

ANÁLISIS ALL-ELECTRON DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ThO₂ Y UO EN LA APROXIMACIÓN TB-LMTO-ASA

E. Chigo Anota¹, Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México

J. F. Rivas Silva², Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Puebla, México

RESUMEN

Reportamos la estructura electrónica de los sólidos cristalinos UO y ThO₂ usando la aproximación TB-LMTO-ASA (Tight-Binding-Linear Muffin Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) dentro de la teoría DFT (Density Functional Theory). Sus geometrías óptimas fueron obtenidas usando los pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt. Se reportan las densidades de estados total y parcial, así como la estructura de bandas. El UO muestra un comportamiento metálico y magnético mientras que el ThO₂ muestra un carácter metálico y no-magnético.

Palabras clave: aproximación TB-LMTO-ASA, teoría DFT.

ABSTRACT

We report the electronic structure of the crystalline solids UO and ThO₂ using the TB-LMTO-ASA (Tight-Binding-Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) into the framework of the density functionals (DFT) theory. Their optimal geometry were obtained using the ultrasoft pseudopotentials. Their **band structures** and *total and partial densities of states* were obtained too. The UO shows a metallic and magnetic behavior while the ThO₂ shows a metallic character and no-magnetic.

Key words: TB-LMTO-ASA approximation, DFT theory.

1. INTRODUCCIÓN

Como es bien sabido los cálculos electrónicos *ab-initio* sobre sólidos que contienen lantánidos y actínidos han ido incrementándose debido al comportamiento de fermion pesado [1] presentado por dichos compuestos, por eso la importancia de estudiar la estructura electrónica de los sólidos cristalinos ThO₂ y UO.

Previamente fueron estudiados dichos sólidos [2] usando el método de cluster atómico, y la teoría de los pseudopotenciales ERC [3] a nivel Hartree-Fock y CIS. Como resultado de este estudio se obtienen que el UO es covalente y el ThO₂ es iónico siendo una limitante el uso sencillo del modelo.

Ahora bien, la estructura cristalina del ThO₂ y UO es cúbica centrada en las caras (FCC) y con grupo espacial 225 y con parámetro de red experimental de 5.5997 Å y 4.92 Å respectivamente.

El ThO₂ se reporta en la literatura como **aislante** con un gap de 5 eV entre la banda de valencia 2p del oxígeno y la banda de conducción 6d-7s del torio [4].

Aquí se trabaja bajo la teoría de las funcionales de la densidad (DFT) [5] usando para esto la aproximación TB-LMTO-ASA (Tight Binding-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation) [6] implementado en el código del mismo nombre TB-LMTO-ASA [7] que realiza cálculos de todos los electrones (*all-electron*) y semi-relativistas (al incluir los términos de corrección de masa-velocidad y Darwin), usando como funcional de intercambio-correlación las parametrizaciones a nivel LSDA de von Barth-Hedin [8] y Ceperley-Alder [9] y a nivel GGS (LSDA no local con corrección del gradiente) las parametrizaciones de Langreth-Mehl-Hu [10] y Perdew-Wang [11]. Se obtiene la geometría óptima de estos compuestos usando teoría de los pseudo-potenciales vía el código CASTEP [12], así mismo, calculamos las densidades de estado total y parcial y la estructura de bandas.

2. METODOLOGÍA

La aproximación LMTO-ASA [6] divide a la celda unitaria del cristal en esferas de *Wigner-Seitz* (WS) traslapadas (con un traslape máximo de 20% **entre una esfera atómica y una intersticial y de 15% entre esferas atómicas**). Dentro de las esferas se

E-mail: ¹echigoa@sirio.ifuap.buap.mx

²rivas@sirio.ifuap.buap.mx

considera un potencial de simetría esférica, la cual representa la condición ASA (Atomic Sphere Approximation). Esto es aproximación sin zona de electrones libres en la estructura tipo muffin-tin. Para estructuras cristalinas de capa abierta, algunas esferas vacías son agregadas para cubrir el resto del espacio, detalle que en particular permite tomar en cuenta algo de la distribución electrónica en esa zona. El volumen total de las esferas WS iguala al volumen de la celda unitaria y así se elimina la región intersticial.

Por otro lado, los orbitales muffin-tin (MT) dependen en la energía, teniendo la siguiente forma linealizada

$$\Phi_{\Lambda}(\vec{r}) = i^l Y_L(r) \begin{cases} \phi_{\Lambda}(E, r) + p_{\Lambda}(r/S_R)^l & r < S_R \\ (S/r)^{l+1} & r > S_R \end{cases} \quad (1)$$

donde $\phi_{\Lambda}(E, r)$ son halladas por solución numérica de la ecuación radial de Schrödinger (o cuasi-Dirac), $\Lambda = \{RL\}$, R representa el índice del sitio y la variable de momento angular $L = \{lm\}$ es una combinación del momento angular l y su proyección m. Aquí, Y_L son los armónicos esféricos y S_R indica el radio MT. Los orbitales numéricos $\phi_{\Lambda}(E, r)$ son aumentados dentro de la esfera por medio de una función de Bessel esférica renormalizada

$$J_{\kappa\Lambda}(r) = i^l Y_L \frac{(2l+1)!!}{(\kappa S_R)^l} j_l(\kappa r). \quad (2)$$

Fuera de la esfera, lo que se agrega es una función de Hankel esférica renormalizada:

$$H_{\kappa\Lambda}(r) = i^l Y_L \frac{(\kappa S_R)^{l+1}}{(2l-1)!!} h_l(\kappa r). \quad (3)$$

Aquí $h_l = j_l - in_l$ representan una combinación lineal de funciones de Bessel y Neumann esféricas. **Las** colas de los orbitales MT en $r > S_R$ son soluciones de la ecuación de Helmholtz con energía cinética igual a cero. Los parámetros de potencial p_{Λ} son elegidos de tal manera que hacen que la función de onda se haga continua y diferenciable en la frontera de la esfera.

Las características más atractivas del formalismo LMTO [6] son: (i) **que** emplea el mismo tipo de funciones base para todos los elementos, (ii) el conjunto base LMTO es mínimo, con únicamente 9 y 16 orbitales para elementos *spd* y *spdf* respectivamente.

Dicha metodología resuelve realmente las ecuaciones de Bloch para el sólido cristalino a través del esquema muffin-tin, tomando en cuenta el campo del cristal sobre cada uno de los iones de la celda unitaria, apareciendo un término correspondiente de energía en el Hamiltoniano del sistema.

Otra situación sobresaliente que se observa es que la solución numérica de la ecuación radial puede ser obtenida tomando en cuenta el Hamiltoniano no-relativista o una aproximación cuasi-relativista. Ambas opciones son posibles en el código TB-LMTO-ASA en su versión 47.

Las funcionales de intercambio-correlación V_{xc} utilizadas por dicho código son la de von Barth-Hedin (vBH) y Ceperly-Alder (CA) a nivel LSDA y las funcionales de Langreth-Mehl-Hu (LMH) y Perdew-Wang (PW) a nivel GGS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la geometría vía CASTEP

La optimización de los sistemas (óxido de uranio y óxido de torio) fueron realizados **por** métodos de primeros principios, basados en la teoría de las funcionales de la densidad, en la aproximación de gradiente (GGS). En este método, la interacción core-electrón es representada usando los pseudo-potenciales ultrasuaves de Vanderbilt [13] en la representación de Kleinman-Bylander [14]. La parametrización de espín polarizado utilizada fue la de Perdew-Zunger [15] y la Perdew-Burke-**Ernzerhof** [16] para el potencial de intercambio-correlación. Los orbitales de los electrones de valencia son **expandidas** en ondas planas (mediante una combinación lineal de orbitales con cierto corte de energía y pseudopotenciales). El método de gradiente generalizado es empleado para relajar a los electrones a su mínima configuración energética fijando los átomos en las posiciones nucleares. El muestreo de la zona de Brillouin fue de $4 \times 8 \times 8$ y $5 \times 10 \times 10$ para el UO y ThO_2 , respectivamente, usando el esquema de Monkhorst-Pack [17]. El corte de energía para el conjunto de ondas planas fue de 400 eV aproximadamente. La autoconsistencia de los cálculos fueron realizados en función de que el cambio en energía total sea menor a 5 meV, garantizando así una buena convergencia [18], dado al tamaño finito de la función de onda.

Por otro lado, la configuración electrónica usada para los cálculos electrónicos en el programa TB-LMTO-ASA para el Th y U fue de [Hg] $6p7s5f6d$ y para el O de [Ne] $3s3p4s3d$ respectivamente, usándose 16 (10+6) y 20 (14+6) electrones de valencia respectivamente.

El volumen de la celda (usando el parámetro de celda optimizado) para el UO y ThO_2 fue de 206.451 y 292.959 u.a. respectivamente. Para esto se trabajó el espacio K con 29 puntos k en la zona irreducible de un total de 512 (de una malla de $8 \times 8 \times 8$), permitiendo con esto un traslape entre las esferas atómicas de Wigner-Seitz de 14 %.

Cálculos electrónicos en el UO

De acuerdo con los cálculos *ab-initio* realizados sobre los sólidos cristalinos UO y ThO₂ usando los parámetros de celda optimizados (ver Tabla I), se obtienen por un lado una buena concordancia con respecto a los valores experimentales.

Tabla I. Parámetros de celda.

| Cristal/ Potencial Vxc | Parámetro de celda (Å) | Error % |
|------------------------|------------------------|---------|
| UO | | |
| UPP-Vanderbilt | 4.9647 ^a | 0.909 |
| | 4.88 ^b | 0.813 |
| | 4.961 ^c | 0.826 |
| Experimental | 4.92* | |
| ThO₂ | | |
| UPP-Vanderbilt | 5.5790 ^a | 0.369 |
| Experimental | 5.5997* | |

^aEste Trabajo

^bM. S. S. Brooks, *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 639 (1984).

^cC. J. Pickard *et al. Phys. Rev. Letter* 85, 5122 (2000).

*Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures* Vol. 1, John Wiley & Son, (1977).

Ahora bien, las gráficas de las densidades de estado total (Figura 1) y parcial (Figura 2) nos indican un comportamiento metálico por poseer bandas de energía centradas alrededor del nivel de Fermi con una gran contribución de los estados f del uranio, siendo los estados p que contribuyen a la banda de valencia principalmente (Figura 1). Por otro

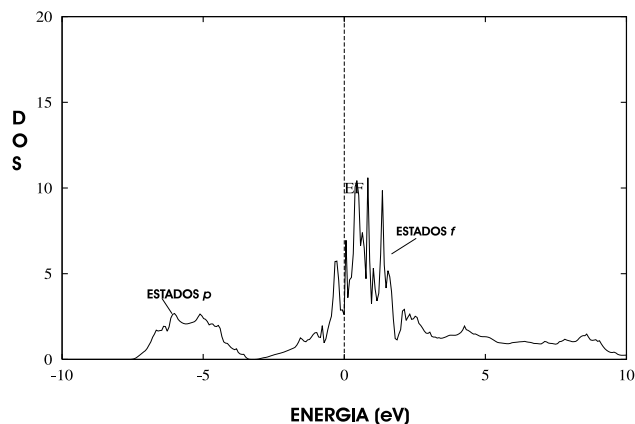


Figura 1. Densidad de estados total para el UO.

lado, la gráfica de la estructura de bandas (Figura 3) muestra una densa cantidad de bandas de energías alrededor del nivel de Fermi, apoyándonos en que

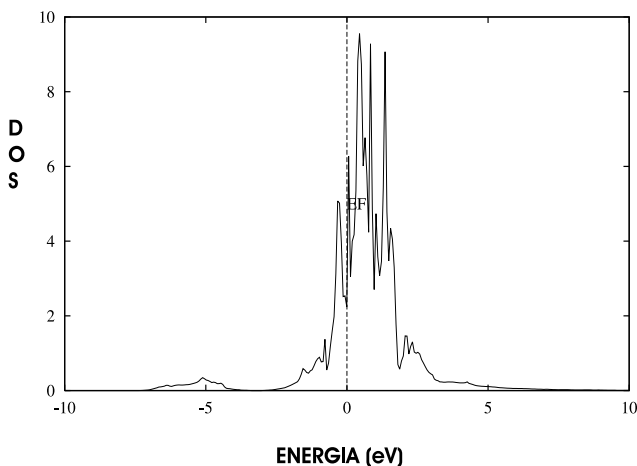


Figura 2. Densidad de estados parcial (estado f del uranio) para el UO.

también presentan bandas centradas sobre el nivel de Fermi con lo que podría indicarnos un posible comportamiento de fermion pesado [1,19]. El mismo sistema nos muestra un comportamiento ferromagnético cuyo momento magnético total de $-1.8142 \mu_B$ (a nivel LSDA-vBH) variando muy leve en las otras parametrizaciones y donde la mayor contribución al material es por parte del uranio.

Además se observa gaps internos en la banda de valencia del orden de 0.5 eV indicado también en la gráfica de la estructura de bandas.

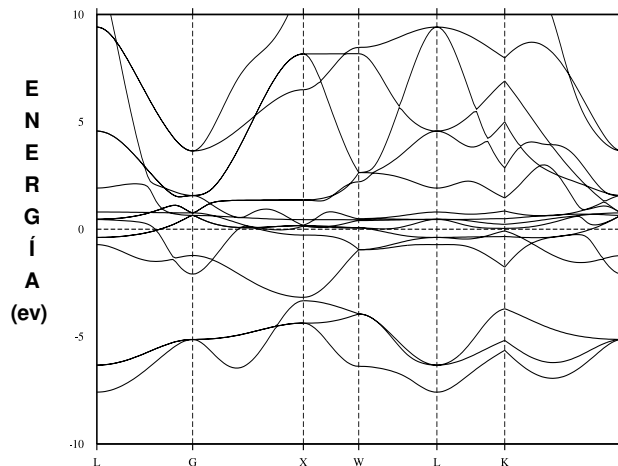


Figura 3. Estructura de bandas del UO a nivel LSDA-vBH.

Y según los valores de la carga en las esferas vacías (Tablas II y III) utilizadas para completar la condición ASA nos indican una pequeña covalencia entre el enlace molecular U-O en comparación por ejemplo de otro compuesto de uranio como el USb cuya carga de covalencia es de -0.621 u. a. [20].

Tabla II. Cargas y momentos magnéticos a nivel LSDA.

| ÁTOMOS | POSICIONES CRISTALOGRÁFICAS | EMT (u.a.)* | Mom. Mag. ^a (μ_B) | Carga ^a (u.a.) | Mom. mag. ^b (μ_B) | Carga ^b (u.a.) |
|--------|-----------------------------|-------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| U | (0.0, 0.0, 0.0) | 3.2866 | - 1.8496 | 0.86477 | - 1.87833 | 0.86464 |
| O | (0.5, 0.5, 0.5) | 2.0686 | 0.0568 | - 0.43499 | 0.061138 | - 0.43491 |
| *E | (0.25, 0.25, 0.25) | 1.3512 | - 0.01067 | - 0.21489 | - 0.011043 | - 0.21487 |
| *E | (-0.25, -0.25, -0.25) | 1.3512 | - 0.01074 | - 0.21489 | - 0.011043 | - 0.21487 |
| | | | | | | |
| Th | (0.0, 0.0, 0.0) | 3.226 | 0.000000 | 1.6047 | 0.000000 | 1.60505 |
| O | (0.25, 0.25, 0.25) | 1.9646 | 0.000013 | - 0.3593 | 0.000000 | - 0.35856 |
| O | (-0.25, -0.25, -0.25) | 1.9646 | 0.000013 | - 0.3593 | 0.000000 | - 0.35856 |
| *E | (0.5, 0.5, 0.5) | 2.7676 | - 0.000010 | -0.8861 | 0.000000 | - 0.88793 |

*Radio de la esfera muffin-tin.

^a A nivel LSDA-vBH.

^b A nivel LSDA-CA.

Tabla III. Cargas y momentos magnéticos a nivel GGS.

| ÁTOMOS | POSICIONES CRISTALOGRÁFICAS | EMT (u.a.)* | Mom. mag. ^a (μ_B) | Carga ^{a,c} (u.a.) | Mom. mag. ^b (μ_B) | Carga ^b (u.a.) |
|--------|-----------------------------|-------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| U | (0.0, 0.0, 0.0) | 3.2866 | - 1.912486 | 0.88169 | -1.942861 | 0.91850 |
| O | (0.5, 0.5, 0.5) | 2.0686 | 0.066432 | - 0.44464 | 0.066804 | - 0.48178 |
| *E | (0.25, 0.25, 0.25) | 1.3512 | - 0.011860 | - 0.21852 | - 0.011196 | - 0.21836 |
| *E | (-0.25, -0.25,-0.25) | 1.3512 | - 0.011860 | - 0.21852 | - 0.011196 | - 0.21836 |
| | | | | | | |
| Th | (0.0, 0.0, 0.0) | 3.2260 | 0.000002 | 1.63500 | 0.000002 | 1.68219 |
| O | (0.25, 0.25, 0.25) | 1.9646 | - 0.000001 | - 0.37750 | - 0.000001 | - 0.42732 |
| O | (-0.25,-0.25,-0.25) | 1.9646 | - 0.000001 | - 0.8800 | - 0.000001 | - 0.82755 |
| *E | (0.5, 0.5, 0.5) | 2.7676 | - 0.000001 | - 0.8800 | - 0.000001 | - 0.82755 |

*Radio de la esfera muffin-tin.

^a A nivel GGS-LMH.

^b A nivel GGS-PW.

Cálculos electrónicos en el ThO₂

Para el caso del ThO₂, las gráficas de la densidad de estados total (Figura 4) y parcial (Figura 5) nos indican un pequeño gap de energía apenas por encima del nivel de Fermi de 0.5 eV aproximadamente correspondientes a una hibridización de estados spdf tanto del torio como del oxígeno esto nos indicaría un comportamiento más de aislante que metálico. En la misma gráfica se observa un gap interno en la banda de valencia del orden de 8 eV correspondiente a los estados p del oxígeno. De otra manera, tenemos estados 4f del torio abajo del nivel de Fermi y por encima a estados 5f del mismo torio. El pequeño gap alrededor del nivel de Fermi es resultado de la sobreestimación que hace la teoría DFT convencional a nivel LSDA.

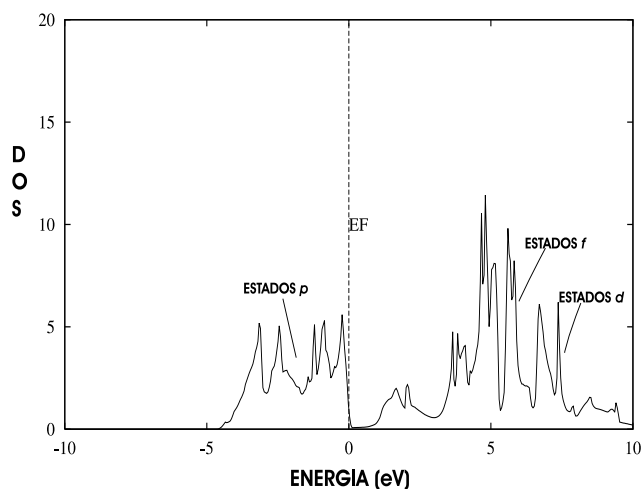


Figura 4. Densidad de estados total para el ThO₂.

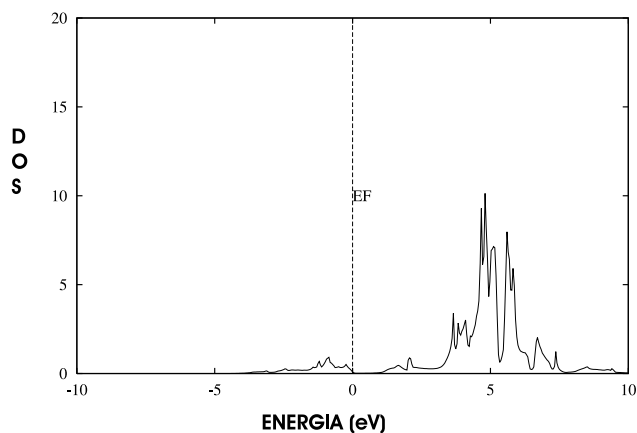


Figura 5. Densidad de estados parcial (estado f del torio) para el ThO_2 .

Por su parte la estructura de bandas (Figura 6) nos muestra solo una banda alrededor del nivel de Fermi (observado en el punto G), con lo que señala una posible conducción. Como comparación con el UO no se tiene bandas horizontales alrededor de Fermi.

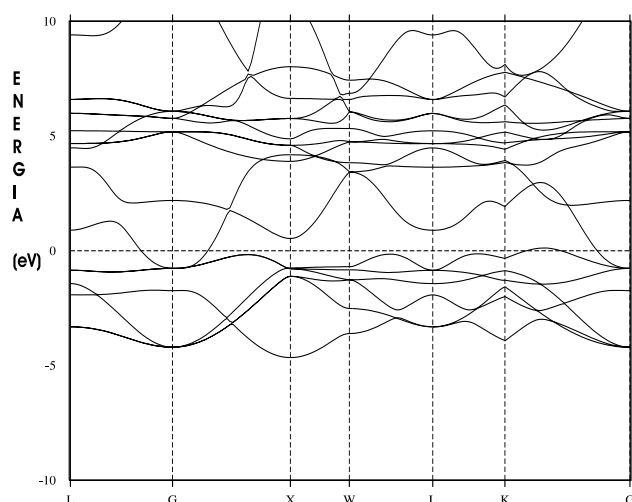


Figura 6. Estructura de bandas del ThO_2 a nivel LSDA-vBH.

De acuerdo con los valores de la carga de las esferas vacías se observa una gran carga de covalencia y casi nulo momento magnético total del material ($0.00001581 \mu_B$ a nivel LSDA-vBH). Este carácter covalente puede ser comparado con el ThS [21] cuyo valor es aproximadamente a mitad del ThO_2 .

4. CONCLUSIONES

Los cálculos obtenidos usando los parámetros de celda optimizados de acuerdo a la metodología de los pseudopotenciales, muestran un excelente acuerdo con el valor experimental y los valores teóricos reportados en la literatura.

Por otro lado, los cálculos electrónicos muestran que el ThO_2 presenta un carácter más covalente que el UO, pero este último es el que presenta un carácter magnético. Además, el ThO_2 tiene un comportamiento de aislante, siendo el UO metálico y una posible característica de fermion pesado.

Una descripción más adecuada de estos sistemas podría tenerse por ejemplo usando la aproximación LDA + U [22] la cual trabaja con un Hamiltoniano modelo que permite corregir los efectos de la autointeracción vía parámetros de correlación e intercambio, solucionando el problema central de la teoría DFT convencional [23] para el tratamiento de los efectos de correlación en sistemas que contienen elementos de lantánidos o actínidos.

AGRADECIMIENTOS

E. Chigo Anota agradece al Centro de Cómputo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de dicho trabajo.

Trabajo apoyado por la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Postgrado de la misma Universidad (Proyecto No. 28/G/EXC/05).

REFERENCIAS

- [1] STEWART, G. R. (1984): **Rev. Mod. Phys.** 56, 755;
Peter Fulde, **J. Phys. F: Met. Phys.** 18, 601 (1988);
Peter Fulde, **Ann. Phys.** 9, 871 (2000).
- [2] CHIGO ANOTA, E. y J. F. RIVAS SILVA (2005): **Rev. Col. Fís.** 37(1), 17.
- [3] FERNÁNDEZ PACIOS, L. and P. CHRISTIANSEN (1985): **J. Chem. Phys.** 82(6), 2664.
E. Chigo Anota, Uso de los Pseudopotenciales de Ermler, Ross y Christiansen en algunos compuestos de actínidos. Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México (2000); http://es.geocities.com/echigoa/cee_solidos.html
- [4] FREEMAN, A.J. and G. H. LANDER (1985): **Handbook on the Physics and Chemistry on the Actinides** 2, North-Holland.

- [5] HOHENBERG, P. y W. KOHN (1964): **Phys. Rev. B** 136, 864;
W. Kohn y L. J. Sham, **Phys. Rev. A** 140, 1133 (1965);
W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr, **J. Phys. Chem.** 100, 12974 (1996);
R. O. Jones y O. Gunnarsson, **Rev. Mod. Phys.** 61(3), 689 (1989);
W. Kohn, **Rev. Modern Phys.** 71(5), 1253 (1999);
Kieron Burke and friends (2003): **The ABC of DFT**, <http://dft.rutgers.edu/kieron/dft/beta>
- [6] SKRIVER, HANS L. (1984): **The LMTO Method**, Springer-Verlag;
O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2751 (1984);
O. K. Andersen, Z. Pawłowska y O. Jepsen, **Phys. Rev. B** 34, 5253 (1986).
- [7] JEPSEN, O.; G. KRIER, A. BURKHARDT and O. K. ANDERSEN (1995): **The TB-LMTO-ASA program**, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany.
- [8] von BARTH, U. and L. HEDIN (1972): **J. Phys. C** 5, 1629.
- [9] CEPERLY, D.M. y B.J. ALDER (1980): **Phys. Rev. Lett.**, 566.
- [10] LANGRETH, D. C and M. J. MEHL: (1981): **Phys. Rev. Lett.** 47, 446;
C. D. Hu y D. C. Langreth, **Physica Scripta.** 32, 391 (1985).
- [11] PERDEW, J.P. and Y. WANG (1986): **Phys Rev. B** 33, 8800.
- [12] CERIU² (2000): Versión 4.2 MatSci, **Manual de CASTEP version 3.1**, Molecular Simulations Inc.
- [13] VANDERBILT, D. (1990): **Phys. Rev. B** 41, 7892.
- [14] KLIENMAN, L. y D. M. BYLANDER (1982): **Phys. Rev. Lett.** 48, 1425.
- [15] PERDEW, J.P. and A. ZUNGER (1981): **Phys. Rev. B** 23, 5048.
- [16] PERDEW, J.P.; K. BURKE and M. ERNZERHOF (1996): **Phys. Rev. Lett.** 77, 3865.
- [17] MONKHORST, H.J. and J. D. PACK (1976): **Phys. Rev. B** 13, 5188.
- [18] BAUTISTA HERNÁNDEZ, A.; M. LÓPEZ-FUENTES, V. PACHECO-ESPEJEL and J.F. RIVAS SILVA (2005): **Rev. Mex. Fis.** 51, 157.
- [19] PETIT, L.; A. SVANE; W.M. TEMMERMAN and Z. SZOTEK (2002): **Phys. Rev. Lett.** 88(21), 216403-1.
- [20] CHIGO ANOTA, E.; A. FLORES RIVEROS y J. F. RIVAS SILVA (2006): Enviado a **Int. J. Quantum Chem.**
- [21] CHIGO ANOTA, E. y J. F. RIVAS SILVA (2005): Enviado a **Rev. Col. Fís.**
- [22] _____ (2004): **Rev. Mex. Fis. E** 50(2), 88;
E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, enviado a **Rev. Col. Fís.** (2005).
- [23] _____ (2005): **Rev. Col. Fís.** 37(2), 405.