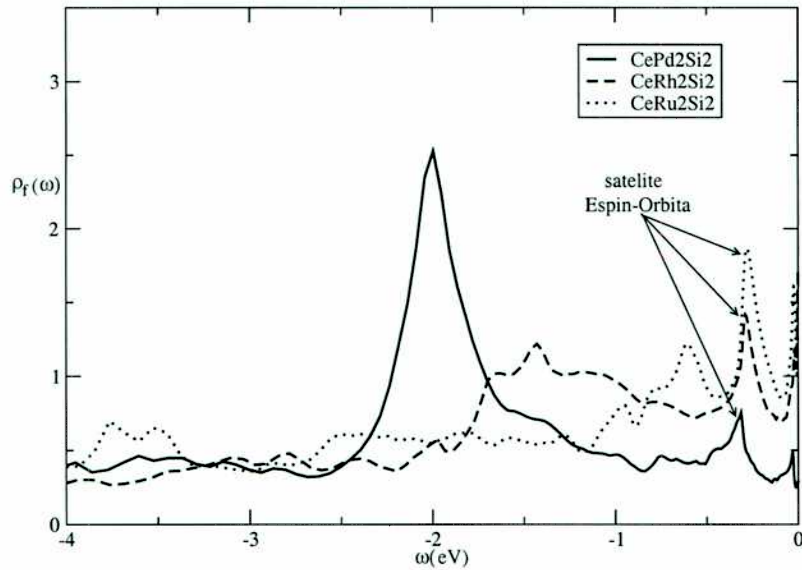


Figura 6.11: Función espectral de los tres sistemas en una escala que permite comparar con espectros de fotoemisión PES de la figura 6.10.

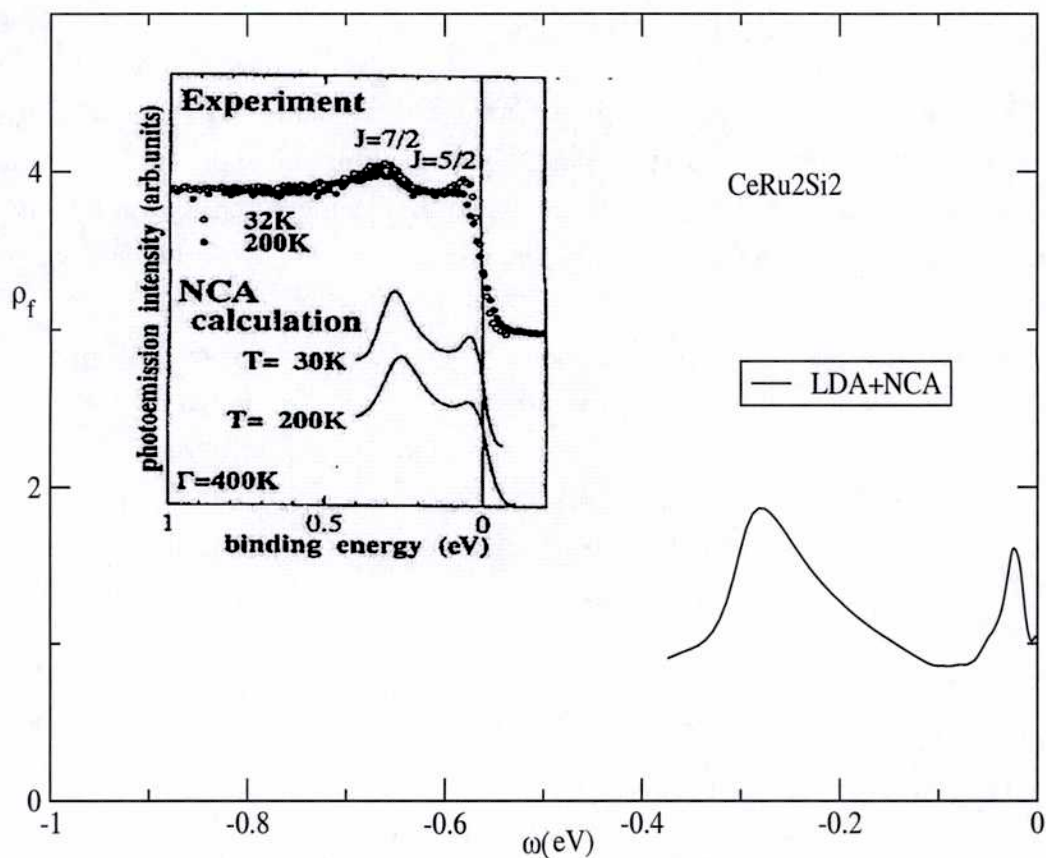


Figura 6.12: Función espectral del CeRu_2Si_2 a una temperatura de 29 K. *Inset*: experimento de alta resolución para el mismo compuesto y otros cálculos teóricos realizados con la técnica NCA ajustando la curva experimental con distintos parámetros (ver Ref. [84]).

el espectro experimental. En este nivel de resolución el acuerdo de nuestros resultados es bastante bueno tanto con los experimentos como con la curva teórica mencionada (que proviene de un ajuste de parámetros).

6.3. Resumen de resultados

La técnica mixta LDA+NCA permite calcular el desdoblamiento de niveles por efecto del campo cristalino, obtener la simetrías del estado fundamental y de los excitados y estudiar las propiedades espectrales de un sistema fuertemente correlacionado debido a que combina la información detallada de la estructura de bandas con la fenomenología de muchos cuerpos.

Los espectros de niveles obtenidos para los compuestos bajo estudio presentan las siguientes características independientemente del valor del parámetro ε_f utilizado:

- 1) El compuesto $CeRh_2Si_2$ tiene el mayor desdoblamiento total de niveles del multiplete $J = \frac{5}{2}$ entre los tres sistemas estudiados.
- 2) El 1er y 2do excitado del compuesto $CePd_2Si_2$ están casi degenerados.
- 3) La simetrías del nivel fundamental, 1er y 2do excitado es Γ_7 , Γ_{82} y Γ_{81} respectivamente en todos los casos.

Los resultados 1) y 2) están en acuerdo con toda la información experimental disponible, mientras que el resultado 3) tiene acuerdo parcial. Resulta difícil comparar el resultado 3) con los experimentos debido a las contradicciones existentes en estos últimos. Consideramos que esta técnica de cálculo tiene valor predictivo y proporciona información de gran utilidad para realizar los ajustes de las curvas experimentales cuando es necesario tener en cuenta el efecto del campo cristalino.

El estudio de la función espectral se dividió en tres escalas de energía que podemos llamar escala ε_f ($\sim -2\text{eV}$), escala EO ($\sim -0,3\text{eV}$) y escala CEF ($\sim -0,01\text{eV}$), de las cuales sólo fue posible una comparación con los experimentos de las primeras dos debido a los límites de resolución impuestos por los experimentos de fotoemisión. Podemos sintetizar los siguientes resultados:

4) En la escala ε_f la diferencia de altura entre el pico centrado en ε_f y el pico EO disminuye en el sentido $Pd \rightarrow Rh \rightarrow Ru$. Esto último también es observado en los espectros experimentales de fotoemisión. La explicación de esta observación es que la dispersión de la banda $4d$ aumenta en este mismo sentido. Esta información está contenida en la función de hibridización y este efecto es transferido al estado $4f$ por hibridización (valga la redundancia).

5) La función espectral en la escala EO fue comparada con un experimento de alta resolución y con otros cálculos teóricos NCA, observándose un buen acuerdo en general.

6) Las propiedades espectrales observadas en la escala CEF reflejan la tendencia experimental para las temperaturas de Kondo, es decir $T_K(Rh) > T_K(Ru) > T_K(Pd)$.

Parte de los resultados de este capítulo aparecen publicados en la referencia [95], el resto de los resultados forman parte de un trabajo actualmente en preparación que será enviado

a publicar [80].

Capítulo 7

Conclusiones generales

La física de los compuestos de *Ce* es particularmente interesante porque para comprenderla es necesario conocer distintos aspectos de sus propiedades electrónicas y es esto lo que nos propusimos en un principio. En esta tesis vimos que en el mundo de los *Ce*'s no podemos prescindir de la información que brindan los métodos de primeros principios ni del complejo mapa de interacciones electrónicas de muchos cuerpos.

En la primera parte realizamos cálculos de primeros principios mediante el método FP-LAPW, basado en la teoría DFT, en el que los electrones de las capas más altas forman bandas itinerantes. Comenzamos en el capítulo 3 estudiando la importancia del entorno químico y cristalino en un conjunto variado de compuestos de *Ce* y, cómo estos entornos influyen en el grado de hibridización e itinerancia del estado $4f$. Los cálculos de bandas nos permitieron establecer una relación entre el valor del momento magnético de espín de *Ce* y el grado de delocalización espacial y comprender, por ejemplo, por qué aquellos sistemas sobre los que hay indicios experimentales de la itinerancia de su estado $4f$ no presentan magnetismo mientras que en los compuestos de *Ce* con orden magnético de largo alcance, este estado es más localizado en el espacio y poco hibridizado con la banda de conducción.

Posteriormente, encaramos el estudio de los compuestos tetragonales CeM_2Si_2 , con $M = Ru, Rh$ y Pd . Dentro de la primera parte de esta tesis, los cálculos de bandas nos permitieron estudiar las propiedades estructurales y comprender el efecto que la hibridización del estado $4f$ tiene sobre ellas. Esto último fue posible porque comparamos los resultados provenientes de dos tipos de cálculos: uno en el que los electrones $4f$ forman parte de la banda de conducción y otro en el que el electrón $4f$ del *Ce* se encuentra en un nivel atómico (no hibridizado). Observamos que para poder reproducir los datos experimentales de las propiedades estructurales del equilibrio es en general conveniente tener en cuenta tal hibridización y esta información sólo puede ser contemplada por cálculos de primeros principios. Además estudiamos la evolución del parámetro c/a , de las distancias

entre los distintos átomos de la celda y del valor del momento magnético de espín del *Ce*, al aplicar presión hidrostática, que es uno de los mecanismos para variar el grado de hibridización. Este último también varía al comparar los resultados de los distintos compuestos de la serie CeM_2Si_2 que difieren en el llenado de la banda $4d$ del metal de transición *M*, n_{4d} . En base a la evolución con presión de las propiedades mencionadas y al cálculo mismo de la función hibridización, Γ , concluimos que al aumentar n_{4d} disminuye el grado de itinerancia o hibridización del estado $4f$. Es importante mencionar que la evolución con presión de las propiedades estructurales no pudieron ser contrastadas con experimentos dado que este tipo de información no es fácil de obtener experimentalmente y no existe en la literatura. El interés en este tipo de resultados radica en que pueden contribuir a interpretar otras mediciones experimentales en términos de la competencia entre las interacciones de tipo Kondo y RKKY.

Por otro lado, tanto nuestros cálculos como los experimentos indican que el parámetro c/a en el compuesto $CeRh_2Si_2$ tiene un valor anómalamente grande. Esto explica que el sistema $CeRh_2Si_2$ se comporte de manera distinta a los demás en cuanto la evolución del c/a con presión, la cual no resulta ser sensible a la presencia de los electrones $4f$, es decir, no importa cuán hibridizado sea este estado.

Existe una controversia en la literatura acerca de la verdadera naturaleza (itinerante o localizada) del estado $4f$ $CeRh_2Si_2$. Por ejemplo, el alto valor de la temperatura de Néel (T_N) y del momento magnético es asociado a un estado $4f$ localizado, mientras que la evolución de T_N con presión y la alta temperatura Kondo en este sistema se condicen con un estado hibridizado, o al menos más hibridizado que otros compuestos de la familia CeM_2Si_2 . Nuestros resultados establecen claramente cuál es el grado de hibridización de los sistemas estudiados y vimos que $CeRh_2Si_2$ no es ni el más hibridizado ni el más localizado. Probablemente, la explicación a las anomalías observadas experimentalmente dentro de la serie esté en la anisotropía de este compuesto debido al alto valor del c/a .

En la segunda parte de esta tesis, continuamos el estudio de estos compuestos tetragonales pero teniendo en cuenta los efectos de correlación y las interacciones electrónicas propias de sistemas de muchos cuerpos que no son contempladas en los cálculos de bandas.

En primer lugar introducimos la correlación a través del método LDA+U, cuyas ventajas respecto de LDA son que se puede calcular el momento magnético orbital y que corrige la energía del estado $4f$ generando una densidad de estados más realista. Sin embargo, este método sigue siendo una teoría de campo medio y no puede describir la física de muchos cuerpos que da lugar a las excitaciones de bajas energías como es el efecto Kondo.

Finalmente, mediante la técnica mixta LDA+NCA logramos combinar dos aspectos que son determinantes a la hora de comprender la física de los compuestos de *Ce*: la estructura electrónica que absorbe la información del entorno químico y cristalino y las

excitaciones de bajas energías que mencionamos antes. El nexo entre el mundo de las "bandas" y el mundo de los "muchos cuerpos" es la función hibridización Γ . Esta última es calculada por primeros principios (LDA) y utilizada en el hamiltoniano de Anderson que es resuelto por el método de expansión en N grande en el límite de $U \rightarrow \infty$ (NCA), siendo N la degeneración del estado $4f$.

La técnica LDA+NCA nos permitió calcular los desdoblamientos por efecto del campo cristalino y establecer la simetría del estado fundamental y de los excitados. Nuestros resultados indican que la simetría del estado fundamental, del 1er y 2do excitado es Γ_7 , Γ_{82} y Γ_{81} respectivamente. Ésto es indistinto en los tres sistemas estudiados e independiente del valor utilizado para el único parámetro libre de esta técnica que es la energía del nivel $4f$, ϵ_f (consultar la notación de las simetrías en la figura 4.6 del capítulo 4.3). El acuerdo con los experimentos es parcial. Aparentemente existe bastante error en la determinación experimental de dichas simetrías en vista de que hay información contradictoria en la literatura. En este punto nuestros resultados aportan información que puede ser esclarecedora.

En cuanto al valor de los desdoblamientos por campo cristalino podemos mencionar dos características que prevalecen independientemente del valor de ϵ_f utilizado. Éstas son que el compuesto $CeRh_2Si_2$ presenta el mayor desdoblamiento total entre los tres sistemas y que el primer y segundo excitado del compuesto $CePd_2Si_2$ están prácticamente degenerados. Estas dos características están en total acuerdo con los experimentos. Sin embargo vimos que el valor absoluto de los desdoblamientos sí depende de la elección de ϵ_f . Observamos que se reproducen mejor los resultados experimentales si ϵ_f vale -1.6 eV para $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ y -2.4 eV para $CePd_2Si_2$. Sin embargo, $\epsilon_f = -1.6$ eV es un valor que no es consistente con los espectros de fotoemisión y consideramos más realistas los resultados provenientes de los cálculos con $\epsilon_f = -2.0$ eV para esos dos compuestos. Adjudicamos las diferencias entre nuestros resultados y los experimentos a que esta técnica desprecia la doble ocupación del nivel $4f$ ($U \rightarrow \infty$), hecho que comprobamos afecta el valor de los distintos niveles $4f$. A pesar de todo, estos resultados respetan la tendencia experimental y dan lugar a propiedades espectrales que están en buen acuerdo con los experimentos. Por otro lado, los resultados del método LDA+U del capítulo 5 explican el por qué es necesario elegir una energía más negativa para el compuesto con Pd , dado que vimos que el nivel $4f$ en los compuestos $CeRu_2Si_2$ y $CeRh_2Si_2$ es atraído hacia energías mas positivas por un efecto de hibridización $4f-4d$.

La interpretación de los distintos picos de la función espectral permitió analizar el efecto Kondo en estos sistemas. Dividimos el estudio en tres escalas de energía: altas, intermedias y bajas. Las dos primeras presentaron buen acuerdo con los espectros de fotoemisión. La escala de bajas energías no pudo ser comparada con los experimentos

debido al límite de resolución impuesto por estos últimos.

Concluimos que la diferencia de alturas entre el pico centrado en ε_f y el pico asociado al efecto Espín-Órbita tiene que ver con la dispersión de la banda $4d$ del metal de transición.

En el rango de temperaturas estudiado (hasta 10000 K aproximadamente) observamos cómo se empieza a desarrollar el estado Kondo cuando baja la temperatura, pero éste no termina de formarse completamente. O mejor dicho, la técnica LDA+NCA predice en forma incorrecta que las temperaturas Kondo en los tres sistemas es inferior a 1K. Existe bastante consenso en la literatura que tales valores son $\sim 20\text{K}$, $\sim 35\text{K}$, $\sim 10\text{K}$, para CeRu_2Si_2 , CeRh_2Si_2 y CePd_2Si_2 respectivamente.

Sin embargo, la función espectral en la escala de bajas energías, en la cual se vislumbran los picos Kondo, permitió confirmar la tendencia experimental en las temperaturas Kondo (T_K) de los tres sistemas, es decir $T_K(\text{Rh}) > T_K(\text{Ru}) > T_K(\text{Pd})$.

Resulta curioso el hecho de que la temperatura Kondo del sistema con *Rh* sea la mayor de las tres. Los primeros modelos propuestos para describir el efecto Kondo establecían que $T_K \propto \exp(-\frac{1}{T})$ (ver ecuación 1.3 del capítulo 1). Si aplicáramos esta relación a nuestros sistemas tetragonales, considerando que la hibridización disminuye con el llenado de la banda $4d$ como mencionamos arriba, deberíamos esperar la siguiente relación para las temperaturas Kondo $T_K(\text{Ru}) > T_K(\text{Rh}) > T_K(\text{Pd})$. Sin embargo, esto no ocurre, y se debe a que en estos modelos no tenían en cuenta el efecto del campo cristalino, que parece afectar según indican nuestros resultados el valor T_K . Por lo tanto, el hecho de que $T_K(\text{Rh})$ sea la mayor en la serie, no implica que CeRh_2Si_2 sea el más hibridizado. No podríamos haber arribado a estas conclusiones si no hubiéramos combinado la información de la estructura electrónica a través de la función hibridización con las interacciones de muchos cuerpos presentes en el modelo de Anderson. Es decir, la técnica LDA+NCA resultó ser una herramienta valiosa por su poder predictivo para estudiar sistemas fuertemente correlacionados desde primeros principios sin dejar de tener en cuenta el tratamiento dinámico de las interacciones electrón-electrón.

Apéndice A

Cálculo de la función hibridización.

En el modelo de la impureza de Anderson sólo son relevantes aquellos estados de la banda de conducción que se acoplan con los estados localizados $4f$. Para descartar los estados de conducción desacoplados se reescriben los términos de acoplamiento de la ecuación 4.1 de la siguiente manera:

$$\sum_m \left(f_m^\dagger \int d\varepsilon V_m(\varepsilon) c_{\varepsilon m} + C.C. \right), \quad (\text{A.1})$$

en donde $c_{\varepsilon m}$ describe a los estados extendidos mediante la siguiente combinación lineal de los estados de la banda de conducción:

$$|\varepsilon m\rangle = \frac{1}{V_m(\varepsilon)} \sum_{k\sigma} V_{k\sigma m} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k\sigma}) |k\sigma\rangle. \quad (\text{A.2})$$

$V_m(\varepsilon)$ se define abajo. Estos nuevos estados de la ecuación A.2 son ortogonales si se cumple

$$\sum_{k\sigma} V_{k\sigma m}^* V_{k\sigma m'} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k\sigma}) = |V_m(\varepsilon)|^2 \delta_{mm'} \equiv \frac{1}{\pi} \Gamma_m(\varepsilon) \delta_{mm'}. \quad (\text{A.3})$$

La ortogonalidad se satisface si m y m' corresponden a representaciones irreducibles diferentes. El resto de los estados de conducción son elegidos de tal forma que sean ortogonales a los estados de la ecuación A.2 y no se acoplen a los estados localizados. El hamiltoniano de la ecuación 4.1 se transforma de la siguiente manera:

$$H = \sum_m \left(\int \varepsilon c_{\varepsilon m}^\dagger c_{\varepsilon m} d\varepsilon + \varepsilon_{fm} f_m^\dagger f_m + \int [V_m(\varepsilon) f_m^\dagger c_{\varepsilon m} + C.C.] d\varepsilon \right) \\ + U \sum_{m < m'} n_m n_{m'} + H_0, \quad (\text{A.4})$$

en donde H_0 contiene los estados extendidos que no acoplan con los estados $4f$ localizados.

De la expresión A.4 para H , en la nueva base de estados de la ecuación A.2 para los estados extendidos, vemos que el acoplamiento entre los estados $4f$ y los estados de la banda de conducción queda completamente descrito por la magnitud Γ_m definida en la ecuación A.3, que tiene unidades de energía. Además se puede ver de la definición de la ecuación A.2 que la densidad de estados asociada a $|\epsilon m\rangle$ integra a la unidad para energías dentro de la banda.

En este esquema, los elementos diagonales de la función de Green de una partícula para el estado localizado $|f_m\rangle$ en el límite no interactuante ($U = 0$) se escriben de la forma

$$G_{mm}(z) \equiv \left\langle f_m \left| \frac{1}{z - H} \right| f_m \right\rangle = \frac{1}{z - \epsilon_{fm} - \Delta_m(z)}, \quad (\text{A.5})$$

donde

$$\Delta_m(z) = \sum_{k\sigma} \frac{V_{k\sigma,m}^* V_{k\sigma,m}}{z - \epsilon_{k\sigma}} = \int d\epsilon \frac{|V_m(\epsilon)|^2}{z - \epsilon}. \quad (\text{A.6})$$

De la ecuación A.5, mediante una transformación de Hilbert para Δ_m se ve que

$$\begin{aligned} G_{mm}^{-1}(z - i0) &= z - \epsilon_{fm} - \int d\epsilon \frac{|V_m(\epsilon)|^2}{z - \epsilon} \\ &= z - \epsilon_{fm} - P \int d\epsilon \frac{|V_m(\epsilon)|^2}{z - \epsilon} - i\pi |V_m(z)|^2. \end{aligned}$$

Luego,

$$\pi |V_m(\epsilon)|^2 \equiv -Im \left(\frac{1}{G_{mm}(\epsilon - i0)} \right) = -Im \left[\left(\int dz \frac{\rho_{mm}(z)}{\epsilon - z - i0} \right)^{-1} \right], \quad (\text{A.7})$$

en donde ρ_{mm} es la función espectral asociada a G_{mm} en el límite no interactuante.

Lista de publicaciones

Trabajos publicados relacionados con esta tesis:

- *Ce* intermetallic compounds: A local-density-approximation classification and hybridization effects, **V.L.Vildosola** y A.M. Llois, Physical Review B, **62(11)**, 7027 (2000).
- Magnetic behaviour of $CePd_{1-x}M_x$ compounds ($M=Rh, Ni$ and Ag) within the LDA approximation, **V.L.Vildosola**, A.M. Llois, M. Weissmann y J.G. Sereni, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **236**, 6 (2001)|.
- Influence of $4f$ hybridization on the structural and electronic properties of CeM_2Si_2 ($M=Ru, Rh$ and Pd), **V. L. Vildosola**, J. Sereni y A. M. Llois, Physical Review B, **69(12)**. En prensa.
- Crystal-field splittings and Kondo effect in CeM_2Si_2 materials ($M=Ru, Rh$ and Pd), **V. L. Vildosola**, M. Alouani y A. M. Llois , Journal of Magnetism and Magnetic Materials. En prensa.
- Spectral properties and crystal field splittings in CeM_2Si_2 compounds ($M=Ru, Rh$ and Pd), **V. L. Vildosola**, M. Alouani y A. M. Llois. En preparación.

Otros trabajos publicados durante el período en que se realizó la tesis:

- Electronic and magnetic properties of the $Fe_{1-x}Co_xSi$ alloys, J. Guevara, **V.L.Vildosola**, J. Milano y A.M. Llois, Physica B, **388-391**, 320(2002).
- Half-metallicity triggers the electronic properties of inverse magnetoresistance in $Fe_{1-x}Co_xSi$ alloys, J. Guevara, **V. L. Vildosola**, J. Milano y A. M. Llois, Physical Review B. En prensa.

Agradecimientos

Quiero agradecer a las siguientes personas que colaboraron de alguna u otra forma en que se lleve a cabo esta tesis.

A Ana María por dirigirme, por enseñarme física, por contagiarme su entusiasmo por hacer física, por abrirme muchísimas puertas del mundo científico y por haber construido un grupo de trabajo del que por suerte formo parte y gracias al cual, cuando llegan los domingos a la tarde una no se siente apesadumbrada de que HAY que ir a trabajar.

A Mebarek Alouani por compartir y transmitirme sus conocimientos de física del sólido y por las buenas ideas.

A Mariana Weissmann por la claridad de sus ideas y por mostrarme que no necesariamente comprender un fenómeno físico tiene que ser algo muy difícil de entender y transmitir.

A Julián, con quien siempre voy a poder contar y con el cual espero algún día volver a trabajar y a compartir oficina, por las charlas de física y de la vida y por su ayuda incondicional.

A Javier, por el compañerismo.

Al grupo de materia condensada del CAC por el espacio de trabajo.

A Julián Sereni por motivarnos a conocer el mundo de los Cerios.

A Rubén Weht por ser una fuente inacabable de información y por ayudarme a resolver los problemas que eventualmente surgieron con el Wien2k.

A Jorge Sofo por enseñarme algunos secretos del Wien2k.

A la comunidad de usuarios del Wien2k y a sus autores, quienes a través una lista de correo electrónico no paran de responder preguntas y generaron un espacio que hace que mucha gente pueda usar el código.

A Jong Han por los programas NCA.

A Claudio por tratar de enseñarme a trabajar de manera eficiente. Por las discusiones sobre el mundo (*le monde diplomatique* mediante), por su idea de hacer un taller de computación y por compartir el llevarla a cabo y también, por los “llantos” compartidos.

A Inés por compartir junto con Claudio, el diplo con sus consecuentes discusiones y el taller de computación. Y también por compartir las alegrías, las dudas, los sueños y los

miedos durante el embarazo.

A Solange por hacer más amenas mis estadías en Estrasburgo.

A Andrea por todos los favores y como con Claudio, por los “llantos” compartidos.

Al resto de los chicos con los cuales compartí el lugar de trabajo, los almuerzos y un tercio de mi vida durante los últimos años: Yanil, Florencia, Nacho, Joaquín, Flavio, David, Leticia, Mariano y Daniel.

A Pau G. por mandarme al psicólogo.

A mis amigas del alma: Ana, Barbi, Caro, Pau y Vero. Por crecer juntas, por los consejos, por las cosas en común.

A mi familia, por su interés en mi trabajo y por la contención en los momentos difíciles.

A mi hermano, por su alegría.

A mis papás, Cristina y Alberto por ayudarme siempre. En particular, a mi mamá por cuidarme a Bruni durante la etapa de escritura y a mi papá por la alegría que le produce que yo termine esta tesis.

A Bruni por bancarse estrenar una mamá en la etapa de escritura de su tesis doctoral.

A Edu por ser mi cable a tierra, por compartir la vida, por estar siempre.

Bibliografía

- [1] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, An approach to the Many-Body Problem*. Springer, 1990.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [3] E. Weschke *et al. Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 1792, 1992.
- [4] F. Steglich *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 90-91, p. 383, 1990.
- [5] J. Kondo *Progress in Theoretical Physics*, vol. 32, p. 37, 1954.
- [6] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*. Plenum Press, 1990.
- [7] A. C. Hewson, *The Kondo problem to heavy fermions*. David Edwards and David Melville, Cambridge University Press, 1993.
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [9] P. W. Anderson *Physical Review*, vol. 124, p. 41, 1961.
- [10] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff *Physical Review*, vol. 149, p. 491, 1966.
- [11] H. R. Krishna-murthy, K. G. Wilson, and W. Wilkins *Physical Review Letters*, vol. 35, p. 1101, 1975.
- [12] P. Fulde *Journal of Physics F: Met. Phys.*, vol. 18, p. 601, 1988.
- [13] K. H. Mader and W. Swift *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, p. 1759, 1968.
- [14] K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, p. 1979, 1975.
- [15] M. A. Ruderman and C. Kittel *Physical Review*, vol. 96, p. 99, 1954.
- [16] T. Kasuya *Progress Theoretical Physics*, vol. 16, p. 45, 1954.
- [17] K. Yosida *Physical Review*, vol. 106, p. 893, 1957.

- [18] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical Review B*, vol. 136, p. 13864, 1964.
- [19] J. P. Perdew , S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha *Physical Review Letter*, vol. 82, p. 2544, 2000.
- [20] W. Kohn and L.J. Sham *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [21] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Propertie*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, SBN 3-9501031-1-2., 1999.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, and B.Trickey *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, p. 399, 1990.
- [24] H. L. Skriver, *The LMTO method:Muffin-Tin Orbitalsand Electronic Structure*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [25] J. C. Slater *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [26] J. C. Slater *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [27] D. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*. Kluger Academic Publishers Boston/Dordrecht/London, 1994.
- [28] J. P. Declaux *Comp. Phys. Comm.*, vol. 1, p. 216, 1969.
- [29] D. Koelling and B. N. Harmon *J. Phys. C:Sol. St. Phys.*, vol. 10, p. 3107, 1977.
- [30] J. P. Perdew , S. Burke, and M. Ernzerhof *Physical Review Letter*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [31] G. W. Pratt *Physical Review*, vol. 88, p. 1217, 1952.
- [32] D. Singh, H. Krakauer, and C.-S. Wang *Physical Review B*, vol. 34, p. 8391, 1986.
- [33] C.-L. Fu and K.-M. Mo *Physical Review B*, vol. 28, p. 5480, 1983.
- [34] M. Methfessel and A. T. Paxton *Physical Review B*, vol. 40, p. 3616, 1989.
- [35] P. E. Blachl, O. Jepsen, and O. K. Andersen *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [36] C. M. Varma *Rev. Mod. Phys.*, vol. 48, p. 219, 1976.

- [37] P. Watcher, *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, vol. 19. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, and G. R. Chopin, 1994.
- [38] A. Jayaraman, *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, vol. 2. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, and G. R. Chopin, 1979.
- [39] A. Jayaraman *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, p. 368, 1970.
- [40] J. G. Sereni, E Beaurepaire, and J. P. Kappler *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 3747, 1993.
- [41] J. P. Kappler *et al.* *J. Less-Common Met.*, vol. 111, p. 261, 1985.
- [42] A. Delin *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 10175, 1997.
- [43] J. G. Sereni, *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, vol. 15. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, Elsevier Science, British Vancouver, 1991.
- [44] H. Ibach and H. L \tilde{A} $\frac{1}{4}$ th, *Solid State Physics*. Springer Verlag Berlin, 1991.
- [45] V. L. Vildosola and A. M. Llois *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 7027, 2000.
- [46] V.L.Vildosola, A.M. Llois, M. Weissmann, and J.G. Sereni *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 236, p. 6, 2001.
- [47] L. C. Gupta *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 3673, 1983.
- [48] M. J. Besnus *et al.* *Solid State Commun.*, vol. 55, p. 779, 1985.
- [49] R. A. Steeman *et al.* *Solid State Commun.*, vol. 66, p. 103, 1988.
- [50] B. H. Grier *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 2664, 1984.
- [51] S. Quezel *et al.* *Solid State Commun.*, vol. 49, p. 685, 1984.
- [52] S. Araki *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 224417, 2001.
- [53] Shuzo Kawarazaki *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 4167, 2000.
- [54] P. Pedrazzini *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, p. 161, 2001.
- [55] M. Gomez Berisso *et al.* *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 314, 1998.
- [56] O. Trovarelli *et al.* *J. Alloys and Compound*, vol. 275-277, p. 569, 1998.
- [57] Hongwei Gu, Jie Tang, and Akiyuki Matsushita *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 314, 1998.
- [58] M. Gomez Berisso *et al.* *Physica B*, vol. 259-261, p. 68, 1999.

- [59] J. Tang *et al. Solid State Commun.*, vol. 109, p. 445, 1999.
- [60] D. W. Lynch and J. H. Weaver, *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, vol. 10. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring and S. Hufner, Elsevier Science, British Vancouver, 1987.
- [61] M. O. Fontes *et al. Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 11678, 1996.
- [62] A. Lacerda *et al. Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 8759, 1989.
- [63] O. Gunnarsson *et al. Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 1708, 1989.
- [64] J. E. Han, M. Alouani, and D. L. Cox *Physical Review Letter*, vol. 78, p. 939, 1997.
- [65] K. R. Lea, M. J. Leask, and W. P. Wolf *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 23, p. 1381, 1962.
- [66] V. L. Vildosola, J. G. Sereni, and A. M. Llois *Phys. Rev. B*, *en prensa*.
- [67] L. Severein and B. Johansson *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 1792, 1992.
- [68] V. L. Vildosola, *Estudio del magnetismo en compuestos de Ce y metales de transición 4d*. Tesis de licenciatura en Ciencias Físicas, UBA, 1998.
- [69] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.
- [70] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 14211, 1994.
- [71] V. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen *Phys. Rev. B.*, vol. 44, p. 943, 1991.
- [72] A. G. Petukhov *et al. Phys. Rev. B.*, vol. 67, p. 153106, 2003.
- [73] J. P. Perdew and Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, 1980.
- [74] A. Svane and O. Gunnarsson *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 1148, 1990.
- [75] A. Svane *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, p. 1248, 1994.
- [76] K. Terakura *et al. Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 4734, 1984.
- [77] V. I. Anisimov *et al. Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 16929, 1993.
- [78] O. Bengone *et al. Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 16392, 2000.
- [79] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett. *Phys. Rev. B.*, vol. 60, p. 10763, 1999.

- [80] V.L.Vildosola, M. ALouani, and A.M. Llois *En preparación*.
- [81] J. M. Wills and B. R. Cooper *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [82] R. J. Birgeneau *et al. Phys. Rev. B*, vol. 8, p. 5345, 1973.
- [83] S. Imada *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 177-181, p. 387, 1998.
- [84] M. Tsunekawa *et al. Solid State Commun.*, vol. 103, p. 659, 1997.
- [85] N. E. Bickers *Rev. Mod. Phys.*, vol. 59, p. 845, 1987.
- [86] F. Zhang and T. K. Lee *Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 1556, 1984.
- [87] P. Coleman *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 3035, 1984.
- [88] N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 2036, 1987.
- [89] N. H. van Dijk *et al. Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 8922, 2000.
- [90] A. Severing, E. Holland-Moritz, and B. Frick *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 2557, 1989.
- [91] H. Abe *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 177-181, p. 479, 1998.
- [92] R. Settai *et al. J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 66, p. 2260, 1997.
- [93] G. Zwicknagl *Adv. Phys.*, vol. 41, p. 203, 1992.
- [94] R. D. Parks *et al. Phys. Rev. B*, vol. 27, p. 6052, 1983.
- [95] V.L.Vildosola, M. ALouani, and A.M. Llois *J. Magn. Magn. Mater., en prensa*.