



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

## **Estudio de la Estructura Electrónica de superconductores del tipo $Ba_4Fe_{(5-x)}M_xAs_8$ en presencia de dopantes (M= Rh y Pd)**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**ING. RONALD COLUMBIÉ LEYVA**

**TUTOR PRICIPAL:**

**DR. C. ILYA KAPLAN SAVITSKY**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

**DR. JACQUES SOULLARD SAINTRAIS**

**INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

**DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico con especial cariño a mis compañeros cubanos que tan valientemente han elevado anclas. Juntos hemos venido a parar a esta hermosa nación que nos ha acogido.

A mis padres que siempre me han aconsejado de la mejor manera posible.

A mis familiares que desde la distancia se han preocupado en todo momento.

A mi familia Matancera, siempre tan atentos conmigo.

Y a mí adorada esposa, por su paciencia, dedicación, compromiso y comprensión.

A todos muchas gracias por estar ahí y aquí.

## AGRADECIMIENTOS

Este esfuerzo de dos años y algo, no hubiera sido posible sin las personas a las que tan grandemente les estoy agradecido.

En primer lugar, a mis tutores que me han tenido paciencia.

Ilya, le agradezco que me haya compartido una pequeña parte de sus vastos conocimientos.

Jacques, gracias por enseñarme tanto del maravilloso mundo del *input*.

Roberto, gracias por recordarme constantemente la importancia de una buena lectura.

Al CONACyT por su apoyo en la realización de la maestría.

A los muchachos de súper-cómputo a quienes no conozco personalmente, pero sin cuyo trabajo esto no sería posible.

Muchas gracias a mis profesores de la maestría pues me inculcaron conocimientos nuevos y valiosos. En especial al Dr. Geffroy por sus mañanas llenas de café y galletas y por los conocimientos de termodinámica.

A todos(as) muchas gracias

*“El misterio es la cosa más bonita que podemos experimentar.*

*Es la fuente de todo arte y ciencia verdadera”*

***Albert Einstein***

## RESUMEN

Tras el descubrimiento de la superconductividad muchas han sido las interrogantes a las que el ser humano ha buscado respuestas. Durante el transcurso del siglo XX se desarrollaron diversas teorías y fueron confirmadas muchas por experimentos. Entre los estudios más recientes, se encuentran los relacionados con los superconductores de la familia del hierro [1, 2]. Trabajos relacionados con este tema han sido efectuados por *J. Soullard* y *I. Kaplan* [3, 4]. Como continuación de estos estudios se presenta este trabajo. El problema que se plantea es que se desconoce la estructura electrónica del  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  al ser dopado con Rh o Pd. Por lo que el objetivo que se propone es: estudiar la estructura electrónica del superconductor  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  al ser dopado con Rh y Pd. Este estudio se realizará empleando una metodología desarrollada por *I. Kaplan et al.* [5, 6] denominada método de cúmulo embebido al nivel de Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2).

En el trabajo se hace un recorrido sobre la historia de la superconductividad. Se mencionan las características de estos materiales y se hace un bosquejo sobre el estado del arte concerniente a los superconductores de la familia del Fe.

Luego se expone el método para el cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos y también la metodología empleada para este caso particular, el ECM-MP2.

Los resultados obtenidos muestran que existe una transferencia de carga desde los átomos vecinos, As, hacia el átomo central Rh o Pd al ser sustituido el Fe central. Además, existe una independencia entre la transferencia de carga y de espín. Aparecen orbitales con carga sin densidad de espín y orbitales sin carga con densidad de espín. Concluyendo que es posible que el mecanismo de superconductividad en este material sea el propuesto por Anderson [7, 8] en su teoría RVB.

# Índice general

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I. SUPERCONDUCTORES. DESCUBRIMIENTO, TEORÍAS Y ACTUALIDAD</b> .....	<b>5</b>
INTRODUCCIÓN .....	6
1.1 LA SUPERCONDUCTIVIDAD .....	6
1.2 ASPECTOS CRUCIALES EN LA HISTORIA DE LOS SUPERCONDUCTORES .....	9
1.3 LOS SUPERCONDUCTORES DE LA FAMILIA DEL HIERRO .....	12
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	15
<b>CAPÍTULO II. MÉTODOS DEL CÁLCULO CUÁNTICO DE SISTEMAS MULTIELECTRÓNICOS</b> .....	<b>17</b>
INTRODUCCIÓN .....	18
2.1. LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER .....	18
2.2 EL MODELO DE HARTREE-FOCK .....	23
2.3 EL MODELO DE COMBINACIÓN LINEAL DE ORBITALES MOLECULARES .....	27
2.4 LOS MÉTODOS UHF Y ROHF .....	30
2.5. TEORÍA DE PERTURBACIÓN DE MÖLLER-PLESSET .....	31
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	35
<b>CAPÍTULO III. EL MÉTODO DE CÚMULO EMBEBIDO AL NIVEL MÖLLER-PLESSET DE ORDEN 2 (ECM-MP2)</b> .	<b>36</b>
INTRODUCCIÓN .....	37
3.1. METODOLOGÍA .....	37
3.2. POTENCIAL DE MADELUNG .....	38
3.3. EL CÚMULO CUÁNTICO .....	39
3.4. CÁLCULOS CUÁNTICOS DEL CÚMULO .....	43
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	45
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>46</b>
INTRODUCCIÓN .....	47
4.1. EL ESTADO BASE .....	47
4.2. ANÁLISIS POBLACIONAL DE DISTRIBUCIÓN DE CARGA EMPLEANDO EL ANÁLISIS DE ORBITAL DE ENLACE NATURAL (NBO) .....	49
4.2.1. Caso, cristal puro .....	51
4.2.2. Caso Rh, análisis de la población de carga de los orbitales. ....	52
4.2.3. Caso Pd, análisis de la población de carga de los orbitales.....	53

4.3.	ANÁLISIS POBLACIONAL DE DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ESPÍN EMPLEANDO EL ANÁLISIS DE NBO .....	56
4.3.1.	Caso, cristal puro .....	58
4.3.2.	Caso Rh, análisis de la población de densidad de espín en los orbitales. ....	58
4.3.3.	Caso Pd, análisis de la población de densidad de espín en los orbitales. ....	59
	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	60
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>62</b>
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>64</b>

## FIGURAS

<b>Fig. 1</b> Resistencia eléctrica ( $\Omega$ ) vs Temperatura (K). Transición del Hg al estado superconductor. Tomado de [25].	7
<b>Fig. 2</b> Tabla periódica de los elementos químicos que presentan transición al estado superconductor. En azul los metales superconductores. En rojo se presentan otros superconductores bajo altas presiones conocidos hasta 1980. Se presenta su $T_c$ (K). Tomado de [27].	8
<b>Fig. 3</b> Efecto Meissner, (a) Existencia de campo magnético en el interior de un superconductor para $T > T_c$ (b) El campo magnético es expulsado del interior del superconductor para $T < T_c$ y $B < B_c$ . Tomado de [28].	9
<b>Fig. 4</b> Temperatura de transición como función de la concentración $x$ .	15
<b>Fig. 5</b> Estructura del cúmulo. Las direcciones correspondientes son "a" horizontal, "b" vertical y "c" es perpendicular al plano representado. Tomado de [3].	41
<b>Fig. 6</b> La celda unitaria. Tomado de [2].	41
<b>Fig. 7</b> Ciclo de iteración para alcanzar la auto-consistencia al calcular las cargas de fondo. Tomado de [6].	43
<b>Fig. 8</b> Población de los de los orbitales $3d$ correspondiente a $Fen. n. -a$ tanto para el cristal puro como con los dopantes Rh y Pd.	55
<b>Fig. 9</b> Población de los de los orbitales $3d$ correspondiente a $Fen. n. -b$ tanto para el cristal puro como con los dopantes Rh y Pd.	56

## TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Energía del cúmulo calculada con el ECM-MP2.....	48
<b>Tabla 2.</b> Distribución de carga calculada al nivel MP2 empleando el análisis NBO para el cúmulo $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ puro y en presencia de dopantes.....	50
<b>Tabla 3.</b> Distribución de densidad de espín al nivel MP2 empleando al análisis NBO para el cúmulo $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ puro y en presencia de dopantes.....	57

# **INTRODUCCIÓN**

## INTRODUCCIÓN

Los cálculos *ab initio* han alcanzado un auge considerable asociado al desarrollo tecnológico. Estos cálculos han permitido establecer bases teóricas con aproximaciones bastantes exactas a lo que se observa en los experimentos. De esta manera se hace posible predecir el comportamiento de nuevos materiales. También es posible estudiar características físicas a nivel atómico y profundizar en las teorías que existan, de modo que se puedan ratificar o negar.

Una de las teorías altamente interesantes surgidas en el transcurso del siglo pasado fue la concerniente al fenómeno de la superconductividad. Innumerables estudios se han realizado en este campo y la publicación de los resultados ha estado distribuida por intervalos de mayor auge y otros de menor.

Recientemente ha existido una revitalización de las investigaciones en este campo del conocimiento. Se han efectuado toda una serie de estudios, tanto experimentales como teóricos tras el descubrimiento de los nuevos superconductores de la familia del hierro en 2008 por H. Hosono [1]. Estudios teóricos en los materiales superconductores de la familia del hierro [3, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 14] han mostrado la estructura electrónica y la estructura magnética a partir de cálculos de primeros principios. Los estudios experimentales [1, 2, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] han investigado en la existencia o no de superconductividad en presencia de dopantes, la anisotropía de la resistencia eléctrica, las propiedades ópticas, los diagramas de fase y el comportamiento magnético del material.

En este aspecto se cita como antecedente al presente trabajo los estudios realizados por J. Soullard y I Kaplan (ver referencia [3]). En dicho trabajo se muestra un análisis de la estructura electrónica del material  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  en presencia de Co y Ni, donde se concluye que no existe una dependencia entre la transferencia de carga y de spin, se evidencia además la aparición de carga sin spin. Como continuación de dicho trabajo se plantea la incógnita ¿Qué le sucede a la estructura electrónica del material al dopar con elementos del mismo grupo, pero distinto período?

El **problema científico** es que se desconoce la estructura electrónica al dopar con Rh y Pd al cúmulo  $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$  y las diferencias que aparecen con respecto al cúmulo sin dopar. Para lograr lo expuesto hasta el momento se plantea el **objetivo principal**, estudiar la estructura electrónica del superconductor  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  al ser dopado con Rh y

## INTRODUCCIÓN

Pd. Los **objetivos específicos** que se plantean son: Determinar el estado base para el cúmulo puro y en presencia de dopantes. Estudiar la transferencia de carga y de espín al introducir impurezas en el material. Analizar la composición de los orbitales del material al introducir dopantes.

Para alcanzar estos objetivos es necesario plantearse las **TAREAS DE INVESTIGACIÓN** que se definen:

1. Búsqueda bibliográfica de estudios relacionados con los métodos Hartree-Fock, teoría de las perturbaciones y estudios experimentales implementados a materiales superconductores de la familia del hierro.
2. Familiarización con el software a emplear Gaussian 09.
3. Realizar cálculos de la energía para las distintas multiplicidades para determinar el estado base del cúmulo puro y en presencia de dopantes a partir de la implementación de la metodología de cúmulo embebido al nivel de Möller-Plesset de orden 2.
4. Analizar los resultados obtenidos en particular la población de los orbitales de valencia del material.

La tesis se estructura de la siguiente manera:

**Capítulo I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad:** Se hace una reseña del descubrimiento de los superconductores. Las principales teorías físicas que describen su comportamiento. Los tipos de superconductores que existen. El descubrimiento de los superconductores basados en hierro y los principales estudios tanto experimentales como teóricos que se han realizado.

**Capítulo II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos:** Se exponen las bases teóricas de los métodos empleados en los cálculos. Se expone la aproximación de Born-Oppenheimer. También se presenta el modelo de Hartree-Fock, el modelo de combinación lineal de orbitales moleculares, los métodos UHF y ROHF y la teoría de perturbación de Möller-Plesset.

**Capítulo III. El método *Embedded Cluster* a nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2):** Se presenta la metodología empleada para la obtención de la estructura

## INTRODUCCIÓN

electrónica del cristal puro y en presencia de dopantes. Se expone la metodología para el cálculo del potencial de Madelung y para el cálculo del cúmulo cuántico.

**Capítulo IV. Resultados y Discusión:** Se exponen los resultados y se analizan.

**Conclusiones:** Se resaltan los principales resultados del trabajo.

**Referencias:** Se reconocen todos los artículos, recortes y libros consultados.

# **CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad**

# CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

## Introducción

Tras el descubrimiento de la superconductividad en 1911 por Kamerlingh Onnes [22] los físicos de todo el mundo mostraron gran interés en el fenómeno. Trataron de explicarlo desde varios puntos de vista. Las principales teorías vinieron acompañadas de la nueva visión del mundo microscópico y del surgimiento de la física cuántica. A continuación, se expone sobre el descubrimiento de los superconductores, las teorías que explican este fenómeno y su estado del arte.

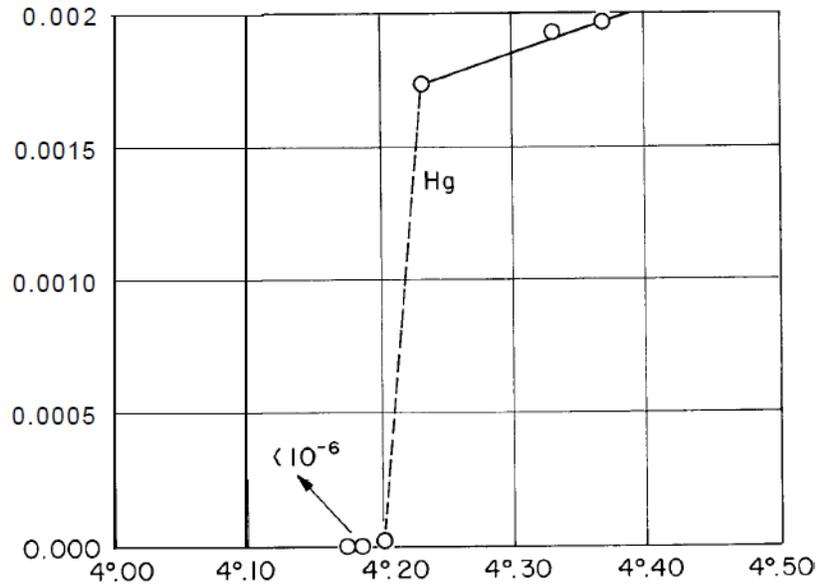
### 1.1 La Superconductividad

Sin duda alguna la competencia genera desarrollo. Una competencia que desencadenó grandes avances en las ciencias, fue la licuefacción del Helio. A finales del siglo XIX y principios del XX, varios científicos europeos se encontraban enfrascados en alcanzar bajas temperaturas, cercanas al cero absoluto. Los primeros avances los logra L. Cailletet [23] en París, quien obtuvo oxígeno líquido en 1877. En 1883 F. Wroblewski y K. Olszewski [24] de Cracovia producen también oxígeno líquido y continuaron los experimentos para obtener hidrógeno líquido. A estos intentos se incorporan K. Onnes y J. Dewar y en 1898, es este último quien primero logra licuar el hidrógeno. Quedando solamente como un gran reto, “licuar el helio”.

La fecha aclamada fue el 10 de Julio de 1908, cuando luego de 13 horas de experimentos se logra licuar helio por parte de K. Onnes [22]. Representó esto un gran paso pues permitía estudiar la estructura y propiedades de los materiales a bajas temperaturas.

Precisamente es K. Onnes quien realizando estudios de conductividad eléctrica con el Mercurio (Hg) hace un descubrimiento sorprendente. La resistencia eléctrica del material prácticamente desaparecía y esta transición no ocurría de forma gradual sino abruptamente, a diferencia de lo propuesto por los teóricos de la época (ver **Fig. 1**). Kamerlingh Onnes expresaría: *“Por tanto el Mercurio a 4.2 K ha entrado en un nuevo estado, que, de acuerdo a sus propiedades eléctricas particulares, puede ser llamado estado de Superconductividad”* [25, 26].

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad



**Fig. 1** Resistencia eléctrica ( $\Omega$ ) vs Temperatura (K). Transición del Hg al estado superconductor. Tomado de [25].

Se continuaron con los estudios de los materiales a bajas temperaturas y se siguieron descubriendo materiales que obedecían dicho comportamiento. Hacia 1980 el fenómeno de la superconductividad había sido observado en metales de transición y otros elementos de la tabla periódica como se muestra en la **Fig. 2**. Resalta que hasta la fecha de 1980 los elementos ferromagnéticos como el Fe y Ni no presentaban superconductividad.

Desde el principio, los intentos fueron encontrar materiales con una alta temperatura crítica ( $T_c$ ), pero hasta 1980 el material con  $T_c$  más elevada era el  $Nb_3Ge$ , con 23.2 K de temperatura crítica. En esta época con el fin de elevar  $T_c$  se empezaron a realizar estudios en aleaciones y los efectos de aplicar presión al material.

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

H																	He	
Li (0.06)	Be (0.03)											B	C	N	O	F	Ne	
Na (0.03)	Mg (0.05)											Al 1.19	Si 6.7	P 464.5	S	Cl	Ar	
K (0.06)	Ca (0.3)	Sc (0.01)	Ti 0.39	V 5.3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu (0.01)	Zn 0.9	Ga 1.09	Ge 5.4	As 0.5	Se 6.9	Br	Kr	
Rb (0.01)	Sr (0.3)	Y 1.5, 2.7	Zr 0.56	Nb 8.2	Mo 0.92	Tc 7.8	Ru 0.5	Rh (0.09)	Pd (0.01)	Ag (0.01)	Cd 0.65	In 3.4	Sn 345.3	Sb 3.6	Te 4.5	I	Xe	
Cs 1.5	Ba 185.2	La 48-59	Hf (0.08)	Ta 4.4	W 0.01	Re 1.7	Os 0.65	Ir 0.14	Pt (0.01)	Au (0.01)	Hg 4.15 3.95	Tl 2.39 1.45	Pb 7.2	Bi 3.9 2.05	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Ce 1.7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 91-97		
			Th 1.37	Pa 1.3	U 0.2	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

**Fig. 2** Tabla periódica de los elementos químicos que presentan transición al estado superconductor. En azul los metales superconductores. En rojo se presentan otros superconductores bajo altas presiones conocidos hasta 1980. Se presenta su  $T_c$  (K).

Tomado de [27]

Se descubren en el transcurso de la década de 1980 nuevos superconductores pertenecientes a una clase completamente diferente de materiales. En 1986 se descubren los superconductores de alta  $T_c$  de la familia del Cu, denominados cupratos. Este nuevo material exhibía un comportamiento diferente a los superconductores tradicionales (para mayor información revisar [26] secciones 1.2, 13.5, 13.6 y 14.4).

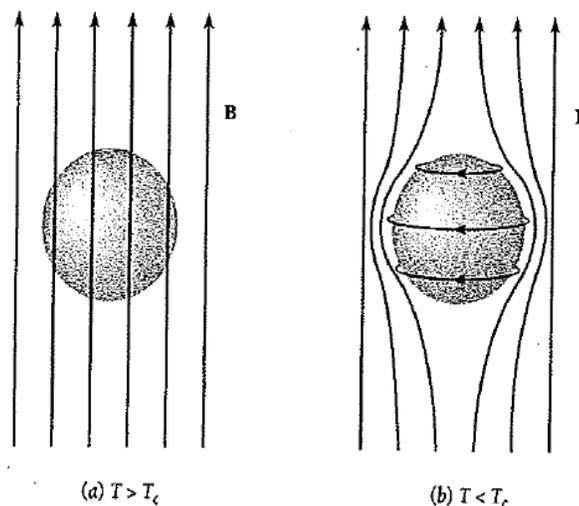
En el año 2008 el grupo de trabajo de Hideo Hosono [1] reporta un nuevo compuesto de la familia del Fe con propiedades superconductoras con  $T_c = 26$  K. Siendo esto de gran interés en la actualidad, pues algunos cristales de la familia se pueden obtener con relativa sencillez en el laboratorio. Es importante hacer notar que estos materiales presentan propiedades magnéticas y actualmente se encuentran en estudio.

# CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

## 1.2 Aspectos cruciales en la historia de los superconductores

A partir del descubrimiento de la superconductividad se han ido formulando características y teorías que intentan explicarla. Como ya se expuso, en los superconductores desaparece la resistividad  $\rho(R)$  al alcanzar una temperatura crítica como se mostró en la **Fig. 1** [22].

Luego en 1933 Meissner y Ochsenfeld [22, 28] observan un comportamiento diamagnético en superconductores de tipo I. Ellos demuestran que el material por debajo de la temperatura crítica se vuelve un diamagnético perfecto (en el caso de los superconductores de tipo I). Esto se puede apreciar en la **Fig. 3**.



**Fig. 3** Efecto Meissner, (a) Existencia de campo magnético en el interior de un superconductor para  $T > T_c$  (b) El campo magnético es expulsado del interior del superconductor para  $T < T_c$  y  $B < B_c$ . Tomado de [28]

Gorter y Casimir [29] en 1934 introducen el modelo de dos fluidos que ayuda a comprender mejor la superconductividad. Planteaban que la densidad total de electrones  $\rho = \rho_n + \rho_s$ , donde  $\rho_n$  es la densidad de electrones normales y  $\rho_s$  la densidad de electrones superconductores. Su estudio partía del análisis termodinámico del fenómeno de la superconductividad a temperaturas inferiores a  $T_c$ .

La teoría fenomenológica de los hermanos Fritz y Hans London [30] ve la luz en 1935, donde se describe el efecto de Meissner como una expulsión del flujo magnético desde el interior del superconductor. Plantean las ecuaciones electromagnéticas

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

fundamentales de los superconductores alcanzando una formulación más general de la Ley de Ohm que permite la comprensión del efecto Meissner. Más tarde Alfred B. Pippard [31] propondría una modificación no local de la teoría de los London sobre la base de experimentos en el fenómeno de penetración e introduce un parámetro de orden  $\xi_0$ .

El efecto isotópico para los materiales superconductores es la dependencia que tienen propiedades como  $T_c$  cuando se emplean distintos isótopos. Fue observado para el mercurio por primera vez por Emanuel Maxwell [22, 32] en 1950 y la dependencia era del tipo  $T_c \propto M^{-\alpha}$  donde  $\alpha \approx 0.5$ . Sugiere que un posible acoplamiento electrón-fonón es el responsable de la superconductividad. De hecho, el efecto isotópico es predicho teóricamente *H. Fröhlich* [33] de manera independiente en el mismo año 1950.

La teoría de Ginzburg-Landau [22, 34] expandió los horizontes de la teoría de London al incorporar un parámetro de orden  $\psi(r, t) = |\psi|e^{i\varphi(r)}$ , donde la densidad de electrones superconductores es,  $n_s \propto |\psi|^2$ . Constituye una teoría fenomenológica que parte de considerar que la aparición del estado superconductor en ausencia de un campo magnético es una transición termodinámica de segundo orden. Luego es posible emplear la teoría general de transiciones de segundo orden y definir el parámetro de orden que se expresa con anterioridad, el cual es cero en el estado desordenado (no superconductor  $T > T_c$ ) y finito en el estado ordenado (superconductor  $T < T_c$ ).

En el año 1956 surge la teoría de Barden Cooper y Schrieffer (BCS) [22, 35] que daba una explicación electrónica, de manera elegante, al fenómeno de la superconductividad. Se basa en la formación de pares de Cooper ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ) en la capa con energía  $\hbar\omega_D$  (donde  $\omega_D$  denota la frecuencia de Debye) alrededor de la energía de Fermi, resultado de la interacción electrón-fonón, esta interacción se asumió que debía ser pequeña. Esta teoría permite explicar la formación de una brecha en el espectro electrónico y plantea que las excitaciones del estado base no son pares de Cooper sino electrones libres (no apareados). Permite la determinación de la energía de condensación. También es posible determinar una expresión para la brecha de energía y para el campo magnético crítico. También predice el salto en el calor específico. Esta teoría aproximada ofrece una buena explicación cuantitativa del fenómeno de la superconductividad en su conjunto. La teoría BCS ofrece muy buenos resultados

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

cercanos a los resultados experimentales para los para los elementos de acoplamiento débil (El lector interesado también puede revisar [36] a partir del capítulo 7).

Esta teoría sería luego complementada por las aproximaciones teóricas del campo de *Gor'kov* [37] donde realiza la deducción microscópica de las ecuaciones de Ginzburg-Landau, llegando a la unificación de la teoría BCS y G-L. Luego *Abrikosov* [38] obtiene a partir de la implementación de teorías de campo cuántico formación de pares de fermiones que se comportan como bosones y donde la imposición de fuerzas de atracción débiles entre partículas provoca un reajuste del estado base del sistema. A partir de la implementación de esta teoría obtiene también la formación de vórtices en los superconductores de tipo II relacionados estos con la presencia de un campo magnético. También *Eliashberg* [39] (se puede consultar [36] capítulo 10 para mayor información) extiende el rango de aplicación de la teoría BCS a sistemas donde la interacción electrón-fonón es fuerte. El origen de la superconductividad sigue siendo la formación de pares de Cooper y además hace especial énfasis en la información detallada de los fonones de la red y en la interacción electrón-fonón. En 1962 *Josephson* [40] introduce una teoría de tunelaje donde describe el tunelaje de los pares de Cooper a través de una barrera entre dos superconductores.

En 1986 *Bednorz* y *Müller* [41] plantean la posibilidad de ocurrencia de superconductividad de alta  $T_c$  (un superconductor con  $T_c=30$  K) de la familia del cobre, denominados cupratos. De las propiedades más interesantes de los cupratos están las altas  $T_c$  que aparecen, por ejemplo, el  $YBa_2Cu_3O_7$  conocido como perovskita con  $T_c = 89$  K. Estos materiales superconductores presentan diagramas de fases interesantes y fases anti-ferromagnéticas que son novedosas. En general los cupratos son dieléctricos a bajas concentraciones de O y altas temperaturas. Al bajar la temperatura por debajo de cierto valor el material se vuelve anti-ferromagnético y si se aumenta el contenido de O este se vuelve metálico y luego superconductor. En vez de pares de Cooper (dos electrones que se atraen por medio de las interacciones de electrón-fonón) los portadores de carga en el caso de los cupratos son pares de huecos. Al dopar los cupratos con huecos se provoca una transición de un aislante Mott hacia una fase metálica. La fase metálica presenta superconductividad no convencional donde el parámetro de orden no presenta simetría de onda  $s$ , sino simetría de onda  $d$  (que es lo

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

más aceptado en la actualidad). En estos materiales la longitud de coherencia es pequeña, que da una medida del tamaño del par de Cooper. La superconductividad ocurre en los planos y se obtienen diferentes valores de longitud de coherencia para las componentes direccionales del plano.

Existen diversas teorías que explican el mecanismo de transición al estado superconductor en estos materiales, entre las que se encuentran la interacción electrón-fonón y las fluctuaciones de espín (para mayor información consultar [36] capítulo 12). Sin embargo, al final no existe un consenso en cuanto al mecanismo que provoca la transición al estado superconductor en los cupratos. Una de las teorías que buscó dar una explicación al fenómeno en este tipo de superconductores fue la propuesta por P. Anderson [7, 8] denominada “Resonance Valence Bond” (RVB). De acuerdo a esta teoría en el estado RVB la red cristalina anti-ferromagnética se funde en una fase líquida de espín (*spin-liquid phase*) consistente en pares con espín  $S=0$  o singletes. Luego del dopado por portadores estos singletes se cargan resultando en el estado superconductor. La teoría se encuentra basada en la separación de la carga y el espín, el espectro de excitaciones electrónicas se puede presentar como dos ramas separadas, carga sin espín (holón) y espín sin carga (espinón).

El descubrimiento de los cupratos potenció las investigaciones en el campo de la superconductividad. Los esfuerzos se enfocaron en encontrar materiales con temperaturas críticas más elevadas.

### 1.3 Los superconductores de la familia del hierro

En el 2008 se descubren los nuevos superconductores en base del hierro. Los estudios realizados por *Hideo Hosono* y su grupo de trabajo [1] y por *Marianne Rotter*, *Marcus Tegel* y *Dirk Johrendt* [2] dieron como resultado el descubrimiento de los superconductores LaFeAsO dopado con F y BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dopado con K respectivamente. Las temperaturas críticas que se alcanzan con estos superconductores son 56 K para los sistemas dopados con F en (R)FeAsO donde R es una tierra rara y 38 K en los dopados con K y Na en (AE)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> donde AE es una tierra alcalina. Incluyendo los calcogenuros del hierro se cuentan con seis grupos de compuestos superconductores en base de hierro [4] (al emplear la expresión “materiales tipo 1111” se hace referencia a la relación de estequiometría del material).

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

1. Materiales tipo 1111 como  $(R)FeAsO$  (R es una tierra rara) dopados por electrones.
2. Materiales tipo 122 tales como  $(A)Fe_2As_2$  (donde A = Ca, Sr, Ba o Eu) dopados por huecos en el plano de los átomos A. también la sustitución del Fe por Co o Ni dopados por electrones, o la sustitución isovalente del Fe por Ru.
3. Materiales tipo 111 como  $AFeAs$  (A = Li, Na).
4. Materiales tipo 11 como  $FeTe$  o  $Fe(Se_{1-x}Te_x)$ .
5. Materiales defectuosos tipo 122\* como  $A_xFe_{2-y}Se_2$  donde (A = K, Rb, Cs, Tl).
6. Por último, los materiales tipo 2131 como  $Sr_2MO_3FePn$  donde M = Sc y Pn = As o M = V y Pn = P.

De estos grupos, entre los más estudiados se encuentra el grupo basado en Ba de los materiales 122 debido a la disponibilidad y la facilidad de obtención de cristales para la realización de experimentos. Este material a temperatura ambiente es un semimetal paramagnético. A 140 K atraviesa una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica asociada a la aparición de un orden anti-ferromagnético [2]. En este compuesto tanto la sustitución del átomo de la tierra alcalina (Ba), el metal de transición (Fe) o el elemento del grupo del nitrógeno (As) dan por lo regular materiales superconductores. Estos superconductores son muy sensibles a la elección del ion dopante. Donde inicialmente se presenció la superconductividad fue con la sustitución del Fe por Co en los compuestos  $SrFe_2As_2$  y  $BaFe_2As_2$  [1, 2]. También para varios elementos en las columnas del Ni, Co y Fe (hasta el momento se excluye Os). Hasta el momento no está claro el por qué al dopar el  $BaFe_2As_2$  con Co, Rh, Ni y Pd localizados en la parte de dopado por electrones llevan al estado superconductor y los elementos localizados en la parte de dopado por huecos como Cr, Mo y Mn no llevan al estado superconductor. La sustitución isovalente del Fe por el Ru también da lugar a un compuesto superconductor.

Estudios teóricos por *Density Funcional Theory* (DFT) [14] mostraron los principales aspectos de la estructura electrónica de los compuestos dopados y sin dopar del  $BaFe_2As_2$ . En estos se presenta una complicada estructura de bandas con varias superficies de Fermi desconectadas.

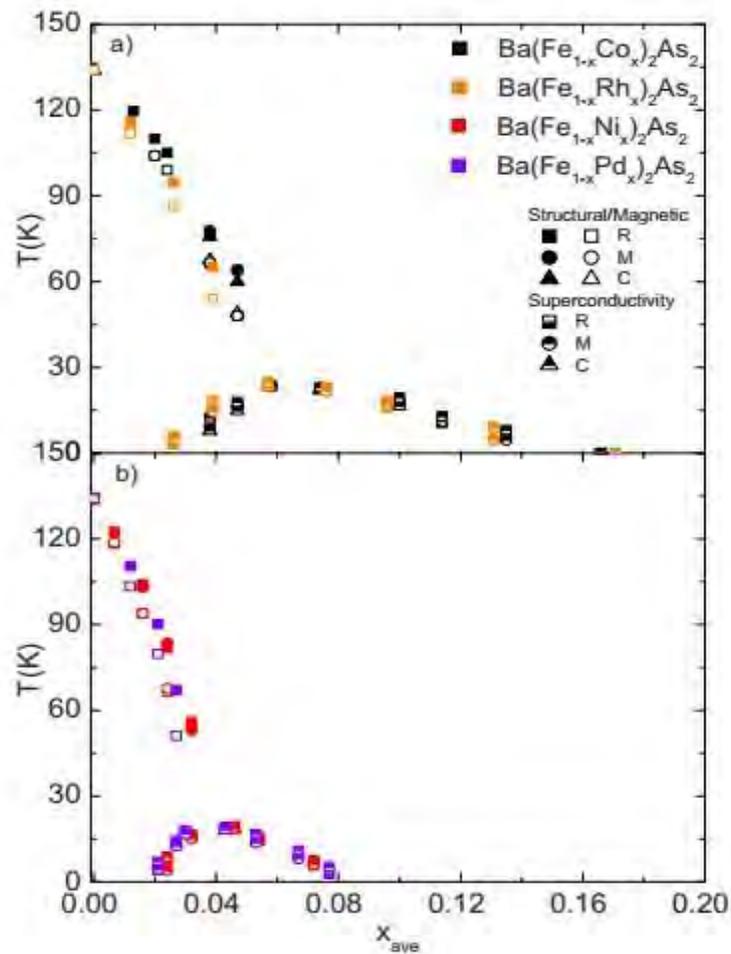
## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad

En la actualidad es aceptado que los superconductores de la familia de hierro poseen superconductividad no convencional con un mecanismo de apareamiento electrónico que aún no ha sido explicado [12, 17, 42]. En cálculos de la susceptibilidad magnética [17] se muestra que estos nuevos superconductores tienden a la formación de un orden anti-ferromagnético. Basándose en esto los autores de [17] proponen que las fluctuaciones del espín anti-ferromagnético pueden inducir el apareamiento de las ondas  $s$  con inversión del signo del parámetro de orden entre los electrones y los huecos cercanos a las superficies de Fermi.

Luego del descubrimiento de los superconductores de alta temperatura de la familia del Cu, P. W. Anderson [7, 8] propuso su modelo *Resonating Valence Bond* (RVB). Esta teoría sería luego aplicada por Poilblanc [43] a los superconductores de la familia del Fe. Es interesante mencionar que el modelo RVB para superconductores de alta temperatura se puede aplicar de manera natural en el modelo del aislante Mott [44]. Además de esto, estudios teóricos [45, 46, 47] consideran los superconductores de la familia del Fe como aislantes Mott dopados.

Diversos estudios muestran el comportamiento del material  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  en presencia de dopantes. La **Fig. 4** muestra los diagramas de fase determinados a partir de estudios experimentales realizados por N. Ni, *et al.* [48]. Se observa un cambio estructural/magnético que se divide en dos transiciones de fases distintas que se eliminan a medida que aumenta la concentración del dopante. Al aumentar dicha concentración comienza a aparecer la fase superconductora, para temperaturas suficientemente bajas.

## CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad



**Fig. 4** Temperatura de transición como función de la concentración  $x$ .

(a) Diagrama de fase para la serie de dopantes  $Rh$  y  $Co$  del compuesto  $Ba(Fe_{1-x}M_x)_2As_2$ .

(b) Diagrama de fase para para la serie de dopantes  $Pd$  y  $Ni$  del compuesto  $Ba(Fe_{1-x}M_x)_2As_2$ . La temperatura crítica se encuentra en el máximo de los domos. Tomado de [48]

Resulta interesante continuar con el estudio de la estructura electrónica de estos compuestos en presencia de dopantes como complemento a las investigaciones ya realizadas.

### Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se expuso la historia del surgimiento de los superconductores y las teorías que se fueron creando para la explicación del fenómeno. Se nombraron sus

## **CAPÍTULO I. Superconductores. Descubrimiento, teorías y actualidad**

principales características. También se abordó el estado del arte en cuanto a los superconductores de la familia del hierro.

**CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas  
multielectrónicos**

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

### Introducción

Los cálculos *ab-initio* empleados abundantemente en la actualidad para el estudio de materiales a nivel atómico y molecular, presentan una gran variedad de enfoques. Se hará una breve reseña del desarrollo de los modelos que hacen posible el cálculo *ab-initio*. Se expondrá la aproximación adiabática y las implicaciones que conlleva implementarla. Luego se describirán los modelos de acuerdo a la metodología que se empleará.

### 2.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

La solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema arbitrario de una molécula con  $N$  electrones y  $K$  núcleos, puede ser resuelta solamente a través de aproximaciones. Este problema puede ser comprendido si se analiza el caso simple de un dímero ( $K = 2$ ), que puede ser expandido a una molécula si se consideran solamente interacciones a primeros vecinos (la justificación de esta suposición está dada en que la interacciones a segundos, terceros y órdenes superiores de vecinos se pueden despreciar).

La función de onda del sistema debe satisfacer el Hamiltoniano no relativista

$$\hat{H}\Psi(R', r') = E\Psi(R', r'), \quad (1)$$

donde las coordenadas espaciales de los núcleos se denotan por  $R'$  y las coordenadas espaciales de los electrones se denotan por  $r'$  en el marco de referencia de laboratorio.

El Hamiltoniano no relativista puede ser expresado a partir del Hamiltoniano correspondiente a los núcleos aislados y a las interacciones entre ellos y con los electrones. Esto expandido se expresa de la siguiente forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_{R'_a}^2}{M_a} + \frac{\nabla_{R'_b}^2}{M_b} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r'_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_a e^2}{|r'_i - R'_a|} + \frac{Z_b e^2}{|r'_i - R'_b|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r'_i - r'_j|} + \frac{e^2 Z_a Z_b}{|R'_a - R'_b|}, \quad (2)$$

donde  $M_a$  y  $M_b$  son las masas de los núcleos  $a$  y  $b$  respectivamente,  $m$  es la masa de los electrones,  $|r'_i - R'_a|$  y  $|r'_i - R'_b|$  es la distancia entre el núcleo  $a$  o  $b$  y el electrón  $i$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

en el marco de referencia del laboratorio,  $|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|$  es la distancia entre el electrón  $i$  y el electrón  $j$  en el marco de referencia del laboratorio,  $Z_a$  y  $Z_b$  son los números atómicos de los núcleos  $a$  y  $b$  respectivamente y  $|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|$  es la distancia entre el núcleo  $a$  y el núcleo  $b$  también en el marco de referencia del laboratorio.

El primer término de la ecuación es la energía cinética de los núcleos. El segundo término es la energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de atracción electrón-núcleo. El cuarto y quinto término son las energías de repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Los potenciales de interacción Coulombiana dependen solamente de las distancias entre los elementos del sistema, por lo que un cambio de coordenadas a coordenadas relativas favorece la resolución del Hamiltoniano por la presencia de simetrías. Se emplea entonces el cambio de variables siguiente

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_a \mathbf{R}'_a + M_b \mathbf{R}'_b}{M_a + M_b}. \quad (3)$$

Luego de separar el movimiento del centro de masa, el Hamiltoniano del movimiento relativo queda de la forma siguiente

$$\hat{H}_{rel} = \hat{H}_e + \hat{K}_R, \quad (4)$$

donde  $\hat{H}_e$  es el Hamiltoniano que describe el movimiento del electrón relativo al núcleo fijo y se expresa

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{e^2 Z_a Z_b}{R}, \quad (5)$$

las distancias entre el electrón  $i$  y el núcleo  $a$  o  $b$  está dada por  $r_{ai} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|$  o  $r_{bi} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|$ , la distancia entre los núcleos está dada por  $R$ .

El operador  $\hat{K}_R$  está definido por el operador de la energía cinética del movimiento nuclear relativo y del término de polarización de la masa

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\hat{K}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[ \sum_i \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right], \quad (6)$$

donde  $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$  es la masa reducida de los núcleos.

Los electrones se mueven mucho más rápidos que los núcleos debido a su pequeña masa. Si se toma como ejemplo un protón con masa  $m_p$  y un electrón con masa  $m_e$ , se tiene la relación  $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1840}$ , entonces la masa del electrón es  $5 * 10^{-4}$  menor que la del protón. Para núcleos más pesados esta relación solo va a decrecer. Por tanto, se puede suponer con buena precisión el movimiento de los electrones alrededor de núcleos fijos.

Luego la función de onda que describe el movimiento de los electrones,  $\psi_n(r, R)$ , depende de la distancia entre núcleos como un parámetro  $R$ , y  $r$  es el conjunto  $3N$  de coordenadas de todos los electrones relativas al marco de referencia del centro de masa. Esta función de onda de los electrones satisface el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e \Psi_n(r, R) = E_n(R) \psi_n(r, R), \quad (7)$$

donde la energía n-ésima,  $E_n(R)$ , es función de las distancias entre los núcleos.

Luego, la función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano total del movimiento relativo (4)

$$\hat{H}_{rel} \Psi(R, r) = E \Psi(R, r), \quad (8)$$

se puede representar como una serie expandida sobre el conjunto completo de funciones propias  $\{\psi_n(R, r)\}$  del Hamiltoniano  $\hat{H}_e$

$$\Psi(R, r) = \sum_n \chi_n(R) \psi_n(R, r), \quad (9)$$

donde los coeficientes  $\chi_n(R)$  dependen de  $R$ , correspondiente al movimiento relativo de los núcleos. Luego sustituyendo (9) en (8), multiplicando por  $\psi_n^*(R, r)$ , integrando en todo

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

el espacio y tomando en cuenta la ortogonalidad mutua entre las funciones  $\{\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})\}$  se obtienen el conjunto de ecuaciones acopladas

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_m(R) - E \right] \chi_n(R) = \sum_n W_{mn}(R) \chi_n(R), \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

donde  $W_{mn}(R)$  tiene la forma

$$\begin{aligned} W_{mn}(R) &= \int \psi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}} - \widehat{K}_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] dV_{\mathbf{r}} \\ &= \int \psi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[ \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. 2 \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right] \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] dV_{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (11)$$

El conjunto de ecuaciones (10) es exacta, pero puede ser resuelta solo por métodos aproximados.

La amplia diferencia entre la masa de los núcleos y de los electrones determina que el término  $W_{mn}(R)\chi_n(R)$  sea pequeño. La aproximación adiabática consiste en la separación del movimiento nuclear y electrónico. Esta aproximación se puede llevar a cabo de diversas formas. La aproximación de *Born-Oppenheimer* [49] corresponde a depreciar los términos de acoplamiento en la parte derecha de la expresión (10). Luego descomponiendo (10) en la siguiente ecuación de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_m(R) \right] \chi_n(R) = E_{mv} \chi_n(R), \quad (12)$$

donde la energía del movimiento electrónico en el  $m$ -ésimo estado cuántico,  $E_m(R)$ , representa la energía potencial para el movimiento nuclear.

Entonces en la aproximación de *Born-Oppenheimer* la función de onda del sistema se reduce al producto

$$\Psi_{mv}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_{mv}(R) \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (13)$$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

indicando que a cada  $m$ -ésimo estado cuántico electrónico le corresponde un conjunto de estados del núcleo, que está caracterizado por  $\nu$ .

Aquí el núcleo se mueve dentro de un potencial electrónico. Esto es un movimiento vibracional con niveles energéticos vibracionales. Entonces todas las energías del núcleo deben estar comprendidas dentro del nivel de energía electrónico básico por lo que es necesario se cumpla que

$$E_m - E_n \gg \Delta E_{vib}. \quad (14)$$

La distancia entre el nivel electrónico base y el primer nivel electrónico excitado debe ser mucho mayor que la separación de los niveles vibracionales. Para estados electrónicos degenerados la aproximación adiabática no es válida. Generalmente el estado electrónico base no es degenerado, sin embargo, los estados excitados si pueden ser degenerados. En un estado degenerado no se puede separar el movimiento nuclear del electrónico, ellos se encuentran acoplados por las denominadas interacciones vibrónicas.

Si se cumple la condición (14), el estado electrónico base del sistema puede ser determinado al resolver el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_e$  y luego se resuelve el Hamiltoniano para el núcleo empleando el valor propio obtenido,  $E_m$ , como energía potencial para el Hamiltoniano electrónico de manera independiente.

Este potencial tiene luego una corrección denominada aproximación adiabática de *Born* ([50] en apéndice VII) que toma en cuenta los términos diagonales  $W_{mm}(R)$  (estos términos surgen del acoplamiento del movimiento electrón núcleo), reemplazando luego en la ecuación (12) por el potencial  $E_m(R)$  por este nuevo potencial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_n(R) = E_{mv} \chi_n(R), \quad (15)$$

donde la energía potencial  $V_m(R)$  denominada potencial interatómico o intermolecular es

$$V_m(R) = E_m(R) - W_{mm}(R), \quad (16)$$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

que es conocida como la mejor aproximación adiabática.

### 2.2 El modelo de Hartree-Fock

En la década de 1930 se establecieron las bases fundamentales para la implementación de la teoría del orbital molecular de sistemas de muchos electrones por parte de Hartree y Fock. Hartree [51] primero desarrolló un modelo para átomos que no tenía en cuenta el principio de Pauli. El modelo fue luego modificado por Fock [52] para tener en cuenta las propiedades de anti-simetría de los fermiones. Posteriormente el modelo sería generalizado por Roothaan [53, 54] para moléculas en la versión algebraica del modelo Combinación Lineal de Orbitales Moleculares (LCAO-MO, por sus siglas en inglés).

En el marco de la teoría de Hartree-Fock los electrones son tratados como si se movieran en medio de un campo auto-consistente debido a la interacción con los otros electrones y los núcleos fijos. Cada electrón está caracterizado por una función de onda de un electrón, o simplemente un orbital.

Si se toma por ejemplo una molécula con  $N$  electrones y todos los orbitales doblemente ocupados (capa cerrada, implicando que  $N$  es un número par de electrones), a la cual se le asigna un conjunto de funciones de onda orbital  $\varphi_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$ , entonces la función de onda total de la molécula puede ser escrita de la siguiente manera [53, 55, 56]

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \det \left[ (\varphi_1 \eta_\alpha) (\varphi_1 \eta_\beta) (\varphi_2 \eta_\alpha) \dots (\varphi_{N/2} \eta_\beta) \right], \quad (17)$$

que es el determinante de Slater. Los orbitales moleculares  $\varphi_i$  son ortonormales,  $\eta_\alpha$  y  $\eta_\beta$  son las funciones de espín que corresponden a  $\eta_\alpha (s_z = \frac{1}{2})$  y  $\eta_\beta (s_z = -\frac{1}{2})$ . Al emplear este determinante se cumple el Principio de Pauli y se describe la configuración de capa cerrada para la molécula con espín  $S = 0$ .

El método de campo auto-consistente (**SCF** por sus siglas en inglés) pertenece a la aproximación de un electrón. El Hamiltoniano adiabático para un sistema de  $N$  electrones contiene el término de un electrón y dos electrones

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j}^N g_{ij}, \quad (18)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{f}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}, \\ g_{ij} &= \frac{e^2}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (19)$$

En la expresión (18) es necesario transformar la suma de dos electrones en sumas del Hamiltoniano de un electrón. Para ello se emplea el principio variacional

$$\delta E = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0, \quad (20)$$

con la condición

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (21)$$

Las funciones de prueba se restringen a la forma del determinante de Slater. De la solución del problema variacional para la función de onda en forma de determinante se obtiene la mejor solución para las funciones de este tipo.

El valor esperado de la energía en el estado descrito por la función con forma de determinante puede ser expresado como la integral de un electrón,  $f_n$ , y dos integrales de dos electrones, denominadas, Integral de Coulomb,  $\alpha_{nm}$ , y la Integral de Intercambio,  $\beta_{nm}$

$$E = 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \quad n, m = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (22)$$

El primer término es la energía de todos los electrones en el campo de un solo núcleo, como cada orbital molecular se encuentra doblemente ocupado aparece el factor 2. La

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

segunda suma representa las interacciones electrónicas de repulsión que clásicamente se esperarían entre los 2 electrones de  $\varphi_n$  y  $\varphi_m$ . Los términos restantes  $\beta_{nm}$  representan interacciones adicionales entre los pares de electrones con espín paralelo, es la energía de Coulomb de dos densidades de electrones de-localizados entre los átomos. Este término no tiene análogo en la física clásica, su origen es puramente cuántico y es debido a la anti-simetría de la función de onda, esto es el principio de Pauli en su máxima expresión.

La energía orbital del campo nuclear  $f_n$ , la integral de Coulomb  $\alpha_{nm}$  y la integral de intercambio  $\beta_{nm}$  se definen de la siguiente manera

$$f_n = \langle \varphi_n(i) | \hat{f}_i | \varphi_n(i) \rangle, \quad (23)$$

$$\alpha_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle, \quad (24)$$

$$\beta_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle. \quad (25)$$

Se considera el caso cuando el Hamiltoniano no depende de las interacciones del espín. Por tal razón en la ecuación (23) sólo aparece reflejado la configuración orbital y también por esto es que (24) y (25) están expresadas por medio de orbitales  $\varphi_n$ .

La determinación de las ecuaciones de HF, se ven simplificadas al introducir los operadores de Coulomb  $\hat{\alpha}_m$  y de Intercambio  $\hat{\beta}_m$ . Estos operadores se definen a continuación

$$\hat{\alpha}_m(i) \varphi_n(i) = \left[ \int \varphi_m^*(j) \varphi_m(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_n(i), \quad (26)$$

$$\hat{\beta}_m(i) \varphi_n(i) = \left[ \int \varphi_m^*(j) \varphi_n(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_m(i).$$

Al aplicar estos operadores a las integrales de Coulomb y de intercambio es posible expresarlas como integrales de un electrón

$$\begin{aligned} \alpha_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\alpha}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\alpha}_n | \varphi_m \rangle, \\ \beta_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\beta}_n | \varphi_m \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

Entonces la expresión (22) puede ser expresada de la siguiente manera

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | f_n | \varphi_n \rangle + \sum_{nm} \langle \varphi_n | (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \varphi_n \rangle. \quad (28)$$

Entonces empleando el principio variacional (20) con la condición correspondiente (21) es reducible a la búsqueda de los extremos de la expresión

$$J = \sum_n \langle \varphi_n | 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \varphi_n \rangle - \sum_{n,m} \varepsilon_{nm} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle, \quad (29)$$

donde  $\varepsilon_{nm}$  son los multiplicadores de Lagrange. Igualando a cero la variación de primer orden de esta función y tomando en cuenta la independencia lineal de la variación  $\delta\varphi_n^*$  (ó  $\delta\varphi_n$ ) se determina que los orbitales que minimizan la energía de la configuración electrónica de capa cerrada tiene que ser la solución de la ecuación

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \sum_m \varepsilon_{mn}\varphi_m(i), \quad n, m = 1, 2, \dots, N/2, \quad (30)$$

donde  $i$  hace referencia al electrón descrito por el orbital  $\varphi_n(i)$ . Luego el Hamiltoniano de Hartree-Fock de un electrón es

$$\hat{h}^{HF}(i) = \hat{f}(i) + \sum_m [2\hat{\alpha}_m(i) - \hat{\beta}_m(i)]. \quad (31)$$

Ya que el conjunto de orbitales  $\{\varphi_n\}$  son ortonormales, los multiplicadores de Lagrange pueden ser expresados como los elementos de la matriz

$$\varepsilon_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{h}^{HF} | \varphi_n \rangle. \quad (32)$$

El Hamiltoniano de HF de un electrón permanece invariante ante cualquier variación unitaria de los orbitales [53], por tal razón la transformación que diagonaliza la matriz Hamiltoniana  $\varepsilon$  siempre existirá. Luego es posible reescribir (30) de la siguiente manera

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \epsilon_n\varphi_n(i) \quad n = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (33)$$

La ecuación de HF pertenece al tipo de ecuaciones integro-diferenciales no-lineales de tercer orden en la función desconocida. Para resolver este tipo de ecuaciones en sistemas moleculares (mucho más complejos que los sistemas atómicos), es necesario realizar la expansión de los orbitales desconocidos en un conjunto de funciones base, reduciendo el problema a uno algebraico para los coeficientes de la expansión [53].

### 2.3 El modelo de combinación lineal de orbitales moleculares

Este modelo fue empleado por Roothaan y obtiene las ecuaciones de Roothaan [53]. Se parte de suponer que los orbitales moleculares  $\varphi_i$ , están conformados por una combinación lineal de un conjunto base con  $v$  funciones conocidas  $\chi_q$ , con  $q = 1, 2, \dots, v$ .

Si  $k$  son los orbitales desconocidos  $\varphi_n$  (si se tienen  $N$  electrones, al ser capa cerrada  $k = N/2$ ) la expansión queda

$$\begin{aligned} \varphi_n(i) &= \sum_{q=1}^v c_{qn}\chi_q(i), \\ \varphi_n^*(i) &= \sum_{p=1}^v c_{pn}^*\chi_p^*(i). \end{aligned} \quad (34)$$

Se escoge un conjunto base de forma tal que  $v > k$  para que el sistema no se indetermina y aparezcan más incógnitas que soluciones. Sustituyendo (34) en (33) se obtiene

$$\hat{h}^{HF}\varphi_n(i) = \hat{h}^{HF}\left(\sum_{q=1}^v c_{qn}\chi_q(i)\right) = \epsilon_n\left(\sum_{q=1}^v c_{qn}\chi_q(i)\right). \quad (35)$$

Multiplicando por  $\chi_p^*(i)$  e integrando en todo el volumen  $dV_i$

$$\sum_{q=1}^v c_{qn}\langle\chi_p|\hat{h}^{HF}|\chi_q\rangle = \epsilon_n\sum_{q=1}^v c_{qn}\langle\chi_p|\chi_q\rangle \quad p = 1, 2, \dots, v. \quad (36)$$

Las ecuaciones (35) y (36) son las *Ecuaciones de Roothaan*, que se pueden expresar en forma matricial

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$f_{pq} = \langle \chi_p | \hat{f} | \chi_q \rangle, \quad (37)$$

$$s_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle, \quad (38)$$

$$g_{pp',qq'} = \langle \chi_p(i) \chi_{p'}(j) | g_{ij} | \chi_q(i) \chi_{q'}(j) \rangle, \quad (39)$$

la primera y segunda expresión son los elementos de la matriz de *Fock*,  $f$ , y la de *Traslape*,  $S$ , respectivamente. La tercera expresión,  $g_{pp',qq'}$ , son los elementos de la matriz que toma en cuenta la interacción de Coulomb entre los dos electrones.

Luego se obtiene la ecuación algebraica para los coeficientes  $c_{qn}$

$$\begin{aligned} \sum_q c_{qn} f_{pq} + \sum_m \sum_{q,p',q'} [2c_{qn} c_{p'm}^* c_{q'm} g_{pp',qq'} - c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'n} g_{pp',q'q}] = \\ \epsilon_n \sum_q c_{qn} s_{pq} \quad p = 1, 2, \dots, v \quad n = 1, 2, \dots, k. \end{aligned} \quad (40)$$

El orbital  $\varphi_n$  está definido por los  $v$  coeficientes  $c_{qn}$  de la expansión. El conjunto  $\{c_{qn}\}$  se puede expresar como el vector  $\mathbf{c}_n$  y se define como

$$\mathbf{c}_n = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \\ \vdots \\ c_{vi} \end{pmatrix}. \quad (41)$$

Similar a como se hizo en la sección anterior se pueden introducir las matrices  $\alpha_m$  y  $\beta_m$  que se definen por los elementos de matriz

$$\begin{aligned} (\alpha_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q (\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{q'm}) c_{qn}, \\ (\beta_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q (\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',q'q} c_{q'n}) c_{qn}, \end{aligned} \quad (42)$$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

Esto permite expresar las integrales de Coulomb y de intercambio de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\alpha_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \boldsymbol{\alpha}_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \boldsymbol{\alpha}_n \mathbf{c}_m, \\ \beta_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \boldsymbol{\beta}_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \boldsymbol{\beta}_n \mathbf{c}_m.\end{aligned}\tag{43}$$

Al introducir la matriz cuadrada ( $v \times v$ )  $\mathbf{h}^{HF}$ , definida sobre el conjunto de bases  $\{\chi_q\}$  se obtiene

$$\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{f} + \sum_{m=1}^k (2\boldsymbol{\alpha}_m - \boldsymbol{\beta}_m).\tag{44}$$

La ecuación (36) se puede entonces expresar de la siguiente manera

$$\mathbf{h}^{HF} \mathbf{c}_n = \epsilon \mathbf{S}_{pq} \mathbf{c}_n,\tag{45}$$

esto es un sistema de ecuaciones no lineal.  $\mathbf{h}^{HF}$  y  $\mathbf{S}$  son matrices dadas y los  $\mathbf{c}_i$  y  $\epsilon$  son incógnitas por encontrar. El procedimiento general para la solución de la ecuación (45) es suponer un conjunto de vectores  $\mathbf{c}_i^{(0)}$ , que se sustituyen en los elementos matriciales de  $\mathbf{h}^{HF}$ .

Los auto-valores,  $\epsilon$ , se encuentran a partir de resolver

$$\text{Det}(\mathbf{h}^{HF} - \epsilon \mathbf{S}_{pq}) = 0,\tag{46}$$

de la solución se toman los  $k$  menores valores propios. Luego de resolver el sistema linear algebraico un nuevo conjunto de coeficientes,  $\mathbf{c}_i^{(1)}$ , es obtenido y se comparan los  $\mathbf{c}_i^{(1)}$  resultantes con los  $\mathbf{c}_i^{(0)}$  supuestos inicialmente. Si no cumplen un criterio de convergencia deseado los valores  $\mathbf{c}_i^{(1)}$  se sustituyen nuevamente en la matriz  $\mathbf{h}^{HF}$ . Este procedimiento se repite hasta alcanzar la auto-consistencia.

El método descrito se basa en una función de onda en forma de determinante donde todos orbitales se encuentran doblemente ocupados. Debido a dicha condición se denomina *Restricted Hartree-Fock* (RHF).

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

### 2.4 Los métodos UHF y ROHF

Los métodos descritos en las secciones anteriores son aplicables a moléculas que presenten capa cerrada. Pero no todas las moléculas presentan igual número de electrones con espín  $\alpha$  y  $\beta$ . No solo esto, también la función de onda se debe construir de forma tal que no permita a dos electrones ocupar el mismo punto del espacio, esto es para los electrones con espín paralelo. Dicha restricción no se aplica a los electrones con espín anti-paralelo permitiéndoles ocupar el mismo orbital espacial.

El método desarrollado por Pople y Nesbet [57] resuelve el problema de la posible imparidad de electrones al asignar diferentes orbitales espaciales a los electrones con espín anti-paralelo también. Esta queda definida por el determinante

$$\Psi_0^{UHF} = (N!)^{-1/2} \det[(\psi_{1\alpha})(\psi_{2\beta})(\psi_{3\alpha}) \dots (\psi_{N\beta})], \quad (47)$$

que provee la certeza que ningún electrón ocupará el mismo punto en el espacio que otro. A partir de aquí se emplearán las notaciones  $\psi_{1\alpha}$  y  $\psi_{1\alpha}$  para denominar el orbital espacial y de espín, siendo  $\psi_{1\alpha} = \varphi_1 \eta_\alpha$  y  $\psi_{2\beta} = \varphi_2 \eta_\beta$ . Esta solución al problema de imparidad de electrones implica que la energía calculada con la función de onda  $\Psi_0^{UHF}$  siempre será menor que la calculada con la función de onda  $\Psi^{RHF}$  debido al empleo de un mayor número de parámetros variacionales. Sin embargo  $\Psi_0^{UHF}$  posee un punto en contra y es que la función de onda no es función propia del operador espín cuadrado total. En los cálculos cuánticos no relativistas el Hamiltoniano no depende del espín, por lo que el operador del cuadrado del momento angular de espín conmuta con el Hamiltoniano y el espín  $S$  es un buen número cuántico, siendo esta condición fundamental para que la función de onda describa correctamente el sistema

$$\begin{aligned} \widehat{S}^2 \Psi_0^{UHF} &\neq S(S+1) \Psi_0^{UHF}, \\ \widehat{S}_z \Psi_0^{UHF} &= S_z \Psi_0^{UHF}, \end{aligned} \quad (48)$$

esto implica que, aunque  $\Psi^{UHF}$  posee el valor definitivo para la proyección del espín en z, no es así para el valor del espín total, por tanto

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\Psi_0^{UHF} = \sum_S c_S \Psi_S, \quad (49)$$

$$\widehat{S}^2 \Psi_S = S(S+1) \Psi_S, \quad (50)$$

La suma (49) se realiza sobre todos los valores posibles de  $S$  y puede ser efectuado para un sistema con  $N$  electrones.

Esta situación es denominada contaminación de espín. Por lo que para obtener la función de onda que responde al valor correcto de  $S$ , la función (49) se debe proyectar sobre el estado de espín correspondiente una vez determinado los cálculos UHF.

En el caso del ROHF se presenta una modificación a los procedimientos antes expuestos. Pues aquí se permite que los electrones con espín anti-paralelo ocupen los mismos orbitales espaciales hasta formar una capa cerrada y los electrones de valencia son tratados como UHF. Este método se logra por medio de la forma de construcción del determinante de la función de onda. Es un método más complicado que el UHF y las energías que aporta son siempre mayores. Como ventaja este método no presenta contaminación de espín.

### 2.5. Teoría de perturbación de Möller-Plesset

En las secciones previas se describieron modelos para la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos. Sin embargo, estos modelos no toman correctamente en cuenta la interacción electrónica. Por lo que es necesario emplear modelos que describan correctamente la estructura electrónica de la molécula. Para lograr esto Chr. Möller y M. S. Plesset [58] emplean la teoría de perturbaciones (*Möller-Plesset Perturbation Theory MPPT*) para obtener las correcciones.

Se propone emplear la aproximación de HF como orden cero y representar el Hamiltoniano de la forma

$$H = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i) + V. \quad (51)$$

La perturbación se define entonces como la diferencia

$$V = H - \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i). \quad (52)$$

La aproximación de orden cero de la función de onda es

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{UHF} = (N!)^{-1/2} \det[(\psi_{1\alpha})(\psi_{2\beta})(\psi_{3\alpha}) \dots (\psi_{N\beta})]. \quad (53)$$

Si se considera el estado base. Entonces el valor esperado de la energía en dicho estado viene dado por la expresión

$$E_0^{UHF} = \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle = \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \quad n, m = 1, 2, \dots, N. \quad (54)$$

La energía de orden cero es definida por el valor propio de la ecuación de Schrödinger

$$H_0 \Psi_0^{(0)} = [\sum_i \hat{h}^{UHF}(i)] \Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)}. \quad (55)$$

Luego al nivel de UHF se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{h}^{UHF}(i) \psi_{n\sigma}(i) &= \varepsilon_n \psi_{n\sigma}(i), \\ \varepsilon_n &= f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \end{aligned} \quad (56)$$

Trabajando el álgebra es posible demostrar que

$$[\sum_i \hat{h}^{UHF}(i)] \Psi_0^{(0)} = (\sum_{n=1}^N \varepsilon_n) \Psi_0^{(0)}, \quad (57)$$

de donde se sigue a

$$E_0^{UHF} = E_0^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \quad (58)$$

La diferencia entre ambas energías es debido a la interacción de cada electrón con el resto del entorno y con él incluido.

La corrección de primer orden en la MPPT está definida por la ecuación siguiente

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$\begin{aligned}
 E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{UHF} | H + \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{UHF} \rangle \\
 &= \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle - \langle \Psi_0^{UHF} | \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{UHF} \rangle \\
 &= E_0^{UHF} - \sum_n \varepsilon_n,
 \end{aligned} \tag{59}$$

de donde se llega a

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_0^{UHF}. \tag{60}$$

Esto implica que la perturbación de primer orden no introduce ninguna mejora al valor esperado. Para notar esta mejoría se debe calcular la corrección de segundo orden. Partiendo de las expresiones para la energía de segundo orden, de acuerdo a la teoría de perturbaciones (ver apéndice A3.3 de [55])

$$E_0^{(2)} = \sum_j \frac{|V_{j0}|^2}{(E_0^{(0)} - E_j^{(0)})}. \tag{61}$$

Ahora si introducimos el término  $K_1$ , que representa la configuración del estado base del UHF descrita por determinantes, entonces las funciones del estado excitado  $\Psi_j^{(0)}(K_j)$  (ver apéndice A3.2.2.2 de [55]) se pueden seleccionar como un determinante para cada posible configuración excitada, ya sea excitación simple  $\Psi_j^{(0)}((K_j)_n^e)$ , doble  $\Psi_j^{(0)}((K_j)_{nm}^{ei})$ , etc. Los elementos de la matriz

$$\begin{aligned}
 V_{j0} &= \langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | H - \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle \\
 &= \langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | H | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle,
 \end{aligned} \tag{62}$$

Ya que

$$\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle \tag{63}$$

## CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos

$$(\sum_n \varepsilon_n) \langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle = (\sum_n \varepsilon_n) \delta_{j0} = 0 \quad j \neq 0.$$

Mientras tanto puede probarse que

$$\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | H | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle \neq 0 \text{ solo para } K_j = (K_j)_{nm}^{ei}. \quad (64)$$

La ecuación (64) es válida en tanto que los elementos de la matriz sean igual a cero para las configuraciones excitadas triples, cuádruples, etc., debido a que el Hamiltoniano contiene solo operadores electrónicos simples y dobles, la configuración excitada no puede diferir del estado base en más de dos orbitales. El teorema de Brillouin plantea que las configuraciones excitadas simples no están mezcladas con el estado base

$$\langle \Psi_j^{(0)}((K_j)_n^e) | H | \Psi_0^{(0)}(K_j) \rangle = 0. \quad (65)$$

La demostración de (65) se puede encontrar en apéndice 4 de la referencia [59].

Ya que la configuración de los elementos matriciales de la ecuación (64) difieren por dos orbitales, solo el operador de interacción de Coulomb da una contribución no nula. Resultando esto en

$$E_0^{(2)} = \sum_{n,m} \sum_{ei} \frac{\left| \langle \Psi^{(0)}((K_j)_{nm}^{ei}) | \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} | \Psi^{(0)}(K_j) \rangle \right|^2}{\varepsilon_n + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_i}, \quad (66)$$

y la energía queda de la siguiente manera

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}. \quad (67)$$

Ésta es la formulación denominada como MP2. Existen otras de ordenes mayores, pero no forman parte del objetivo de estudio del presente trabajo. Para el lector interesado puede revisar la referencia [60].

## **CAPÍTULO II. Métodos del cálculo cuántico de sistemas multielectrónicos**

### **Conclusiones del Capítulo**

En el capítulo se exponen los métodos que se emplearán para la determinación de la estructura electrónica del material. Se partió de la aproximación de Born-Oppenheimer que es la que permite el tratamiento separado del problema nuclear y electrónico. Luego se plantea la metodología de Hartree-Fock para capa cerrada RHF. Luego se expuso la generalización del problema a capa abierta UHF y ROHF. Y por último se introdujo la correlación electrónica con la descripción del MPPT.

**CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel  
Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)**

## CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)

### Introducción

En este capítulo se abordará la metodología empleada para realizar el estudio de la estructura electrónica del cúmulo  $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{As}_8$ . Se describirá la forma de obtener el potencial de Madelung con el fin de representar el cristal infinito. Se establecerán las condiciones que se deben cumplir y por último se expondrán cuáles serán los cálculos cuánticos que se llevarán a cabo. La metodología que se describe a continuación fue desarrollada por I. Kaplan, J. Soullard, *et al.* [3, 6, 5, 61].

### 3.1. Metodología

Al estudiar la estructura electrónica de un material a través de cálculos de primeros principios es indispensable poder recrear la estructura del cristal. Para lograr esto es común que se emplee el método de cúmulo embebido (ECM) [3, 6, 5, 61]. Este método ha sido empleado en diversas ocasiones [3, 6, 5, 61] para determinar las propiedades de materiales con enlace iónico y parcialmente iónico. Las condiciones que se deben cumplir para obtener un correcto embebido son:

- Se debe preservar la simetría del cristal.
- El potencial de Madelung de un cristal infinito se debe reproducir en todos los puntos del cúmulo.
- El sistema resultante del cúmulo y las cargas de fondo deben ser neutrales.

A partir de un esquema de embebido que se describe a continuación es posible cumplir con las condiciones antes señaladas.

Inicialmente se construye un sistema finito de cargas donde se toman en cuenta los elementos de simetría del cristal. Las cargas de los iones externos se ajustan para obtener el valor correcto del potencial de Madelung en los puntos del cúmulo y que se conserve también la neutralidad eléctrica del arreglo final (tómese como ejemplo la **Fig. 5**, donde los átomos del cúmulo están representados por un sistema finito de cargas). El procedimiento de embebido logra estas condiciones y fue originalmente propuesto por Kelires y Das [62, 63].

- Cada capa  $n_i$  de cargas exteriores iguales,  $q_i$ , que crea en el sitio  $j$  un potencial  $V_i(j)$  se le asocia un factor de escalamiento  $f_i$  de manera que el potencial de

### CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)

Madelung en el sitio  $j$  generado por el cristal infinito,  $V_M(j)$ , es igual al potencial de cada capa con carga escalada más las cargas creadas por el arreglo completo de cargas menos aquellas incluidas en la capa denotadas como  $V_q(j)$ .

- Para determinar el factor de escalamiento  $f_i$ , el potencial de Madelung del arreglo infinito se reproduce en diferentes  $k$  sitios del cúmulo (el valor de  $k$  está determinado por la simetría de cúmulo, por lo general existen más sitios del cúmulo que el valor de  $k$ , pero al existir sitios equivalentes en el cúmulo simplemente es necesario tomar en cuenta los  $k$  sitios indistinguibles). Donde se obtiene un sistema de  $k + 1$  ecuaciones lineales [5]:

$$\begin{aligned}
 f_1 V_1(1) + f_2 V_2(1) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(1) - V_q(1) &= V_M(1), \\
 f_1 V_1(2) + f_2 V_2(2) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(2) - V_q(2) &= V_M(2), \\
 \dots & \\
 f_1 V_1(k) + f_2 V_2(k) + \dots + f_{k+1} V_{k+1}(k) - V_q(k) &= V_M(k), \\
 f_1 n_1 q_1 + f_2 n_2 q_2 + \dots + f_{k+1} n_{k+1} q_{k+1} - Q &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{68}$$

La última expresión del sistema de ecuaciones (68), está asociada a la neutralidad eléctrica del conjunto completo de cargas de fondo y cúmulo cuántico.  $Q$  es la carga neta del arreglo de cargas no incluidas en las capas escaladas. La reproducción del potencial de Madelung en todos los sitios del cúmulo es posible a través de la solución del sistema de ecuaciones (68). Los requerimientos de aplicar esta metodología son:

- Se deben definir las  $k + 1$  capas en la superficie externa del arreglo completo de cargas.
- Se debe conocer el potencial de Madelung en los distintos sitios  $k$  del cúmulo.

#### 3.2. Potencial de Madelung

Para hacer posible el cálculo de los factores de escalamiento antes expuesto es necesario conocer el valor del potencial de Madelung en cada uno de los puntos del cúmulo. El potencial de Madelung es la solución de la ecuación de Poisson para

### CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)

distribuciones gaussianas de cargas que representan el arreglo periódico de cargas positivas y negativas del cristal, que se expresa de la forma siguiente [5]

$$V_M(j) = \sum_{i,l} \Gamma(1/2, \eta^2 R_{il}^2) \left( q_i / \pi^{1/2} R_{il} \right) + \left( \frac{1}{\pi V} \right) \sum_k S_k \frac{\exp\left(-\frac{g_k^2}{\eta^2}\right)}{g_k^2 - 2\pi^{(-1/2)} \eta q_j}, \quad (69)$$

donde  $R_{il}$  es el vector de posición del  $i$ -ésimo ion en la  $l$ -ésima celda y  $q_i$  es su carga.  $g_k$  es el vector recíproco de la red. El índice  $i$  recorre todos los iones de la celda unitaria cuyo volumen es  $V$ .  $S_k$  es el factor de estructura.  $\eta$  es el ancho de la distribución gaussiana.  $\Gamma\left(\frac{1}{2}, \eta^2 R_{il}^2\right)$  es la función gamma incompleta. El potencial de Madelung se encuentra definido por dos sumas, la primera toma en cuenta la contribución directa de los puntos de la red. La segunda suma es sobre los puntos recíprocos de la red y es una serie convergente cuyo valor es independiente de  $\eta$ .

#### 3.3. El cúmulo cuántico

El cúmulo del presente caso de estudio se muestra en la **Fig. 5** y la celda unitaria en la **Fig. 6**. El cúmulo seleccionado está constituido por un arreglo de 17 átomos que preservan la simetría del cristal, téngase en cuenta que diversos tipos de cúmulos se pueden elegir en dependencia del estudio que se quiera realizar. Al elegir este cúmulo se garantiza que el ion central Fe tenga sus siguientes vecinos incluidos, permitiendo el estudio de la estructura electrónica al ser sustituido por un dopante. El  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  es un semimetal como ya se expresó en la sección 1.3, este atraviesa cambios estructurales y magnéticos a 140 K, además con la introducción de dopantes aparece una fase superconductora a temperaturas suficientemente bajas (ver **Fig. 4**), para el caso del Rh como dopante la máxima  $T_c=23.2$  K y para el caso del Pd se tiene una máxima  $T_c=19$  K [48].

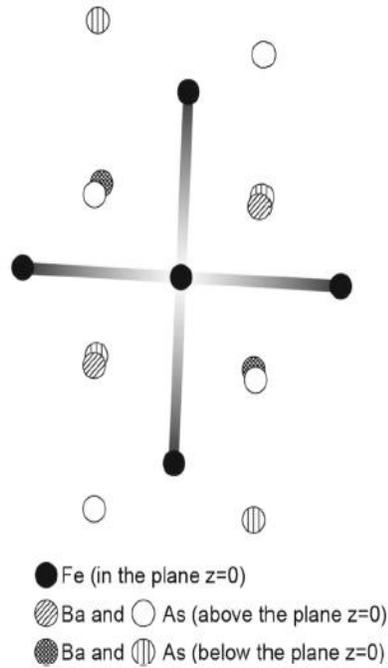
Esta elección es apropiada pues permite la modificación de la estructura electrónica a partir de la sustitución del Fe central por Rh o Pd, ya que sus propiedades de simetría corresponden al grupo de puntos  $D_2$ , que es un subgrupo del grupo espacial del cristal  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  perteneciente al sistema ortorrómbico. El número de átomos en el cúmulo es 17 y es menor que la celda unitaria que contiene 20. Al ser el cúmulo pequeño no es

### **CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)**

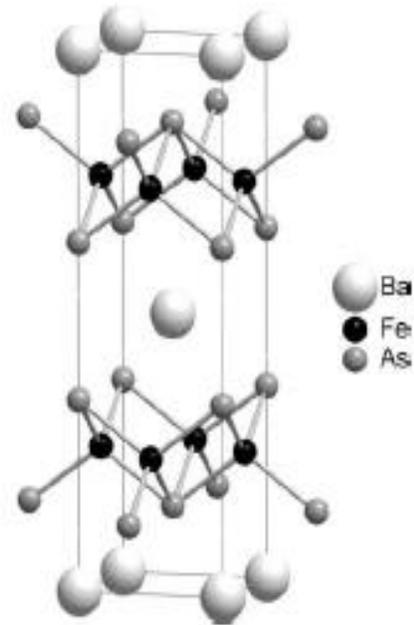
posible realizar cálculos de las propiedades del bulto, por lo general las súper-celdas empleadas en este tipo de estudios tienen una longitud del borde de dos veces el parámetro de la red.

En la frontera del cúmulo (átomos As) la simetría cambia. Además, los átomos de la frontera se encuentran en contacto con las cargas de fondo (recuérdese que con el método de embebido lo que se obtiene es un arreglo de cargas de fondo que reproducen el potencial de Madelung del cristal infinito) por lo que los resultados que se obtengan en ellos pueden no estar correctos. Nótese que, aunque en la **Fig. 5** los átomos de Ba parecen cercanos, en realidad se encuentran alejados en la dirección *c* (para entender las direcciones ver **Fig. 5**). Es útil la selección del cúmulo pues permite conocer el comportamiento de todos los átomos siguientes vecinos que son  $Fe(n.n.) - a$  (estos átomos se encuentran a la derecha e izquierda del átomo central en la **Fig. 5**),  $Fe(n.n.) - b$  (son los átomos que se encuentran encima y debajo del átomo central) y As ante el cambio del Fe central por el dopante.

### CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)



**Fig. 5** Estructura del cúmulo. Las direcciones correspondientes son “a” horizontal, “b” vertical y “c” es perpendicular al plano representado. Tomado de [3].



**Fig. 6** La celda unitaria. Tomado de [2].

Las distancias inter-iónicas del cúmulo se tomaron de los estudios experimentales realizados por M. Rotter, *et al.* [15]. El arreglo completo de las cargas se construye a partir de posicionar el cúmulo en el centro de un arreglo tridimensional de forma tal que se obtenga un bloque de  $3 \times 3 \times 3$  celdas. Prácticamente y por propósitos computacionales, se aplicará a un grupo de iones que corresponden a  $1/8$  de la celda unitaria los elementos de simetría básica del grupo espacial  $Pmmm$ , asegurando así que se preserve la simetría.

Se identifican los sitios diferentes del cúmulo (en nuestro caso 6 puntos diferentes del cúmulo son equivalentes, que son Fe central,  $Fe(n.n) - a$ ,  $Fe(n.n) - b$ ,  $As(n.n)$ ,  $As(n.n.n)$  y Ba). Se definen las  $k + 1$  capas para reproducir el potencial de Madelung.

Luego de conformar las capas, se calculan los factores de escalamiento tan pequeños como sea posible, asociados a la energía propia del fondo (Energía electrostática de los puntos de carga del fondo).

### CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)

Después se calcula el potencial de Madelung en cada sitio del cúmulo con el arreglo finito ajustado y se comprueba que se reproduzca el potencial de Madelung para el cristal infinito.

Al efectuar el cálculo al nivel MP2, las cargas iónicas del cúmulo difieren de las cargas de los iones del fondo y en el caso en que el cúmulo no coincida con la celda unitaria provoca que la celda unitaria se asocie con una nueva carga iónica que no es neutral. Con el fin de obtener consistencia entre el cúmulo y las cargas de fondo una serie de cálculos se deben llevar a cabo. Las cargas obtenidas como resultado de los cálculos se toman como cargas de fondo para el próximo cálculo. En cada paso las cargas iónicas deben ser modificadas de forma tal que aseguren la neutralidad eléctrica de la celda unitaria. Para realizar esto se determinan dos parámetros  $\Delta q_c$  y  $\Delta q_a$  (variación de la carga del catión y anión respectivamente) por medio de un sistema de 2 ecuaciones que expresan la neutralidad de la celda unitaria y que la carga del cúmulo debe ser un entero  $q_0$  cuyo valor está determinado por la distribución de carga inicial. Entonces en cada paso iterativo se debe preservar la carga del cúmulo y la neutralidad de la celda unitaria.

$$\begin{aligned} n_c^{cU} \Delta q_c + n_a^{cU} \Delta q_a &= 0 \\ n_c^{cl} \Delta q_c + n_a^{cl} \Delta q_a &= q_0 \end{aligned} \quad (70)$$

Donde  $n_a^{cU}$  y  $n_c^{cU}$  son la cantidad de aniones y cationes presentes en la celda unitaria.  $n_a^{cl}$  y  $n_c^{cl}$  son la cantidad de aniones y cationes presentes en el cúmulo.

El siguiente proceso de iteración ver **Fig. 7** representa los pasos a seguir para la obtención de la auto-consistencia del embebido.

### CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)

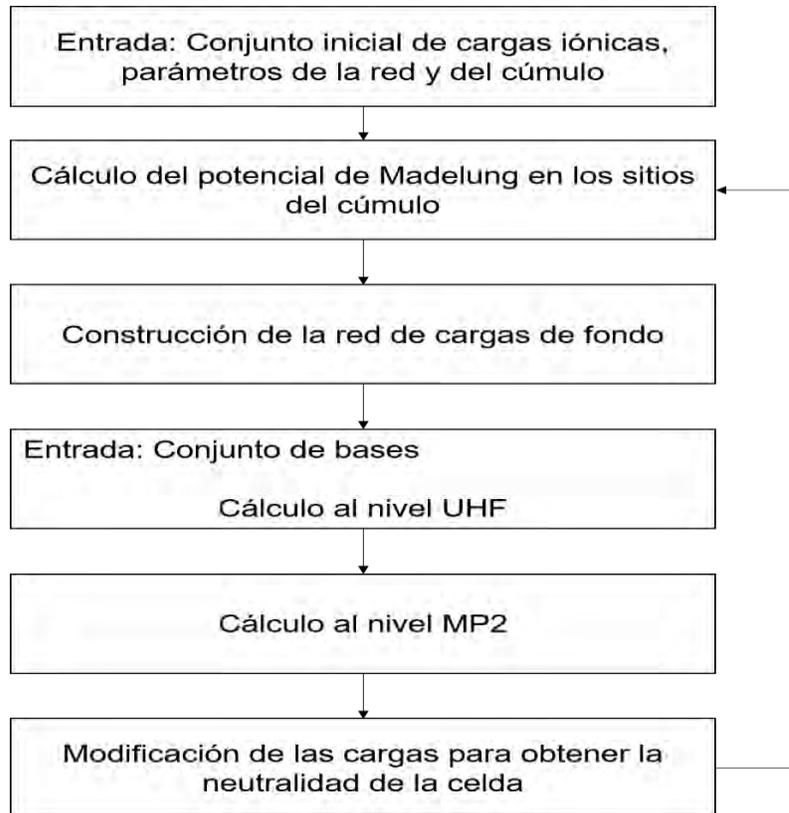


Fig. 7 Ciclo de iteración para alcanzar la auto-consistencia al calcular las cargas de fondo.

Tomado de [6].

A través del método iterativo se llega a la consistencia donde finalmente las cargas tomaron los valores 0.0138, 0.333 y  $-0.3402$  para el Ba, Fe y As respectivamente en el caso de estudio.

#### 3.4. Cálculos cuánticos del cúmulo

Los cálculos cuánticos *ab-initio* se llevan a cabo empleando el programa Gaussian 09 [64]. EL arreglo finito de cargas de fondo se introduce con la palabra clave CHARGE en el *input*. Se emplea el conjunto bases  $6 - 311G(d)$ . Por lo que se cuenta con una suma de 6 funciones gaussianas para cada capa de valencia interna. Se cuenta con una suma de  $3 + 1 + 1$  funciones gaussianas para las capas de valencia externas. Estas funciones son proporcionadas por el programa y fueron empleadas para los trabajos *ROHF*, *UHF* y además para los cálculos más precisos donde se toma en cuenta la correlación electrónica, *MP2*. Las funciones bases se toman difusas para el tratamiento de la anisotropía de los enlaces.

### **CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)**

La limitante de este conjunto de funciones base es que sólo se puede emplear hasta los elementos de la tercera fila de la tabla periódica. Para los núcleos pesados se emplea el conjunto de bases *Wood-Boring (MWB28)* [65, 66] con pseudopotencial para los 28 electrones de las capas internas (*core*) del Rh y Pd. Mientras que para el Ba se empleará el conjunto de bases *MWB46* [65, 66], que usa un pseudopotencial con 46 electrones para las capas internas.

Para el cálculo de la distribución de cargas se emplea el análisis poblacional de orbital de enlace natural (NBO por sus siglas en inglés) opción que está incluido en el programa. Este análisis da valores realistas de las cargas de los átomos y de los enlaces.

Los cálculos *ab-initio* dependen en gran medida del tamaño y la calidad del conjunto de funciones base empleado, sin embargo, hay que tener en cuenta el costo computacional. De estudios anteriores [3, 4, 6] se conoce que la base propuesta arroja buenos resultados con un nivel de exactitud y convergencia adecuada.

Sin embargo, alcanzar buenos resultados al realizar directamente los cálculos de UHF a partir de la aproximación inicial del programa es a menudo imposible. En este procedimiento se presenta en muchos casos una alta contaminación de espín.

Por lo que se trata de modificar las aproximaciones iniciales. Se puede emplear como aproximación inicial cálculos más sencillos con valores de espín que pueden diferir del que se quiere calcular al final. En algunos casos se emplea el resultado de ROHF como aproximación inicial al método de UHF. En otros se realizan los cálculos sin las cargas de fondo y se sustituyen como aproximación inicial. Todas estas opciones pueden resultar en una disminución del número de iteraciones y de la contaminación de espín. Sin embargo, en algunos casos la contaminación de espín, aunque disminuye, sigue siendo muy elevada, como consecuencia este resultado debe obviarse. El procedimiento final se puede resumir de la siguiente manera:

1. Se calcula la aproximación inicial. Ya sea por ROHF con las cargas de fondo, ROHF o UHF del cúmulo aislado (sin cargas de fondo), o por UHF (con distinto valor de espín). No existe forma de saber cuál aproximación inicial va a llevar a una convergencia mejor del sistema, solo queda prueba y error.
2. Se calcula el sistema con las cargas de fondo al nivel UHF con convergencia  $10^{-8}$ .

### **CAPÍTULO III. El método de Cúmulo Embebido al nivel Möller-Plesset de orden 2 (ECM-MP2)**

3. Se revisa el valor del operador  $S^2$ . Si difiere  $error > 0.1$  se pasa a cambiar la aproximación inicial. Este procedimiento se repite hasta alcanzar un valor aceptable de  $S^2$  (o el más aceptable).
4. Se procede al cálculo al nivel de MP2.
5. Se selecciona el estado base que es aquel con menor energía de los distintos valores de espín.
6. Se realiza el análisis poblacional.

#### **Conclusiones del Capítulo**

En este capítulo se expone la metodología para lograr reproducir el potencial de Madelung de forma que se pueda considerar que se describe al cristal infinito. Luego se planteó el ciclo iterativo a través del cual se obtiene la auto-consistencia entre las cargas de fondo y las del cúmulo. Luego se enuncia el ciclo que se sigue para la obtención de los resultados que conllevan al estudio de la estructura electrónica.

## **CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión**

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

### Introducción

En este capítulo se abordarán los resultados obtenidos con la implementación de la metodología de ECM-MP2. Se expondrán los estados base determinados, se analizará la población electrónica de los orbitales y se discutirá lo observado.

#### 4.1. El estado base

En los cálculos cuánticos no relativistas el Hamiltoniano no depende del espín, por lo que el operador del cuadrado del momento angular de espín conmuta con el Hamiltoniano y el espín  $S$  es un buen número cuántico. Por esta razón se emplea el valor del espín total de cúmulo (también se emplea la multiplicidad  $M = 2S + 1$ ) para clasificar los niveles de energía calculados de los cúmulos.

Los resultados obtenidos para la energía de los cúmulos para diferentes multiplicidades se presentan en la **Tabla 1**.

El cúmulo seleccionado puede presentar  $S \neq 0$  y para dicho caso la función de onda puede no corresponder al valor del espín definido. En estos casos se emplea la proyección de la función de onda al estado  $\widehat{S}^2$  cuyos valores propios son  $S(S + 1)$

**Tabla 1.** Energía del cúmulo calculada con el ECM-MP2.

Ba <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> As <sub>8</sub> (Multiplicidad)	S <sup>2</sup> (teórico)	EUMP2 (Hartree)	S <sup>2</sup> (corregido)
2	0.75	-24310.147498	0.75
4	3.75	-24310.143880	3.75
6	8.75	-24310.201116	8.75
8	15.75	-24310.106867	15.75
Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> RhAs <sub>8</sub> (Multiplicidad)	S <sup>2</sup> (teórico)	EUMP2 (Hartree)	S <sup>2</sup> (corregido)
1	0	-23141.445947	0.00
3	2	-23141.423688	2.00
5	6	-23141.309100	6.06
7	12	-23141.275096	12.01
Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> PdAs <sub>8</sub> (Multiplicidad)	S <sup>2</sup> (teórico)	EUMP2 (Hartree)	S <sup>2</sup> (corregido)
2	0.75	-23174.635544	2.9355
4	3.75	-23174.610907	3.7638
6	8.75	-23174.589099	8.7646
8	15.75	-23174.525179	15.7573

El estado base para el material, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, (material sin dopantes, cristal puro) tiene multiplicidad 6, o sea, espín total 5/2, resultado que coincide cualitativamente con los reportados en [3, 4], pues se obtiene el mismo estado base para el cristal puro. Sin embargo, los valores de energía para el cristal puro no coinciden con los obtenidos en las referencias [3, 4] donde se concluyó que esto es debido al empleo de diferentes versiones del programa Gaussian. Al realizarse las revisiones por parte de los autores I. Kaplan y J. Soullard se obtuvieron los mismos resultados que en el presente trabajo. Además, la inclusión de opciones de cálculo en el archivo *input* como puede ser *(full)MP2* en vez de *MP2*, resulta en diferentes valores de energía para dos sistemas idénticos. Esto puede provocar que los valores obtenidos de energía difieran de los reportados en las referencias [3, 4] antes mencionadas.

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

En el caso de los dopantes se tiene que el espín total del estado base es  $S = 0$  para el Rh y  $3/2$  para el Pd. En el caso del Rh es un estado no magnético (singlete) y se desea analizar estados que conlleven a una configuración magnética. Esto es para los estados de triplete en adelante. El siguiente estado que le sigue en energía al estado base es el que posee espín  $S = 1$ , que será el que se empleará para la comparación de las poblaciones electrónicas y de espín con el cristal puro.

Los valores corregidos del operador cuadrado del momento angular de espín se presentan en la **Tabla 1**. Es necesario notar que en el caso del Pd con multiplicidad 2 no se pudo obtener un correcto valor del operador  $\widehat{S}^2$  por lo que el resultado se debe obviar. Los demás resultados presentan una buena aproximación al valor esperado (teórico) para dicho operador.

### 4.2. Análisis poblacional de distribución de carga empleando el análisis de orbital de enlace natural (NBO).

Con el fin de realizar la comparación entre el material sin dopar y dopado se elaboran las siguientes tablas. Primero se presentará la distribución de carga del cristal puro y en presencia de dopantes. También se presentará la distribución detallada de carga en la población de los orbitales y la población de las proyecciones de los orbitales de valencia. Como se muestra en la **Tabla 2**

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

**Tabla 2.** Distribución de carga calculada al nivel MP2 empleando el análisis NBO para el cúmulo Ba<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>As<sub>8</sub> puro y en presencia de dopantes.

	Carga atómica	Población total de orbitales de valencia	Población detallada de carga de orbitales $d$ y $p$
a) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> As <sub>8</sub> $S = 5/2$			
Fe	0.08	$4s^{0.43}3d^{7.45}$	$d_{xy}^{1.72} + d_{xz}^{0.66} + d_{yz}^{1.14} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.96}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	0.76	$4s^{0.47}3d^{6.64}$	$d_{xy}^{1.28} + d_{xz}^{1.09} + d_{yz}^{0.64} + d_{x^2-y^2}^{1.81} + d_{z^2}^{1.82}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.49	$4s^{1.03}3d^{6.36}$	$d_{xy}^{0.65} + d_{xz}^{0.88} + d_{yz}^{1.45} + d_{x^2-y^2}^{1.78} + d_{z^2}^{1.55}$
As( <i>n. n.</i> )	–1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$
As( <i>n. n.</i> )	–1.49	$4s^{1.82}4p^{4.53}$	$p_x^{1.52} + p_y^{1.57} + p_z^{1.44}$
b) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> RhAs <sub>8</sub> $S = 1$			
Rh	–2.61	$5s^{0.55}4d^{9.10}5p^{1.72}$	$d_{xy}^{1.56} + d_{xz}^{1.81} + d_{yz}^{2.17} + d_{x^2-y^2}^{1.93} + d_{z^2}^{1.63}$ $p_x^{0.51} + p_y^{0.61} + p_z^{0.61}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	0.68	$4s^{0.45}3d^{6.74}$	$d_{xy}^{1.74} + d_{xz}^{0.69} + d_{yz}^{0.77} + d_{x^2-y^2}^{1.73} + d_{z^2}^{1.81}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.18	$4s^{1.38}3d^{6.32}$	$d_{xy}^{1.52} + d_{xz}^{1.78} + d_{yz}^{0.6} + d_{x^2-y^2}^{1.05} + d_{z^2}^{1.48}$
As( <i>n. n.</i> )	–0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$
As( <i>n. n.</i> )	–0.64	$4s^{1.68}4p^{3.83}$	$p_x^{1.11} + p_y^{1.49} + p_z^{1.23}$
c) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> PdAs <sub>8</sub> $S = 3/2$			
Pd	–1.74	$5s^{0.46}4d^{9.20}5p^{1.85}$	$d_{xy}^{1.89} + d_{xz}^{1.69} + d_{yz}^{1.74} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{1.91}$ $p_x^{0.58} + p_y^{0.6} + p_z^{0.67}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	0.84	$4s^{0.45}3d^{6.59}$	$d_{xy}^{1.9} + d_{xz}^{0.48} + d_{yz}^{1.02} + d_{x^2-y^2}^{1.36} + d_{z^2}^{1.82}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.24	$4s^{0.98}3d^{6.70}$	$d_{xy}^{0.56} + d_{xz}^{1.92} + d_{yz}^{1.91} + d_{x^2-y^2}^{1.96} + d_{z^2}^{0.35}$
As( <i>n. n.</i> )	–0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	$p_x^{1.24} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$
As( <i>n. n.</i> )	–0.9	$4s^{1.65}4p^{4.10}$	$p_x^{1.24} + p_y^{1.39} + p_z^{1.47}$

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

Se evidencia que existe una simetría en todos los compuestos (puro y con dopantes) perteneciente al grupo puntual  $D_2$  (ver apéndice A2.2.5 de [55] donde aparece un resumen de los grupos puntuales y las operaciones de simetría). Los resultados para los átomos más externos del cúmulo no se exponen pues éstos se encuentran en contacto con las cargas del fondo y esto puede falsear los resultados. También existen algunos orbitales con una población muy pequeña que no se exponen, más se tienen en cuenta al determinar la carga atómica.

### 4.2.1. Caso, cristal puro

Al analizar el cristal puro se comienza por las diferencias que surgen entre la población de los orbitales de valencia del Fe aislado y en el cúmulo. La configuración electrónica del Fe:  $[Ar]3d^64s^2$  y se observa una disminución de la población de los electrones en el orbital  $4s$  en el cristal puro:

- $+1.6e$  para el átomo central.
- $+1.53e$  para el  $Fe(n.n.) - a$ .
- $+0.97e$  para el  $Fe(n.n.) - b$ .

También se observa un exceso de carga en los orbitales  $3d$  de:

- $-1.45e$  para el átomo central.
- $-0.64e$  para el  $Fe(n.n.) - a$ .
- $-0.36e$  para el  $Fe(n.n.) - b$ .

Para el As con configuración electrónica  $[Ar]4s^23d^{10}4p^3$ , se tiene un déficit de:

- $+0.51e$  en el orbital  $4s$ .

Y un exceso de:

- $-1.53e$  en el orbital  $4p$ .

En general se observa una disminución de la población de los orbitales  $s$  y un aumento en los orbitales  $p$  al comparar los átomos aislados con los del cúmulo puro. A partir de estos datos se puede determinar la carga atómica y se obtiene  $0.15e$ ,  $0.89e$ ,  $0.61e$  y

$-1.02e$  para Fe central,  $\text{Fe}(n. n.) - a$ ,  $\text{Fe}(n. n.) - b$  y As respectivamente. En todos los casos los valores que se obtienen son cercanos a los reportados, pero como se dijo con anterioridad faltan los orbitales de Rydberg que sí se toman en cuenta al calcular la carga atómica.

Es notable que la población de los átomos  $\text{Fe}(n. n.)$  en los orbitales  $3d_{xy}$  y  $3d_{xz}$  es mayor la carga en la dirección  $a$  que en la  $b$ . Mientras que en el orbital  $3d_{yz}$  es menor la carga en la dirección  $a$  que en la  $b$ . Los demás orbitales  $d$  se encuentran ocupados por cargas similares. Esto implica que existe una asimetría entre las direcciones  $a$  y  $b$  provocando anisotropías, observadas en experimentos [10, 18, 21, 67, 68, 69].

### 4.2.2. Caso Rh, análisis de la población de carga de los orbitales.

Se observa que existe un ligero descenso en la carga positiva de los átomos  $\text{Fe}(n. n.) - a$  de  $0.08e$  y  $\text{Fe}(n. n.) - b$  de  $0.31e$  con respecto a la configuración en el cristal puro, también un decrecimiento en la carga negativa de los átomos  $\text{As}(n. n.)$  de  $-0.85e$ . La carga del átomo central es negativa con un elevado valor de  $-2.06e$ .

La estructura electrónica del Rh aislado es  $[\text{Kr}]4d^85s^1$  sin embargo, se evidencia que existe un déficit de:

- $+0.45e$  en el orbital  $5s$ .

Un exceso de:

- $-1.10e$  en el orbital  $4d$ .
- $-1.72e$  en el orbital  $5p$ .

Pudiéndose calcular la carga del átomo cuyo resultado es  $-2.37e$  que es cercano al reportado. Este valor no coincide pues no se han tomado en cuenta los valores de los orbitales de Rydberg (Orbitales Virtuales) que no se reportan en el presente estudio.

Es evidente que existe transferencia de carga electrónica hacia el átomo central por parte de los átomos de  $\text{As}(n. n.)$ . Esto se puede asociar al efecto de apantallamiento, ya que el núcleo del Rh presenta una elevada carga nuclear positiva en estado aislado. Por lo que para equilibrar el sistema ocurre una transferencia de la carga hacia el átomo central. Existe además un exceso de electrones en el orbital  $4d$ , se tienen todas las

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

direcciones prácticamente ocupadas (el orbital  $4d_{yz}$  cuenta con más de  $2e$ , lo cual es incorrecto y se interpreta como que cualitativamente está lleno). Aparece aquí una población electrónica en el orbital  $5p$  con una carga que se distribuye de forma pareja entre las direcciones  $x, y$  &  $z$ .

En la dirección  $a$  se observa un cambio en la configuración orbital de los átomos Fe( $n, n$ ):

- El orbital  $d_{xy}$  aparece completamente ocupado a diferencia del cristal puro donde solo tenía un electrón.
- La población del orbital  $d_{xz}$  disminuye
- Los orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  prácticamente no sufren cambios.

En la dirección  $b$  se observan:

- Los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{xz}$  pasan de tener prácticamente  $1e$  de carga a estar casi llenos.
- El orbital  $d_{yz}$  pasa de tener  $1e$  a estar casi vacío.
- El orbital  $d_{x^2-y^2}$  pasa de tener  $2e$  a  $1e$ .
- El orbital  $d_{z^2}$  no cambia prácticamente.

Esto indica que ocurre un acomodamiento interno de los electrones del orbital  $d$  pues la carga total del orbital permanece casi invariable. Pese a existir este acomodamiento seguirá existiendo anisotropía pues existe diferencia en la forma que se ocupan dichas proyecciones del orbital  $d$ .

En el As se observa que la transferencia de carga ocurre en los orbitales  $4s$ ,  $4p_x$  y  $4p_z$  donde se pierden  $0.7e$  (para un total de 4 átomos de As, resultando en un poco más de  $2e$ ) que son los que luego aparecen en el orbital  $5p$  del átomo central Rh. Los átomos de Fe( $n, n$ ) también captan parte de esta transferencia de carga.

### 4.2.3. Caso Pd, análisis de la población de carga de los orbitales.

La estructura electrónica del Pd es  $[\text{Kr}]4d^{10}$  de aquí se sigue que existe un déficit de:

- $+0.8e$  en el orbital  $4d$ .

Un exceso de:

- $-0.46e$  en el orbital  $5s$ .
- $-1.85e$  en el orbital  $5p$ .

De aquí se puede obtener la carga de los átomos en el cúmulo por medio del mismo mecanismo que en el caso del Rh. La carga del átomo atómica del Pd es  $-1.51e$  que es cercana a la que se reporta sin el aporte de los orbitales de Rydberg.

En este caso se evidencia un ligero aumento en la carga positiva de los átomos  $\text{Fe}(n.n.) - a$  de  $0.08e$  y un descenso para el  $\text{Fe}(n.n.) - b$  de  $0.25e$  con respecto a la configuración en el cristal puro, también un decrecimiento en la carga negativa de los átomos  $\text{As}(n.n.)$  de  $0.59e$ . Al igual que en el caso anterior se observa una transferencia de carga desde los átomos As hacia el átomo central y en menor medida, desde el átomo  $\text{Fe}(n.n.) - b$  también hacia el catión central. En este caso el átomo  $\text{Fe}(n.n.) - a$  es un receptor de carga en muy baja medida.

Al igual que en el caso del Rh esta transferencia de cargas se puede asociar al apantallamiento. El orbital  $4d$  se encuentra completamente lleno y nuevamente aparecen electrones en los orbitales de las capas más exteriores  $5s$  y  $5p$ .

En los átomos  $\text{Fe}(n.n.)$  en la dirección  $a$  los orbitales se modifican de la siguiente manera:

- Los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$  aumentan su carga y pasan de tener  $1e$  y casi uno a tener  $2e$  y  $1e$  respectivamente.
- Los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$  disminuyen de  $1e$  y  $2e$  en el cristal puro a tener casi  $0e$  y  $1e$  respectivamente.
- El orbital  $d_{z^2}$  no se modifica

En la dirección  $b$  se observa:

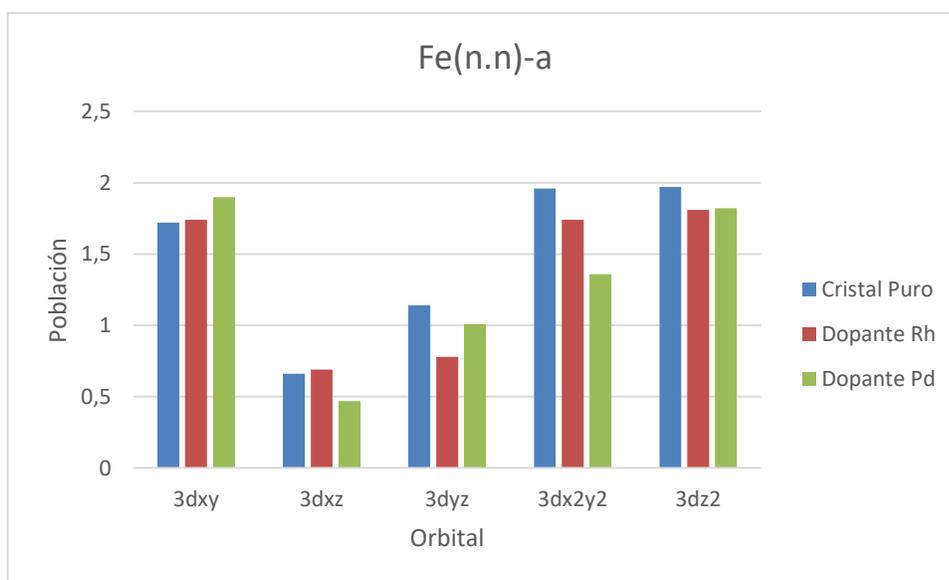
- El orbital  $d_{z^2}$  disminuye y pasan de tener casi  $2e$  a tener  $0e$ .
- Los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  aumentan sus cargas y pasan de  $1e$  a tener  $2e$ .
- Los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  no se modifica.

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

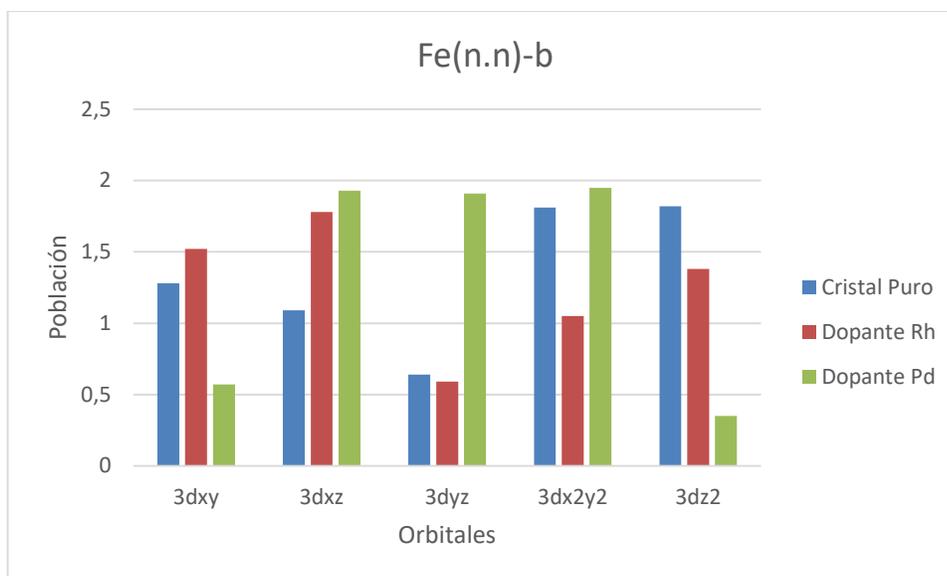
Sigue existiendo asimetría en la población de los orbitales  $d$  de los átomos  $\text{Fe}(n.n.)$  en ambas direcciones, que pueden conllevar a presentarse anisotropía de las propiedades físicas que se midan experimentalmente.

En el caso del As la transferencia de carga ocurre desde el orbital  $4s$  y los orbitales  $4p_x$  y  $4p_y$ . Al igual que en el caso del Rh, cada átomo de As aportará  $0.59e$  para un total de cercano a  $2e$ , que se distribuyen entre los orbitales  $5s$  y  $5p$  del átomo central Pd.

Las siguientes gráficas resumen la transferencia de carga en los átomos  $\text{Fe}(n.n.)$  tanto en las direcciones  $a$  como  $b$ .



**Fig. 8** Población de los de los orbitales  $3d$  correspondiente a  $\text{Fe}(n.n.) - a$  tanto para el cristal puro y con los dopantes Rh y Pd.



**Fig. 9** Población de los de los orbitales  $3d$  correspondiente a  $Fe(n.n.) - b$  tanto para el cristal puro y con los dopantes Rh y Pd.

En general se observa una transferencia de carga de electrones desde los aniones As y átomos  $Fe(n.n) - b$  hacia el átomo central en presencia de impurezas.

También ocurre un reacomodamiento de la distribución electrónica de los orbitales  $d$  de los átomos  $Fe(n.n.)$  en ambas direcciones  $a$  y  $b$  en presencia de dopantes, que puede desencadenar en anisotropía en la medición de propiedades físicas del material.

Los efectos que estas modificaciones en la distribución de carga puedan tener sobre las propiedades del bulo no son apreciables en este estudio. En próximos trabajos se espera comparar las diferencias que surgen al dopar con elementos del mismo grupo y distinto período.

#### 4.3. Análisis poblacional de distribución de densidad de espín empleando el análisis de NBO

En el análisis de la distribución de densidad de espín se estudian las modificaciones al dopar al material  $BaFe_2As_2$  con las impurezas Rh y Pd y se presenta en la **Tabla 3**.

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

**Tabla 3.** Distribución de densidad de espín al nivel MP2 empleando al análisis NBO para el cúmulo Ba<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>As<sub>8</sub> puro y en presencia de dopantes.

	Espín atómico	Población total de espín de orbitales de valencia	Población detallada de espín en los orbitales <i>d</i> y <i>p</i>
a) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> As <sub>8</sub> <i>S</i> = 5/2			
Fe	0.32	4s <sup>-0.01</sup> 3d <sup>0.33</sup>	$d_{xy}^{-0.62} + d_{xz}^{0.12} + d_{yz}^{0.82} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	0.07	4s <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.06</sup>	$d_{xy}^{0.1} + d_{xz}^{-0.07} + d_{yz}^{0.02} + d_{x^2-y^2}^{0.01} + d_{z^2}^0$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.65	4s <sup>0.59</sup> 3d <sup>0.06</sup>	$d_{xy}^{0.18} + d_{xz}^{0.06} + d_{yz}^{-0.07} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.11}$
As( <i>n. n.</i> )	0.23	4s <sup>0.02</sup> 4p <sup>0.21</sup>	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$
As( <i>n. n.</i> )	0.23	4s <sup>0.02</sup> 4p <sup>0.21</sup>	$p_x^{0.07} + p_y^0 + p_z^{0.14}$
b) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> RhAs <sub>8</sub> <i>S</i> = 1			
Rh	-0.05	5s <sup>0</sup> 4d <sup>-0.05</sup> 5p <sup>0</sup>	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.06} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{0.01}$ $p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	0.03	4s <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.02</sup>	$d_{xy}^0 + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.04} + d_{x^2-y^2}^{-0.02} + d_{z^2}^{-0.01}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.04	4s <sup>-0.02</sup> 3d <sup>0.02</sup>	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^0 + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{0.03} + d_{z^2}^0$
As( <i>n. n.</i> )	0.02	4s <sup>0</sup> 4p <sup>0.02</sup>	$p_x^{0.01} + p_y^{0.01} + p_z^0$
As( <i>n. n.</i> )	0.02	4s <sup>0</sup> 4p <sup>0.02</sup>	$p_x^{0.01} + p_y^{0.01} + p_z^0$
c) Ba <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> PdAs <sub>8</sub> <i>S</i> = 3/2			
Pd	-0.04	5s <sup>0.02</sup> 4d <sup>-0.08</sup> 5p <sup>0.02</sup>	$d_{xy}^{-0.01} + d_{xz}^{-0.04} + d_{yz}^{-0.02} + d_{x^2-y^2}^0 + d_{z^2}^{-0.01}$ $p_x^{0.01} + p_y^0 + p_z^{0.03}$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>a</i>	-0.01	4s <sup>0.01</sup> 3d <sup>-0.02</sup>	$d_{xy}^{-0.02} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{-0.03} + d_{x^2-y^2}^{0.02} + d_{z^2}^0$
Fe( <i>n. n.</i> ) – <i>b</i>	0.96	4s <sup>0.33</sup> 3d <sup>0.63</sup>	$d_{xy}^{0.47} + d_{xz}^{0.01} + d_{yz}^{0.01} + d_{x^2-y^2}^{-0.01} + d_{z^2}^{0.15}$
As( <i>n. n.</i> )	0	4s <sup>0</sup> 4p <sup>0</sup>	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$
As( <i>n. n.</i> )	0	4s <sup>0</sup> 4p <sup>0</sup>	$p_x^0 + p_y^0 + p_z^0$

### 4.3.1. Caso, cristal puro

Se observa que el átomo central, Fe, posee densidad de espín  $S = 0.32$  y en comparación con el átomo aislado cuyo espín es  $S = 2$  resulta evidente que existe una reducción del espín. Es de esperar que en el orbital  $4s$  no tenga espín. La contribución principal al espín viene dada por el orbital  $3d$  pues cuando el átomo central Fe se encuentra aislado tiene espín  $S = 2$  y ahora posee  $S = 0.33$ .

Al comparar el átomo  $\text{Fe}(n.n.) - a$  con el átomo aislado, se evidencia que el espín de este es  $S = 0$ . Se observa que en la dirección  $b$  aparece una componente de espín en el orbital  $4s$  con un valor alrededor de  $S = \frac{1}{2}$ , que está en consonancia con encontrar una carga de  $1e$  en dicho orbital. En la dirección  $a$ , si se recuerda, había baja carga en el orbital  $4s$ . En ambas direcciones  $a$  y  $b$  el espín total del orbital  $d$  es  $S = 0$ .

En el caso del As también se observa una disminución del valor del espín en relación al átomo aislado que tiene  $S = \frac{3}{2}$ . Se evidencia que en el orbital  $s$  se encuentra ocupado por  $2e$  y las proyecciones del orbital  $p$  se encuentran prácticamente doblemente ocupadas, razón por la que se obtiene  $S = 0$  para estos orbitales.

### 4.3.2. Caso Rh, análisis de la población de densidad de espín en los orbitales.

Al sustituir el átomo central por Rh se observa una disminución del espín del átomo central. El espín del Rh central  $S = 0$  pero en el átomo aislado es  $S = \frac{3}{2}$  por lo que desaparece por completo. Además, al ocurrir la sustitución del Fe central por el dopante se evidencia que desaparece por completo la densidad de espín en relación al cristal puro.

Es normal que el valor del espín en el orbital  $4d$  del Rh sea 0 pues todos estos se encuentran prácticamente llenos. Resulta interesante también el caso de los orbitales  $5p$  donde se evidencia presencia de carga, pero densidad de espín  $S = 0$ , parecido a los electrones sin espín de *Anderson (spinless electrons)*. Que es uno de los aspectos cruciales de la teoría *Resonating Valence Bond (RVB)* propuesta por Anderson [7, 8] y que explica el mecanismo mediante el cual puede ocurrir la superconductividad.

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

El espín de los átomos vecinos  $\text{Fe}(n.n.)$  se mantiene en cero. Se observa la disminución del espín del átomo  $\text{Fe}(n.n.)$  en la dirección  $b$ . Esto está dado por el acomodamiento interno de los orbitales, ya que, o están doblemente ocupados o están vacíos. Interesante es la aparición de carga  $1e$  en el átomo  $\text{Fe}(n.n.) - b$  en los orbitales  $s$  y  $d_{x^2-y^2}$  con un valor de espín de  $S = 0$ .

También existe una disminución en el valor del espín de los átomos As. Esto es dado por el hecho de que se encuentran doblemente ocupados los orbitales. En el caso específico de las proyecciones  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  estas se pueden considerar como: la mitad de la contribución de la carga es espín  $\alpha$  y el resto espín  $\beta$ . Se evidencia la presencia de carga  $1e < q < 2e$  sin contribución de espín. Lo que se puede interpretar como “*spin-liquid phase*” descrito por Anderson en su teoría RVB. También se observa la presencia de carga sin presencia de densidad de espín en los átomos de As.

### 4.3.3. Caso Pd, análisis de la población de densidad de espín en los orbitales.

Nuevamente se observa una disminución de la densidad de espín en el átomo central del cúmulo dopado con relación al cristal puro. Si se analiza el espín del átomo aislado Pd  $S = 0$  se esperaría que este se modificara y no ocurre. El espín del átomo central permanece en cero, dicha situación se observa también para el estudio experimental del Ni [70]. Al encontrarse el Pd en el mismo grupo que el Ni se puede esperar que ambos elementos como dopantes presenten un comportamiento similar.

La densidad de espín en los orbitales  $4d$  es nula para el átomo central y es consistente con lo obtenido para la carga.

En el caso de los orbitales  $5p$  la densidad de espín es nula. El aporte a la carga es obtenido por contribuciones de densidades con espín  $\alpha$  y  $\beta$  en igual medida.

Se puede decir que existe un acomodamiento de electrones al introducir los dopantes. Estos tienden a una configuración de emparejamiento de electrones con espín  $\alpha$  y  $\beta$  equitativa en presencia de los dopantes. En el caso del Pd (al igual que como ocurre con el Rh) se observó que la densidad de espín es nula para los átomos  $\text{Fe}(n.n.) - a$  y As. A diferencia de lo que ocurre en el caso del Rh, para el átomo  $\text{Fe}(n.n.) - b$  la densidad de espín aumenta. Aquí no se evidencia la existencia de la

## CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

carga sin espín (holón de Anderson) sino la densidad de espín sin carga en los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$  (espín de Anderson). También en el As se observa la presencia de carga en el orbital  $p$  sin densidad de espín.

Al resumir los casos estudiados con antelación, se evidencia que no existe una dirección preferencial de transferencia de densidad de espín y puede aparecer carga con valor  $1e$  sin densidad de espín (parecido al holón de Anderson) y densidad de espín sin carga (parecido al espín de Anderson). Estas conclusiones pueden llevar a suponer que el mecanismo por el cual ocurre la superconductividad puede ser similar al propuesto por Anderson.

### Conclusiones del capítulo

En el estudio de la estructura electrónica del  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  se evidenció una transferencia de carga desde los átomos As hacia el átomo central (Rh o Pd) en presencia de dopantes. Se mostró que la transferencia de carga ocurre hacia los átomos centrales para compensar la gran diferencia que existe entre la carga nuclear de los dopantes Rh y Pd y la que tenía el elemento sustituido Fe, ratificando el efecto de apantallamiento.

La configuración electrónica de los dopantes aislados es muy diferente (Rh tiene  $S = \frac{3}{2}$ , Pd tiene  $S = 0$ ) sin embargo, al introducirse dentro del cúmulo ésta se modifica y pasan a ser muy similares, incluso poseen densidad de espín  $S = 0$ .

Se dilucidó la presencia de exceso y déficit de carga por orbital para el cristal puro y también en presencia de dopantes en relación a los átomos aislados permitiendo el cálculo de la carga de los átomos. Se mostró la existencia de asimetrías en la ocupación de los orbitales  $d$  entre los átomos de Fe(*n.n.*) de ambas direcciones  $a$  y  $b$ , que puede dar a lugar a anisotropías tanto para el cristal puro como en presencia de dopantes observadas en los experimentos [10, 18, 21, 67, 68, 69].

Se mostró la independencia que existe entre la transferencia de densidad carga y la transferencia de densidad de espín en sistemas no relativistas. Se evidenció la existencia de carga sin densidad de espín y de densidad de espín sin carga.

## **CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión**

Estos dos últimos aspectos pueden llevar a pensar que el mecanismo por el cual ocurre la superconductividad en este material puede ser el propuesto por Anderson [7] en su teoría RVB.

## Conclusiones

En el trabajo se presentó la metodología que se siguió para estudiar la estructura electrónica del  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  en presencia de dopantes. Se expuso la historia de los superconductores, las características que tienen este tipo de materiales y el estado del arte concerniente a los nuevos tipos de la familia del hierro. Se describieron los métodos del cálculo cuántico que se emplearon para sistemas multielectrónicos. También se enunció la metodología para el modelado del cristal infinito por medio de la reproducción del potencial de Madelung.

Los principales resultados obtenidos son:

1. Al comparar las estructuras electrónicas entre el cristal puro y en presencia de dopantes resalta la transferencia de carga desde los átomos vecinos hacia el átomo central.
2. Existencia de asimetrías en la ocupación de los orbitales  $d$  de los átomos  $\text{Fe}(n, n.)$  de ambas direcciones  $a$  y  $b$  que pueden dar lugar a las anisotropías observadas en los experimentos [10, 18, 21, 67, 68, 69] tanto para el cristal puro como en presencia de los dopantes Rh y Pd.
3. El espín en los átomos centrales desaparece completamente al dopar con Rh y Pd a pesar de tener ambos distintos valores cuando se encuentran aislados. Esto puede ser debido a un acomodamiento de los electrones en los orbitales que pueden llevar el sistema a energías más bajas que cuando se tiene densidad de espín  $S > 0$ .
4. No hay dependencia entre la transferencia de carga y de densidad de espín al dopar al cristal puro. Se observó que existe transferencia de carga desde los átomos vecinos hacia el átomo central, pero no se comprobó ninguna dirección preferencial de transferencia de densidad de espín.
5. En algunos orbitales aparecen cargas sin densidad de espín y en otros orbitales aparecen densidades de espín sin carga.
6. De estos dos últimos resultados 4 y 5, indican que es posible que el mecanismo de superconductividad en este material con dopantes Rh y Pd sea el propuesto por Anderson en su teoría RVB.

Sería recomendable continuar con el estudio de este compuesto en futuros trabajos y compararlo con los resultados obtenidos por I. Kaplan y J. Soullard [3, 4] con dopantes Co y Ni, con la finalidad de generalizar aún más el comportamiento que se ha evidenciado al dopar. Pues sería interesante corroborar las diferencias en la estructura electrónica entre elementos de un mismo grupo, pero distinto período.

## Referencias

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *Journal American Chemical Society*, vol. 130, pp. 3296-3297, 2008.
- [2] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Physical Review Letter*, vol. 101, n° 10, p. 107006(4), 2008.
- [3] J. Soullard, I. G. Kaplan, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 29, pp. 3147-3154, 2016.
- [4] J. Soullard, R. Pérez-Enriquez, I. G. Kaplan, *Physical Review B*, vol. 91, pp. 184517-184526, 2015.
- [5] I. G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, J. Soullard, *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, vol. 1, pp. 143-158, 2000.
- [6] I. G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, R. Pandey, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, pp. 1049-1058, 1999.
- [7] P. W. Anderson, *Science*, vol. 235, pp. 1196-1198, 1987.
- [8] P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu, *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2790-2793, 1987.
- [9] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *JETP Letters*, vol. 88, pp. 107-110, 2008.
- [10] Y. Kim, H. Oh, C. Kim, D. Song, W. Jung, B. Kim, H. Joon-Choi, C. Kim, B. Lee, S. Khim, H. Kim, K. Kim, J. Hong, Y. Kwon, *Physical Review B*, vol. 83, p. 064509, 2011.
- [11] E. Aktürk, S. Ciraci, *Physical Review B*, vol. 79, pp. 184523-(7), 2009.
- [12] I.I.Mazin, J. Schmalian, *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, pp. 614-627, 2009.
- [13] M. Feng-jie, L. Zhong-yi, X. Tao, *Frontiersof Physics in China*, vol. 5, pp. 150-160, 2010.
- [14] D. J. Singh, M.-H. Du, *Physical Review Letters* , vol. 100, n° 23, pp. 237003-(4), 2008.
- [15] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pottgen, *Physical Review B*, vol. 78, p. 020503(4), 2008.
- [16] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel, H. Rosner, *Physical Review Letter*, vol. 101, pp. 207004-207008, 2008.
- [17] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Physical Review Letter*, vol. 101, pp. 57003-57007, 2008.
- [18] Jiun-Haw C., Hsueh-Hui K., J. G. Analytis, I. R. Fisher, *Science*, vol. 337, pp. 710-712, 2012.
- [19] M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. Prozorov, *Physical Review B*, vol. 79, pp. 094507-(10), 2009.

- [20] M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, Y. Yoshida, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, S. Uchida, *Physical Review B*, vol. 81, pp. 104528-(9), 2010.
- [21] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, S. Uchida, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, pp. 12238-12242, 2011.
- [22] J. R. Schrieffer, *Nobel Lecture*, p. 12, 1972.
- [23] L. P. Cailletet, *CR*, vol. 85, p. 1213–1214., 1877.
- [24] S. Wroblewski, K. Olszewski, *CR*, vol. 96, p. 1140–1142, 1883.
- [25] H. K. Onnes, *Nobel Lecture*, p. 31, 1913.
- [26] K. H. Bennemann, *Superconductivity. Conventional and Unconventional Superconductors*, Berlin: Springer, 2008.
- [27] K. H. Bennemann, *Superconductivity. Conventional and Unconventional Superconductors*, Berlin: Springer, 2008, p. 4.
- [28] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, vol. 21, pp. 787-788, 1933.
- [29] C. J. Gorter, H. Casimir, *Physica*, vol. 1, pp. 306-320, 1934.
- [30] F. London, H. London, *Proceedings of the Royal Society*, vol. 149, pp. 71-88, 1935.
- [31] A. B. Pippard, *Physica*, vol. 19, pp. 765-774, 1953.
- [32] E. Maxwell, *Physical Review*, vol. 78, p. 477, 1950.
- [33] H. Fröhlich, *Physical Review*, vol. 79, pp. 845-856, 1950.
- [34] M. Cyrot, *Reports on Progress in Physics*, vol. 36, pp. 103-158, 1973.
- [35] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review*, vol. 108, pp. 1175-1204, 1957.
- [36] O. Navarro, R. Baquero, *Ideas fundamentales de la superconductividad*, Morelia, Michoacán: Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [37] L. P. Gor'kov, *Soviet Physics JETP*, vol. 36, pp. 1364-1367, 1959.
- [38] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, I.E. Dzyaloshinskii, In: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Mechanics*, vol. 39, Oxford: Pergamon Press, 1965, pp. 281-288.
- [39] G. M. Éliashberg, *Soviet Physics JETP*, vol. 11, pp. 966-702, 1960.
- [40] B. Josephson, *Physics Letters*, vol. 1, pp. 251-253, 1962.
- [41] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189-193, 1986.
- [42] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, H. Aoki, *Physical Review Letter*, vol. 101, nº 8, pp. 87004-87008, 2009.

- [43] D. Poilblanc, P. Corboz, N. Schuch, J. I. Cirac, *Physical Review B*, vol. 89, p. 241106, 2014.
- [44] P. A. Lee, N. Nagaosa, Xiao-Gang W., *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, pp. 17-85, 2006.
- [45] K. Seo, B. A. Bernevig, J. Hu, *Physical Review Letters*, vol. 101, pp. 206404-(4), 2008.
- [46] Q. Si, E. Abrahams, *Physical Review Letters*, vol. 101, pp. 076401-(4), 2008.
- [47] Wei-Qiang C., Kai-Yu Y., Y. Zhou, Fu-Chun Z., *Physical Review Letters*, vol. 102, nº 4, pp. 047006-(4), 2009.
- [48] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Physical Review B*, vol. 80, p. 24511, 2009.
- [49] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, vol. 84, pp. 457-484, 1927.
- [50] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, London: Oxford University Press, 1956, p. 402.
- [51] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.
- [52] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [53] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, vol. 23, pp. 69-89, 1951.
- [54] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, pp. 179-185, 1960.
- [55] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions*, Chichester: Wiley, 2006.
- [56] J. A. Pople, *Review of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1267-1274, 1999.
- [57] J. A. Pople R. K. Nesbet, *Journal of Chemical Physics*, vol. 22, pp. 571-572, 1954.
- [58] Chr. Möller, M. S. Plesset, *Physical Review*, vol. 46, pp. 618-622, 1934.
- [59] J. C. Slater, *Electronic Structure of Molecules*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1963.
- [60] R. Krishnan, J. A Pople, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 14, pp. 91-100, 1978.
- [61] I. G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, *Physical Review B*, vol. 65, p. 214509 (7), 2002.
- [62] P. C. Kelires, T. P. Das, *Hyperfine Interactions*, vol. 34, pp. 285-288, 1987.
- [63] N. Sahoo, Sigrid Markert, T. P. Das, K. Nagamine, *Physical Review B*, vol. 41, pp. 220-224, 1990.
- [64] I. Gaussian, «G. Expanding the limits of computational chemistry,» WordPress, 2015-2018. [En línea]. Available: <http://www.gaussian.com>. [Último acceso: 2016-2018].
- [65] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 7535-7542, 1994.
- [66] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 75, pp. 173-194, 1989.

- [67] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, R. Prozorov, *Physical Review B*, vol. 79, p. 180508, 2009.
- [68] S. Ishida, M. Nakajima, T. Liang, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida, *Physical Review Letter*, vol. 110, p. 207001, 2013.
- [69] Jiun-Haw C., J. G. Analytis, K. De-Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, I. R. Fisher, *Science*, vol. 329, pp. 824-826, 2010.
- [70] M. Liu, et al., *Nature Physics*, vol. 8, pp. 376-281, 2012.